

XII^e Colloque Rayons X et Matière

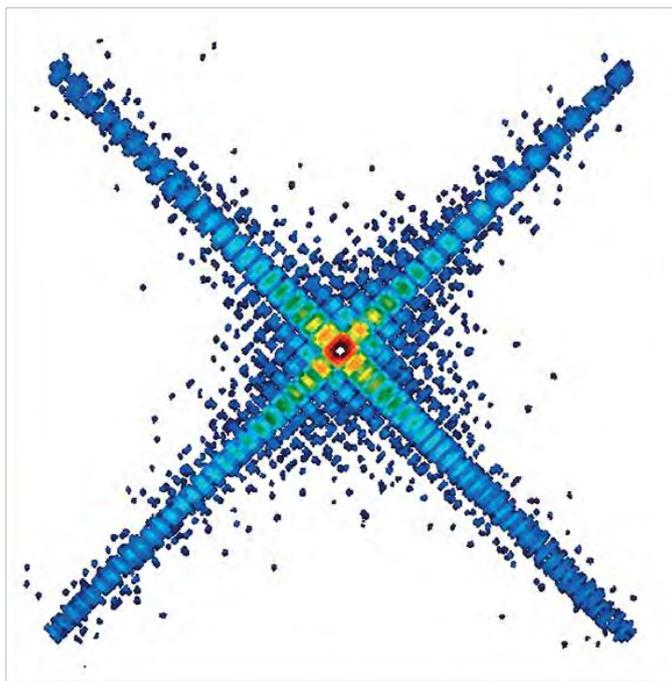
Auer Weber / VIZE

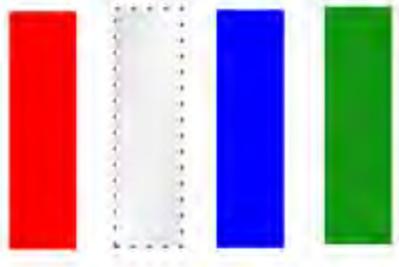
LILLIAD, LILLE

14 au 17 novembre 2017

Facade Ouest

Recueil des résumés



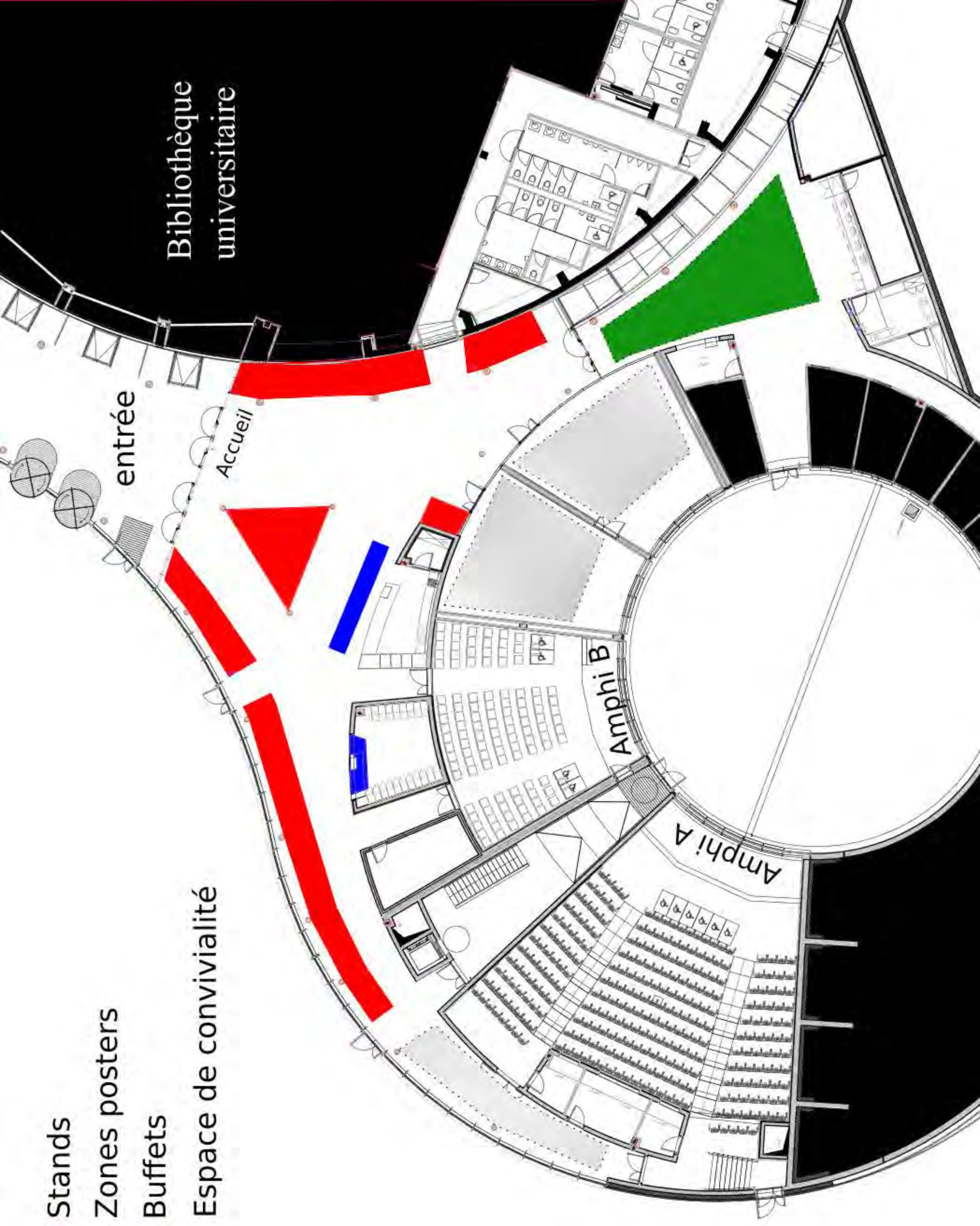


Stands

Zones posters

Buffets

Espace de convivialité



Bibliothèque
universitaire

entrée

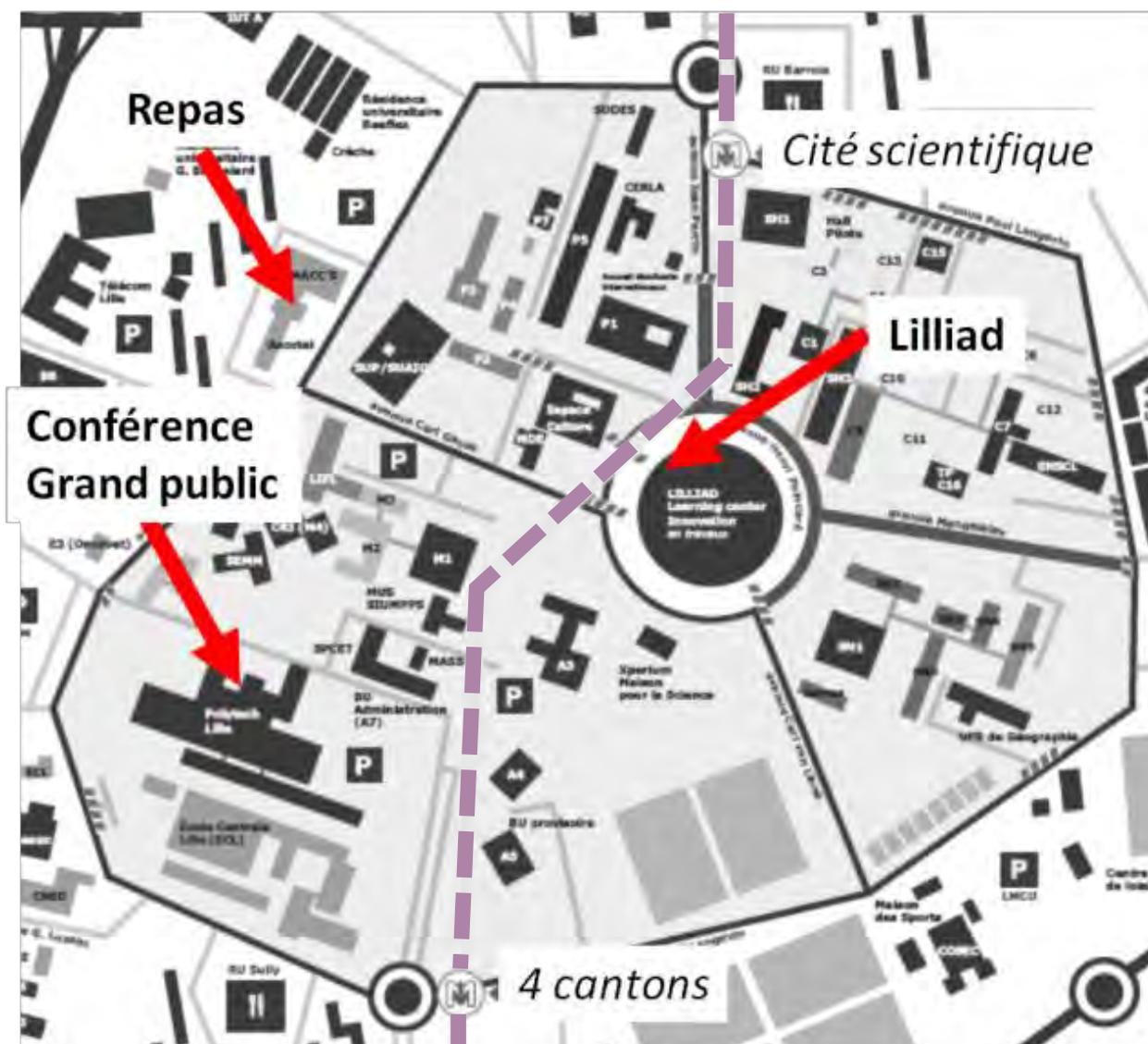
Accueil

Amphi B

Amphi A

Informations pratiques

Le colloque a lieu dans la partie événementielle de LILLIAD sur le campus de Villeneuve d'Ascq - Tél : +33(0)3 20 43 44 10



Les repas du midi seront pris au restaurant "le Labo" du complexe Ascotel Lille Métropole - Tél : +33(0)3 20 67 34 34.

La conférence grand public aura lieu dans le bâtiment de Polytech Lille (à 10 minutes du lieu du colloque en suivant la ligne de métro aérienne), amphithéâtre P. Migeon le mercredi 15 novembre à 19h10.

Informations pratiques

Communications orales :

La durée des conférences invités est de 30 minutes questions comprises et de 20 minutes pour les contributions orales questions comprises. Les présentations doivent être installées sur le PC de la salle de conférence avant le démarrage de la session. Les orateurs devront vérifier le bon fonctionnement de celles-ci. Chaque orateur sera équipé d'un microcasque qui sera installé avant la conférence précédente.

Communications par affiches :

Les affiches doivent être installées le premier jour du colloque pour toute la durée de celui-ci. Il y a trois sessions A, B et C qui permettent de balayer à chaque fois un tiers des affiches, les présentateurs se trouvant devant leur affiche lors de leur session.

Un numéro d'emplacement (SA-AX : SA= session A et AX le numéro de l'affiche) a été attribué; il vous a été remis à l'accueil lors de votre arrivée (également affiché dans le hall du colloque).

Connexion Wifi : identifiant : lilliad
mot de passe: hector11

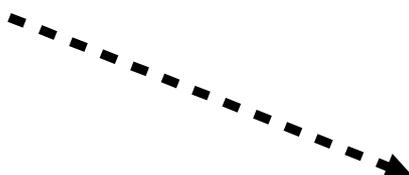


Pascal ROUSSEL

*UCCS-Unité de
Catalyse et Chimie
du Solide*

Villeneuve d'Ascq

***Pour toutes informations
complémentaires chercher les
badges roses***



Organisateur

Sommaire

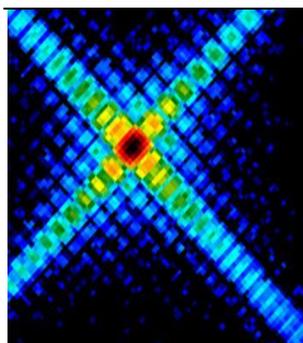
Comité scientifique et comité local d'organisation.....	I
Nos soutiens institutionnels.....	II
Nos parrainages industriels.....	III
Publicité des parrains industriels.....	IV
Conférence grand public.....	XI

Présentations orales

S1 : Rayons X et matériaux du nucléaire.....	1
S2 : Basse énergie /spectroscopie.....	15
S3 : In situ / Operando.....	21
S4 : Fluorescence X / Profilométrie chimique.....	37
S6 : Diffusion aux petits et aux grands angles.....	41
S7 : Relations structure-propriétés.....	51
S8 : Microstructure / Texture / Contraintes.....	63
S9 : Couches minces et interfaces.....	75
S10 : Tomographie	87
S11 : Instrumentation : nouveaux détecteurs, nouvelles pratiques.....	97
S12 : Communications d'intérêt général.....	109

Présentations par affiche

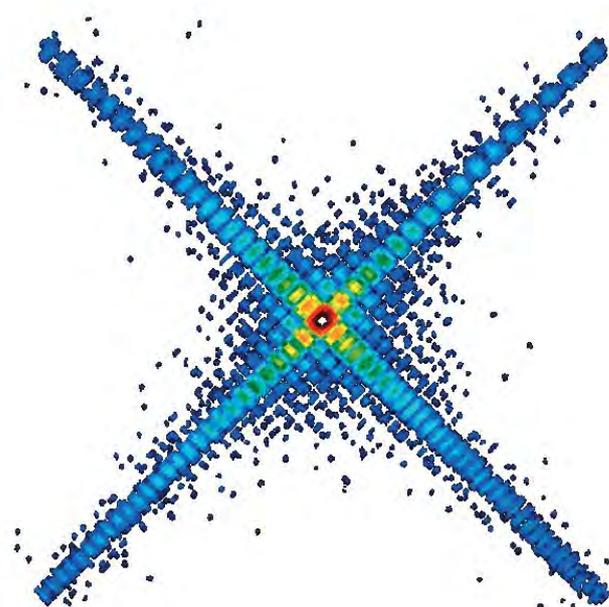
Session A (<i>Mardi 14/11</i>).....	115
Session B (<i>Mercredi 15/11</i>).....	173
Session C (<i>Jeudi 16/11</i>).....	229
Liste des contributions orales.....	283
Listes des contributions par affiches.....	286



XII^e Colloque Rayons X et Matière

Comité scientifique :

Nathalie Audebrand (ISCR, Rennes)
 Andràs Borbély (CMS-ENSM, St Etienne)
 Olivier Castelnau (PIMM, Paris)
 Daniel Chateigner (CRISMAT, Caen)
 Laurent Cormier (IMPMC, Paris)
 Philippe Deniard (IMN, Nantes)
 Manuel François (LASMIS, Troyes)
 Patrice Gergaud (CEA Leti, Grenoble)
 Philippe Goudeau (Institut P', Poitiers)
 François Guillet (CEA, Tours)
 Nathalie Guillou (ILV, Versailles)
 René Guinebretière (SPCTS, Limoges)
 Jean-Louis Hodeau (I.Néel, Grenoble)
 Jean-Paul Itié (Synchrotron SOLEIL)
 Alain Jacques (IJL, Nancy)
 Pascale Launois (LPS, Orsay)
 Samuel Legoupil (CEA, Saclay)
 Sébastien Merkel (UMET, Lille)
 Pierre-Emmanuel Petit (IMN, Nantes)
 Ioana Popa (ICB, Dijon)
 Christophe Pichon (IFPEN, Solaize)
 Pascal Roussel (UCCS, Lille)
 Olivier Spalla (CEA, Saclay)



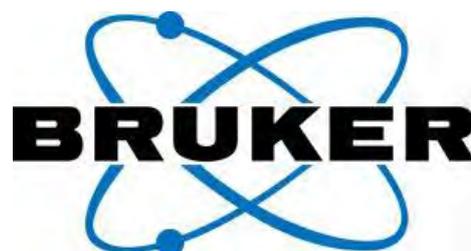
Comité local d'organisation :

Pascal Roussel (UCCS-CS)
 Frédéric Capet (UCCS-CS)
 Natacha Henry (UCCS-CS)
 Sylvain Cristol (UCCS-CH)
 Asma Tougerti (UCCS-CH)
 Nathalie Limodin (LML-LaMcube)
 Nadège Hilairet (UMET-PdM)
 Sébastien Merkel (UMET-PdM)
 Grégory Stoclet (UMET-ISP)
 Hervé Brequel (CTP-Tournai)

Nos soutiens institutionnels



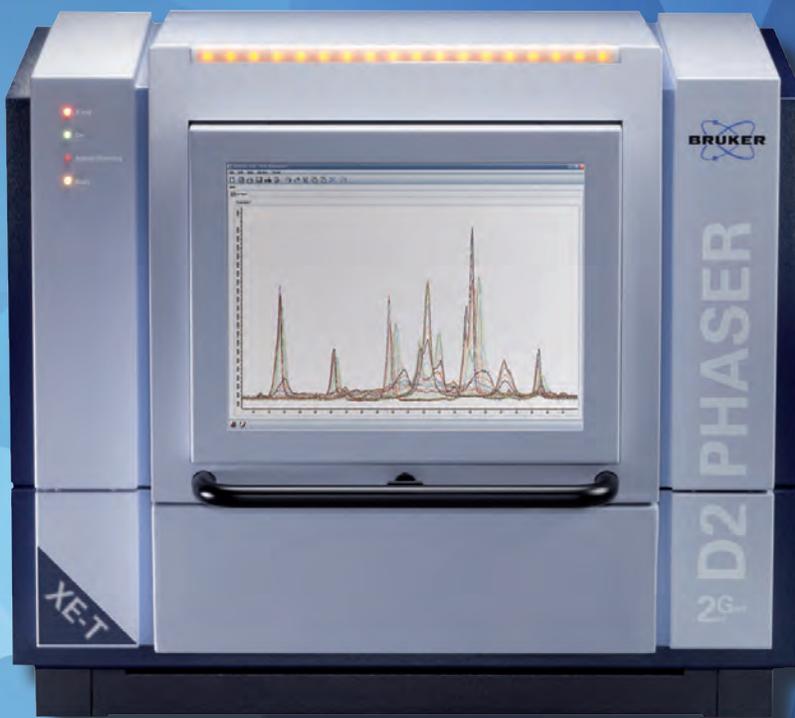
Nos parrainages industriels





D2 PHASER XE-T Edition

The World's Best Benchtop XRD Solution Just Got Better



- Superior instrument resolution
- Superior low-angle and low-background performance
- Superior instrument alignment - guaranteed
- Superior filtering of fluorescence and white radiation
- Superior line profile shapes - no metal filter artifacts



XRD for Everyone



XRD for Everywhere



XRD for Everything



REBIR

Hybrid Photon Counting



CEGITEK INNOVATION

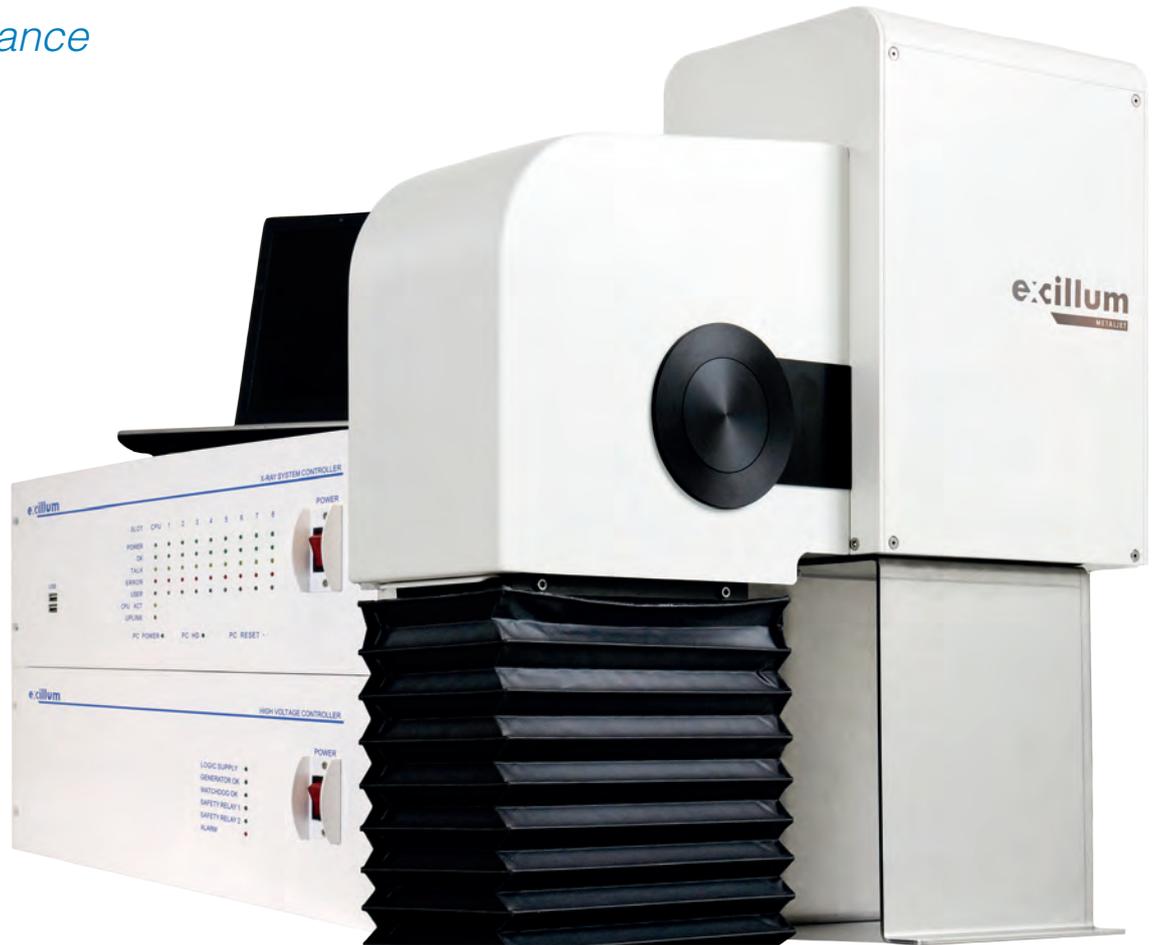
280 Avenue des Templiers - 13676 Aubagne Cedex

+33 (0)9 80 36 84 14

contact@cegitek.com - www.cegitek.com

Looking for a new X-ray source? Need more photons? Ask for MetalJet technology!

*for ultimate home-lab
X-ray brilliance*



The MetalJet D2 from Excillum is the brightest microfocus X-ray source in the world. The MetalJet technology replace the traditional solid anode of x-ray tubes with a jet of liquid metal. Thereby the achievable power-level is no longer limited by when the anode melts. It's already molten!

Representatives from Excillum will be attending the the RXetM 2017 conference and would be very happy to discuss your questions. Excillum would be happy to introduce you to the MetalJet technology, as well as our new NanoTube. Please feel free to come by our booth!

excillum

www.excillum.com
info@excillum.com

Vos Partenaires en
Instrumentation Scientifique

ELEXIENCE
DEVIENT
MILEXIA
FRANCE



Solutions de diffraction & fluorescence X



*Diffractomètres et
spectromètres de table*



*Diffractomètres de recherche
(poudre et film mince)*



*Spectromètres de recherche
(séquentiels, simultanés)*



Tomographes



Systèmes SAXS dédiés



Générateurs



Contact



Ingénieur Technico-Commercial : Benoît Gennaro

Email : benoit.gennaro@milexia.fr

Site web : www.milexia.fr



PANalytical
get insight



Aeris

See how XRD is made easy

The most intuitive X-ray diffractometer

Designed for operator use

Best-in-class data quality

Automatable



Available in the editions: Cement, Minerals, Metals and Research

More information? Contact your local sales representative or visit our website

Rigaku a été créé en 1951 au Japon par le Dr. Yoshihiro SHIMURA. Depuis plus de 65 ans, Rigaku est à la pointe de l'innovation technologique dans le domaine des rayons X.

En 1952, Rigaku a mis sur le marché le premier générateur rayons X à anode tournante. En 1954, Rigaku a commercialisé le premier système de diffraction des rayons X automatique suivi, en 1976, par le premier diffractomètre commercial pour la mesure de contrainte.

En fluorescence-X, Rigaku a produit en 1976 le premier spectromètre capable d'analyser le carbone et en 1981 l'analyse du bore.

Rigaku est le leader mondial dans tous les domaines des rayons X, que ce soit en diffraction (DRX), en analyse de films minces (XRF, XRD et XRR), en spectrométrie de fluorescence X (TXRF, EDXRF et WDXRF), en diffraction aux petits angles (SAXS), à la cristallographie des protéines et des petites molécules et les sources rayons X.

MiniFlex

Diffractomètre de table « MiniFlex 300 / 600 » : c'est la sixième génération du MiniFlex qui a été créé en 1973 et qui n'a pas cessé d'évoluer.

Le nouveau MiniFlex est un diffractomètre polyvalent qui permet de réaliser des analyses reproductibles avec une très grande sensibilité. Ceci est possible grâce au tube rayons X de 600W combiné au nouveau détecteur 2D de technologie réseau de pixels hydrides (« Hybrid pixel array detector ») HyPix-400 MF. Le MiniFlex 6^{ième} génération répond aux applications du contrôle de production de l'industrie et de la recherche en science des matériaux, chimie et pharmacie.



SmartLab SE

Diffractomètre polyvalent « SmartLab SE » : c'est le diffractomètre le plus simple à utiliser grâce à ses nombreux automatismes, à la détection des composants installés et le logiciel qui guide l'opérateur.

Cette version SE intègre tous les points forts du SmartLab, tels que le CBO qui permet de passer simplement du mode Bragg-Brentano au mode faisceau parallèle, les fonctions d'alignement automatique et la reconnaissance des composants. Le SmartLab SE est livré en standard avec le détecteur 1D D/teX. Il est possible d'installer le détecteur 2D de technologie réseau de pixels hydrides HyPix-400 MF. Grâce à ce détecteur, il est possible de faire des acquisitions 0D, 1D et 2D en toute simplicité.



La fabuleuse histoire du grand diamant bleu de Louis XIV

François Farges

Professeur au Muséum national d'histoire naturelle, membre honoraire de l'Institut
Universitaire de France

En 1668, le négociant Jean-Baptiste Tavernier ramène un grand diamant bleu de 115 carats (23 g) d'Inde. Cette pierre reste le plus gros diamant bleu jamais trouvé à ce jour. Louis XIV l'achète et le fait retailler en grand brillant, le premier de l'histoire. Mais le diamant est volé en 1792 et disparaît à tout jamais. Est-ce le diamant dit « Terenschenko » retrouvé en Russie ? Ou bien le « Hope » de Washington ?

Entre guerre froide, géologie, histoire de France, tiroirs de musées, mécanique quantique et forensique, nous essayerons de nous glisser dans l'âme des principaux protagonistes de cette histoire oubliée entre Inde, France et USA pour en reconstituer les chaînons manquants.



Session 1 : Rayons X et matériaux du nucléaire

Communications orales

Apport des rayons X pour l'étude des combustibles nucléaires

R. C. Belin¹ et P. M. Martin²

¹CEA, DEN, DEC, SESC, LLCC, Cadarache 13108 Saint-Paul-Lez-Durance, France

²CEA, DEN, DMRC, SFMA, LCC, Marcoule 30200 Bagnols-sur-Cèze, France

Courriel : renaud.belin@cea.fr

Dans les Réacteurs nucléaires à Eau Pressurisée (REP) actuellement en opération en France, le combustible est une céramique de dioxyde d'uranium (UO₂) ou d'oxyde mixte d'uranium-plutonium (U,Pu)O₂ appelée MOX pour « Mixed OXides » et avec une teneur en plutonium inférieure à 10%. Des décennies d'étude et d'exploitation ont démontré que ces matériaux polycristallins monophasés résistent aussi bien à la température qu'aux dommages créés par l'irradiation. Pour répondre aux objectifs des futures centrales de 4^e génération tels que les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium, de nouveaux combustibles MOX à plus forte teneur en plutonium ($\leq 30\%$) et pouvant incorporer des actinides mineurs doivent être développés. Ceci nécessite de disposer de nouvelles données fondamentales concernant leurs propriétés. Toutefois, ces systèmes à base d'actinides ne sont pas encore suffisamment bien connus en raison d'une part de la complexité de la chimie et de la variété des degrés d'oxydation que ces éléments sont susceptibles d'adopter et, d'autre part, de leur radiotoxicité très élevée rendant leur étude délicate. De plus, ces matériaux sont généralement hétérogènes et leur stabilité structurale est affectée par la température, l'irradiation en réacteur ou l'auto-irradiation.

Pour ces raisons, l'utilisation de techniques de caractérisation basées sur les rayons X est essentielle. La diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer la périodicité et la symétrie du réseau cristallin (ordre à longue distance). On peut donc en déduire les différentes phases en présence dans un combustible nucléaire, déterminer leurs paramètres de maille et leurs proportions respectives. Au contraire, la spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX), en plus de permettre de caractériser les propriétés électroniques et donc de déterminer de façon quantitative la valence des cations (XANES), permet de déterminer l'ordre à courte distance, c'est à dire l'environnement local autour de l'atome sondé (EXAFS). La complémentarité entre ces deux techniques est très utile pour l'étude des combustibles nucléaires qui sont des matériaux cristallins mais aussi localement désordonnés selon le niveau d'irradiation qu'ils ont subi. Dans l'exposé nous illustrerons l'apport des rayons X pour les études en lien avec les combustibles nucléaires ou les cibles pour la transmutation sur la base de deux exemples.

Le premier exemple porte sur l'étude du pyrochlore américium $^{241}\text{Am}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et sa transformation de phase en fluorine déficiente en oxygène provoquée par l'auto-irradiation α [1,2]. Nous avons suivi par DRX et SAX le processus de vieillissement pendant 4 ans ce qui correspondrait à une dose cumulée de $9,4 \times 10^{18}$ événements $\alpha \cdot \text{g}^{-1}$ soit 0,80 dpa. Cela équivaut à la dose qui serait accumulée par des matrices d'immobilisation contenant 20 %m de plutonium 239 pendant 1000 ans. La DRX montre que la structure ne s'amorphise pas en raison d'un échange progressif des cations sur leurs sites cristallographiques (défaut cation antisite) concomitant avec la formation de paires de Frenkel. La capacité du SAX à mesurer l'expansion des liaisons de façon sélective a permis de mettre en évidence une perte de périodicité due à la rotation des polyèdres de zirconium sur leurs sommets ou leurs arrêtes. La stabilité de la liaison Zr-O et cette « flexibilité » des polyèdres contribuent à accommoder le désordre produit par auto-irradiation α et explique l'excellente résistance à l'amorphisation des structures à base de ZrO₂. La complémentarité des deux méthodes montre que la périodicité du réseau peut être maintenue même dans un matériau fortement désordonné.

Le deuxième exemple porte sur le potentiel de la diffraction des rayons X à haute température (DRX-HT) pour l'étude des céramiques nucléaires. Le diffractomètre utilisé a été intégré dans une boîte à gants dédiée à la manipulation des actinides et permet de caractériser des échantillons massifs ou pulvérulents jusqu'à 2000°C tout en contrôlant précisément la pression partielle d'oxygène [3]. De telles caractérisations sont essentielles sur des céramiques nucléaires élaborées à haute température et destinées à être irradiées en réacteur. Dans la présentation, les résultats récents obtenus sur le diagramme de phases ternaire U-Pu-O et en particulier la section $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{-Pu}_2\text{O}_3$ qui correspond à la zone d'intérêt pour l'utilisation des combustibles nucléaires seront détaillés. Les équilibres de phases sont bien connus aux faibles teneurs en plutonium et se résument à un domaine monophasé de solution solide $(\text{U}_{1-\gamma}, \text{Pu}_\gamma)\text{O}_{2-x}$ (pour $\gamma < 0,10$ et $x \geq 0$). En revanche, lorsque la teneur en plutonium augmente, une séparation de phase se produit, définissant ainsi une lacune de miscibilité dont les frontières sont encore insuffisamment connues dans la littérature [4,5]. Il est pourtant essentiel de mieux les connaître car la précipitation d'une phase secondaire, de propriétés différentes de la phase initiale d'oxyde mixte, peut avoir un impact significatif sur l'intégrité physique d'un combustible que ce soit lors de l'élaboration ou pendant le fonctionnement en réacteur.

Nous verrons comment la DRX-HT nous a permis d'acquérir de nouveaux résultats concernant les équilibres de phases en fonction de la température, *i.e.* températures de séparation de phase, paramètres de maille et fractions massiques et de déterminer plus précisément les limites d'existence de la lacune de miscibilité en fonction de la teneur en plutonium, de la stœchiométrie en oxygène et de la température [6]. Enfin, en comparant nos résultats avec le modèle thermodynamique obtenu par la méthode CALPHAD, nous confronterons le concept « d'équilibre thermodynamique » aux contraintes expérimentales qui sont inévitables lors d'expériences *in situ* et nous verrons comment expériences et modélisation profitent mutuellement l'une de l'autre [7].

- [1] R.C. Belin, P.M. Martin, P.J. Valenza, A.C. Scheinost, Experimental Insight into the Radiation Resistance of Zirconia-Based Americium Ceramics, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 5376–5381. doi:10.1021/ic900369b.
- [2] P.M. Martin, R.C. Belin, P.J. Valenza, A.C. Scheinost, EXAFS study of the structural phase transition in the americium zirconate pyrochlore, *J. Nucl. Mater.* 385 (2009) 126–130. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.10.028.
- [3] R. Vauchy, R.C. Belin, J.-C. Richaud, P.J. Valenza, F. Adenot, C. Valot, Studying radiotoxic materials by high temperature X-ray diffraction, *Appl. Mater. Today.* 3 (2016) 87–95. doi:10.1016/j.apmt.2016.03.005.
- [4] C. Sari, U. Benedict, H. Blank, A study of the ternary system $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{-Pu}_2\text{O}_3$, *J. Nucl. Mater.* 35 (1970) 267–77.
- [5] T.L. Markin, R.S. Street, The Uranium-Plutonium-Oxygen ternary phase diagram, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29 (1967) 2265–2280.
- [6] T. Truphémus, R.C. Belin, J.-C. Richaud, M. Reynaud, M.-A. Martinez, I. Félines, A. Arredondo, A. Miard, T. Dubois, F. Adenot, J. Rogez, Structural studies of the phase separation in the $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{-Pu}_2\text{O}_3$ ternary system, *J. Nucl. Mater.* 432 (2013) 378–387. doi:10.1016/j.jnucmat.2012.07.034.
- [7] R.C. Belin, M. Strach, T. Truphémus, C. Guéneau, J.-C. Richaud, J. Rogez, *In Situ High Temperature X-Ray Diffraction Study of the Phase Equilibria in the $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{-Pu}_2\text{O}_3$ System*, *J. Nucl. Mater.* 465 (2015) 407–417. doi:10.1016/j.jnucmat.2015.06.034.

Apport de la diffraction des rayons X à l'étude du comportement sous irradiation γ et électronique de matériaux cimentaires

L. Acher^{1,2}, M-N. de Noirfontaine², D. Gorse-Pomonti², J. Haas¹, D. Chartier¹, A. Dannoux-Papin¹, S. Tusseau-Nenez³, M. Courtial² et F. Dunstetter²

¹CEA, DEN, DE2D, SEAD, LCBC – Marcoule, 30207 Bagnols-sur-Cèze France

²Laboratoire des Solides Irradiés (LSI), Ecole Polytechnique-CNRS UMR 7642, CEA, Université Paris-Saclay, 91128 Palaiseau France

³Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC), Ecole Polytechnique-CNRS UMR 7643, Université Paris-Saclay, 91128 Palaiseau France

Courriel : marie-noelle.de-noirfontaine@polytechnique.edu

Aujourd'hui, le ciment est largement utilisé dans l'industrie nucléaire, notamment en tant que matrice de conditionnement de déchets. Or, ceci pose le problème de l'interaction entre une particule ionisante et le matériau. En effet, sous irradiation, il apparaît que le ciment (i) produit principalement du dihydrogène : c'est le phénomène de radiolyse, (ii) subit des modifications texturales, mécaniques et minéralogiques (Bouniol, 2014).

L'objectif de cette étude est de comparer le comportement sous irradiation de deux ciments Portland et Ciment Fondu® et par une double approche : d'abord d'un point de vue chimique, en mesurant la production d'hydrogène, puis d'un point de vue physique, par l'étude de l'évolution structurale.

Le ciment, matériau dur et cohésif que nous connaissons à l'échelle macroscopique, peut être décrit comme un assemblage de phases minérales, appelées produits d'hydratation ou encore hydrates cimentaires.

Concernant la radiolyse, au vu de la complexité de la matrice cimentaire, notre approche consiste à étudier séparément les hydrates puis à comparer leur comportement sous irradiation à celui des pâtes de ciment réelles. Pour cela, la diffraction de rayons X et l'analyse Rietveld ont été utilisées afin d'identifier et quantifier les différents constituants des pâtes de ciment réelles (figure 1). Les synthèses correspondantes ont ensuite été réalisées et des irradiations sous rayonnement γ ont été conduites jusqu'à 200 kGy et 600 kGy pour les hydrates et les pâtes respectivement (débit de dose fixé à 600 Gy.h⁻¹). Les irradiations ont été réalisées sur l'installation Gammatec de l'entreprise STERIS (site de Marcoule, France). Les productions de gaz sous irradiation ont enfin été mesurées et les résultats obtenus sur hydrates de synthèse et pâtes de ciment réelles comparées.

Outre la production de gaz, les défauts ponctuels créés sous irradiation sont aussi classiquement étudiés par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) (Aubin-Chevaldonnet et al., 2012). Dans notre cas, nous avons choisi de nous placer à plus longue distance et d'analyser les éventuelles modifications structurales induites sous irradiation à l'aide de la diffraction de rayons X.

A cet effet, les échantillons d'hydrates cimentaires ont été irradiés sous faisceau d'électrons (énergie égale à 2,5 MeV, dose : de 300 à 3 000 MGy) de l'installation SIRIUS du Laboratoire des Solides Irradiés (Ecole Polytechnique, France).

De façon générale la structure des hydrates est conservée jusqu'au plus fortes doses dans les deux ciments : aucune amorphisation ni d'apparition de nouvelles phases ne sont observées. Dès quelques centaines de méga gray, on observe des déformations de maille, et/ou des variations microstructurales (figure 2) qui ont été analysées à l'aide de la méthode de Rietveld. L'ampleur et la nature de ces variations diffère d'un hydrate à l'autre, y compris pour des composés isostructuraux tels que la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et la brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

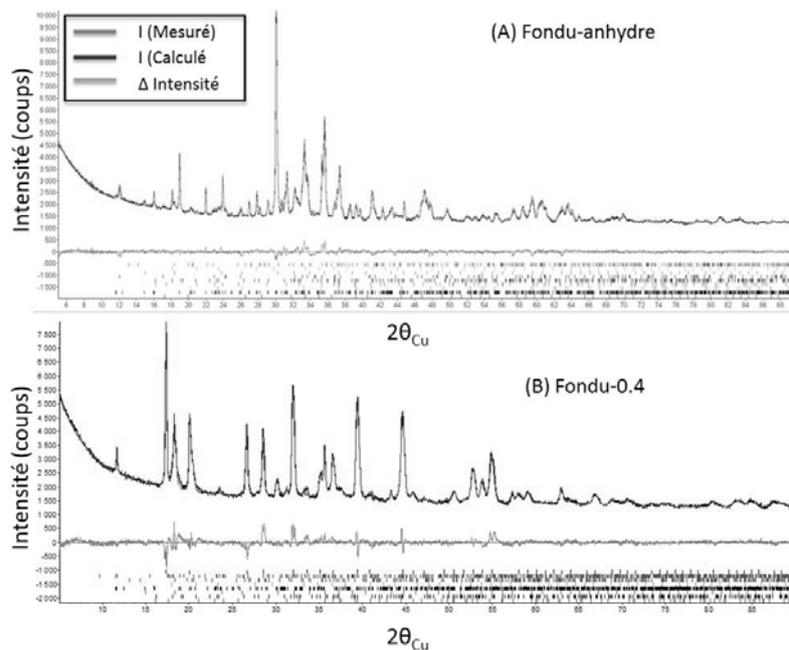


Figure 1. Analyse quantitative d'échantillons de ciment Ciment Fondu® (A) anhydre et (B) hydraté avec un rapport massique eau/ciment égal à 0,4 par la méthode de Rietveld.

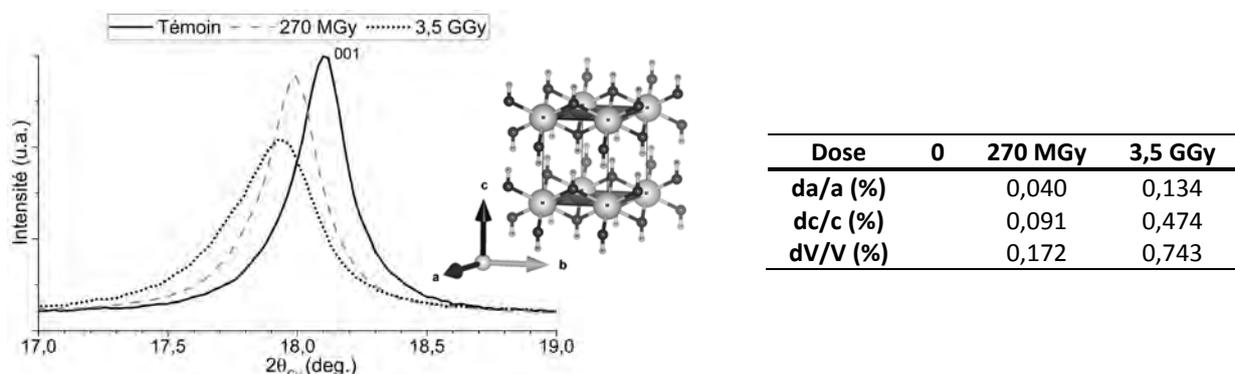


Figure 2. De gauche à droite : Diffractogramme d'un échantillon de portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (hydrate cimentaire constitutif du ciment Portland) montrant une évolution de la position et de la largeur de la raie 001 sous irradiation électronique ; représentation de la structure rhomboédrique de la portlandite à l'aide du logiciel VESTA ; tableau récapitulant l'évolution des paramètres de maille sous irradiation – variation plus marquée selon l'axe *c* traduisant une dilatation de l'espace interfeuillet.

Remerciements : Cette étude a été financée par le projet CEA « MAD-DEM SPF-AVM ». Nous remercions le réseau EMIR pour son support à ce travail. Nous sommes profondément reconnaissants envers B. Boizot et O. Cavani pour leur aide lors des expériences d'irradiation.

[1] Bouniol, P. and Bjergbakke, E., (2008). Journal of Nuclear Materials, 372 (1), p. 1-15.

[2] Aubin-Chevaldonnet, V., Gourier, D., Caurant, D., and Costantini, J.-M., (2012). J. of Applied Physics, 111 (8), p. 083504.

Complémentarité entre Absorption et Diffraction X pour la compréhension des phénomènes de précipitation intervenant au cours du recyclage du combustible nucléaire.

Margot Nadolny^{1,2}, Natacha Henry¹, Sandrine Costenoble², Thomas Dumas³, Claire Lavalette⁵

Stéphane Grandjean⁴ et Murielle Rivenet¹.

¹ Université Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Université d'Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

² CEA, DEN, DMRC/SPDS/LED, Marcoule, BP 17171, 30207 Bagnols/Cèze, France

³ CEA, DEN, DMRC/SPDS/LILA, Marcoule, BP 17171, 30207 Bagnols/Cèze, France

⁴ CEA, DEN, DMRC/SPDS, Marcoule, BP 17171, 30207 Bagnols/Cèze, France

⁵ AREVA NC, Tour AREVA, 1 place Jean Milliez, 92084 Paris-La Défense, France

Courriel : Murielle.Rivenet@ensc-lille.fr

Le combustible nucléaire utilisé contient des matières premières valorisables, telles le plutonium et l'uranium, qu'il convient de séparer des autres éléments avant de les convertir puis de les recycler. L'ensemble du procédé est mis en œuvre industriellement sous la désignation PUREX (Plutonium and Uranium REfining by eXtraction). Après une période de refroidissement en piscine, le combustible est dissous dans l'acide nitrique afin de permettre la mise en solution de l'uranium et du plutonium. Au cours de cette opération, une précipitation mettant en jeu des produits de fission tels que le molybdène et le zirconium conduit à la formation d'un composé de formule $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ ¹. Il en résulte un encrassement du dissolvant qui nécessite la mise en œuvre de campagnes de rinçage, coûteuses pour l'industriel AREVA. Des études précédentes ont montré que la présence concomitante d'éléments tétravalents dans la solution de dissolution pouvait altérer la composition et/ou la nature du solide formé soit par substitution du zirconium par ces espèces cationiques dans la phase $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$, soit par formation d'autres phases. Du point de vue industriel, la substitution possible d'une partie du zirconium par du plutonium(IV) implique une gestion vis-à-vis de la criticité. La compréhension des mécanismes à l'origine de l'inclusion d'éléments tétravalents passe par la connaissance des phases solides formées. Aussi, ce travail placé en amont de la problématique industrielle a eu pour objectif d'approfondir l'étude structurale des molybdates de zirconium et de cérium, ou de plutonium, à l'aide des outils de caractérisation incluant résolution structurale sur monocristal, ab-initio sur poudre et absorption X. Les données de diffraction X ont été acquises en laboratoire tandis que les données d'absorption X ont été enregistrées aux seuils L_{III} du cérium et du plutonium, au seuil K du zirconium et au seuil K du molybdène sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL.

L'étude a tout d'abord été menée dans le système simulant Zr/Mo-Ce^{IV} au sein duquel le cérium peut être considéré comme analogue chimique du plutonium tétravalent. L'analyse de la composition du solide en fonction de la teneur initiale en cérium en solution montre la prédominance de trois phases types que sont $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ ¹, $Ce_3Mo_6O_{24}(H_2O)_4$ ² et une phase initialement non répertoriées dans les bases cristallographiques. La synthèse de monocristaux de $Ce_3Mo_6O_{24}(H_2O)_4$, a été réalisée dans l'objectif d'affiner la structure initialement déterminée sur cristaux maclés¹. La détermination structurale réalisée à l'aide du logiciel OLEX³ dans le groupe d'espace non centrosymétrique Cc a permis de lever le désordre initialement reporté et de déduire une nouvelle formulation structurale pour cette phase : $A_2Ce_3Mo_6O_{25}(H_2O)$ ($A = H_3O^+, NH_4^+$). En dépit de nombreux essais, la synthèse de monocristaux de la phase non répertoriée n'a pas été possible, aussi la structure a-t-elle été déterminée à partir de la poudre, par recuit simulé à l'aide du logiciel FOX⁴, après avoir défini le groupe d'espace (C2/c). Le nombre et la nature des blocs rigides utilisés comme données d'entrée ont été établis sur la base des analyses élémentaires du solide, de l'analyse thermogravimétrique combinée à la spectroscopie de masse

et de l'analyse du préseuil des spectres XANES du molybdène, de la manière suivante : un bloc rigide ($\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_8$), deux blocs rigides ($\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4$) et un bloc rigide (NO_3). La résolution structurale aboutit à une phase de formule $[\text{Ce}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, dérivée de la scheelite, ABO_4 .

Les résultats d'affinement par pattern matching à l'aide du logiciel JANA⁵ des diffractogrammes de chacune de ces phases montre que les paramètres de maille évoluent en fonction de la teneur initiale de cérium en solution. De plus, l'analyse des spectres EXAFS du cérium et du zirconium montre que les éléments absorbants possèdent des environnements en accord avec une substitution du zirconium par le cérium dans la phase $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (Zr et Ce environnement bipyramide à base pentagonale) et inversement dans $\text{A}_2\text{Ce}_3\text{Mo}_6\text{O}_{25}(\text{H}_2\text{O})$ (Ce et Zr en environnement anti-prisme à base carrée). La solution solide de type $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ précipite à partir des solutions de dissolution les plus pauvres en cérium. Le taux maximum d'échange entre les atomes de Zr^{IV} et de Ce^{IV} varie en fonction du temps de précipitation ce qui conduit à des limites de solution solide dont la composition évolue de $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ à $\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ de 3 à 20 h. Pour les compositions les plus riches en cérium et le temps de précipitation le plus long, la limite de solution solide de la phase $\text{A}_2\text{Zr}_x\text{Ce}_{3-x}\text{Mo}_6\text{O}_{25}(\text{H}_2\text{O})$ est de composition $\text{A}_2\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{2.6}\text{Mo}_6\text{O}_{25}(\text{H}_2\text{O})$.

La transposition des essais au système actif Zr/Mo-Pu^{IV} montre que les phases précipitées en présence de plutonium sont isotypes à celles formées en présence de cérium. A ce titre, les molybdates de zirconium et d'éléments IV constituent, après les oxalates de lanthanides et d'actinides, un second système de référence pour la comparaison du comportement de la liaison des éléments 4f et 5f. Les domaines de précipitation diffèrent cependant en fonction de l'élément IV et en fonction du temps de synthèse. Pour les solutions les plus riches en plutonium IV la phase $\text{A}_2\text{Pu}_3\text{Mo}_6\text{O}_{25}(\text{H}_2\text{O})$ n'apparaît qu'au bout de 20 h. De plus, la phase $[\text{Pu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, probable intermédiaire de formation de $\text{A}_2\text{Pu}_3\text{Mo}_6\text{O}_{25}(\text{H}_2\text{O})$, est observée sur les 2 temps de synthèse dans le cas de plutonium alors qu'elle est uniquement observée sur temps courts avec le cérium. Ainsi, la cinétique de précipitation en présence de plutonium semble plus lente qu'en présence de cérium.

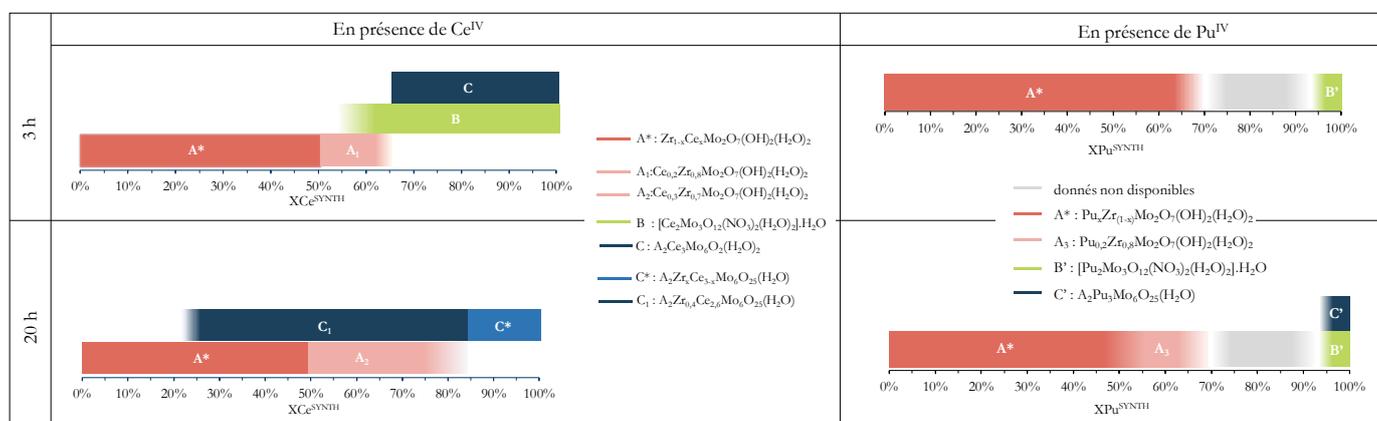


Figure 1. Domaine d'existence des phases précipitées en fonction de la fraction initiale de plutonium ou de cérium en solution (XM (%) = $M^{\text{IV}} / (M^{\text{IV}} + \text{Zr}^{\text{IV}})$ avec M=Ce ou Pu).

Bibliographie

- [1] Clearfield A, Blessing RH. *J Inorg Nucl Chem.* **1972**;34(8):2643-2663.
- [2] Cross JN, Duncan PM, Villa EM, Polinski MJ, Babo JM, Alekseev EV, Booth CH, Albrecht-Schmitt TE *J Am Chem Soc.* **2013**;135(7):2769-2775.
- [3] Dolomanov O V., Bourhis LJ, Gildea RJ, Howard JAK, Puschmann H. *J Appl Crystallogr.* **2009**;42(339-341).
- [4] Favre-Nicolin V, Cerny R. *J Appl Crystallogr.* **2002**;35:345-352.
- [5] Petricek V, Dusek M, Palatinus L. *Gen Featur Z Krist -Cryst Mater.* **2014**;229(5):345-352.

Evolution des contraintes internes générées au sein d'un alliage de Zr oxydé à haute température puis refroidi

R. GUILLOU¹, M. LE SAUX¹, J.C. BRACHET¹, D. HAMON¹, E. ROUESNE¹, J.L. BECHADE¹, D. MENUT²,
C. TOFFOLON-MASCLET¹, D. THIAUDIERE²

¹DEN-Service de Recherches Métallurgiques Appliquées (SRMA), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

²Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette, France

Courriel : raphaelle.guillou@cea.fr

Lors de situations accidentelles hypothétiques dans les réacteurs nucléaires à eau pressurisée, comme par exemple lors d'un Accident de Perte de Réfrigérant Primaire (APRP), la gaine en alliage de zirconium des crayons combustibles peut être exposée durant quelques minutes à de la vapeur d'eau à haute température (jusqu'à 1200°C) avant d'être refroidie puis trempée à l'eau. Lors d'un transitoire de type APRP, cette gaine subit de nombreuses évolutions métallurgiques (formation d'une couche d'oxyde, diffusion d'oxygène dans le métal sous-jacent, changements de phases, ...) et est soumise à des contraintes internes dont l'état évolue au cours de l'oxydation à Haute Température (HT) mais aussi lors du refroidissement et de la trempe. Ces contraintes internes sont non seulement susceptibles d'avoir un effet sur la structure de l'oxyde et sur la cinétique d'oxydation du matériau, mais elles peuvent aussi nuire à la tenue mécanique de la gaine, fragilisée par son oxydation, lors du refroidissement et de la trempe après l'oxydation à HT, ou encore avoir des conséquences sur l'intégrité du matériau à plus long terme. Or ces gaines constituent la première barrière de confinement des produits radioactifs.

Dès lors, il est nécessaire de pouvoir estimer les contraintes internes générées au cours de l'oxydation à HT et du refroidissement au sein de ces alliages à base de zirconium [1]. Ces contraintes, très difficiles à évaluer expérimentalement du fait des conditions « extrêmes » (haute température, atmosphère oxydante, trempe), sont à ce jour inconnues. Dans le but de progresser sur la connaissance de ces contraintes internes, des expériences *in-situ* de diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron ont été réalisées à SOLEIL, pendant l'oxydation à HT (à 700, 800 et 900°C) sous O₂-He (en substitution à la vapeur d'eau) et le refroidissement ultérieur, sur des plaquettes en Zircaloy-4 [2-3]. Grâce au détecteur bidimensionnel XPAD S140, il a été possible de faire des acquisitions lors du palier d'oxydation puis au cours du refroidissement, simultanément pour les phases monoclinique et quadratique de la zircone. Après traitement des données 2D acquises, l'évolution des contraintes internes moyennes a alors pu être suivie en fonction du temps pour les différentes conditions investiguées, pour les phases monoclinique et quadratique de la zircone, dont les proportions évoluent au cours du cycle thermique, pendant le palier d'oxydation à 700, 800 et 900°C et le refroidissement ultérieur (Figure 1). On observe une diminution des contraintes moyennes de compression au cours de l'oxydation et du refroidissement pour les deux phases de zircone. Les résultats mettent également en lumière le fait que l'oxyde formé de structure quadratique est en moyenne toujours moins contraint que celui de structure monoclinique, et que l'oxyde (quadratique ou monoclinique) formé à 700°C reste toujours plus contraint à la fin du cycle thermique que celui formés à 800 et 900°C.

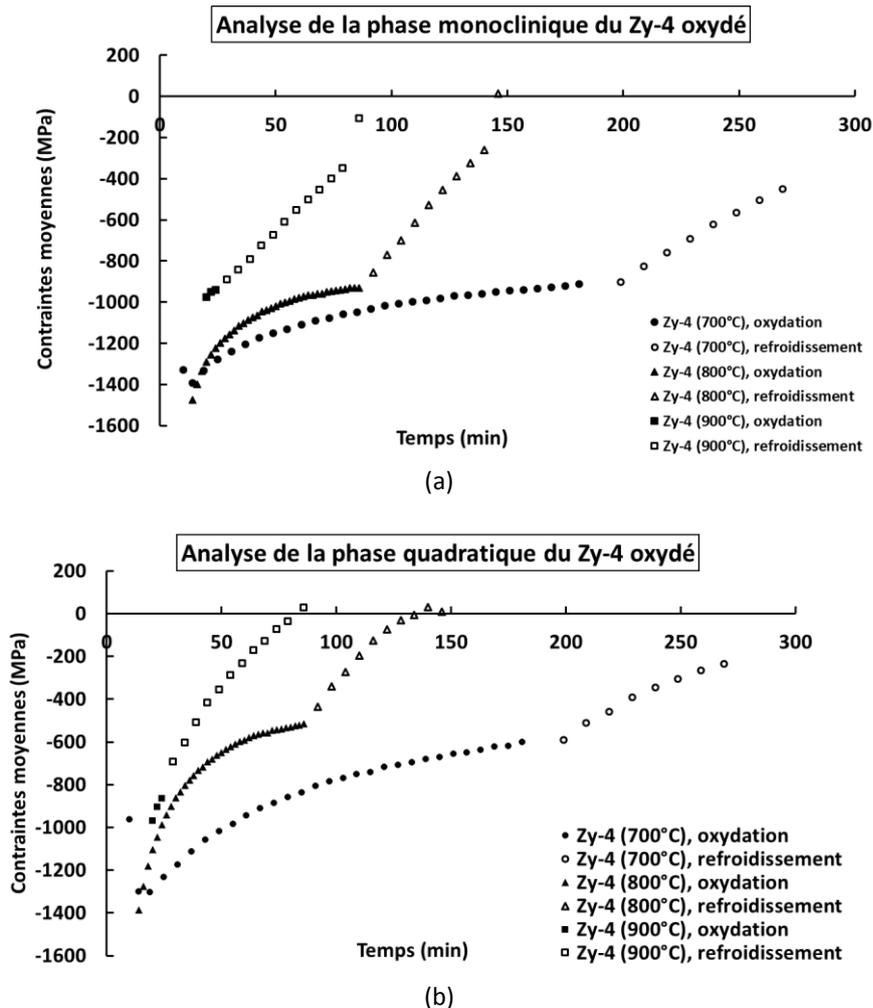


Figure 1 : Evolution des contraintes moyennes en fonction du temps, pour des oxydations à 700°C (symboles ronds), 800°C (symboles triangulaires) et 900°C (symboles carrés), lors du palier d'oxydation (symboles pleins) et du refroidissement ultérieur (symboles vides), pour (a) la phase monoclinique et (b) la phase quadratique de la couche d'oxyde formée.

- [1] Evans, H.E. (1995). Stress Effects in High Temperature Oxidation of Metals. International Materials Reviews 40(1), 1-40.
- [2] Guillou, R., Le Saux, M., Brachet, J.C., Guilbert, T., Rouesne, E., Menut, D., Toffolon-Masclat, C., Thiaudière, D. (2016). Internal stresses and structural evolutions in Zr alloys during oxidation at high temperature and subsequent cooling. NuMat2016: The Nuclear Materials Conference, Montpellier, France November 7-10, 2016.
- [3] Guillou, R., Le Saux, M., Brachet, J.C., Guilbert, T., Rouesne, E., Menut, D., Toffolon-Masclat, C., Thiaudière, D. (2017). Structural evolutions in Zr alloys during oxidation at high temperature and subsequent cooling. ICNMNE: 19th International Conference on Nuclear Materials and Nuclear Engineering, London, UK, January 19-20, 2017.

Etude de la précipitation quantitative de l'ion uranyle par des ligands organiques : Cas de l'adamantane acétamide

G. Loubert^{1,2*}, B. Arab-Chapelet¹, N. Henry², C. Tamain¹, S. Duval²,
C. Volkringer², T. Delahaye¹, T. Loiseau²

¹Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA Marcoule),
30200 Bagnols sur Cèze, France.

²Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) – UMR CNRS 8181, Bat. C7,
Université de Lille, 59000 Lille, France.

Courriel : gael.loubert@cea.fr

L'uranium, principal composant du combustible nucléaire actuel, constitue l'élément le plus étudié parmi les actinides et est impliqué dans des interactions chimiques avec de nombreux composés inorganiques (oxydes, silicates, vanadates...) ou molécules organiques (O-donneur, N-donneur, ...). Dans la littérature (Loiseau et al., 2014), l'ion uranyle associé à un ligand organique est décrit dans un très grand nombre de structures cristallographiques, qui font apparaître des modes de coordination très diversifiés.

Néanmoins, très peu d'informations concernant l'utilisation de ces espèces organiques comme précipitant de l'ion uranyle sont disponibles dans la littérature. Dans ce contexte, des recherches ont été menées afin d'identifier des ligands organiques capables de précipiter quantitativement l'ion uranyle en milieu nitrique concentré, dans le but notamment de récupérer l'uranium issu du traitement/recyclage des combustibles usés.

Au cours de ces recherches, de nombreuses familles ont été étudiés (acide carboxylique, hydroxybenzoquinone, pyridine, etc.) parmi lesquelles les amides se sont révélés être des composés particulièrement intéressants. En effet, bien que la littérature indique que les amides sont régulièrement utilisés comme extractant de l'uranium (McCann et al., 2014), les premiers essais de précipitation avec un certains nombres de ces composés ont permis la cristallisation de l'ion uranyle. La détermination de leurs structures par diffraction des rayons X sur monocristal (Loubert et al., 2017) a permis de souligner une richesse des modes de coordination possible entre ces ligands et l'ion uranyle.

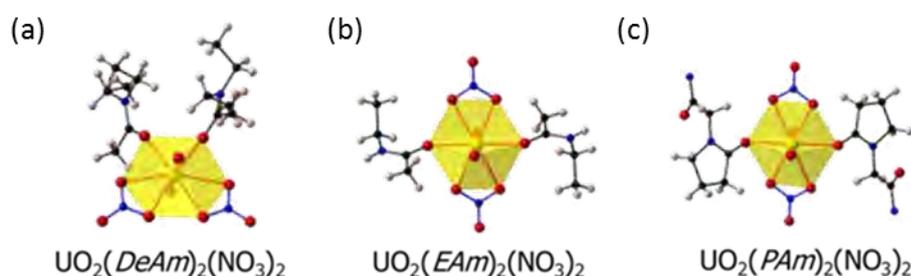


Figure 1 : Complexes obtenus lors d'une cristallisation par évaporation avec le diéthylacétamide (a), l'éthylacétamide (b), et le piracetam (c).

L'une de ces amides, l'adamantane acétamide, s'est par ailleurs révélé être un bon précipitant de l'uranium(VI) en milieu nitrique. Cette molécule peut être considérée comme un dérivé de la N-cyclohexyl-2-pyrrolidone (NCP), dont la réactivité avec l'ion uranyle a été étudiée par Ikeda et al. (Vaga et al., 2000). Ces travaux originaux leur ont permis de proposer un procédé de conversion de l'uranium(VI) basé sur une étape de précipitation par la NCP en milieu acide. En contact avec l'ion uranyle, l'adamantane acétamide cristallise sous la forme d'un composé particulièrement insoluble non répertorié dans la littérature et dont la formation a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres (ratio U/ligand, concentration d'acide nitrique HNO₃ et de nitrate d'uranyle, cinétique ...).

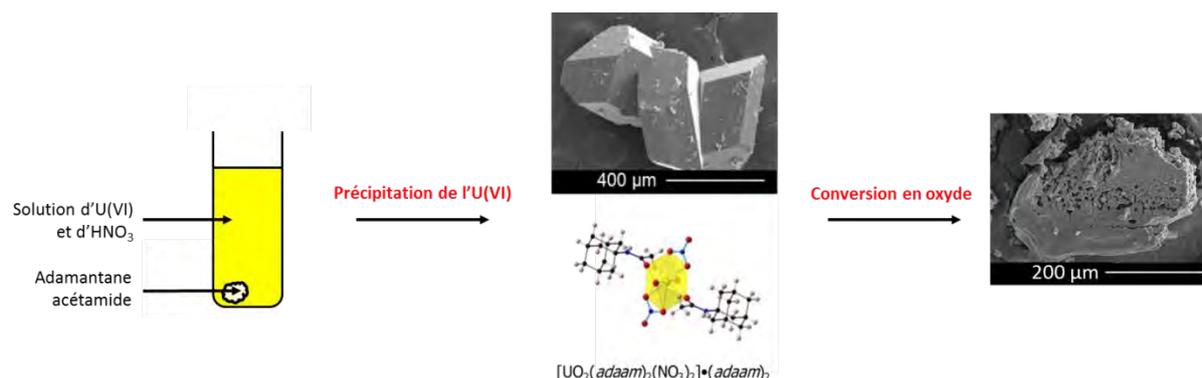


Figure 2 : Exemple de précipitation de l'ion uranyle par l'adamantane acétamide, formation de $[\text{UO}_2(\text{adaam})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{adaam})_2$ puis conversion en U_3O_8

La fonctionnalisation de ce ligand a été entreprise afin de faire varier la partie hydrophobe de la molécule et de déterminer son influence sur le rendement de précipitation de l'ion uranyle. Par couplage peptidique entre l'amine et l'acide carboxylique correspondant, il a été possible d'allonger la chaîne carbonée du ligand initial. Les complexes formés à partir de ces molécules montrent une richesse des modes de coordination possibles avec l'ion uranyle.

Ces ligands offrent l'avantage d'être des ligands dits « CHON » ce qui permet d'éviter la présence d'hétéro-éléments intrusifs dans le solide final lors de la conversion en oxyde. Cette dernière a été étudiée par l'utilisation conjointe de la thermodiffraction des rayons X, d'analyse thermogravimétrique et par microscope électronique à balayage afin de déterminer la température de formation de l'oxyde ciblé, ainsi que la morphologie de ce dernier. Enfin, la transposition des essais à d'autres actinides a été réalisée afin de déterminer leur possible interaction avec la molécule d'intérêt. Les premiers essais avec le plutonium(VI) montrent ainsi une structure isomorphe à celle obtenue avec l'ion uranyle, alors que l'absence de précipité lors des essais avec le thorium(IV) et les lanthanides(III) tendent à montrer une précipitation préférentielle des actinides hexavalents.

[1] Loiseau, T. et al. (2014), *Coordination Chemistry Reviews*, 266-267, 69-109.

[2] McCann K. et al. (2017), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56, 6515-6519.

[3] Loubert G. et al. (2017), *Polyhedron*, (in submission).

[4] Vaga T.R. et al. (2000), *Inorganic Chemistry Communication*, 3, 637-639.

Développements de la ligne MARS (Multi-Analyses on Radioactive Sample) dédiée à l'étude des propriétés structurales des solides et des liquides radioactifs - Utilisation combinée des techniques de diffraction et d'absorption des rayons X.

D. MENUT¹, M. HUNAUT¹, S. SCHLUTIG², H. HERMANGE¹ et P.L. SOLARI¹

¹Synchrotron SOLEIL, Division Expériences, Ligne MARS, L'Orme des Merisiers, Saint Aubin BP48, 91192 Gif-sur-Yvette, France

²CEA, DEC, Service d'Analyse et de Caractérisation du Comportement des Combustibles, 13108 Saint Paul Lez Durance, France

Courriel : denis.menut@synchrotron-soleil.fr

L'utilisation du rayonnement synchrotron connaît une croissance importante dans toutes les disciplines scientifiques. Cependant, les possibilités d'analyse de la matière radioactive sont encore très limitées compte-tenu des fortes contraintes liées à l'étude d'échantillons irradiants et/ou contaminants. A ce jour, mis à part MARS, seules deux autres lignes de lumière en Europe sont totalement dédiées à la réalisation d'expériences sur des échantillons contenant des produits radioactifs : ROBL à l'ESRF à Grenoble et INE à ANKA à Karlsruhe.

Le projet de la ligne Multi-Analyses on Radioactive Sample (MARS) se caractérise par une approche multi technique de l'analyse d'échantillons dans un environnement autorisant la manipulation de porte-échantillons très fortement radioactifs. Tous les types d'émetteurs α , β , γ et neutrons ont été retenus pour élaborer la liste des radioéléments analysables. Aujourd'hui, seule la ligne MARS permet l'étude de matériaux radioactifs émetteurs γ et neutrons dans le monde. Depuis septembre 2013, la ligne a reçu l'autorisation de l'Autorité de Sureté Nucléaire française pour recevoir des échantillons dont l'activité est inférieure ou égale à 2×10^4 fois le seuil d'exemption. À terme, l'activité des échantillons réceptionnés sur la ligne sera inférieure ou égale à 2×10^6 fois le seuil d'exemption (soit une limite d'activité de 18,5 GBq par porte-échantillon, dont 2 GBq pour les seuls émetteurs γ et neutrons). La ligne MARS est ainsi en mesure d'accepter des matériaux très fortement radioactifs, typiques de ceux ayant séjourné pendant plusieurs cycles d'irradiation en réacteur.

Elle met en œuvre simultanément des techniques d'analyses par fluorescence, par absorption et par diffraction des rayons X. Ces techniques viennent en complément des moyens d'investigation des matériaux radioactifs déjà opérationnels en milieu nucléaire. L'utilisation combinée de ces techniques d'analyse sur des échantillons radioactifs rendent possible de nouvelles études dans des domaines tels que l'environnement (spéciation, migration des radioéléments,...), du nucléaire civil (combustible, matériaux de structure, stockage des déchets,...) et militaire.

Les limites d'activités fixées par échantillon permettent de réaliser des expériences tout en s'assurant que l'infrastructure de la ligne assume le rôle de troisième barrière de confinement dans le cas d'échantillons contaminants, mais aussi de barrière biologique suffisante vis-à-vis des rayonnements. Seuls les échantillons solides massifs et liquides sont autorisés. Le blindage des infrastructures de la ligne, additionné aux protections biologiques mobiles mises en place autour des stations expérimentales, dans l'environnement de l'échantillon, permettent l'analyse d'un échantillon jusqu'à un débit d'équivalent de dose d'ambiance dans la cabane d'expérience de 2 mSv.h^{-1} (zone jaune).

Dans la cabane d'expérience de la ligne MARS se trouvent deux stations d'analyses, positionnées l'une à la suite de l'autre sur l'axe optique monochromatique (figure 1) dont la gamme spectrale est comprise entre 3,5 et 35 keV. Le pic de brillance de la ligne se situe entre 6 et 25 keV, domaine correspondant à la position des seuils d'absorption L_{III} des actinides et des lanthanides.



Figure 1 : Vue d'ensemble de la cabane d'expérience de la ligne MARS

La première station d'analyse est dédiée à la mesure de diagrammes de diffraction à très haute résolution angulaire (quelques millièmes de degré à mi-hauteur). Elle est équipée d'un détecteur multi-analyseur formé de 24 voies distribuées en deux rangées symétriques de 12 cristaux analyseurs de Ge(111). L'axe de rotation ω supporte un goniomètre haute résolution équipé de deux rotations (χ , φ) et de trois translations (T_s , T_x , T_z). L'échantillon analysé peut ainsi être orienté dans l'espace réciproque en respectant une sphère de confusion de 40 μm [1] centrée sur le point focal d'analyse du faisceau de rayons X. Des mesures de poudres, de contraintes résiduelles, de textures, et de cartographie d'espace réciproque à haute résolution sont ainsi possibles. Pour les plus hautes énergies, cette station d'analyse permet également de réaliser des mesures de diffusion des rayons X aux grands angles avec un vecteur de diffusion maximale d'environ 25 \AA^{-1} .

La seconde station expérimentale, positionnée 3 m derrière la première, permet différentes géométries d'expérience et des environnements échantillon très variés peuvent être mis en place. L'excellente résolution en énergie et la grande stabilité spatiale du pointé du faisceau monochromatique permettent de réaliser des expériences de spectroscopie d'absorption (en transmission et fluorescence) et de diffraction (en transmission et/ou réflexion) qui peuvent aussi être combinées. Enfin un système spectromètre d'émission X équipé de quatre cristaux analyseurs peut être utilisé pour des mesures de spectroscopie à plus haute-résolution en énergie. Dans sa configuration standard, l'échantillon est supporté par un système multi-axes motorisé de haute précision (six translations T_s , T_x , T_z , et deux rotations R_x et R_z) pour centrer l'échantillon sur l'axe optique du faisceau de rayons X. Des systèmes cryostats pour des mesures à basse température sont également disponibles. Cette station d'analyse peut également être utilisée avec une optique refocalisante Kirkpatrick-Baez pour réaliser des analyses d'échantillons avec une résolution spatiale d'environ 15 x 15 μm^2 permettant notamment d'effectuer des cartographies en fluorescence ou diffraction.

Après une présentation des infrastructures spécifiques de la ligne MARS [2], des exemples d'utilisation des deux postes d'analyses de la ligne seront exposés.

[1] Noiré, P., Jonquères, N., Schlutig, S., Leterme, D., Leroux, T., Diamond Light Source Proceedings, Vol. 1, 2011, e28

[2] Sitaud, B., Solari, P.L., Schlutig, S., Llorens, I., Hermange, H. (2012). J. Nuc. Mat., 425, 238-243.

Session 2 : Basse énergie / spectroscopie

Communications orales

Combiner spectroscopie et techniques photon-photon dans le domaine des rayons X mous pour l'étude de nanomatériaux.

J.M. Tonnerre^{1,2}, N. Jaouen²

¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institut NEEL, F-38000 Grenoble, France

²Synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin, Boîte Postale 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

Courriel : jean-marc.tonnerre@neel.cnrs.fr

La motivation de cet exposé est de présenter les possibilités de techniques expérimentales, développées dans les centres de rayonnement synchrotron, qui combinent la spectroscopie et les approches photon entrants - photon sortants dans le domaine des RX mous. Les sources de rayonnement synchrotron produisent de nos jours des faisceaux de rayons X très intenses, monochromatiques, très focalisés, de polarisation ajustable, de faibles divergences et offrant un haut degré de cohérence. Ces propriétés ont ouvert de nouvelles opportunités pour des méthodes basées sur la spectroscopie des X mous.

Cette gamme d'énergie de photons, qui s'étend d'environ 50 eV à 2000 eV (dépendant de la conception et des objectifs de la ligne de lumière), permet d'accéder à des seuils d'absorption d'une importance considérable pour les propriétés des matériaux. Cette région inclut les seuils *K* d'éléments légers (C, N, O), les seuils *L* des métaux de transition 3*d* (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), les seuils *M* du Fe jusqu'aux lanthanides et les seuils *N* des lanthanides.

Il y a notamment de nos jours des besoins importants et croissants pour étudier les propriétés structurales, morphologiques, magnétiques, électroniques et chimiques de matériaux hétérogènes à l'échelle nanométrique. Ces besoins s'expriment dans des thématiques scientifiques aussi diverses que : (i) le nanomagnétisme et l'imagerie de domaines magnétiques, (ii) les sciences des surfaces et des interfaces, (iii) la catalyse et la chimie de surface, (iv) la matière molle, (v) les sciences de la Terre et de l'environnement et (vi) la biologie, la médecine. La longueur d'onde des X mous est particulièrement adaptée pour l'étude des matériaux de dimensions réduites (films minces, nanoobjets, ...).

Nous discuterons des expériences de diffusion des RX en réflexion et d'expériences d'imagerie X en transmission au voisinage d'un seuil d'absorption. Des exemples, provenant principalement d'expériences réalisées au synchrotron SOLEIL, permettront d'illustrer les possibilités offertes par ces deux approches grâce aux récents développements.

Microspectroscopie de rayons X de basse énergie pour l'étude des photoanodes de hématite

S. Stanescu¹, G. S. Chiuzbăian², V. Villard³ et D. Stanescu³

¹Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, BP-48 Saint-Aubin, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

²Sorbonne Universités, UPMC Paris 6, Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement, 75005, Paris, France

³Service de Physique de l'Etat Condensé, CEA, CNRS, Université Paris Saclay, CEA Saclay, 91191, Gif-sur-Yvette Cedex, France

Courriel : stefan.stanescu@synchrotron-soleil.fr

Dans le cadre de la recherche orientée vers la production d'une énergie propre, efficace et sûre, la production de l'hydrogène par photo-électrolyse présente des avantages multiples. Durant ce processus, des paires électron-trou sont photo-générées dans un matériau semiconducteur soumis au rayonnement UV – visible. Les photo-charges participent ensuite à la réaction d'oxydoréduction de l'eau : de l'oxygène est produit à la surface de la photoanode et de l'hydrogène à celle de la photocatode [1]. La croissance par voie chimique en solution aqueuse (ACG – *Aqueous Chemical Growth*) [2] est une approche simple et versatile, permettant l'obtention des nanostructures d'oxydes de très bonne qualité et de varier leurs morphologie en adaptant des paramètres de croissance comme le pH de la solution aqueuse ou le temps de dépôt. De cette manière nous avons élaboré des couches d'hématite nanostructurées sur des substrats conducteurs de FTO (SnO₂ dopé avec fluor).

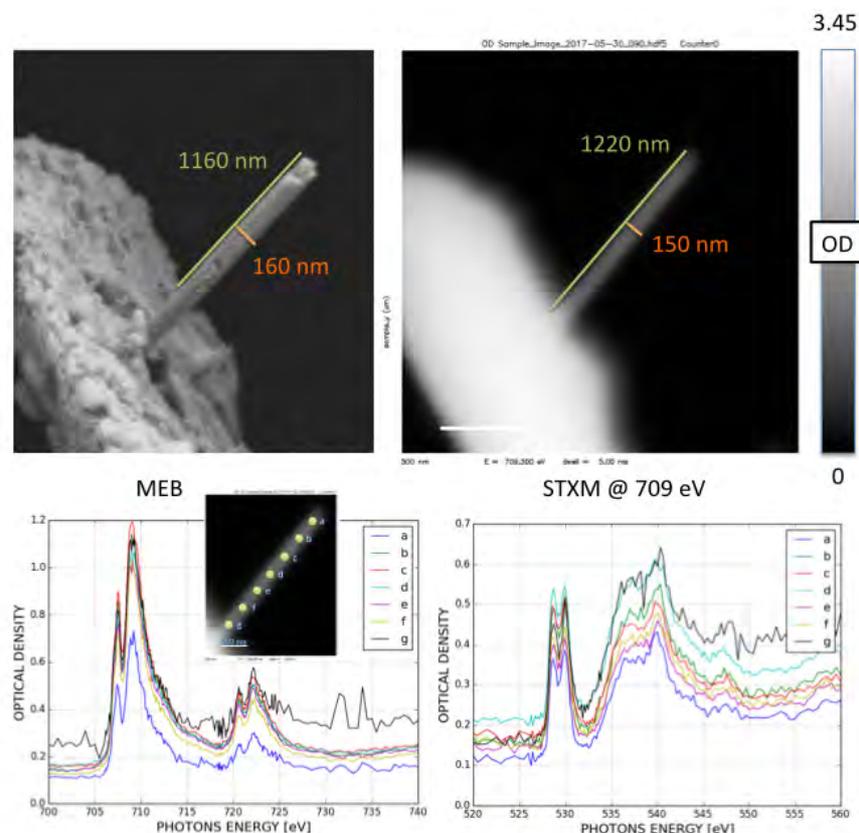


Figure 1. Nano-bâtonnet isolé obtenu par ACG dans une solution de pH = 1,0 et pour un temps de croissance de 24 heures. Haut : comparaison MEB (gauche) avec STXM @ 709 eV (droite). Bas : mesures XAS au seuils L_{2,3} du Fe (gauche) et K du O (droite). Les 7 points de mesure le long du nano-bâtonnet sont indiqués par des lettres de a à g.

La morphologie typique de ces films d'hématite se caractérise par des couches formées de nano-bâtonnets orientés perpendiculairement à la surface du substrat, comme indiqué par les images enregistrées utilisant le MEB (*Microscopie Electronique à Balayage*). La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) dans la gamme d'énergie couvrant les seuils $L_{2,3}$ du Fe et K de l'O, est une technique parfaitement adaptée à l'étude de la structure électronique de ces photoanodes [3] permettant de sonder des transitions électroniques vers des états vides de la bande de valence (Fe 3d et O 2p, respectivement). Tenant compte de la morphologie spécifique de ces photoanodes de hématite, l'utilisation d'une technique de type XAS résolue spatialement s'impose pour résoudre 2 régions d'intérêt : l'interface hématite/FTO et la surface de l'hématite (ou l'interface hématite/électrolyte), ainsi que pour étudier l'homogénéité des nanostructures. Nous présentons ici des mesures microspectroscopiques de STXM (*Scanning Transmission X-ray Microscopy*) effectuées sur la ligne de lumière HERMES au synchrotron SOLEIL. La microscopie STXM est une approche volumique permettant de sonder en transmission des échantillons de quelques centaines de nanomètre d'épaisseur utilisant un faisceau focalisé à l'aide d'une optique diffractive (lentille de Fresnel). Un exemple est donné dans la figure 1 : la même région contenant un nano-bâtonnet unique, initialement identifié par MEB a été isolé en STXM et des mesures de XAS nous ont permis de décrire la réponse spectrale liée aux transitions Fe 2p – Fe 3d et O 1s – O 2p sur la totalité du nano-bâtonnet avec un faisceau de rayons X focalisé à environ 50 nm. De la même manière, les résultats obtenus sur des échantillons élaborés pour différents pH de 1 à 1.4 seront présentés et discutés, en mettant l'accent sur des détails spectraux intimement liés à la morphologie des couches nanostructurées, jouant un rôle primordial dans les propriétés de conduction macroscopiques.

[1] A. Fujishima et K. Honda (1972), *Nature* 238, 37.

[2] L. Vayssieres, (2004) *Int. J. of Nanotechnology*, 1, 1-41; L. Vayssieres et al. (2001), *Chem. Mater.*, 13, 233

[3] F. J. Himpsel et al. (2013) *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 190, 2–11 ; C. X. Kronawitter et al. (2012), *J. Phys. Chem. C*, 116, 22780–22785.

Session 3 : In situ / Operando

Communications orales

Les rayons X appliqués à la caractérisation *in-situ/operando* de catalyseurs hétérogènes

C. Legens¹

¹IFP Energies nouvelles–Etablissement de Lyon-Rond-point de l'échangeur de Solaize- BP 3
69360 Solaize – France

Courriel : christele.legens@ifpen.fr

Dans un contexte industriel qui vise à améliorer les performances actuelles de procédés existants notamment pour la production de carburants « propres », le développement ou l'amélioration de catalyseurs hétérogènes est une étape cruciale. Classiquement les catalyseurs sont caractérisés *ex-situ* en laboratoire, après leur étape d'activation (réduction, sulfuration, ...) ou après test par des techniques « classiques » telles que la DRX, l'IR, l'XPS, la MET... Cependant ces résultats ne permettent pas toujours de faire le lien avec l'activité catalytique, évaluée dans des conditions industrielles avec des pressions et températures élevées. La question de la représentativité du catalyseur analysé *ex-situ* conduit à développer des techniques de caractérisation mettant en œuvre le catalyseur dans des conditions proches des conditions opératoires. En effet la connaissance par exemple de l'évolution chimique et/ou structurale du catalyseur pendant son fonctionnement, de même que l'accès à des informations sur les intermédiaires réactionnels formés sont des données qui permettront d'améliorer la compréhension du fonctionnement du matériau et par là même de développer des solides plus performants.

Dans cet objectif, la caractérisation *in-situ/operando* basée entre autres sur l'utilisation de sources X connaît un développement important depuis une dizaine d'années, notamment grâce à l'utilisation de sources synchrotron qui permettent d'accéder à des résolutions spatiales et temporelles plus fines qu'avec les sources classiques de laboratoire. Un des points cruciaux pour la caractérisation est la mise au point des réacteurs, qui va dépendre du système étudié (nature du matériau, conditions opératoires,...) et de la source X choisie.

Nous illustrerons cette thématique par la présentation d'un couplage *operando* DRX-DRIFT-GC de laboratoire développé pour l'étude de catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt (Figure 1, Scalbert et al., 2015), ainsi que des premiers essais réalisés par XPS environnemental sous flux réactionnel sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL sur ces mêmes solides.

Dans un second temps, nous présenterons des résultats obtenus pour caractériser *in-situ* par Quick-XAS (ligne ROCK du synchrotron SOLEIL) l'étape de sulfuration de catalyseurs d'hydrotraitement sous phase gaz à pression atmosphérique en cellule SAXO (La Fontaine, 2013), ainsi que les développements en cours pour atteindre des conditions d'activation proches des conditions réelles (30 bar, 350°C).

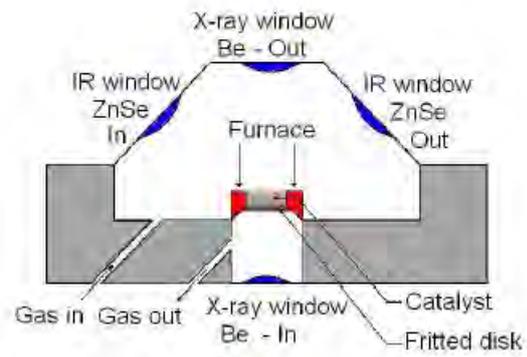


Figure 1. Photo du coulage DRX-DRIFT-GC et schéma de la cellule environnementale

- [1] J. Scalbert, I. Clémenton, P. Lecour, L. Braconnier, F. Diehl and C. LegensCatal. Sci. Technol., 2015 015, 5, 4193–4201
- [2] C. La Fontaine, L. Barthe, A. Rochet, V. Briois, Catalysis Today 205 (2013) 148– 158

Apport de la Nano-diffraction X In-situ à la compréhension des Domaines dans les Films Ferroélectriques

N. Vaxelaire^{1,2}, S. Leake³, T. Schulli³, A. Bernasconi³, G. Vaughan³ et P. Gergaud^{1,2}

¹Université Grenoble Alpes, Grenoble, F-38000, France.

²CEA, LETI, MINATEC Campus, Grenoble, F-38054, France.

³European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France.

Courriel : nicolas.vaxelaire@cea.fr

Les propriétés des films ferroélectriques trouvent déjà de nombreuses applications dans les capteurs, les actionneurs, les dispositifs pyroélectriques, les mémoires avancées. De nombreuses perspectives applicatives restent à développer grâce à leur grande diversité de comportement. Comprendre finement leurs réponses et développer des modèles prédictifs est par conséquent d'une grande importance en particulier dans le cas des films polycristallins complexe à modéliser. Le cas des films de Pb(Zr,Ti)O₃ ou PZT qui restent les plus utilisés dans les capteurs ou actionneurs est instructif : il s'agit de films polycristallins texturés, polyphasés où de nombreux paramètres peuvent affectés la réponse globale sous sollicitation électrique. Parmi ces phénomènes, on peut citer les effets d'interface (*substrate clamping*), de zones diélectriques mortes (*dead layer*), de la superposition des effets de texture à l'échelle des grains et des domaines, des changements de phase induite par le champ électrique [1], des effets des joints de grains...

Il sera montré dans cette communication comment les techniques récentes offertes par les synchrotrons de 3^{ème} génération peuvent éclairer ces points complexes. En particulier, il a été observé que dans des films de PZT la réponse sous champ électrique est très hétérogène de grain à grain [2] (Fig. 1), mais l'est aussi dans la profondeur du film [3]. Finalement, la possibilité d'imager in-situ l'évolution des domaines ferroélectriques et ferroélastiques d'une couche enterrée par techniques de diffraction cohérente (ou CBDI) sera discuté [4].

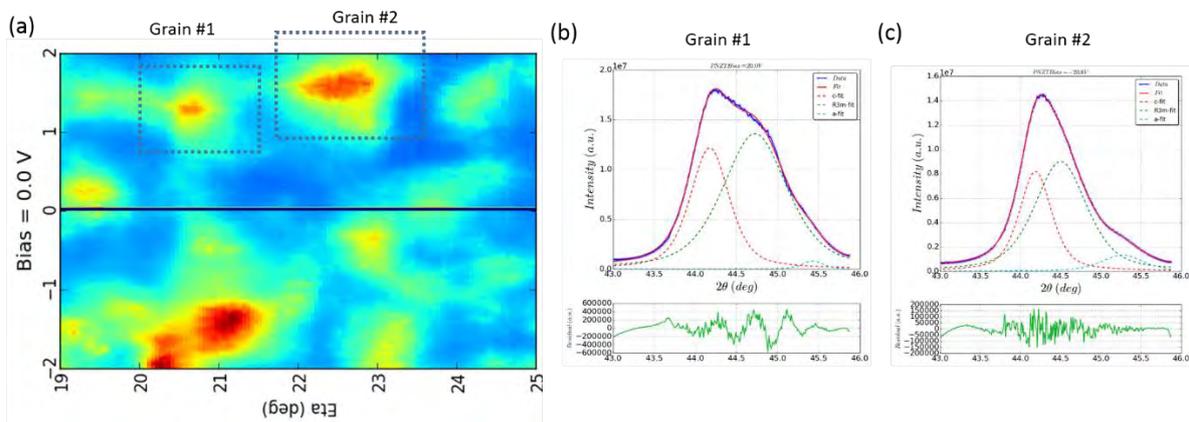


Figure 1. L'acquisition d'une figure de pole haute résolution obtenue à l'aide un faisceau sub-micronique permet d'isoler les scans theta/2theta (ou $I(q_z)$) de grains différents (b,c).

Remerciements : Cette étude a été bénéficiée des temps de faisceau ESRF in906 et ma2278. Les auteurs remercient le programme CEA DRF-DRT Operando pour le support financier.

[1] V. Kovacova et al, *Phys Rev. B* **90**, 140101 (2014)

[2] N. Vaxelaire et al, *in preparation*

[3] N. Vaxelaire et al *Jour.of Appl. Phys.* **120**, 104101(2016)

[4] N. Vaxelaire et al *Acta Mat.* **78**,46-55 (2014)

Etude des transitions de phase en température des structures incommensurables du système η -Cu_{3+x}Si

Morgane Poupon¹, Cinthia Antunes Corrêa^{1,2}, Robert Král¹, Petra Zemenová¹, Nicolas Barrier³, Olivier Perez³, Jérôme Lecourt³, Jaromír Kopeček¹, Petr Brázda¹, Mariana Klementová¹, Lukáš Palatinus¹.

¹Institute of Physics of the CAS, v.v.i., Na Slovance 2, 182 21, Prague 8, République Tcheque

²Department of Physics of Materials, Charles University in Prague, Ke Karlovu 5, 120 00, Prague 2, République Tcheque

³CRISMAT, ENSICAEN, UMR-CNRS 6508, 6Bd Marechal Juin, 14000, Caen, France

Courriel : poupon@fzu.cz

Ce travail rapporte une étude in-situ en température réalisée sous vide par diffraction des rayons X sur poudre (DRXP) du système η -Cu_{3+x}Si. Cette méthode permet de suivre les transitions de phase pour les composés Cu-Si sensibles à l'air. Ces composés Cu-Si présentent un grand intérêt aussi bien en microélectronique, pour le développement d'interconnexion, [1-2] que dans le développement de nouvelles cathodes, pour les batteries Li-ion [3-4]. Ces matériaux peuvent également être utilisés comme couche de passivation sur certains métaux [5]. Bien que le diagramme de phase binaire Cu-Si ait été largement étudié et soit considéré comme étant bien établi [6] (Figure 1a), il reste toutefois des zones d'ombre autour des polymorphes η -Cu_{3+x}Si. Ce diagramme rapporte trois phases stables en température : η'' entre la température ambiante et 470°C, η' entre 470 et 560°C et η entre 560 et 859°C. Ces dernières années les structures des polymorphes η'' et η' ont été résolues ainsi que celles d'un nouveau polymorphe η''' non prédit par le diagramme de phase [7-8]. La présence de ce nouveau polymorphe a motivé une nouvelle investigation de cette partie du diagramme de phase afin de mieux distinguer les plages de stabilité thermique des polymorphes et les transitions de phases à l'origine de chacun de ces derniers. Pour cette étude, trois compositions nominales ont été étudiées (74%, 76%, et 78% de cuivre) à l'aide de mesures in-situ en température entre 30 et 700°C sous vide par diffraction des rayons X sur poudre (DRXP) et sur monocristal. Ces mesures ont été complétées, par la suite, par des mesures de calorimétrie différentielle à balayage. Le suivi DRXP in situ a mis en évidence la présence de six phases : η''' , η'' , η' , η_3 , η_2 , η_1 , tandis que les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal n'ont mis en évidence que deux phases : η''' et η'' pour la même gamme en température. L'ensemble de ces phases peut être indexé à l'aide d'une maille moyenne hexagonale ; $a = 4,06 \text{ \AA}$ et $c = 7,33 \text{ \AA}$. Les structures η''' , η'' , η' , sont des structures modulées incommensurables nécessitant un formalisme en (3+2)D et seules les structures η''' , η'' , η' ont été résolues. Ces composés transitent vers des phases pouvant être résolue à l'aide d'un formalisme en (3+1)D (η_2) et 3D (η_1) (Figure 1b). Lors de la présentation nous évoquerons les dernières avancées de l'étude de ce système η -Cu_{3+x}Si.

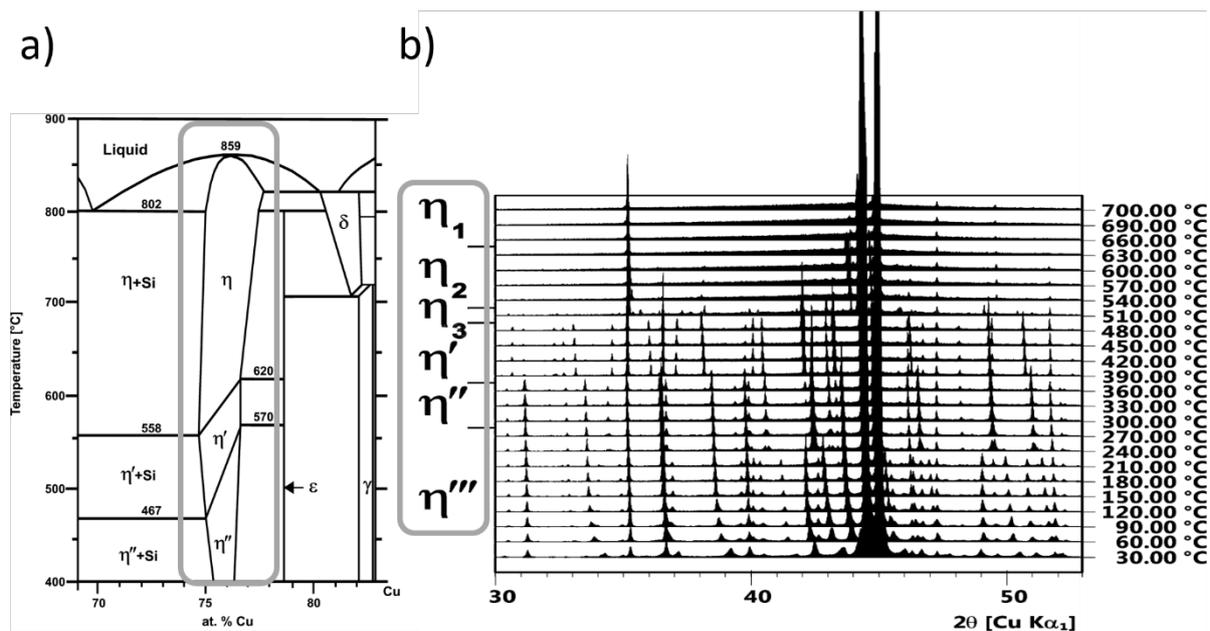


Figure 1. a) diagramme de phase binaire Cu-Si et b) transitions de phase observées par diffraction des rayons sur poudre en fonction de la température et sous vide.

Remerciements : Cette étude a été financée par la *Czech Science Foundation*, (projet No. 15-08842J) et *Grant Agency of Charles University* à Prague (projet No. 366216/2016).

- [1] Parajuli, O., Kumar, N., Kipp, D., Hahm, (2007) *J. Appl. Phys. Lett.*, 90, 173107.
- [2] Hong, J., Lee, S., Lee, S., Han, H., Mahata, C., Yeon, H.-W., Koo, B.; Kim, S.-I., Nam, T., Byun, K., Min, B.-W., Kim, Y.-W., Kim, H., Joo, Y.-C., Lee, T. (2014) *Nanoscale*, 6, 7503–7511.
- [3] Song, H., Wang, H. X., Lin, Z.; Jiang, X., Yu, L., Xu, J., Yu, Z., Zhang, X., Liu, Y., He, P., Pan, L., Shi, Y., Zhou, H.; Chen, K. (2016) *Adv. Funct. Mater.*, 26, 524–531.
- [4] Cao, F.-F.; Deng, J.-W.; Xin, S.; Ji, H.-X.; Schmidt, O. G.; Wan, L.-J.; Guo, Y.-G. Cu-Si Nanocable Arrays as High-Rate Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. (2011) *Adv. Mater.*, 23, 4415–4420.
- [5] Jian, L.; Hiroki, Y; Toshio, S. (1992) *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, L210.
- [6] Olesinski, R. W.; Abbaschian, G. J. (1986) *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 7, 170–178.
- [7] Corrêa, C. A.; Perez, O.; Kopeček, J.; Brázda, P.; Klementová, M.; Palatinus, L. (2017) *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, 73, 767–774.
- [8] Palatinus, L.; Klementová, M.; Dřínek, V.; Jarošová, M.; Petříček, V. (2011) *Inorg. Chem.*, 50 (8), 3743–3751.

Elaboration *in situ* de FeCr nanoporeux préparé par désalliage dans un bain de Mg liquide suivi par tomographie et diffraction aux rayons X

Morgane Mokhtari^{a,b,c}, Christophe Le Boulrot^a, Jérôme Adrien^a, Anne Bonnin^d, Wolfgang Ludwig^{a,e}, Pierre-Antoine Geslin^b, Takeshi Wada^b, Jannick Duchet-Rumeau^c, Hidemi Kato^b, Eric Maire^a

^a Université de Lyon, MATEIS, INSA de Lyon, France

^b Institut for Materials Research, Université du Tohoku, Japon

^c Université de Lyon, IMP, INSA de Lyon, France

^d Paul Scherrer Institut, Swiss Light Source, Tomcat, Suisse

^e European Synchrotron Radiation Facility, France

Les matériaux nanoporeux sont des matériaux très attrayant notamment pour leur grande surface spécifique [1]. Pour les matériaux nobles, le désalliage en solution aqueuse est une technique bien maîtrisée depuis longtemps [2]. Les métaux moins nobles sont instables en solution aqueuse et s'oxydent immédiatement au contact de l'eau ce qui rend ce procédé impossible à utiliser. Or les métaux de structure comme le fer, pour leur bas coût, leurs bonnes propriétés mécaniques seraient utiles à l'état nanoporeux pour diverses applications comme pour les électrodes, la catalyse, les surfaces fonctionnelles [3].

Le désalliage dans un bain de métal liquide permet une dissolution sélective d'une espèce chimique (l'élément soluble) de l'alliage d'origine (le précurseur) dans le bain. Quand l'échantillon est retiré du bain, il est sous la forme d'une structure bi-continue. Une attaque chimique sélective permet de ne conserver que la phase désirée, sous forme de mousse métallique nano/micro poreuse à pores ouverts [4].

Cette technique a déjà permis la préparation de nanométaux purs moins nobles dont le fer, titane, silicium, nickel, niobium [4,5]...

L'élaboration de FeCr poreux par désalliage d'un précurseur de FeCr-Ni dans un bain de Mg liquide a été suivi *in situ* par tomographie aux rayons X à SLS, Suisse (cf Fig. 1) et par diffraction aux rayons X à l'ESRF, France, ce qui a permis d'avoir une observation directe du désalliage et d'analyser les cinétiques de changements de phase/recristallisation, les évolutions de microstructures ou bien les contraintes mécaniques/morphologiques générées par le procédé.

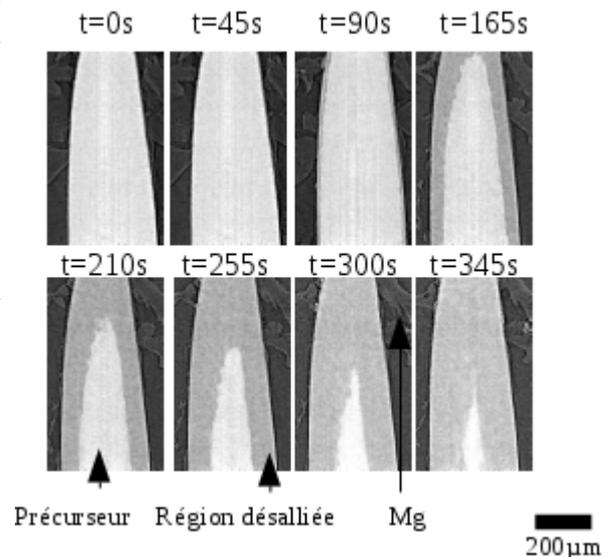


Fig. 1 : Evolution de la position du front de désalliage au cours du temps

References:

- [1] J. Snyder, T. Fujita, M. Chen, J. Erlebacher. Nat. Mater., 9 (2010) 904-907
- [2] A.J. Forty. Nature, 282 (1979) 597-598
- [3] K. Sivula, R. Zboril, F.L. Formal, R. Robert, A. Weidenkaff, J. Tucek, J. Frydrych, M. Grätzel. J. Am. Chem. Soc., 132 (2010) 7436-7444
- [4] T. Wada, K. Yubuta, A. Inoue, H. Kato. Mater. Lett., 65(2011) 1076-1078
- [5] T. Wada, H. Kato, Scr. Mater. 68 (2013) 723-726

Matériaux à changement de phase : mécanisme de transition amorphe – cristalline et influence de la taille, l'exemple du GeTe

M. Gallard^{1,2}, M. Amara², C. Mocuta¹, M. Putero², S. Escoubas², C. Guichet², Marie-Ingrid Richard^{2,3}, P. Noé⁴, C. Sabbione⁴, L. Fellouh⁴, M. Bernard⁴, R. Chahine⁴, P. Kowalczyk⁴, A. André⁴, N. Bernier⁴, A. Kolb⁵, A. Brenac⁵, R. Morel⁵, F. Hippert⁶ et O. Thomas²

¹ Synchrotron SOLEIL, l'Orme des Merisiers, Saint-Aubin–BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette, France

² Aix-Marseille Université, CNRS, IM2NP UMR 7334, Campus de St-Jérôme, 13397 Marseille, France

³ ID01/ESRF, The European Synchrotron, 71 rue des Martyrs, 38043 Grenoble, France

⁴ Université Grenoble Alpes, CEA-LETI, MINATEC campus, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, France

⁵ CEA/INAC, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, France

⁶ LNCMI, CNRS-UGA-UPS-INSA, 25 rue des Martyrs, 38042 Grenoble, France

Courriel : gallard@synchrotron-soleil.fr

Les matériaux à changement de phase (alliages ternaires Ge, Sb, Te) sont utilisés dans les mémoires PCRAM (Phase-Change Random Access Memory). Le fonctionnement de ces mémoires repose sur la possibilité d'induire le passage d'une phase amorphe à une phase cristalline très rapidement et de manière réversible [1-3]. Chacun des deux états présente des propriétés électriques (résistivité) et optiques (réflectivité) très différentes. Dans un dispositif mémoire, le chauffage par effet Joule permet d'atteindre la température de cristallisation pour écrire (étape SET) ou la température de fusion pour ré-amorphiser la cellule et donc revenir à l'état initial (étape RESET). La cristallisation est accompagnée d'une densification du matériau à changement de phase de 7% [4]. La répétition des cycles d'écriture (SET/RESET) induit des contraintes dans le matériau, susceptibles de créer des défauts. La pérennité de la cellule mémoire étant affectée, il est donc important de mieux comprendre les mécanismes de cristallisation.

Les échantillons étudiés sont des films minces de GeTe de 100 à 5 nm déposés par pulvérisation cathodique et recouverts *in situ* de 10 nm de TaN (couche d'encapsulation) afin de prévenir toute oxydation du film [5]. Le GeTe cristallise sous sa forme stable dans le groupe R3m [6] avec $a = 4,16 \text{ \AA}$ et $c = 10,69 \text{ \AA}$ indexés dans la maille hexagonale [7], densité de l'amorphe = 5.60 g/cm^3 , densité du cristal = 6.06 g/cm^3 [8]. La quantité de matière à mesurer est faible, ce qui rend l'utilisation du rayonnement synchrotron indispensable pour étudier ces couches minces mal cristallisées. L'échantillon est placé dans un four installé sur une ligne de lumière (DiffAbs, synchrotron SOLEIL) afin de procéder à des mesures *in situ* en température. Ce dispositif permet également de coupler plusieurs techniques d'analyse pour corrélérer les différentes observations [9]. La transition de l'état amorphe à cristallin et la précipitation du germanium légèrement en excès dans la maille sont observées *in situ* pendant le recuit en Diffraction de rayons-X (XRD), Réflectivité de rayons-X (XRR) et en courbure macroscopique (MOS, Multi-beam Optical Sensor) cf. figure 1.

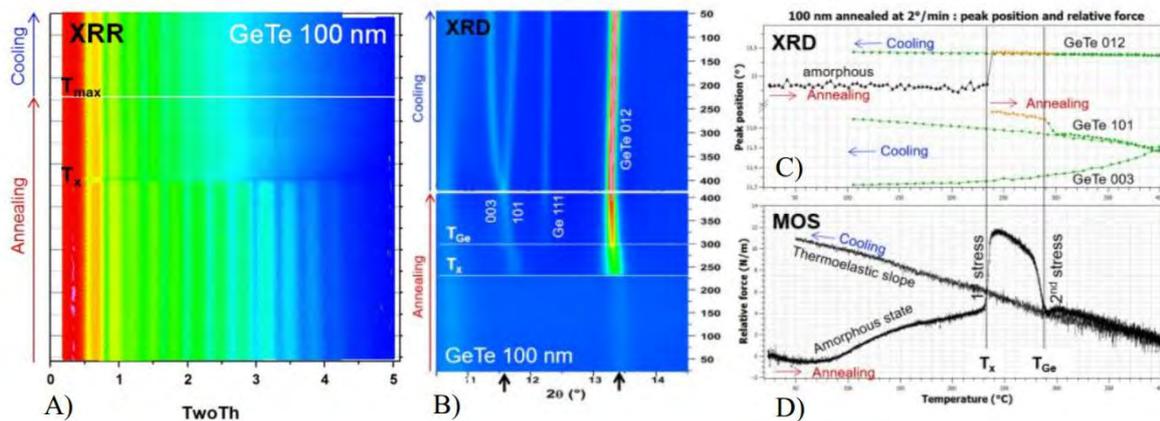


Figure 1: L'intensité (en couleur en échelle log) en fonction de 2θ pendant un cycle en température (de 25 à 400°C à 2°C/min et refroidissement), mesures de réflectivité de rayons-X (A), Diffraction de rayons-X indexation à partir de la maille hexagonale (B). Evolution de la position des pics GeTe 012 et 101, 003 (C) et de la courbure (D) en fonction de la température, pour un échantillon de GeTe 100 nm encapsulé avec 10 nm de TaN ($E = 18$ keV).

Ces mesures couplées donnent accès à l'évolution de la microstructure, des déformations et des contraintes pendant le recuit thermique et notamment au cours de la cristallisation. En particulier la diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution du paramètre de maille, la réflectivité l'évolution de l'épaisseur et la courbure les contraintes macroscopiques dans le film. Nous discuterons également des évolutions observées en fonction de l'épaisseur du film de GeTe notamment l'évolution de la température de cristallisation lors du confinement.

Remerciements : Cette étude a été financée par l'ANR SESAME ANR-15-CE24-0021.

- [1] Phase Change Materials, edited by S. Raoux and M. Wuttig (Springer, Boston, MA, USA, 2009).
- [2] S. Raoux et al., Chem. Rev. 110, 240-267 (2010).
- [3] G. W. Burr, M. J. Breitwisch, M. Franceschini, D. Garetto, K. Gopalakrishnan, B. Jackson, B. Kurdi, C. Lam, L. A. Lastras, A. Padilla, B. Rajendran, S. Raoux, and R. S. Shenoy, J. Vacuum Sci. Technol. B: Microelectron. Nanometer Struct. 28, 223 (2010).
- [4] Y. Saito et al., Appl. Phys. Lett. 102, 051910 (2013).
- [5] P. Noé, C. Sabbione, N. Bernier, N. Castellani, F. Fillot, and F. Hippert, Acta Mater. 110, 142 (2016)
- [6] T. Chattopadhyay, J. X. Boucherle, and H. G. von Schnering, J. Phys. C 20, 1431 (1987)
- [7] G. E. Ghezzi, P. Noé, M. Marra, C. Sabbione, F. Fillot, N. Bernier, J. Ferrand, S. Maîtrejean, and F. Hippert, Appl. Phys. Lett. 104, (2014).
- [8] T. Chatterji, C.M.N. Kumar, and U.D. Wdowik, Phys. Rev. B 91, 054110 (2015).
- [9] M. Putero et al., Thin Solid Films 541 21-27 (2013).

***In situ* X-ray studies during the early stage of ZnO Atomic Layer Deposition on InGaAs**

E.V. Skopin¹, L. Rapenne¹, H. Roussel¹, J.-L. Deschanvres¹, A. Crisci², E. Blanquet², G. Ciatto³, D.D. Fong⁴, M.-I. Richard⁵, H. Renevier¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP*, LMGP, 38000 Grenoble, France

²Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP*, SIMAP, 38000 Grenoble, France

* Institute of Engineering Univ. Grenoble Alpes

³Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, F-91192, Gif sur Yvette, France

⁴Argonne National Laboratory, Bldg 241/C222, 9700 S. Cass Ave., Argonne, IL 60439, USA

⁵Aix-Marseille Université, CNRS, Université de Toulon, IM2NP UMR 7334, 13397 Marseille Cedex 20, France

Courriel : hubert.renevier@grenoble-inp.fr

A key consideration in many modern devices is the atomic structure of the hetero-interface, which often ultimately governs the electronic or chemical process of interest. The structure of the deposit and its interface naturally depends on the atomic mechanisms that take place during growth. InGaAs is one of the III-V active materials of modern high-electron-mobility transistors or high-speed electronics. To lower the contact resistance at the Metal/Semiconductor (InGaAs) junction an ultra thin (< 1 nm) tunnelling insulator layer (such as ZnO) is inserted in between the metal and semiconductor [1]. Here, we report on the chemical and structural evolutions during the initial ZnO ALD on In_{0.53}Ga_{0.47}As substrates by using a complementary suite of *in situ* synchrotron X-ray techniques: fluorescence, reflectivity, grazing-incidence diffraction and absorption. A custom built reactor [2,3] that mounts onto the diffractometer at beamlines SIRIUS (SOLEIL) and ID3 (ESRF) is used to carry out the experiments.

The Zn fluorescence yield, measured upon the number of ALD cycles, shows that ZnO ALD on In_{0.53}Ga_{0.47}As terraces presents a transient regime before a steady (linear) growth per cycle (GPC) of 0.19 nm.cy⁻¹ (Fig. 1). The latter value is the one expected for a layer-by-layer growth of Wurtzite ZnO along the [001] direction. Atomic Force Microscopy (AFM) and Transmission Electron Microscopy images indicate that in the early stage of deposition (0-25 cycles, growth regime I), the InGaAs terraces are covered with densely distributed platelets which ultimately coalesce to form an ultra-thin (~1 nm) ZnO layer of low surface roughness (~ 0.2 nm). Then, in the growth regime II, the corresponding GPC curves and their modelling [4], demonstrate ZnO islands formation (3D growth), the aspect ratio of which depends on the deposition temperature, followed by the layer-by-layer steady growth. In the growth regime I, X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra (Fig. 2) reveal a disordered material but an embryonal short range order. During the transition stage to the growth regime II, the appearance of new features on the XANES spectra clearly indicates that the short range order improves towards the ZnO Wurtzite structure, whereas X-ray diffraction shows no Bragg peaks. In-plane reciprocal space maps as a function of cycle number point out to the existence of an "amorphous to crystalline transition" when the ZnO layer thickness is further increased [5].

More generally, our contribution aims to review and emphasize on the combination of *in situ* characterization techniques, in particular Synchrotron Radiation based techniques, as being a powerful approach for obtaining real-time

structural and chemical information during ALD [6].

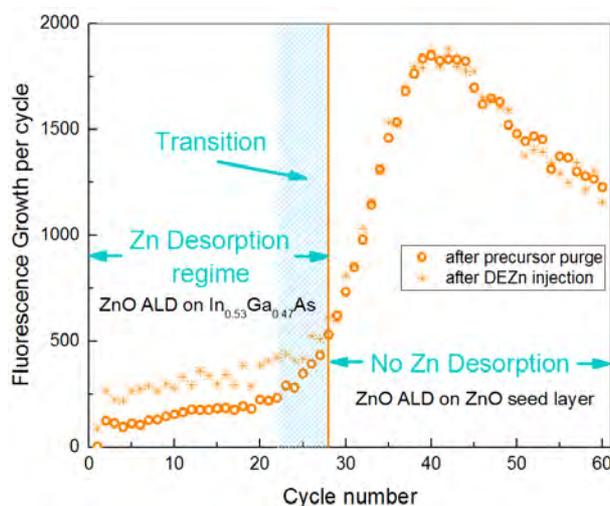
References

- [1] M.H. Liao et al., J. AIP Advances. (2015) 5, 057117
- [2] R. Boichot et al., J. Chem. Mater. (2016) 28, 592
- [3] M.H. Chu et al., Cryst. Growth Des. (2016) 16 (9), 5339
- [4] R.L. Puurunen et al., J. Appl. Phys. (2004) 96 (12), 7686
- [5] E.V. Skopin et al., submitted.
- [6] J. Dendooven et al., Review of Scientific Instruments (2016) 87, 113905

Acknowledgments

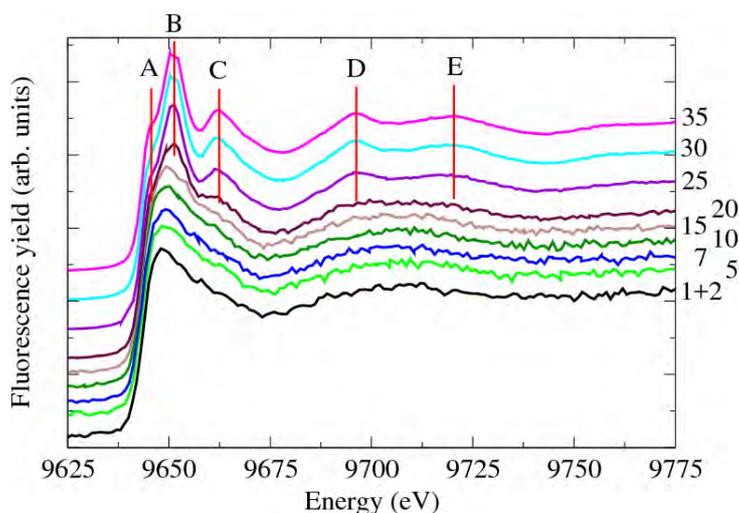
This work is funded by LabEx MINOS ANR-10-LABX-55-01 (PhD thesis of E. V. Skopin).

Figure 1.



Fluorescence growth per cycle (GPC), or growth rate, at the early stage of ZnO ALD (transient regime), versus cycle number. It corresponds to the rate of Zn $K\alpha$ X-Ray fluorescence intensity increase (T substrate = 120°C).

Figure 2.



Experimental Zn K-edge XANES spectra for cycles 1 – 35 of the ALD growth of ZnO on $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ substrate. All spectra are normalized and shifted along the y-axis for clarity. The cycle number is indicated on the right along the y-axis

In situ RIXS 1s2p et HERPFD-XAS pour l'étude des catalyseurs HDS

A. Tougeri, C. Desjacques, J-S Girardon, S. Cristol,

Univ. Lille, CNRS, ENSCL, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS -Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

Les catalyseurs à base de molybdène promus au cobalt et supportés sur alumine sont largement utilisés dans leurs état sulfure dans procédés d'hydrodésulfuration (HDS).[1] Des progrès significatifs dans la caractérisation structurale de la phase active de ces catalyseurs «dite phase CoMoS» ont été obtenus en utilisant les spectroscopies UV-visibles, FTIR, Raman, XPS et XAS, néanmoins l'identification de la localisation et de la structure exacte du Co dans les catalyseurs CoMoS est rendue compliquée par la ségrégation du Co en différentes phases oxyde et sulfure au cours de l'étape de préparation et d'activation (sulfuration) du catalyseur. Ainsi le spectre expérimental enregistré après activation du catalyseur va correspondre à la somme pondérée des différentes signatures spectrales de multiples espèces Co oxyde (phases réfractaires à la sulfuration) et Co sulfure. Pour surmonter cette limitation et pour caractériser les différents étapes d'activation du catalyseur menant à la formation de la phase CoMoS, nous avons essayé dans le cadre de cette étude de développer et d'appliquer en mode *in situ* les spectroscopies de diffusion inélastique résonante de rayons X (1s2p RIXS) et d'absorption X hautement résolue en énergie par détection partielle de fluorescence (HERPFD-XAS) à l'étude des catalyseurs HDS. [2]

Les cartes RIXS 1s2p enregistrés en mode *in situ* (voir figure 1a, b) nous ont permis de sonder les différents états électroniques multiples des orbitales 3d du Cobalt à l'état oxyde et sulfure montrant ainsi que la toute première étape de la sulfuration des catalyseurs HDS consiste en un échange de ligands soufre/oxygène avec conservation de la symétrie octaédrique du Co. L'utilisation de la spectroscopie HERPFD-XAS nous a permis une détection sélective de la spéciation du Cobalt (nature de ligands oxyde/sulfure). L'origine de la « sélectivité » de cette spectroscopie est relié au mode de détection du signal XAS qui se fait par détection de la fluorescence K_{β} ($3p \rightarrow 1s$). Le recouvrement de l'orbitale 3p (état initial du processus d'émission de la raie K_{β}) avec la bande de valence (orbitales 3d du Cobalt) donne lieu à des interactions échanges 3p-3d qui sont à l'origine d'un décalage entre les raies d'émission des espèces sulfures et oxydes (voir figure 1-c). Ainsi en alignant l'énergie du spectromètre une fois sur l'énergie de la « K_{β} sulfure » et une fois à l'énergie de la « K_{β} oxyde » nous avons pu pour la première fois obtenir sélectivement les spectres XAS des espèces sulfures et oxydes exposées par le catalyseur à l'étape de l'activation (voir figure 1d). La modélisation de ces spectres XAS est en accord avec les résultats RIXS 1s2p quant à la formation d'espèce « Co^{II}S » en symétrie octaédrique au cours de la première étape de sulfuration. L'analyse des cartes RIXS à des étapes plus avancées du processus de sulfuration montre le changement de la coordinance du cobalt évolue lorsque la température atteint 400 °C. la modélisation de la carte RIXS à 400°C est actuellement en cours.

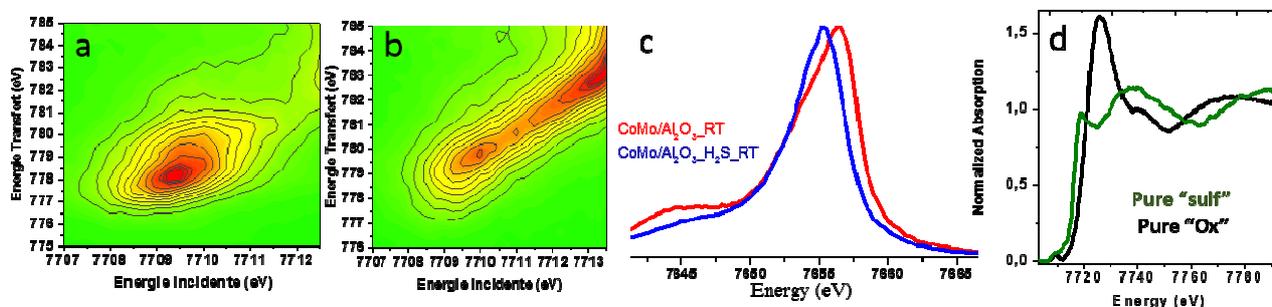


Figure 2 haut : Carte RIXS du catalyseur à température ambiante (TA) a) sous flux de O_2 , b) H_2/H_2S . c) Raies d'émission K_{β} oxyde (rouge) et sulfure (bleu), d) spectres HERPFD-XAS purs de l'espèce oxyde et sulfure enregistrés à TA sous flux de H_2/H_2S

[1] S. Brunet, D. Mey, G. Pérot, C. Bouchy, F. Diehl, Applied Catalysis A: General 278 143–172 (2005)

[2] J-P. Rueff, J.M. Ablett, D. Céolin, D. Prieur, Th. Moreno, V. Balédent, B. Lassall-Kaiser, J.E. Rault, M. Simon, J Synchrotron Rad, 22, 175- 179 (2015)

Session 4 : Fluorescence X / Profilométrie chimique

Communications orales

Réflectométrie de rayons X (XRR) combinée avec la Fluorescence des rayons X en Incidence Rasante (GIXRF) pour l'analyse des empilements des couches nanométriques

B. Detlefs¹

¹European Synchrotron Radiation Facility, 71, Avenue des Martyrs, 38043 Grenoble, France

Courriel : blanka.detlefs@esrf.fr

L'analyse combinatoire de réflectométrie de rayons X (XRR) et de la Fluorescence des rayons X en Incidence Rasante (GIXRF) permet de réaliser des mesures de profil de composition et de densité de façon non-destructive avec une résolution nécessaire pour une caractérisation physico-chimiques des empilements des couches nanométriques, souvent rencontrées dans l'industrie microélectronique.

La demande pour la miniaturisation des dispositifs à fabriquer touche souvent les limites de la sensibilité et de la fiabilité de nombreuses techniques de la caractérisation physico-chimique. Avec des dispositifs composés de plusieurs couches fines, les propriétés et la nature des surfaces et des interfaces joue un rôle de plus en plus importante et des techniques de caractérisation classiques, souvent destructives, ne peuvent plus être utilisés.

Les deux techniques, XRR et GIXRF peuvent être appliquées simultanément en utilisant la même source de rayons X pour une reconstruction des profils de profondeur non-destructive plus précis [1]. La technique combinée XRR + GIXRF permet de réduire les incertitudes dans la détermination des profils de densités électroniques accessible au XRR par une information quantitative sur la composition en éléments chimiques pour atteindre un niveau de confiance de la reconstruction de profil considérablement augmenté.

L'exposé va présenter différentes méthodologies de l'analyse quantitative, y compris l'instrumentation sans étalons développée dans le réseau d'instituts métrologiques européens PTB et LNHb et de protocoles pour l'acquisition et l'analyse des mesures combinées XRR et GIXRF [2]. La technique sans étalons permet l'analyse des empilements très fins où des références n'existent pas ou les matériaux ont des propriétés physiques très différentes de propriétés massiques.

Les expériences synchrotron avec la possibilité de variation d'énergie de photons permettent l'analyse des empilements impossible dans des conditions de laboratoire pour des raisons de l'interférence entre les lignes d'émission analysées. Disponibilité des énergies basses (< 1800 eV) rends possible l'étude des empilements avec des éléments légers y compris carbone, azote et oxygène. Le capacités mais aussi les limitations de la technique combinée seront présentées et illustrées sur plusieurs systèmes pertinents pour l'industrie microélectronique.

Remerciements :

Cette étude a été financée par le projet European Metrology Research Programme (EMRP) Project NEW01-TReND. Le projet EMRP est financé conjointement par les pays participants dans le European Association of National Metrology Institutes (EURAMET) et par l'Union européenne.

[1] D.K.G. de Boer, Phys. Rev. B 1991, 44, 498-511.

[2] M. Muller et al., Materials 2014, 7, 3147-3159.

Session 6 : Diffusion aux petits et aux grands angles

Communications orales

La diffusion aux petits angles : applications en métallurgie

A. Deschamps¹ et F. De Geuser²

¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMAP, 38000 Grenoble, France

Courriel : alexis.deschamps@grenoble-inp.fr

La diffusion des rayons X (DXPA ou SAXS) ou des neutrons (DNPA ou SANS) permet de quantifier les microstructures comprenant des hétérogénéités chimiques telles que des précipités à des échelles allant de quelques distances atomiques jusqu'à la centaine de nanomètres. Bien que le principe expérimental en soit très simple, l'extraction de paramètres réellement quantitatifs représentatifs des microstructures nécessite la mise en œuvre de modèles particuliers adaptés à la complexité de situations rencontrées : précipités de composition non stœchiométrique, précipités de forme non sphérique, fortes fractions volumiques, fluctuations de composition (amas ou démixion d'une solution solide). D'autre part, dans de nombreux cas la quantification des microstructures par diffusion aux petits angles ne peut aboutir qu'en combinant plusieurs techniques de caractérisation, soit au sein de ces techniques (SANS et SAXS par exemple), soit avec des techniques de caractérisation directes des objets concernés (microscopie électronique, sonde atomique tomographique).

Dans cette contribution, nous présenterons des exemples de mise en œuvre de ces combinaisons de techniques d'abord dans des cas simples, puis avec des degrés de complexité croissants nécessitant de combiner des caractérisations complémentaires. Dans un deuxième temps, nous montreront comment la rapidité de la quantification par ces techniques permet d'accéder au chemin cinétique de précipitation (par la réalisation de mesures in-situ) et à la cartographie de microstructures hétérogènes de précipitation (comme des soudures). Nous montrerons enfin qu'une combinaison de mesures résolues en temps et dans l'espace, réalisée sur des matériaux à gradient de concentration, permet d'aboutir à une cartographie des chemins cinétiques de précipitation dans l'espace des compositions chimiques d'alliage.

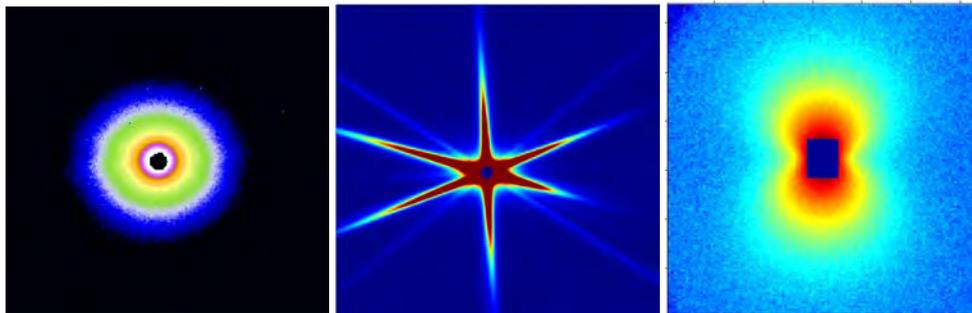


Figure 1. Images de diffusion aux petits angles. Gauche : diffusion isotrope aux RX par des précipités sphériques. Centre : diffusion anisotrope aux RX par des précipités en plaquettes. Droite : diffusion anisotrope aux neutrons sous champ magnétique.

Caractérisation par diffusion anormale des rayons X de catalyseurs d'hydrotraitement Ni / MoS₂ : Influence des conditions de synthèse sur l'organisation des feuillets sulfures.

S. Humbert¹, L. Lemaitre¹, V. Delattre¹, B. Guichard¹, G. Pirngruber¹

¹IFP Energies nouvelles–Etablissement de Lyon-Rond-point de l'échangeur de Solaize- BP 3
69360 Solaize – France

Courriel : severine.humbert@ifpen.fr

Le développement de nouveaux catalyseurs d'hydrotraitement plus actifs, constitués de feuillets de MoS₂ promus par le nickel (ou le cobalt) et supportés sur une alumine poreuse (figure 1), peut passer par deux moyens : (i) le premier est l'introduction d'une quantité plus importante de molybdène de même activité spécifique ; (ii) le second est l'augmentation de l'activité spécifique, ceci par ajout d'additifs organiques ou modification des étapes de traitement thermiques et de sulfuration par exemple [1-3].

En dépit d'une recherche très active dans le domaine, la chimie sous-jacente n'est pas encore entièrement comprise. Deux raisons peuvent être évoquées. (i) La caractérisation des catalyseurs sulfure est difficile; une combinaison de plusieurs techniques est nécessaire pour obtenir une image « claire ». (ii) Les caractérisations sont souvent réalisées après la sulfuration en phase gazeuse, ce qui conduit à un résultat différent de la sulfuration en phase liquide, qui est généralement appliquée industriellement.

Par conséquent, une étude visant à caractériser les catalyseurs NiMoS/Al₂O₃ préparés avec différents traitements thermiques (séchage ou calcination), avec différentes teneurs en Mo (8% et 22%pds) et avec deux types de sulfuration (en phase gaz ou en phase liquide), a été menée. La caractérisation par STEM-HAADF, XPS et IR a suggéré que la structure électronique et la taille des feuillets ne suffisaient pas à expliquer leurs propriétés catalytiques. En particulier pour les catalyseurs avec des teneurs élevées en Mo, la répartition des feuillets au sein du support poreux pourrait également jouer un rôle important.

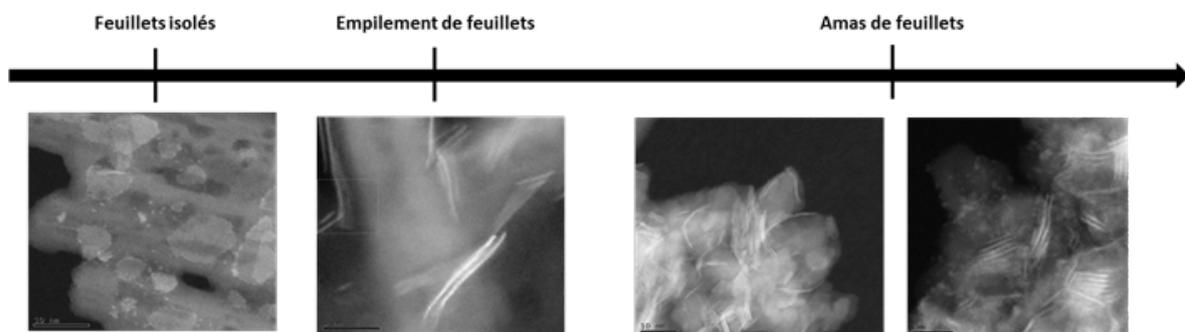


Figure 1. Images à différentes échelles de catalyseurs NiMoS obtenues en STEM-HAADF.

Les techniques de diffusion des rayons X ont déjà prouvé leur potentiel pour caractériser la taille et la morphologie des agrégats [4] mais aussi l'empilement de disques [5]. Ainsi, la série de catalyseurs a été analysée par ASAXS (Anomalous Small-Angle X-Ray Scattering) sur la ligne D2AM de l'ESRF afin de caractériser finement l'arrangement des feuillets. L'intérêt de réaliser des analyses de SAXS anomal [6] était de supprimer la contribution du support poreux en se plaçant près du seuil d'absorption du

molybdène, afin de faire varier le facteur de diffusion des feuillets, tout en gardant constant celui du support.

L'ajustement des courbes ASAXS par un modèle supposant la présence de petits feuillets isolés et d'amas compacts de feuillets (figure 2) a permis d'évaluer, pour chaque échantillon, la longueur et l'empilement des feuillets, mais aussi la taille et la proportion relative d'amas de feuillets.

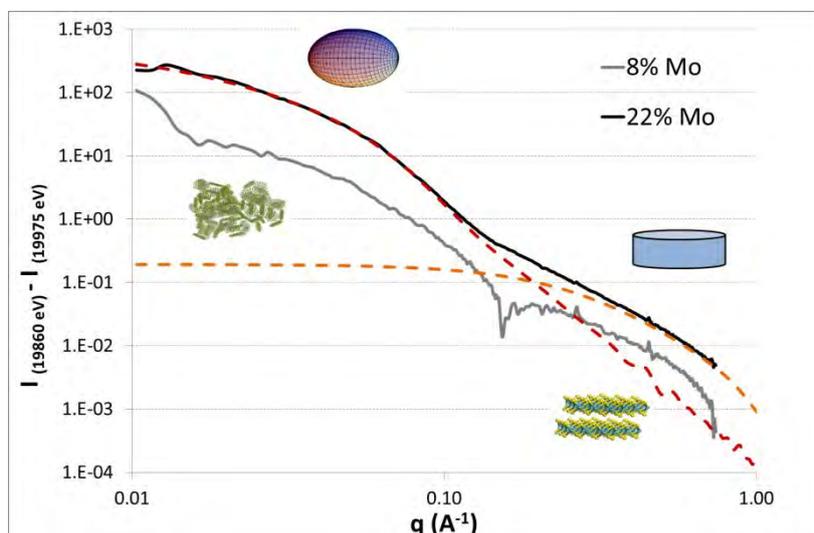


Figure 2. Courbes ASAXS obtenues sur deux catalyseurs avec 8% et 22% de Mo, calcinés et sulfurés en phase gaz.

Grâce à ces données, nous avons pu étudier l'influence des conditions de synthèse du catalyseur sur la taille et la répartition de la phase active.

Sur les échantillons calcinés puis sulfurés, il est apparu i) qu'augmenter la teneur en Mo avait pour effet de diminuer fortement la dispersion de la phase active (agrégation des feuillets plus importante), ii) que la sulfuration liquide engendrait des modifications de forme des amas de feuillets (plus sphériques), cette modification étant plus marquée à forte teneur en Mo.

L'influence du traitement thermique avant sulfuration (séchage versus calcination) s'est révélée être nuancée sur les catalyseurs faiblement chargés mais très significative pour les catalyseurs fortement chargés : le séchage (et l'absence de calcination) améliorerait significativement la dispersion de la phase active en diminuant la quantité d'amas de feuillets et donc, en augmentant la quantité de feuillets isolés.

Remerciements : Je remercie Frédéric De Geuser pour son aide sur la ligne D2AM de l'ESRF.

- [1] Laurenti, D., et al. (2013), *Journal of Catalysis*, 297, 165-175.
- [2] Nicosia, D. and R. Prins (2005). *Journal of Catalysis*, 231(2), 259-268.
- [3] Escobar, J., et al. (2009). *Applied Catalysis B-Environmental*, 88(3-4), 564-575.
- [4] Beaucage, G., H.K. Kammler, and S.E. Pratsinis (2004). *Journal of Applied Crystallography*, 37, 523-535.
- [5] Yoonessi, M., et al. (2005). *Macromolecules*, 38(3), 818-831.
- [6] Brumberger, H., et al. (2005). *Journal of Applied Crystallography*, 38, 147-151.

Résolution quantitative de la structure de nanotubes d'oxydes métalliques : mise en évidence d'une nouvelle chiralité.

G. Monet[†], M.S. Amara[†], S. Rouzière[†], E. Paineau[†], E. Elkaim^a, Z. Chai[§], J.D. Elliott[‡], E. Poli[‡], L.-M. Liu^{§,b},
G. Teobaldi^{§,‡} and P. Launois[†]

[†]Laboratoire de Physique des Solides, UMR CNRS 8502, Université Paris-Sud, Université Paris Saclay, 91405 Orsay Cedex, France

^aSynchrotron SOLEIL, L'Orme des merisiers, Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

[§]Beijing Computational Science Research Centre, 100193 Beijing, China

[‡]Stephenson Institute for Renewable Energy and Department of Chemistry, The University of Liverpool, L69 3BX Liverpool, United Kingdom

^bSchool of Physics and Nuclear Energy Engineering, Beihang University, 100101 Beijing, China
Courriel : geoffrey.monet@u-psud.fr

Les nanotubes d'imogolite (NTI) sont des nanotubes d'oxydes métalliques de formule chimique $(OH)_4Al_2O_3Si_xGe_{1-x}$. Leur diamètre est de l'ordre du nanomètre, comme celui des célèbres nanotubes de carbone monoparois (figure 1). Découverts en 1962 [1] et étudiés durant les années 70-80, les NTI sont l'objet d'un regain d'intérêt depuis la dernière décennie. Ils sont plus facilement synthétisables que leurs homologues carbonés. De plus, l'affinité chimique de leur paroi interne [2] tout comme leur diamètre [3] peuvent être contrôlés par modification des conditions de synthèse. Cette modularité ouvre des possibilités dans de nombreuses branches applicatives telles que la reconnaissance, le tri et le stockage moléculaire [4].

La détermination quantitative de la structure des NTI est limitée par le trop grand nombre de positions atomiques à déterminer au regard de la qualité des diagrammes de diffraction. La présente étude concerne les NTI méthylés, synthétisés pour la première fois en 2011 [2] et dont les propriétés sont modifiées grâce au remplacement des groupements internes OH par des groupements CH_3 [2,3] (figure 1). Nous avons développé et systématisé nos premiers travaux pour analyser la structure des nanotubes $(OH)_4Al_2O_3Si_xGe_{1-x}$ [5]. Nous présentons une procédure automatisée pour l'exploitation du diagramme de diffusion des rayons X à grands angles des NTI (figure 2). La réduction du nombre de paramètres géométriques à affiner est assurée par une étape de minimisation énergétique, ce calcul étant réalisé simplement à l'ordre deux, avec des « constantes de ressort » phénoménologiques. Cette approche nous a permis de résoudre, pour la première fois, la structure de nanotubes d'imogolite méthylés (NTI-Si(Ge)CH₃) et de mettre en évidence une nouvelle chiralité, jusqu'à présent jamais observée parmi les NTI [6]. Nous présentons enfin les résultats de simulations *ab initio* de la structure de ces NTI méthylés, qui renforcent les conclusions de notre analyse des diagrammes de diffusion X. De plus, ces calculs *ab initio* permettent d'anticiper des propriétés électroniques différentes en fonction des substitutions isomorphiques (Si vs Ge).

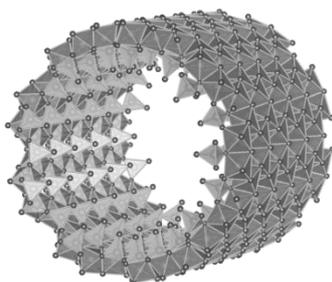


Figure 1. Représentation d'un nanotube d'imogolite formé d'une couche octaédrique $(\text{HO})_3\text{AlO}_3$ externe et d'une couche interne tétraédrique $\text{O}_3\text{Si}(\text{Ge})\text{OH}$, ou $\text{O}_3\text{Si}(\text{Ge})\text{CH}_3$ pour un nanotube d'imogolite méthylé. Les atomes sont notés ici par rayons décroissants.

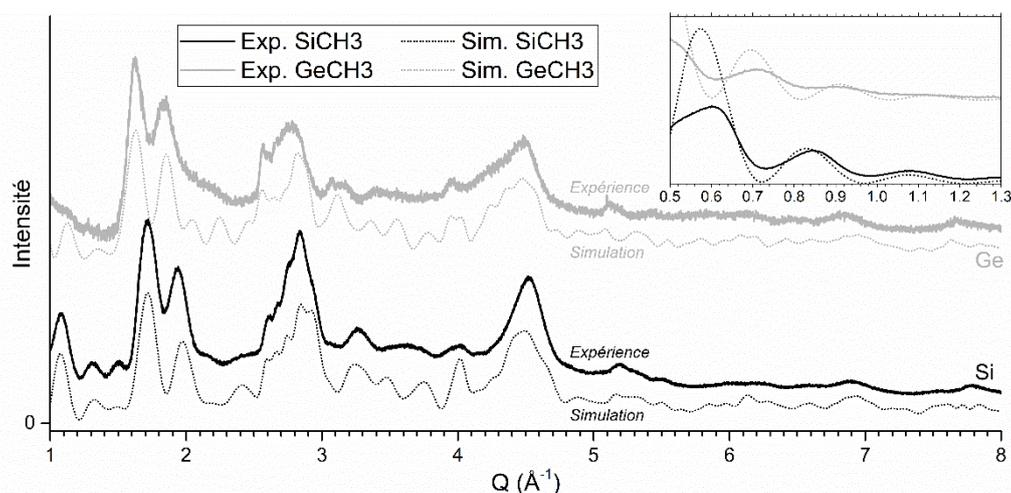


Figure 2. Diagrammes de diffusion X à grands angles par une poudre de nanotubes $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}(\text{Ge})\text{CH}_3$ et simulation des diagrammes de diffusion à partir de la structure atomique déterminée. Les courbes sont traduites verticalement pour plus de lisibilité.

- [1] N. Yoshinaga and S. Aomine, 'Imogolite in Some Ando Soils', *Soil Sci. Plant Nutr.*, vol. 8, no. 3, pp. 22–29, 1962.
- [2] I. Bottero *et al.*, 'Synthesis and Characterization of Hybrid Organic/Inorganic Nanotubes of the Imogolite Type and Their Behaviour Towards Methane Adsorption', *Phys Chem Chem Phys*, vol. 13, no. 2, pp. 744–750, 2011.
- [3] M. S. Amara *et al.*, 'Hybrid, Tunable-Diameter, Metal Oxide Nanotubes for Trapping of Organic Molecules', *Chem Mater*, vol. 27, no. 5, pp. 1488–1494, 2015.
- [4] D.-Y. Kang *et al.*, 'Direct Synthesis of Single-Walled Aminoaluminosilicate Nanotubes with Enhanced Molecular Adsorption Selectivity', *Nat Commun*, vol. 5, p. 3342, 2014.
- [5] M. S. Amara, 'Nanotubes d'imogolite et propriétés de l'eau confinée : organisation, structure et dynamique', thèse de doctorat en physique de l'université Paris-Sud, 2014.
- [6] G. Monet *et al.*, article soumis pour publication

Evolution structurale d'une éprouvette de polymère semi-cristallin déformée en traction : analyse par Diffusion Aux Petits Angles des Rayons X résolue en temps.

I. Bihannic¹, L. Farge², J. Boisse² et S. André²

¹ Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC), CNRS-Université de Lorraine, 15 avenue du Charmois, 54500, Vandoeuvre lès Nancy, France

² Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA), CNRS-Université de Lorraine, 2 avenue de la Forêt de Haye, 54500, Vandoeuvre lès Nancy, France
Courriel : isabelle.bihannic@univ-lorraine.fr

La prédiction et la compréhension du comportement mécanique des polymères semi-cristallins restent complexes du fait de leur structure hétérogène. A l'état non déformé, ces polymères sont organisés sous forme de sphérulites, elles-mêmes composées de lamelles cristallines dont les orientations sont uniformément distribuées séparées par des régions amorphes. Sous l'effet de la traction une modification de cette organisation s'opère sur plusieurs échelles, menant à une structure fibrillaire très anisotrope pour les niveaux de déformation élevés.

L'objectif de la présente étude menée sur des éprouvettes de polyéthylène haute densité (PEHD), est d'étudier l'évolution de la microstructure de tous les points matériels d'une éprouvette en PEHD, sollicitée en traction. Du fait du phénomène de striction, plusieurs points matériels de l'éprouvette peuvent parvenir à un même niveau de déformation après avoir subi des trajets de chargement très différents [1]. Dans cette étude nous analysons l'influence du trajet de chargement sur l'évolution de la microstructure de notre PEHD, en couplant essais de traction et mesures de diffusion aux petits angles des rayons X (DPAX) enregistrées en continu sur la ligne cSAXS du synchrotron Suisse (Swiss Light Source SLS, Villigen).

Le montage d'une machine de traction sur une platine de translation a permis l'acquisition en continu des diagrammes de diffusion aux petits angles, au cours de balayages enregistrés selon l'axe de traction de l'éprouvette (Figure 1) [2] et sur un domaine spatial couvrant toute la zone déformée de l'éprouvette. Au cours des mouvements de translation de la platine opérés à une vitesse de 10 mm/sec, les diagrammes de DPAX sont enregistrés avec un temps d'acquisition de 33 ms. Quelques 208 balayages ont permis de couvrir tout l'essai de traction, ce qui correspond à plus de 17 000 clichés de DPAX enregistrés par essai. La gamme de module du vecteur de diffusion (q) couverte lors de ces expériences varie entre 0.01 et 1nm^{-1} , ce qui correspond à un domaine spatial allant du nanomètre à quelques centaines de nanomètres.

Dans un premier temps et grâce aux mesures préalables obtenues par corrélation d'images, il a été possible d'associer chacun des diagrammes de DPAX aux différents points matériels et aux différents niveaux de déformation pour lesquels ils ont été mesurés. Des exemples de clichés de DPAX sont donnés sur la Figure 2. Le caractère fortement anisotrope de ces diagrammes est la conséquence de l'anisotropie propre du matériau à l'échelle infra-micronique et qui se développe lors de la traction. Cette anisotropie a été évaluée pour chacun des 17 000 diagrammes en construisant un indice d'anisotropie dont la valeur numérique a pu être calculée sur chaque cliché, sur la base d'un ratio des intensités diffusées dans les directions longitudinale et transverse du détecteur. L'évolution de cet indice est reportée sur la figure 2, en fonction de la déformation vraie.

L'analyse de l'évolution de l'index d'anisotropie pour les différents points matériels prouve que l'état de la microstructure dépend essentiellement du niveau courant de la déformation longitudinale, indépendamment du trajet de chargement suivi par les points matériels.

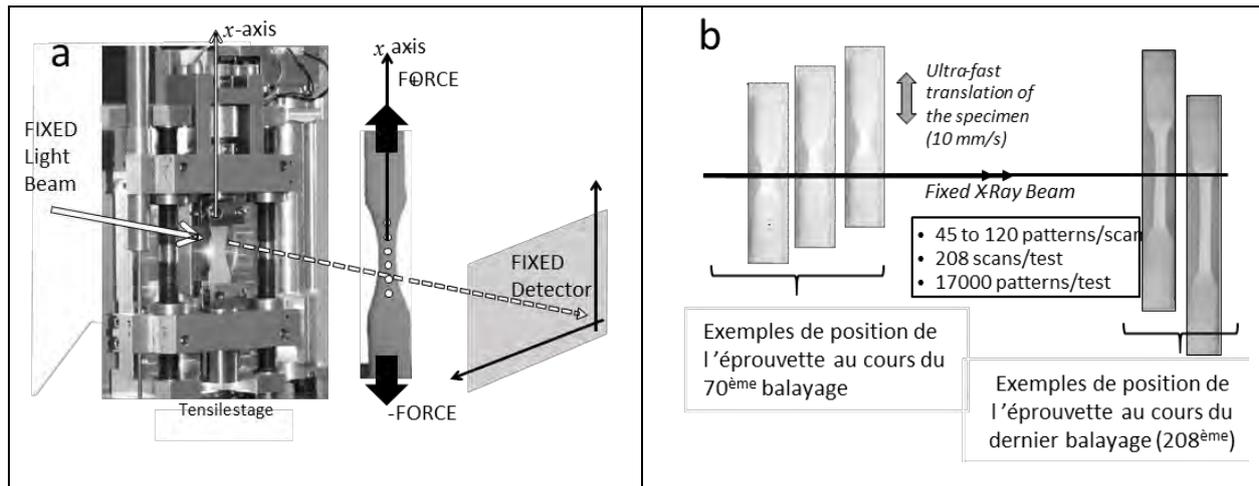


Figure 1. a). Montage expérimental b). Illustration de différentes positions de l'éprouvette au cours des balayages.

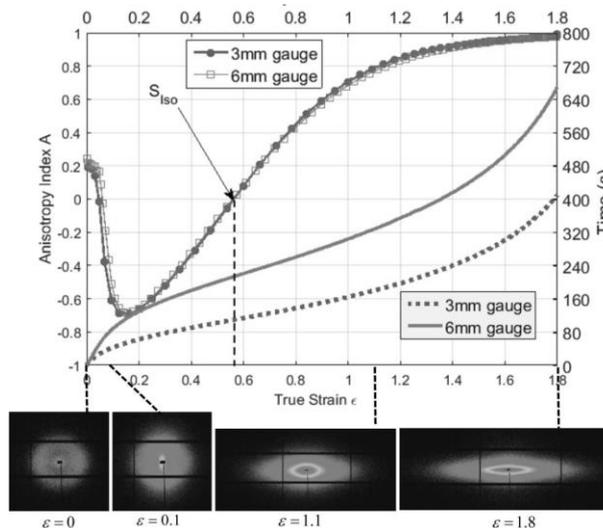


Figure 2. Variation de l'indice d'anisotropie évalué pour le point matériel situé au centre de l'éprouvette.

Faisant suite à cette première interprétation basée sur l'extraction d'un nombre scalaire unique A , il est également possible de tirer avantage du large nombre de clichés en les moyennant pour des valeurs identiques d'anisotropie. Ceci conduit à des courbes avec un bruit réduit de variation de l'intensité diffusée en fonction de q . La comparaison de ces courbes avec des modèles d'organisation de structure est en cours.

Remerciements : Le synchrotron « Swiss Light Source » est remercié pour l'allocation de temps de faisceau, ainsi qu'Ana Diaz, contact scientifique de la ligne CSAXS, pour son aide lors du run.

[1] Ye J., André S., Farge L. (2015) *Kinematic study of necking in a semi-crystalline polymer through 3D Digital Image Correlation*, International Journal of Solids and Structures, 5, 59, p 58-72.

[2] Farge L., Boisse J., Bihannic I., Diaz A., André S. *Anisotropy development during necking of HDPE studied at the microscale with in situ continuous 1D SAXS scans*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, accepté.

Session 7 : Relations structure-propriétés

Communications orales

Structure-properties relationships in the chalcogenide Mott insulators AM_4Q_8

L. Cario¹, B. Corraze¹, and E. Janod¹

¹ Institut de Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP3229, 44322 Nantes, France.

Courriel : Laurent.cario@cnr-imn.fr

The AM_4Q_8 ($A = \text{Ga, Ge}$; $M = \text{V, Nb, Ta, Mo}$; $Q = \text{S, Se}$) compounds represent a family of narrow gap Mott insulators with very interesting electronic properties. These compounds exhibit a lacunar spinel structure with tetrahedral transition metal clusters M_4 (Fig. 1(a)) [1]. Compare to most other inorganic Mott insulators, the AM_4Q_8 compounds show very small Mott-Hubbard gap (0.1-0.3 eV) as the electronic repulsion occurs on the scale of these tetrahedral clusters and not on the scale of single atoms [2]. As a consequence these compounds show a great variety of ground states and astonishing electronic properties depending on clusters filling, compression or distortion. GeV_4S_8 for example exhibit a multiferroic behaviour related to an orbital ordering on the clusters [3]. GaTa_4Se_8 and GaNb_4Se_8 undergo a bandwidth-control Insulator to Metal Transition (IMT) and superconductivity when placed under external pressure [2, 4]. The substitution of V per Ti in the GaV_4S_8 leads to an IMT driven by disorder on the clusters and to the emergence of a half ferromagnetic metal (Fig. 1(b)) [5]. While chemical doping of the ferromagnetic Mott insulator $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{V}_4\text{S}_8$ leads to a bulk, colossal and negative magnetoresistance that may be understood on the basis of the cluster distortion at low temperature (Fig. 1(c)) [6]. Finally, the AM_4Q_8 compounds reveal a striking resistive switching above a threshold electric field that can be tuned by affecting the interatomic distances within the clusters [7]. All these examples demonstrate therefore the richness of the structure-properties relationships in the chalcogenide Mott insulators AM_4Q_8 .

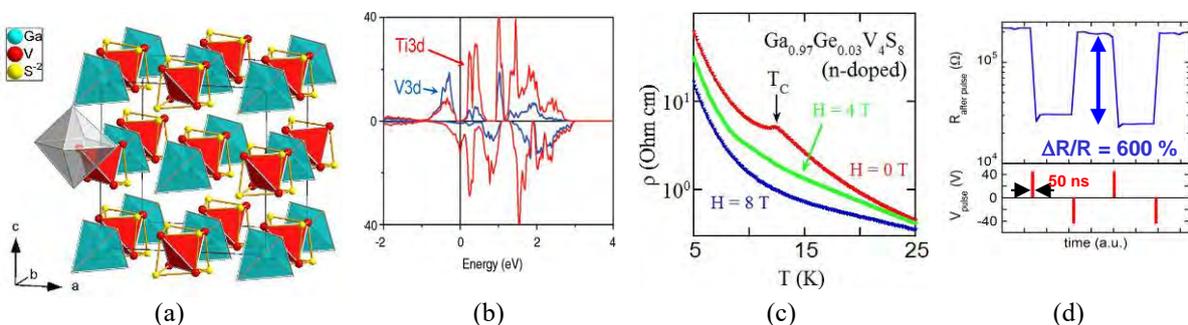


Figure 1. Illustration of the lacunar spinel structure of the Mott Insulator GaV_4S_8 (a). This compound shows very interesting properties at the vicinity of the insulator to metal transition. For example, the partial substitution of V per Ti leads to the half ferromagnetic metal GaTi_3VS_8 with a fully polarized density of state at the Fermi level (b). On the other hand, n-doped samples of $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{V}_4\text{S}_8$ reveal colossal negative magnetoresistance (c). Finally GaV_4S_8 exhibit a very striking resistive switching phenomena upon application of short electric pulses (d)

- [1] Ben Yaich, H. *et al.* (1984) *J. Less-Common Met.* 102, 9;
 [2] Abd-Elmeguid, M. M. *et al.* (2004) *Phys. Rev. Lett.* 93, 026401; Ta Phuoc, *et al.* (2013) *Phys. Rev. Lett.*, 110 (3), 037401. Jeong, M. Y. *et al.* (2017) *Nature Commun.* 10.1038/s41467-017-00841-9
 [3] Singh, K. *et al.* (2014) *Phys. Rev. Lett.* 113 (13), 137602.
 [4] Pocha, R. *et al.* (2005) *J. Am. Chem. Soc.* 127, 8732; Camjayi, A *et al.* (2014) *Phys. Rev. Lett.*, 113 (8), 086404.
 [5] Vaju, C. *et al.* (2008) *Chem. Mater.* 20, 2382; Dorolti, E. *et al.* (2010) *J. Am. Chem. Soc.* 132, 5704
 [6] Janod, E. *et al.* (2015) *Chemistry of Materials*, 27 (12), 4398.
 [7] Janod, E. *et al.* (2015) *Adv. Funct. Mater.* 25, 6287. Guiot, V. *et al.* (2013) *Nat Commun* 4, 1722.

Growing Skyrmionic Cu_2OSeO_3 Crystals: From Macro to Nanostructures

Arnaud Magrez

Crystal Growth Facility, Institute of Physics, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland

Email corresponding author: arnaud.magrez@epfl.ch

In magnets lacking inversion symmetry, the magnetic structure can form spirals, so-called skyrmions [1]. Skyrmions are topologically stable. Their robustness and their high mobility make them promising candidates for applications such as in memory devices. Chiral magnets were first of substantial interest for fundamental condensed matter physics due to topological effects. Cu_2OSeO_3 is the first discovered insulator material exhibiting skyrmions under magnetic field at 60K. Almost all of the studies on skyrmions in Cu_2OSeO_3 have been performed using large crystals produced by Chemical Vapor Transport at the Crystal Growth Facility at EPFL (figure1 left), see [2-4] and more.

For applied science such as spintronics, producing nanostructures in device compatible conditions are a must. We developed a novel method based on hydrothermal treatment to produce Cu_2OSeO_3 as micron sized crystals (figure1 center) and nanostructures (figure1 right). The process optimization reveals the need of ammonia as mineralizer and a starting stoichiometry of $\text{Cu}/\text{Se}=1$ to grow phase pure Cu_2OSeO_3 crystals. The growth mechanism studied by XRD shows the nature of starting materials for a constant starting stoichiometry to have a drastic influence on the growth mechanism and final product. When $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals are used, Cu_2OSeO_3 grows along a conventional hydrothermal mechanism following the Avrami-Erofe'ev model. The measured activation energy is about 30KJ/mol lower than quartz or BaTiO_3 nanostructures. Unexpectedly, using CuO and SeO_2 instead of $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ led to a drastic change in the mechanism. The system enters in a low kinetic Briggs-Rauscher oscillating like regime between copper selenates exhibiting different Cu/Se stoichiometry. The oscillations could find origin in temperature variations caused by successive endothermic or exothermic processes during the growth. The oscillations could also originate from pH variations as a consequence of variable acidic selenium concentration during the growth process. *In-situ* analysis are currently undergone.

This study shows that Cu_2OSeO_3 can be grown at low temperature and with fast kinetics under hydrothermal treatment. In the optimal conditions, Cu_2OSeO_3 nanostructures can be grown at 70°C and as fast as in few minutes. They are highly crystalline and exhibit magnetic properties similar to the ones measured on bulk crystals grown at high temperature.

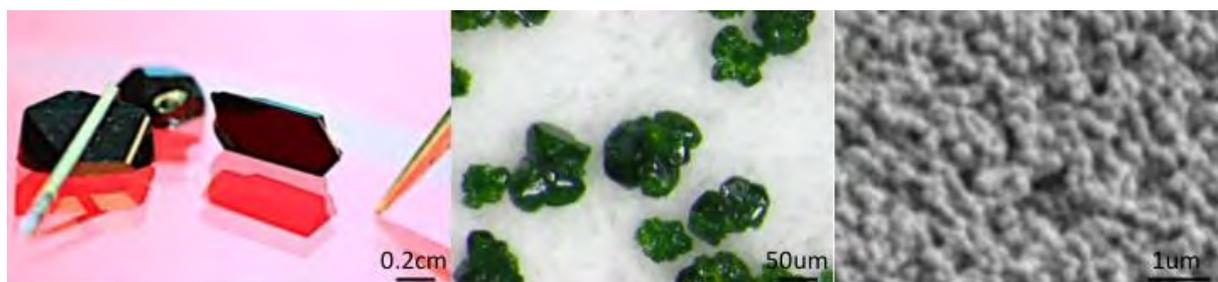


Figure 1: Cu_2OSeO_3 crystals grown by Chemical Vapor Transport (left), grown by hydrothermal process (center and right).

References:

- [1] Rosch, Nature Materials 15 (2016), 1231-1232
- [2] Levatic, Scientific Reports 6 (2016), 21347
- [3] Rajeswari et al, PNAS, 112 (2015), 14212-14217
- [4] White et al, PRL, 113 (2014), 107203

Nouvelle approche de caractérisation de nanomatériaux fonctionnels à partir des analyses PDF *in situ*.

E.-E. Bendeif¹, B. Fournier², S. Pillet¹ et D. Schaniel¹

¹Université de Lorraine, CNRS, CRM2, Blvd des aiguillettes, 54506, Vandœuvre-lès-Nancy, France

²UFR Pharmacie, Institut Galien Paris-Sud, 5, rue J.B. Clément, 92296, Chatenay-Malabry, France

Courriel : el-eulmi.bendeif@univ-lorraine.fr

Le confinement de molécules ou nano-objets fonctionnels dans des matrices mésoporeuses nanostructurées est un domaine de recherche très actif en vertu des applications potentielles dans divers domaines : catalyse, optique, médecine [1-4]. Il est donc indispensable d'étudier l'organisation structurale à plusieurs échelles de tels nanocomposites. Cette problématique est abordée par des méthodes expérimentales très spécifiques, telle que la diffusion totale des rayons X couplée à l'analyse de distribution de paires (PDF). L'analyse PDF permet la détermination des paramètres structuraux à plusieurs échelles à savoir l'ordre local, les interactions matrice-molécule ainsi que les modifications structurales des nanoparticules induites par les effets de confinement [5-6]. Ainsi, nous pouvons mieux cerner les effets de confinement sur l'organisation structurale ainsi que l'influence de la réduction de taille sur les propriétés physico-chimiques intéressantes de ces nanomatériaux.

Nous présentons dans cette contribution les résultats des analyses PDF *in situ* en fonction de la température de nanocomposites photo et thermo commutables. Nous discuterons également l'effet de réduction de taille sur les propriétés physico-chimiques intéressantes de ces nanocomposites à partir d'une nouvelles approches d'analyse de données PDF développée au laboratoire. Cette méthode nous permet d'extraire et d'analyser les contributions des différentes espèces et de suivre leurs évolutions (Fig. 1).

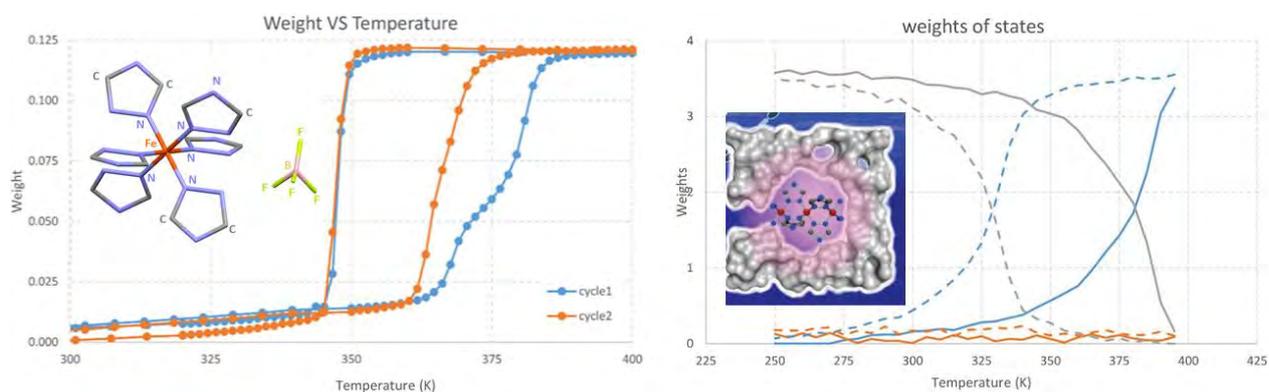


Figure 1. Evolution des différentes espèces à partir des données PDF *in situ* en fonction de la température : dans le cas d'un matériau cristallin (à gauche) et d'un nanocomposite hybride (à droite).

Remerciements : Cette étude a été soutenue financièrement par l'Université de Lorraine, l'Institut Jean Barriol, et l'ANR (projet BISTA-MAT: ANR-12-BS07-0030-01).

- [1] Deniz *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15782.
- [2] Blecher *et al.*, *Nanomedicine : Nanotechnology, Biology, and Medicine* **2012**, *8*, 1364.
- [3] Z. Tahri, R. Lepski, K. Y. Hsieh, E.-E. Bendeif, S. Pillet, P. Durand, T. Woike and D. Schaniel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 3775-3781.
- [4] P. Durand, S. Pillet, E.-E. Bendeif, C. Carteret, M. Bouazaoui, H. El Hamzaoui, B. Capoen, L. Salmon, S. Hébert, J. Ghanbaja, L. Aranda, D. Schaniel, *J. Mater. Chem. C.* **2013**, *1*, 1933-1942
- [5] K.-Y. Hsieh, E.-E. Bendeif, A. Gansmuller, S. Pillet, T. Woike and D. Schaniel, *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 26132-26141.
- [6] E.-E. Bendeif, A. Gansmuller, K.-Y. Hsieh, S. Pillet, T. Woike, M. Zobel, R. B. Neder, M. Bouazaoui, H. El Hamzaoui and D. Schaniel, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 8895-8902.

Relation structure – propriétés photophysiques de polymères de coordination de thiolates d'or cristallins et amorphes

Oleksandra Veselska,^{*a} Nathalie Guillou,^b Pierre Bordet,^c Gilles Ledoux,^d Darjan Podbevšek,^d
Alexandra Fateeva,^e Miguel Monge,^f Aude Demessence^a

^a IRCELYON, UMR CNRS 5256, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France.

^b ILV, UMR CNRS 8180, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, Versailles, France.

^c Institut Néel CNRS/UGA UPR2940, Grenoble, France.

^d ILM, UMR CNRS 5306, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France.

^e LMI, UMR CNRS 5615, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France.

^f Departamento de Química, Universidad de La Rioja, Logroño, Spain.

*oleksandra.veselska@ircelyon.univ-lyon1.fr

Les composés hybrides à base d'Au(I) présentent un vaste domaine d'applications, comme dispositifs électroniques, agents de contraste, capteurs, photocatalyseurs ou produits d'intérêt biologique et pharmaceutique. Ces propriétés proviennent en grande partie de la capacité de l'or (I) à former des interactions aurophiques impliquant l'auto-assemblage des structures et de la photo-luminescence.^[1] Parmi ces composés hybrides, les thiolates d'or(I), $[\text{Au}(\text{SR})]_n$, sont une classe importante de matériaux que l'on trouve soit dans la formation de nanoparticules d'or, soit dans la chimie de coordination. Toutefois la grande affinité de l'or et du soufre implique souvent la formation rapide de produits insolubles. C'est surtout le cas pour les espèces polymériques neutres. Ainsi, le nombre de structures de polymères de coordination $[\text{Au}(\text{SR})]_n$ reste relativement limité.^[2]

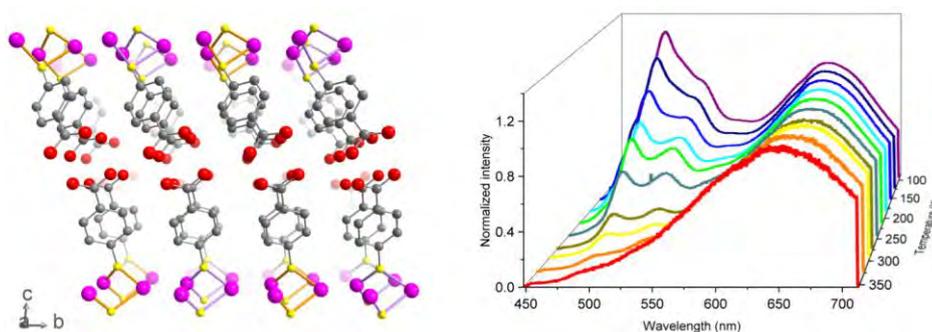


Figure 1. Structure et spectres d'émission en fonction de la température de $[\text{Au}(\rho\text{SPhCO}_2\text{H})]_n$.

Notre étude porte sur l'utilisation de la résolution de structure à partir de diagrammes de DRX sur poudre de nouveaux composés bidimensionnels $[\text{Au}(\text{SPhCO}_2\text{R})]_n$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) (Figure 1).^{[3], [4]} Selon la structure et la fonctionnalisation du ligand ces composés présentent des propriétés de photoémission différentes. Certains possèdent un rendement quantique d'émission supérieur à 70 % et l'un d'entre eux présente un comportement de thermoluminescence dû à l'émission double intrinsèque (Figure 1). Cette propriété rend ce dernier intéressant pour la mesure optique de la température avec une très bonne sensibilité et sur une gamme de température importante.

De plus, récemment, nous avons mis à jour une nouvelle voie de synthèse de thiolates d'or(I) cristallins à partir d'une phase isomère amorphe par chauffage à l'état solide^[5]. Pour comprendre la transition de phase qui est associée à l'apparition de l'émission, nous allons présenter quelques-unes de nos récentes conclusions émises grâce à l'utilisation de la fonction de distribution de paires (PDF). La PDF se révèle être un outil très puissant pour l'étude de phases amorphes de polymères de coordination.^[6]

References:

[1] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 370.

[2] O. Veselska, A. Demessence, *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.014>.

[3] C. Lavenn, N. Guillou, M. Monge, D. Podbevšek, G. Ledoux, A. Fateeva, A. Demessence, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 9063.

[4] O. Veselska, L. Okhrimenko, N. Guillou, D. Podbevšek, G. Ledoux, C. Dujardin, D. Chevrier, R. Yang, P. Zhang, A. Fateeva, A. Demessence, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, <http://dx.doi.org/10.1039/C7TC03605A>.

[5] C. Lavenn, L. Okhrimenko, N. Guillou, M. Monge, G. Ledoux, C. Dujardin, R. Chiriac, A. Fateeva, A. Demessence, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 4115.

[6] A. K. Cheetman, T. D. Bennett, F.-X. Coudert, A. L. Goodwin, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 4113.

Z-modules dans les alliages intermétalliques: exemple de NiZr

Abdullah Sirindil¹, Frédéric Mompou³, Gilles Patriarche⁴, Sylvie Lartigue-Korinek², Marianne Quiquandon¹, Loïc Perrière² and Denis Gratias¹

¹ Laboratoire de Métallurgie de l'UMR 8247, IRCP Chimie-ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75005 Paris, France

² Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, Groupe Métaux et Céramiques à Microstructures Contrôlées, 2 Rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

³ Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales CEMES, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse, France

⁴ Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies, site de Marcoussis, Route de Nozay, 91460 Marcoussis, France

Courriel denis.gratias@chimie-paristech.fr

Les études récentes sur les quasicristaux et approximants suggèrent que la cristallographie N -dimensionnelle s'applique naturellement aux alliages métalliques dont les atomes se distribuent sur un Z -module, c-à-d sur des positions qui sont des combinaisons linéaires entières de $N > 3$ vecteurs arithmétiquement indépendants:

$$\vec{x}_i = \sum_{k=1}^N n_k \vec{e}_k \quad \text{with} \quad n_k \in \mathbb{Z}$$

Lorsqu'à la fois les positions atomiques et les vecteurs de la maille unitaire sont des éléments d'un même Z -module, la structure peut alors être entièrement plongée dans le grand espace de dimension N ce qui permet de mettre en évidence ses symétries cachées. Il en va ainsi de la structure orthorhombique NiZr de type CrB qui peut être décrite sur le Z -module de rang 5 (4+1) engendré par les sommets du pentagone régulier comme illustré sur la figure 1 (voir [1,2]). Les 5 indices sont déterminés à une translation entière près le long de la diagonale principale $\Delta = (1,1,1,1,1)$:

$$V = (n_1, n_2, n_3, n_4, n_5; \pm) \quad \text{with} \quad \sum_{i=1}^5 n_i = \text{cte}$$

La structure 2D projetée selon $(0,0,1)$ est définie par les vecteurs $A = (0,1,-1,-1,1)$ et $B = (0,-3,-1,1,3)$ perpendiculaires à Δ et est ainsi définie par quatre orbites de translation:

$NiZr = (0, 1, 0, 0, 0; +)_{Zr}, (0, 0, 1, 0, 0; -)_{Ni}, (0, 0, 0, 1, 0; +)_{Ni}, (0, 0, 0, 0, 1; -)_{Zr} \quad L_{\parallel}$
with $L_{\parallel} = (0, n - 2m, n, m, m - 2n) | n, m, \in \mathbb{Z}$.

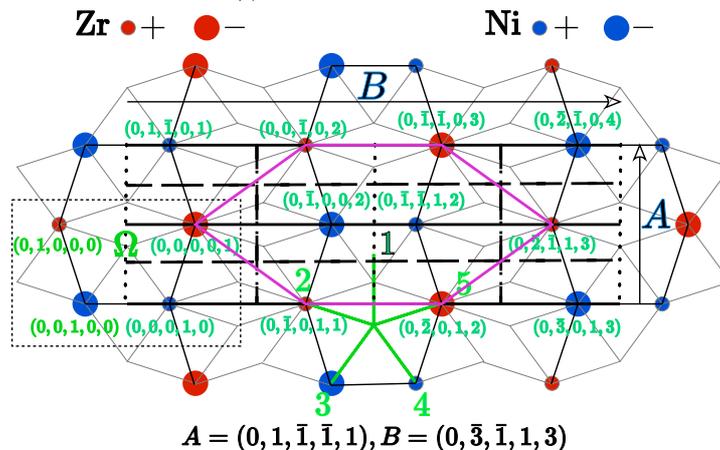


Figure 1 Structure NiZr orthorhombique (Cmcm, A=0.3268 nm, B=0.9973 nm, C=0.4101 nm). Les symboles + et - correspondent respectivement aux coordonnées $\pm 1/4$ selon z. Le Z -module de rang 5 sous-jacent est visualisé par le pavage en gris clair construit avec les deux tuiles usuelles du pavage de Penrose (losanges d'angle aigu $\pi/10$ and $\pi/5$).

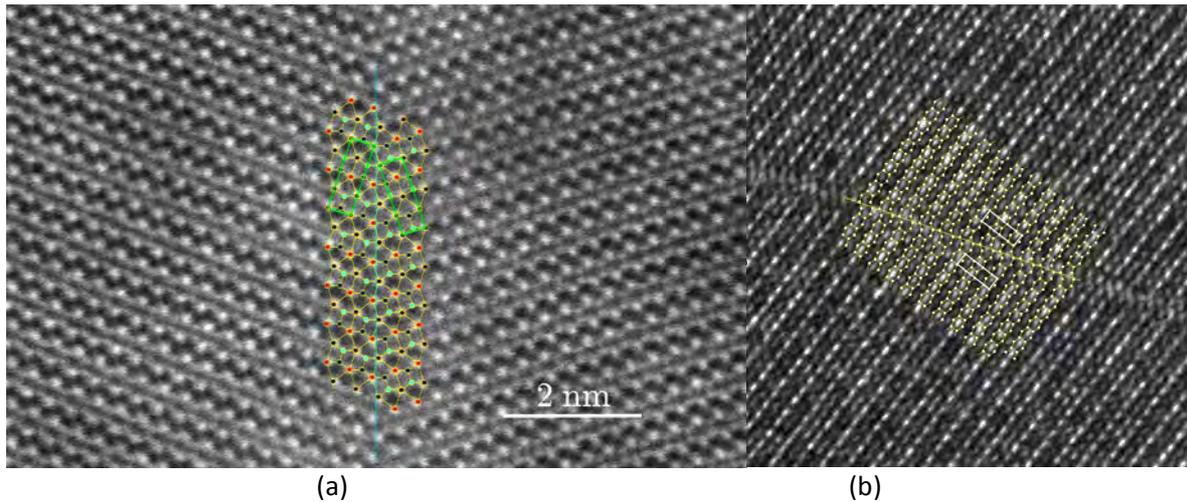


Figure 2 : Observations (a) HAADF (Microscope FEI TITAN 200 kV, C2N/Marcoussis) et (b) HREM (Microscope Hitachi 300kV, CEMES/Toulouse) de NiZr orthorhombique. (a) macle quinaire (angle mesuré 36.4°) superposé au modèle atomique déduit par invariance du Z-module dans la représentation 5D; l'opération de macle exprimée sur la base de la maille orthorhombique est $(\mathbf{m}(110)|0,\tau/(3\tau+1),1/2)$ où τ est the nombre d'or (1.618₁) (b) une micromacle engendrant un défaut de translation superposée au modèle 5D obtenu par invariance de module.

Les défauts sont caractérisés par les opérations de symétrie du réseau 5D qui sont perdues lors de la projection 5D->2D+1 (voir [3]). Ce sont des macles quinaires et des défauts de translation comme ceux de la figure 2. Le travail d'exploration se poursuit pour débusquer les dislocations de module qu'on attend en bord des défauts de translation.

Remerciements: Nous remercions Raphael et Matthias Kolbe du DLR-Cologne pour l'élaboration des échantillons de NiZr. Nous sommes très reconnaissants à Wolfgang Hornfeck pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues tout au long de ce travail. Enfin, ce travail a été financé par le projet ANR METADIS 13-BS04-0005.

[1] W.Hornfeck, R.Kobold, M.Kolbe & D.Herlach, *J. Cond.Mat.* (2014)

[2] E.Bouzy, G. Le.Caër & E.Bauer-Grosse, *Phil.Mag.Lett.* (1991), Vol .64, No 1, 1-6

[3] M.Quiquandon, D.Gratias, A.Sirindil & R.Portier, *Acta Crys.t A.* (2016), A72

Session 8 : Microstructure / Texture / Contraintes

Communications orales

Comportement mécanique aux échelles sub-micrométriques : développements récents utilisant des faisceaux de rayons X focalisés

O. Thomas¹, T. Cornelius¹, S. Labat¹, Ml. Richard^{1,2}, S. Escoubas¹

¹ Aix Marseille Univ, Université de Toulon, CNRS, IM2NP, Marseille, France

² ESRF, Grenoble, France

Courriel : olivier.thomas@univ-amu.fr

Les déformations des matériaux cristallins qu'elles soient imposées ou bien résultant des procédés de fabrication ont une influence directe sur l'éventuelle apparition de défauts ou bien sur les propriétés physiques (électroniques, magnétiques, optiques, ...). Lorsque la taille des objets est réduite en dessous du micron l'augmentation de la limite élastique permet à la plupart des matériaux de supporter des déformations élastiques importantes qui permettent de modifier sensiblement les propriétés (« strain engineering »). Ainsi la détermination des déformations du réseau cristallin avec une résolution spatiale aussi petite que possible est un enjeu important des micro- et nano-technologies. De ce point de vue la diffraction des rayons X reste un des outils les plus performants pour déterminer précisément les déformations du réseau cristallin à diverses échelles.

La première expérience de diffraction des rayons X a été réalisée par Max von Laue et ses collaborateurs [1] en utilisant un faisceau blanc et un film photographique. Cette méthode particulière porte désormais le nom de son inventeur. Peu de temps après cette découverte les premières observations de diffraction de Laue par des cristaux déformés [2,3] ont mis en évidence l'astérisme caractéristique de ces figures. Ainsi la grande sensibilité de la diffraction des rayons X aux défauts du réseau cristallin était connue avant même que le concept de dislocation soit introduit en 1934 indépendamment par Taylor, Polanyi et Orowan pour expliquer la déformation plastique. Par ailleurs les déformations élastiques et les contraintes associées peuvent être déterminées avec une très grande précision en mesurant le décalage des taches de Bragg [4]. Cette méthode reste très utilisée pour mesurer les déformations élastiques dans de nombreux matériaux.

L'imagerie des défauts et des déformations grâce à la diffraction des rayons X a fait des progrès considérables ces dernières années. L'amélioration continue des optiques et l'utilisation de lignes de lumière longues permettent d'obtenir des faisceaux de rayons X focalisés avec une taille de l'ordre de 50 à 100 nm. Ils permettent de faire de la cartographie à balayage des déformations avec une résolution liée à la taille du faisceau [5]. La microscopie plein champ en champ sombre fait également des progrès continus et l'état de l'art est une résolution spatiale inférieure à 100 nm [6]. C'est l'imagerie par diffraction cohérente [7,8] qui permet d'obtenir aujourd'hui la meilleure résolution spatiale, de l'ordre de 10 nm. Il s'agit d'une méthode d'imagerie sans lentille dans laquelle l'image est reconstruite à partir du champ diffusé.

Ces progrès récents ouvrent de nombreuses perspectives pour l'étude du comportement mécanique aux petites échelles. Je présenterai quelques résultats récents [8-10] où la combinaison in situ d'une sollicitation mécanique (flexion 3-points, tension, compression) et de la diffraction d'un nano-faisceau de rayons X a été réalisée. Ces expériences permettent de visualiser et caractériser les défauts cristallins au cours des tout premiers stades de la déformation plastique. Elles donnent de précieux renseignements sur les mécanismes de déformation dans les nano-objets.

Remerciements : Cette étude a été financée par l'ANR (projet MECANIX ANR-11-BS10-0014).

[1] W. Friedrich, P. Knipping, and M. Laue, *Sitzungsberichte der Bayerischen Akademie der Wissenschaften* 317, 303 (1912).

[2] E. Hupka, *Phys. Zeitschr.* 14, 623 (1913).

[3] G. Aminoff, *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar* 41, 534 (1919).

- [4] R. Glocker and E. Osswald, *Z. Tech. Physik* 161, 237 (1935).
- [5] G. Chahine, M.-I. Richard, R. A. Homs-Regajo, T.-N. Tran-Caliste, D. Carbone, V. L. R. Jacques, R. Grifone, P. Boesecke, J. Katzer, I. Costina, H. Djazouli, T. Shroeder, T. U. Schulli, *J. Appl. Crystallogr.* 47, 762 (2014).
- [6] H. Simons, A. King, W. Ludwig, C. Detlefs, W. Pantleon, S. Schmidt, F. Stohr, I. Snigireva, A. Snigirev, H.F. Poulsen, *Nature Comm.* 6, 6098 (2015).
- [7] M. Pfeifer, G. Williams, I. Vartanyants, R. Harder, I. Robinson, *Nature* 442, 63 (2006).
- [8] S. Labat, M.-I. Richard, M. Dupraz, M. Gailhanou, G. Beutier, M. Verdier, F. Mastropietro, T.W. Cornelius, T.U. Schulli, J. Eymery, O. Thomas, *ACS Nano* 9, 9210 (2015).
- [9] C. Leclere, T.W. Cornelius, Z. Ren, A. Davydok, J.-S. Micha, O. Robach, G. Richter, L. Belliard, O. Thomas, *J. Appl. Cryst.* 48, 291 (2015).
- [10] M. Dupraz, G. Beutier, T.W. Cornelius, G. Parry, R. Zhe, S. Labat, M.-I. Richard, G. A. Chahine, O. Kovalenko, M. De Boissieu, E. Rabkin, M. Verdier, O. Thomas, *Nano Letters* en revision (2017).

Détermination des constantes d'élasticité radiocristallographiques et des contraintes résiduelles dans le TA6V mis en forme par fabrication additive

N. Dumontet¹, B. Malard¹, B. Viguier¹, Nicolas Ratel-Ramond² et Guillaume Geandier³

¹ CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 4 Allée Emile Monso 31030 Toulouse, France

² CEMES, CNRS, INPT, UPS, BP 94347, 29 rue J. Marvig, F-31055 Toulouse, France

³ Institut Jean Lamour, CNRS, Université de Lorraine Parc de Saurupt CS 50840 54011 Nancy, France

Courriel : nathan.dumontet@ensiacet.fr

Les alliages de titane sont d'un grand intérêt dans l'aéronautique et les applications biomédicales à cause de leur faible densité, de leurs hautes caractéristiques mécaniques et de leurs propriétés en corrosion, mais aussi pour leur faible module d'Young proche de celui des os humains. En raison des forts coûts en matière il est essentiel d'utiliser les alliages de titanes le plus efficacement possible de façon à minimiser la matière perdue pendant la mise en forme. Récemment, des procédés dits « Près des côtes », comme la fabrication additive, ont pris beaucoup d'ampleur en permettant de répondre à ce besoin économique. Cette étude se focalise sur le procédé SLM (Selective Laser Melting) de pièces en alliage de TA6V. Les vitesses de refroidissement importantes induites par la fabrication additive génèrent dans le TA6V de forts gradients en température. Ce sont ces gradients qui vont induire des contraintes résiduelles dans le matériau, pouvant dans certains cas provoquer des fissures et de la distorsion au cours de la fabrication. L'objectif de cette étude est la compréhension de la genèse des contraintes résiduelles, ainsi que leur détermination.

La connaissance des constantes d'élasticité radiocristallographiques (CER) est une composante essentielle à la détermination des contraintes résiduelles par diffraction de rayons X. La microstructure du TA6V forgé est biphasée ($\alpha+\beta$), or les fortes vitesses de refroidissement en SLM font précipiter une microstructure martensitique α' dont les CER sont méconnues. Les études de la bibliographie utilisent généralement les données connues du titane α , déterminées expérimentalement (Eigenmann et Al., 1995) ou calculée par le modèle d'Eshelby-Kroner (Landoldt-Börnstein, 1979) mais aucune étude ne s'intéresse encore à la microstructure particulière générée par la fabrication additive avant les traitements thermiques de détensionnement.

La détermination des CER se fait lors d'essai de traction sur des éprouvettes (figure 1), en restant dans le domaine élastique, sous le rayonnement synchrotron. Ces expérimentations ont été réalisées à l'ESRF et les données seront traitées par une méthode décrite par (V. Ji, 2003).

En connaissant les CER du matériau on peut alors déterminer les contraintes résiduelles et s'intéresser aux paramètres qui influencent le gradient thermique en fabrication additive. Dans un premier temps, l'objectif est de déterminer l'influence de la densité d'énergie sur l'état de contrainte de la pièce. Ce paramètre dépend de la puissance du laser, de la vitesse de balayage, de l'épaisseur de couche de poudre et du diamètre du faisceau. Les échantillons sont donc réalisés à iso-énergie mais avec des valeurs de puissance et/ou de vitesse différentes.



Figure 1 – Eprouvettes de traction obtenues par SLM

Les densités d'énergies ont été choisies par rapport à celles utilisées dans la bibliographie (Thijs et Al., 2010 ; Song et Al., 2012 ; Mishurova et Al., 2017) et celle préconisée par le constructeur de la machine pour la mise en forme du TA6V (figure 2).

Pour mettre en exergue les contraintes résiduelles les échantillons réalisés sont en forme de pont. Cette géométrie est étudiée dans la bibliographie (Kruth et Al., 2012). On mesure ensuite les contraintes sur un Bruker D8-Discover, disposant de l'axe de rotation ψ , d'un détecteur 2D et d'une microsource Cobalt. Les mesures sont réalisées le long de la surface des ponts (figure 3) et on montrera ainsi l'influence de la densité d'énergie sur le gradient thermique et donc sur les contraintes résiduelles.

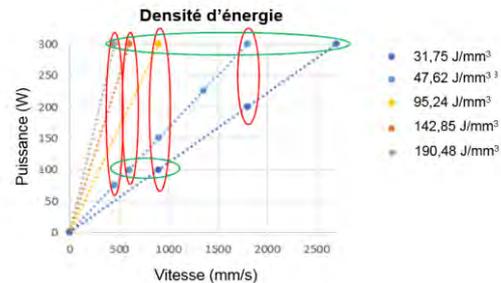


Figure 2 – Choix des densités d'énergies



Figure 3 – Cartographie des mesures

- [1] Eigenmann, B., and Macherauch, E. (1995). Röntgenographische Untersuchung von Spannungszuständen in Werkstoffen.
- [2] Landoldt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology; New Series, Group III, Springer: Berlin, Germany, 1979; Volume 13.
- [3] Ji, V. (2003). "Contribution à l'analyse par diffraction des rayons X de l'état microstructural et mécanique des matériaux hétérogènes", HDR, Lille.
- [4] Thijs, L., Verhaeghe, F., Craeghs, T., Humbeeck, J.V., and Kruth, J.-P. (2010). A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V. Acta Mater. 58, 3303–3312.
- [5] Song, B., Dong, S., Zhang, B., Liao, H., and Coddet, C. (2012). Effects of processing parameters on microstructure and mechanical property of selective laser melted Ti6Al4V. Mater. Des. 35, 120–125.
- [6] Mishurova, T., Cabeza, S., Artzt, K., Haubrich, J., Klaus, M., Genzel, C., Requena, G., Bruno, G. (2017). An assessment of subsurface residual stress analysis in SLM Ti-6Al-4V. Materials 2017, 10, 348.
- [7] Kruth, J.-P., Deckers, J., Yasa, E., and Wauthlé, R. (2012). Assessing and comparing influencing factors of residual stresses in selective laser melting using a novel analysis method. Proc. Inst. Mech. Eng. Part B J. Eng. Manuf. 226, 980–991.

ETUDE DU MÉCANISME DE TRANSFORMATION DE PHASE
PEROVSKITE / POST-PEROVSKITE
GRÂCE À LA CRISTALLOGRAPHIE MULTIGRAINS

Christopher Langrand^{a*}, Nadège Hilairet^a, Angelika Rosa^b, Volodymir Svitlyk^b, David Dobson^c et Sébastien Merkel^{a,d}

^a Université de Lille, UMET - Unité Matériaux et Transformations CNRS, ENSCL, INRA, 59000 Lille, France

^b ESRF, 38000 Grenoble, France

^c UCL, Department of Earth Sciences, London, United Kingdom

^d Institut Universitaire de France, 75005 Paris, France.

E-mail: christopher.langrand@ed.univ-lille.fr

Aux condition de pression et température de la couche D'' située à 2700 km de profondeur de la surface terrestre, la Bridgmanite, qui est le minéral le plus important dans le manteau profond terrestre, se transforme en sa phase de haute pression, (Mg,Fe)SiO₃ post-perovskite (Murakami *et al*, 2004; Oganov *et al*, 2004). Cette transformation de phase a été utilisée pour expliquer les différentes anomalies provoquant des discontinuités des ondes sismiques au sein de la couche D''. Ainsi, l'anisotropie sismique observée au sein de cette couche semble provenir de l'apparition de déformation, générant des orientations préférentielles de cristaux (Merkel *et al*, 2006, 2007; Miyagi *et al*, 2010; Nisr *et al*, 2012). Cependant, dans la littérature, des débats ont émergé afin de déterminer si les textures observées expérimentalement ont été induites par une déformation plastique de l'échantillon ou par une transformation de phase (Walte *et al* 2009, Okada *et al*, 2010, Miyagi *et al*, 2011) mais aussi si cela pourrait expliquer l'anisotropie observée dans le manteau profond (Dobson *et al*, 2013).

Une réponse à cette problématique a été apportée par Dobson *et al* (2013). En effet, il a observé expérimentalement des relations d'orientation entre la phase pérovskite et la phase post-perovskite de l'analogue fluoré NaNiF₃. Il a alors constaté que la post-perovskite peut hériter de la texture de la phase perovskite et que ce héritage textural, combiné aux orientations cristallographiques préférentielles de la post-perovskite, pourrait expliquer les modèles d'anisotropie observés dans le manteau profond.

Afin d'observer cet héritage de texture *in situ* et de déterminer le mécanisme de transformation de phase perovskite/post-perovskite, nous avons utilisé une nouvelle méthode, appelée Crystallographie Multigrains (Sørensen *et al*, 2012) permettant de caractériser des centaines de cristaux *in situ* dans un matériau polycristallin. Cette technique a récemment été adaptée aux expériences de haute pression en cellule à enclumes de diamants (Ice *et al*, 2005; Nisr *et al*, 2012, 2014; Barton *et al*, 2012; Zhang *et al*, 2013, 2016; Rosa *et al*, 2015, 2016). Potentiellement, la cristallographie multigrains aux conditions extrêmes est utile pour la détermination de l'orientation et la position des grains individuels avec, respectivement, une résolution moyenne en position et en orientation de ~ 5 µm et 0,2 ° (Langrand *et al*, 2017).

Ici, nous montrerons comment, à l'aide la cristallographie multigrains, nous avons pu observer *in situ* des relations d'orientation entre la phase pérovskite et post-perovskite de l'analogue structural NaCoF₃ à 900K et à hautes pressions. Nous montrerons également que le mécanisme de transformation de phase de l'analogue structural NaCoF₃ perovskite vers NaCoF₃ post-perovskite est différent du mécanisme inverse, à savoir de NaCoF₃ post-perovskite à NaCoF₃ perovskite. De plus, nous présenterons l'influence de ces mécanismes de transformation sur la microstructure de l'échantillon. Nous finirons par illustrer les implications de nos résultats à la couche D''.

Mesures par microdiffraction Laue de distributions de déformations élastiques au sein de briques de zircon

T. Örs¹, F. Gouraud², V. Michel¹, M. Huger², J.-S. Micha³, N. Gey⁴, R. Guinebretiere², O. Castelnaud¹

¹PIMM, Arts et Métiers ParisTech, Paris, France

²SPCTS, Université de Limoges, Limoges, France

³CRG-IF BM32 at the ESRF & Grenoble Alps University/INAC, Grenoble, France

⁴LEM3, Université de Lorraine, Metz, France

Courriel : taylan.ors@ensam.eu

Les briques réfractaires à haute teneur en zircon sont largement utilisées pour la construction de fours verriers. Ces blocs sub-métriques sont élaborés par électro-fusion et coulés à 3000°C et d'importantes contraintes internes se développent, à différentes échelles, au sein de ces matériaux au cours de leur production [1, 2]. Les causes principales de l'apparition de ces contraintes sont les gradients thermiques, les dilatations anisotropes ainsi que les transitions de phases successives [3]. Après avoir cristallisé sous la forme cubique, la zircon se transforme en une phase quadratique qui devient monoclinique à température ambiante.

Pour l'étude actuelle, de petits échantillons ont été découpés dans ces briques de zircon (95% de ZrO_2 et 5% de phase amorphe, pesant plusieurs centaines de kilogrammes). Les analyses en microscopie électronique à balayage ont révélés une microstructure, Fig.1(a), constituée de zones de zircon pure entourées d'une matrice amorphe percolante de verre. Les cristaux de zircon monocliniques ont des tailles submicroniques voire nanométriques.

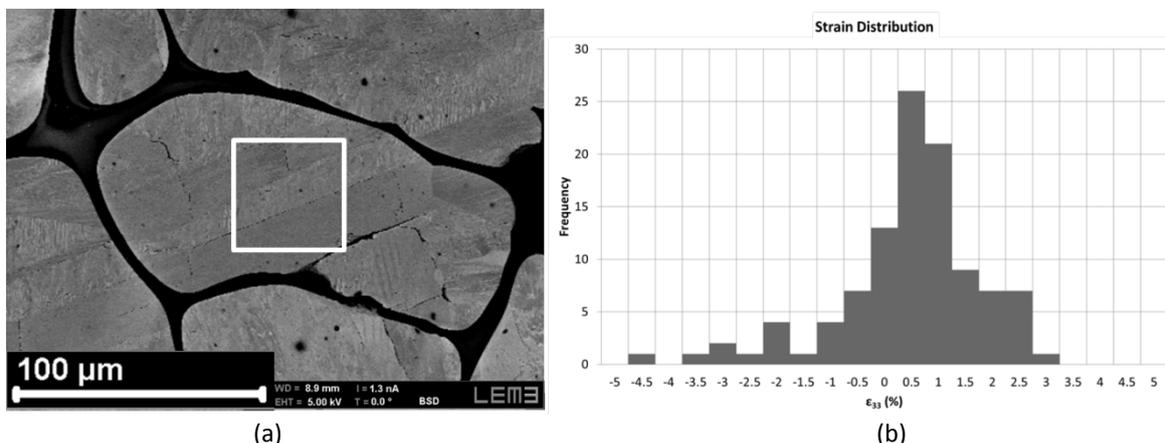


Figure 1. (a) microstructure typique des échantillons de zircon (gris = zircon, noir = verre) et (b) distribution spatiale des valeurs de déformation (ϵ_{33}) dans la zone marquée par carré blanc dans (a).

Au cours de la dernière décennie, la microdiffraction Laue (μ Laue) s'est imposée comme l'une des techniques les plus efficaces pour mesurer les déformations élastiques à l'échelle submicronique. Grâce aux développements récents, il est aujourd'hui possible de focaliser le faisceau de rayons X polychromatique de sorte que sa taille soit de quelques centaines de nanomètres. Pourtant la méthode de μ Laue classique atteint ses limites lorsque les clichés de diffraction deviennent complexes à cause du grand nombre de nanocristaux qui diffractent en même temps. Ce point est particulièrement prégnant lorsque la symétrie

cristalline est basse comme c'est le cas ici pour la zirconite monoclinique. Les clichés de microdiffraction Laue obtenus correspondent alors à la contribution simultanée de plusieurs cristaux, afin de les analyser, nous avons récemment développé une méthode de microdiffraction Laue assistée par diffraction électronique en retour (« EBSD assisted μ Laue » [4]). L'orientation cristallographique des cristaux contenus dans le volume de jauge est mesurée par EBSD et cette information est utilisée comme une donnée *a priori* par le logiciel de traitement de μ Laue. Cela permet d'indexer efficacement l'ensemble des taches de Laue provenant d'un seul cristal dans l'image.

Pour exploiter cette approche, nous avons réalisés des expériences de μ Laue sur la ligne CRG- BM32 installée à l'ESRF à Grenoble avec une taille de faisceau de $300 \times 300 \text{ nm}^2$. Des régions d'intérêt de $10\text{-}40 \text{ }\mu\text{m}$ ont été mesurées, avec des pas de $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$. Trois échantillons présentant des histoires de chargement thermomécanique différentes ont été analysés. Les analyses d'orientations sont effectuées au LEM3 à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'un canon à effet de champ et d'un détecteur d'EBSD.

Les valeurs de déformations déviatoriques mesurées sont très grandes, jusqu'à $\pm 5\%$ le long de la direction \vec{c}^* (ϵ_{33}) comme le montre Fig.1(b). C'est dans cette direction que l'on observe très souvent la plus grande composante de déformation, qui paraît donc critique pour l'amorçage et la propagation des fissures. La déformation peut atteindre localement des niveaux extrêmement élevés (jusqu'à 9% !) et ceci est très certainement dû à la transformation martensitique quadratique \rightarrow monoclinique de la zirconite. Les valeurs dans les autres directions principales sont généralement d'environ $-\epsilon_{33}/2$. Les valeurs moyennes de déformation sont inférieures à $|0.5\%|$ et donc proche du zéro ce qui soutient l'hypothèse de ROIs macroscopiquement libres de contraintes, compatible avec la présence de la matrice vitreuse. Des distributions statistiquement représentatives de déformation, ainsi que des effets associés liés à la transformation de phase, seront présentés.

Remerciements : cette étude a été financée par le projet ANR «ASZTech».

- [1] Patapy, C., Gault, C., Huger, M., & Chotard, T. (2009). *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 3355–3362.
- [2] Örs, T., Gouraud, F., Guinebretière, R., Huger, M., Michel, V. & Castelnau, O. (2017). *J. Eur. Ceram. Soc.* 2295-2302.
- [3] Smirnov M., Mirgorodsky, A., Guinebretiere R. (2003). *Phys. Rev. B* **68**, 104106
- [4] Ors, T., Micha, J.-S., Gey N., Michel V., Castelnau O. & Guinebretière R. (2017) *J. App. Cryst.* (soumis)

Ti élaboré par frittage flash : étude *in situ* d'un essai cyclique par Diffraction des Rayons X

T. Sadat¹, P. Godard¹, P.O. Renault¹, D. Faurie², D. Tingaud², G. Dirras², G. Geandier³, F. Momprou⁴, M. Ota⁵, K. Ameyama⁵

¹Institut Pprime, Université de Poitiers, CNRS, 86962 Futuroscope, France

²LSPM-CNRS, Université de Paris 13, Sorbonne Paris Cité, 93430 Villetaneuse, France

³Institut Jean Lamour, Université de Lorraine, CNRS, 5400 Nancy, France

⁴CEMES-CNRS, Université de Toulouse, 31055 Toulouse, France

⁵Faculty of Science and Engineering, Ristumeikan University, Kusatsu, Shiga, Japan

Courriel : tarik.sadat@univ-poitiers.fr

Un Titane élaboré par un procédé de métallurgie des poudres, le frittage flash, est présenté lors de cette étude. Ce titane a la particularité de présenter une bimodalité de la taille des grains favorisée par un mécanisme de broyage à l'air « Jet Milling » antérieur au frittage. Un essai mécanique constitué de 10 cycles charge/décharge (850 MPa/50 MPa) a été mené de manière *in situ* en y associant la Diffraction des Rayons X sur la ligne BM02 de l'ESRF. L'intérêt d'un tel couplage réside dans le fait que la DRX permet de par sa sélectivité par famille cristallographique de discriminer les déformations intragranulaires et de les comparer à la déformation macroscopique mesurée par corrélation d'images numériques. Des hétérogénéités de déformation peuvent alors être mises en évidence par cette méthode. Il s'avère que les déformations de différentes orientations cristallographiques ont pu être quantifiées lors de cette étude. Il apparaît alors que parmi les plans étudiés, Ti- α {10-11} et Ti- α {10-12} se déforment avec la même amplitude et dans la même plage tout au long des cycles au contraire des plans Ti- α {0002} et Ti- α {20-20} qui tendent à voir leur amplitude de déformation augmenter et la plage changer au fur et à mesure de l'augmentation du nombre de cycles. L'analyse de la déformation macroscopique par la corrélation d'images numériques aboutit quant à elle à des amplitudes de déformations constantes mais dans une plage qui augmente tout au long de la déformation. Ceci montre clairement la construction de contraintes internes dans le matériau au cours de la déformation.

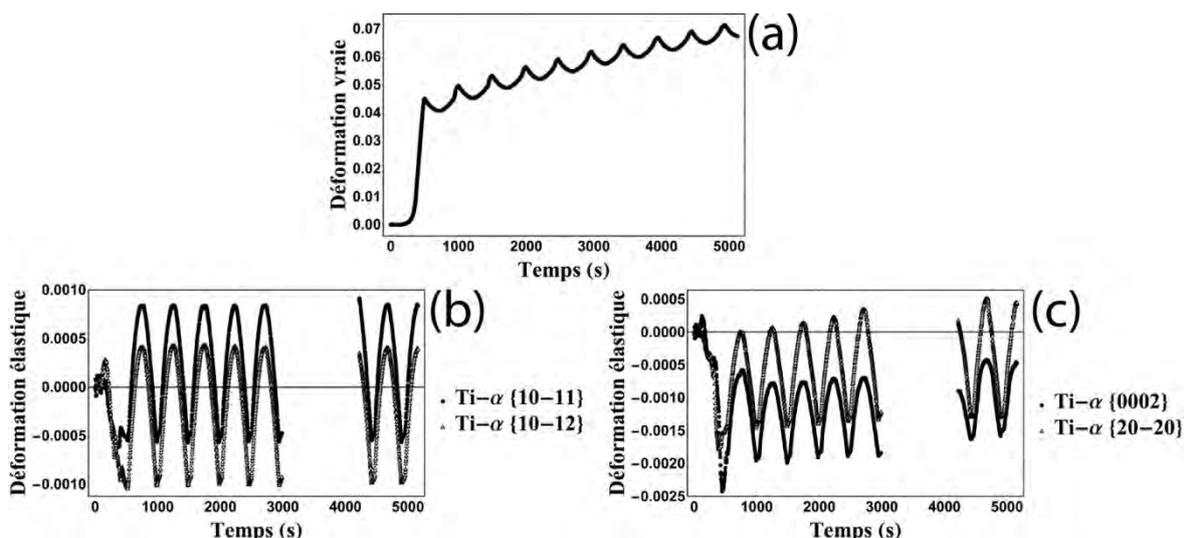


Figure 1: Evolution de la déformation vraie en fonction du temps (a), évolution de la déformation élastique en fonction du temps pour quelques orientations cristallographiques (b,c).

Remerciements : Cette étude a été financée par le projet ANR High-STi, projet N° ANR-14-CE07-000.

Session 9 : Couches minces et interfaces

Communications orales

Etude des domaines ferroélectriques dans des super-réseaux : Apport de la diffraction de rayons X

Nathalie. Lemée

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, EA 2081, Université de Picardie Jules Verne,
33 rue Saint-Leu, 80039, Amiens cedex, France
Courriel : nathalie.lemee@u-picardie.fr

Les matériaux ferroélectriques, piézoélectriques prennent de plus en plus d'importance dans la science et dans la technologie pour les composants microélectroniques. Les phénomènes intrinsèques liés à la ferroélectricité soulèvent encore beaucoup d'interrogations comme par exemple l'état de polarisation en relation avec la formation et le mouvement des domaines, les effets liés à la dimensionnalité et les transitions de phase. Le film devenant de plus en plus mince pour répondre au besoin croissant de miniaturisation, la densité des domaines et des parois de domaines augmentent et leur contribution aux propriétés fonctionnelles devient majeure, ce qui justifie en partie les forts écarts entre les propriétés ferroélectriques des matériaux sous forme massive ou sous forme de couches minces. Les propriétés physiques des films minces ferroélectriques sont essentiellement dominées par la structure en domaines ferroélectriques, qui est induite pour minimiser les contraintes mécaniques et l'énergie électrostatique. L'étude des structures en domaines devient un élément clé pour appréhender les propriétés des films.

La diffraction de rayons X constitue une technique d'investigation essentielle à l'étude des structures en domaines dans les matériaux ferroélectriques notamment de type perovskite. En effet ils sont à la fois ferroélastiques et ferroélectriques, ce qui implique un fort couplage entre la polarisation et la déformation. Ainsi dans le cas d'un matériau ferroélectrique comme PbTiO_3 , la phase quadratique ferroélectrique est assimilée à une distorsion de la phase cubique paraélectrique. Dans ce composé l'étude de la tétragonalité permet d'accéder directement à une information sur l'amplitude de la polarisation au sein de la maille, et sa dépendance en température permet de suivre la transition paraélectrique – ferroélectrique (cubique – quadratique) dans le film. Les études structurales peuvent donc être utilisées pour accéder à des informations sur les propriétés fonctionnelles et sur les structures en domaines, dont les caractéristiques sont imposées par les conditions de contraintes et d'énergie électrostatique.

Pour illustrer l'intérêt de la diffraction de rayons X, au cours de cette présentation, je m'appuierai notamment sur les résultats d'études que nous avons menées sur des super-réseaux ferroélectriques qui associent les composés ferroélectriques PbTiO_3 (PT), $\text{Pb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (PZT 20-80) et le matériau paraélectrique SrTiO_3 (STO). Ces super-réseaux ont été élaborés pour explorer l'effet sur l'orientation de la polarisation, des tensions mécaniques induites par les couches de PZT sur les couches de PT. La géométrie en super-réseaux est intéressante pour comprendre les interactions entre les matériaux à une échelle nanométrique. Ils sont ici utilisés pour créer des systèmes modèles favorables à l'étude des domaines et des effets de contrainte à basse dimensionnalité. Deux types de super-réseaux ont été élaborés : les super-réseaux bicolores (PT/PZT 20-80) et les super-réseaux tricolores (PT/STO/PZT 20-80). Dans le cas des super-réseaux tricolores, l'insertion de STO permet

d'apporter une perturbation électrostatique dans la structure. Dans le cadre de ce travail, je montrerai comment nous avons combiné plusieurs géométries en diffraction de rayons X (géométrie spéculaire, hors spéculaire et sous incidence rasante) pour accéder aux caractéristiques des structures en domaines dans ces super-réseaux.

Dans les super-réseaux bicolores PT/PZT 20-80, des cartographies de réseau réciproque ont révélé une structure polydomaine composée de domaines ferroélectriques (polarisation hors plan) et de domaines ferroélastiques (polarisation dans le plan) [1,2]. L'étude de ces super-réseaux par diffraction de rayons X a notamment permis de montrer que la proportion de domaines ferroélastiques diminue avec la réduction de la période du super-réseau. Ce résultat s'explique par des contraintes compressives plus intenses dans la structure [1]. Je montrerai par ailleurs l'intérêt de la diffraction de rayons X pour l'étude de structure en domaines ferroélectriques à 180°, dans laquelle la polarisation s'oriente alternativement vers le haut puis vers le bas. Dans les super-réseaux tricolores $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ (PT/STO/PZT 20-80), ces domaines étant ordonnés périodiquement dans le plan du film, la modulation du facteur de structure induite par un contraste de phase entre les domaines, peut être détectée dans la direction perpendiculaire aux parois de domaines [2,3]. L'étude par diffractions de rayons X des pics satellites, relatifs à cette structure en domaines, a permis de révéler la dimension nanométrique de ces domaines, de mettre en évidence une rotation de la polarisation par rapport à la normale et une symétrie monoclinique [3]. L'étude en température de ces pics satellites par diffusion diffuse de rayons X combinée à des simulations numériques, a permis d'obtenir des informations sur l'évolution, lors de la transition de phase ferroélectrique – paraélectrique, du désordre de période, de la rugosité et de l'épaisseur des parois de domaines [4].

Remerciements : Cette étude a été financée par la *région Hauts-de-France* et par le fonds social européen.

[1] Hubault, C et al. (2012), *J. Appl. Phys.*, 112, 114102-1 – 114102-10.

[2] Hubault C. et al. (2011), *Appl. Phys. Lett.*, 99, 052905-1 – 052905-3.

[3] Lemée, N. et al. (2015), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 19906 - 19913.

[4] Boule A., I. C. Infante and N. Lemée (2016), *J. Appl. Cryst.*, 49, 845 - 855.

Potentialities offered by the Resonant X-ray Scattering to the crystallographic study of oxide thin films

C. Lefevre^a, E. Martin^a, S. Grenier^e, F. Roulland^a, N. Blanc^{d,e}, N. Boudet^{d,e}, V. Favre-Nicolin^{b,c}, G. Pourroy^a, N. Viart^a

^a *Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (UMR 7504), Strasbourg*

^b *Université Grenoble Alpes, INAC-SP2M, F-38000 Grenoble, France*

^c *ESRF – The European Synchrotron, 38043 Grenoble Cedex 9, France*

^d *Université Grenoble Alpes – Institut Néel, Grenoble, 38042, France*

^e *CNRS – Institut Néel, Grenoble, 38042, France*

Oxide thin films are the subject of intensive both experimental research and development for a long time because of their potential usefulness as spintronic devices. Most of the technologically important oxides crystallize in systems having more than one cationic site, such as the perovskite, spinel (2 sites), garnet (3 sites) or hexaferrite (6 sites) systems. It is well established that different cationic distributions or different crystallographic position will result into different physical properties. The impact is for example crucial for magnetic properties (magnetization and ordering temperature), but also for the electric ones (polarization). If both cationic distribution and crystallographic position can be easily determined in bulk materials using classical methods such as X-rays or neutron diffraction, they are extremely tricky to determine in thin films owing to the relatively small amount of material to probe. Anomalous scattering experiments have shown over the past ten years their capabilities for locating metal atoms on different sites, even in cases of small occupancies, and even in mixed metal situations¹⁻⁴. One of the many benefits of synchrotron radiation is the ease of energy adjustment of the X-ray beams that allows discriminating the cations contribution in different sites. Diffraction Anomalous Near Edge Structure experiments can be recorded at different edges between 5keV and 25 keV using the French CRG BM02-D2AM beamline at ESRF allowing thus to map almost all atoms. For data analysis, a software, “FitREXS”, has specially been developed for this purpose using the Python language and may be easily adapted to any system⁵. Simulation as well as refinement of the different crystallographic parameters can be easily done thank to this code. Moreover, additional parameters such as the orientation of the cells along the growth direction for polar unit cell can also been taken into account and will be discussed.

¹ J.-L. Hodeau, V. Favre-Nicolin, S. Bos, H. Renevier, E. Lorenzo, and J.-F. Berar, *Chem. Rev.* **101**, 1843 (2001).

² O. Oeckler, M.N. Schneider, F. Fahrnbauer, and G. Vaughan, *Solid State Sci.* **13**, 1157 (2011).

³ S. Welzmler, P. Urban, F. Fahrnbauer, L. Erra, and O. Oeckler, *J. Appl. Crystallogr.* **46**, 769 (2013).

⁴ V. Favre-Nicolin, M.G. Proietti, C. Leclere, N.A. Katcho, M.-I. Richard, and H. Renevier, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **208**, 189 (2012).

⁵ C. Lefevre, A. Thomasson, F. Roulland, V. Favre-Nicolin, Y. Joly, Y. Wakabayashi, G. Versini, S. Barre, C. Leuvrey, A. Demchenko, N. Boudet, and N. Viart, *J. Appl. Crystallogr.* **49**, 1308 (2016).

Influence des déformations épitaxiales et thermiques sur la transition métal-isolant de couches minces de VO₂

V. They¹, A. Boule¹, A. Crunteanu² et J.-C. Orlianges²

¹ Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surfaces, CNRS UMR 7315, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex, France.

² Institut XLIM, CNRS UMR 7252, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France.

Courriel : virginie.thery@unilim.fr

Les matériaux à transition de phase métal-isolant sont caractérisés par un changement abrupt et important de leurs propriétés électriques à la température de transition et font actuellement l'objet d'intenses études. Dans le cas du dioxyde de vanadium (VO₂), la résistivité électrique du matériau varie de plusieurs ordres de grandeur au cours de la transition. Cette transition ultra-rapide et réversible peut être induite par différentes excitations externes (température, excitation optique et électrique). La transition électrique métal-isolant s'accompagne d'une transition de phase structurale aux alentours de 68°C entre une phase monoclinique (isolante) à une phase rutile (métallique). La question des mécanismes pilotant ces transitions fait toujours débat au sein de la communauté scientifique, et de nombreuses études sont actuellement en cours afin de clarifier les évolutions relatives des transitions structurales et électriques sous l'action de paramètres externes (orientation, type de substrat, stœchiométrie, contraintes, etc.). C'est dans ce cadre que s'inscrit cette étude.

Dans ce travail, le rôle des déformations (épitaxiales et d'origine thermique) sur les transitions structurales et électriques a été étudié par diffraction des rayons X en température, couplée à des mesures électriques. Le signe des déformations a été contrôlé par une modification de la nature des substrats (Al₂O₃ (001) vs. TiO₂ (001)) et l'ampleur des déformations a été contrôlée en modifiant l'état de relaxation des films *via* l'épaisseur déposée.

Dans le cas de la croissance sur saphir, le fort désaccord de réseau promet un mécanisme de croissance par coïncidence de domaines ce qui conduit, paradoxalement, à l'obtention de dépôts d'excellente qualité cristalline [1]. Dans ce cas la croissance se produit dans un état relaxé et l'essentiel des déformations est stocké au refroidissement du fait du désaccord de coefficients de dilatation. La déformation en tension appliquée le long de l'axe c de VO₂ conduit à une ouverture du gap et à une stabilisation de la phase isolante monoclinique [2].

La croissance sur TiO₂ est caractérisée par un désaccord de réseau plus faible (~1%) avec une épaisseur critique (critère de Matthews et Blakeslee) de l'ordre de 4 nm, épaisseur à partir de laquelle des dislocations de type 101 glissent jusqu'à l'interface en vue de relaxer l'énergie élastique. En plus de ces dislocations, une relaxation par formation de lacunes d'oxygènes (facilitée par les degrés d'oxydation multiples du vanadium) est

également observée. Dans ce système l'évolution des transitions électriques et structurales résulte donc de la compétition entre les déformations épitaxiales, les déformations d'origines thermiques et la présence de lacunes d'oxygène à l'interface et leurs influences respectives sur les orbitales moléculaires de VO₂. L'évaluation de ces différents effets a été conduite par cartographie de l'espace réciproque en température [3].

Références :

- [1] V. Théry, A. Boulle, A. Crunteanu, J. C. Orlianges, A. Beaumont, R. Mayet, A. Mennai, F. Cosset, A. Bessaudou and M. Fabert. Structural and electrical properties of large area epitaxial VO₂ films grown by electron beam evaporation. *J. Appl. Phys.*, 121 :055303, 2017.
- [2] V. Théry, A. Boulle, A. Crunteanu, J. C. Orlianges, A. Beaumont, R. Mayet, A. Mennai, F. Cosset, A. Bessaudou and M. Fabert. Role of thermal strain in the metal-insulator and structural phase transition of epitaxial VO₂ films. *Phys. Rev. B*, 93:184106, 2016.
- [3] V. Théry, A. Boulle, A. Crunteanu, J. -C. Orlianges (2017) en cours

Diffraction rayons X cohérents pour l'observation de plasticité au sein de film d'or

J. Drieu La Rochelle¹, P. Godard¹, P.O. Renault¹, T. Sadat¹, M.F. Beaufort¹, J. Nicolai¹, M. Drouet¹, G. Amiard¹, A. Johannes², M. Burghammer²

¹Institut Pprime, Université de Poitiers, CNRS, 86962 Futuroscope, France

²ESRF - The European Synchrotron, 38043 Grenoble Cedex 9, France

Courriel : julien.drieu.la.rochelle@univ-poitiers.fr

La diffraction de Rayons X cohérents permet de caractériser voire même d'imager en 3 dimensions la géométrie d'objets cristallins ainsi que leur défauts (dislocations, macles, défauts d'empilement). Dans cette étude les objets soumis à cette technique sont des films minces d'or contenant des macles (Figure 1). Dans un premier temps nous simulons ces expériences pour anticiper les différents types de clichés cohérents possibles (Figure 2). Nous nous intéressons à la résolution que nous pouvons atteindre dans l'espace direct en fonction des différents paramètres de l'expérience, comme l'énergie, le pic de Bragg, les caractéristiques du détecteur, etc. Grâce à ces simulations, nous essayons d'interpréter des clichés de diffraction qui ont été obtenus sur la ligne de lumière ID13 de l'ESRF à Grenoble (Figure 3). Cette expérience a été réalisée à l'aide d'un faisceau focalisé de 300nm x 300nm sur des films minces d'or de 50 et 200nm d'épaisseur. Nous espérons pouvoir développer une nouvelle technique de caractérisation *in situ* de l'évolution de la microstructure au cours d'un essai de déformation.

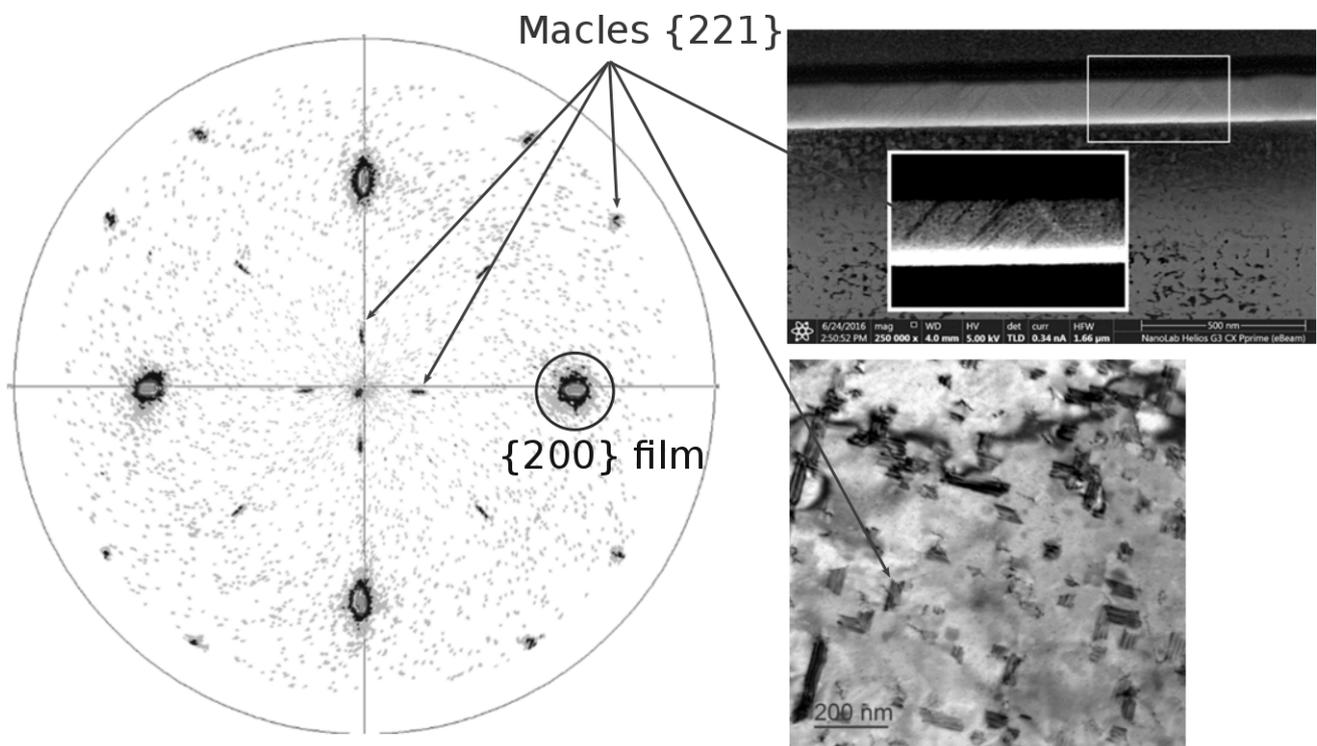


Figure 1: figure de pôle d'un film d'or monocristallin maclé et microscopie électronique.

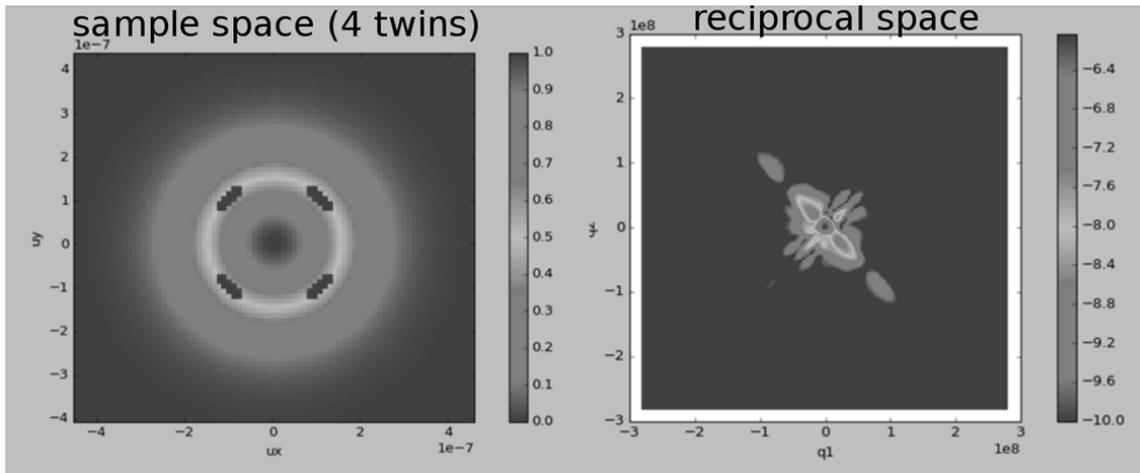


Figure 2 : simulation d'un échantillon type et du cliché de diffraction associé.

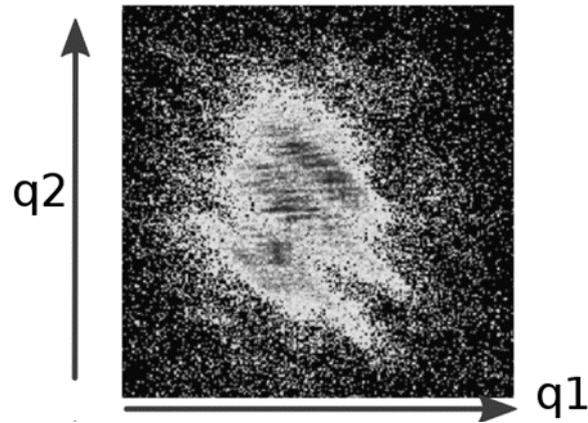


Figure 3 : Cliché de diffraction de rayon X cohérent

Elaboration de films minces de Nb₂O₅ par pulvérisation cathodique pour micro-supercondensateurs à haute densité d'énergie

C. Arico^{1,2,3}, S. Ouendi^{1,3}, K. Brousse^{2,3}, F. Blanchard⁴, P.L. Taberna^{2,3}, P. Roussel⁴, P. Simon^{2,3} et C. Lethien^{1,3}

¹ Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies, Université de Lille, CNRS, Centrale Lille, ISEN, Université de Valenciennes, UMR 8520 - IEMN, F-59000 Lille, France

² Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT), CNRS UMR 5085 – Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France

³ Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, CNRS FR 3459, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France

⁴ Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), Université de Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Université d'Artois, UMR 8181 – UCCS, F-59000 Lille, France

Courriel : cassandra.arico@etudiant.univ-lille1.fr

Face à l'émergence des dispositifs électroniques nomades et des objets connectés complexes et miniatures avec des besoins énergétiques croissants, de nouveaux dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie performants, compacts et miniaturisés doivent être développés^[1,2]. De tels dispositifs doivent posséder de grande densité d'énergie et / ou de puissance, une bonne stabilité thermique et une grande cyclabilité. Leur fabrication doit être, qui plus est, compatible avec les procédés utilisés en microélectronique. A cet égard, les micro-supercondensateurs (MSC) à base de carbones microporeux^[1] dérivés de carbures métalliques ont récemment démontré l'ensemble de ces propriétés. Toutefois, afin d'améliorer les performances en termes de densité d'énergie, la mise au point de MSC asymétriques ou hybrides représente une innovation majeure pour remplacer la configuration symétrique à base d'électrodes de carbone poreux. Pour obtenir de tels micro-dispositifs, l'idée est de coupler une électrode de carbone avec une électrode de matériaux pseudocapacitifs. Des matériaux tels que RuO₂ et MnO₂, faisant intervenir en milieu aqueux des réactions d'oxydoréduction rapides en surface ont notamment été particulièrement étudiés pour des dispositifs macroscopiques^[3,4] et miniaturisés^[5-7].

Récemment, le pentoxyde de niobium^[8] (Nb₂O₅) a suscité un grand intérêt dans le stockage électrochimique de l'énergie pour son comportement pseudocapacitif en milieu organique et son mécanisme de stockage de charges. B. Dunn *et al.*⁽³⁾ ont démontré un mécanisme de pseudo-intercalation rapide des ions Lithium dans des électrodes massives de Nb₂O₅ (40 μm). Ce matériau possède plusieurs polymorphes dont les plus répandues sont les phases cristallines pseudo-hexagonale (TT-Nb₂O₅) et orthorhombique (T-Nb₂O₅) et sont obtenues à partir du composé amorphe par des traitements thermiques adéquats. Dans le cadre de cette étude, nous avons synthétisé le matériau Nb₂O₅ en couche mince par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive (Ar/O₂) à partir d'une cible de niobium métallique. Cette technique de dépôt permet non seulement de s'affranchir des paramètres additionnels intervenant dans la formation d'électrode massive (agent conducteur / liant) mais également d'étudier les propriétés intrinsèques des matériaux. Après pulvérisation cathodique, la couche déposée est amorphe, un recuit de cristallisation a donc été nécessaire pour obtenir les phases pseudo-hexagonale et orthorhombique. Dans un premier temps, les paramètres de dépôt et de recuit des films minces ont été modulés afin d'obtenir une morphologie poreuse favorable à la cinétique de diffusion des ions lithium (**figure 1A**). Nous avons pu étudier le polymorphisme du pentoxyde de niobium par diffraction des rayons X haute température (HT-XRD) et déterminer la température de recuit appropriée (**figure 1B**). La transition de phase TT-Nb₂O₅ / T-Nb₂O₅ a été visualisée en suivant la formation des doubles pics à 28.6° et 36.7° (**figure 1B**). Nous avons également étudié la relation entre la structure cristalline de la couche mince et les propriétés électrochimiques

(figure 1C). Pour mener l'étude électrochimique, nous avons déposé un empilement de couches minces (Al_2O_3 / Pt / Nb_2O_5) sur un substrat de silicium (figure 1A). La couche d' Al_2O_3 permet de prévenir la formation d'un alliage Pt/Si préjudiciable au bon comportement du collecteur de courant en Pt. Les interfaces sont donc contrôlées pour permettre la formation de la phase T- Nb_2O_5 . A ce titre, ce polymorphe T- Nb_2O_5 a démontré les meilleures capacités à des régimes de charge/décharge rapides. Dès lors, l'influence des paramètres de dépôt et de l'atmosphère de recuit sur les propriétés intrinsèques du T- Nb_2O_5 a pu être investiguée plus précisément et sera présentée lors de ce colloque dans la session « couches minces et interfaces ».

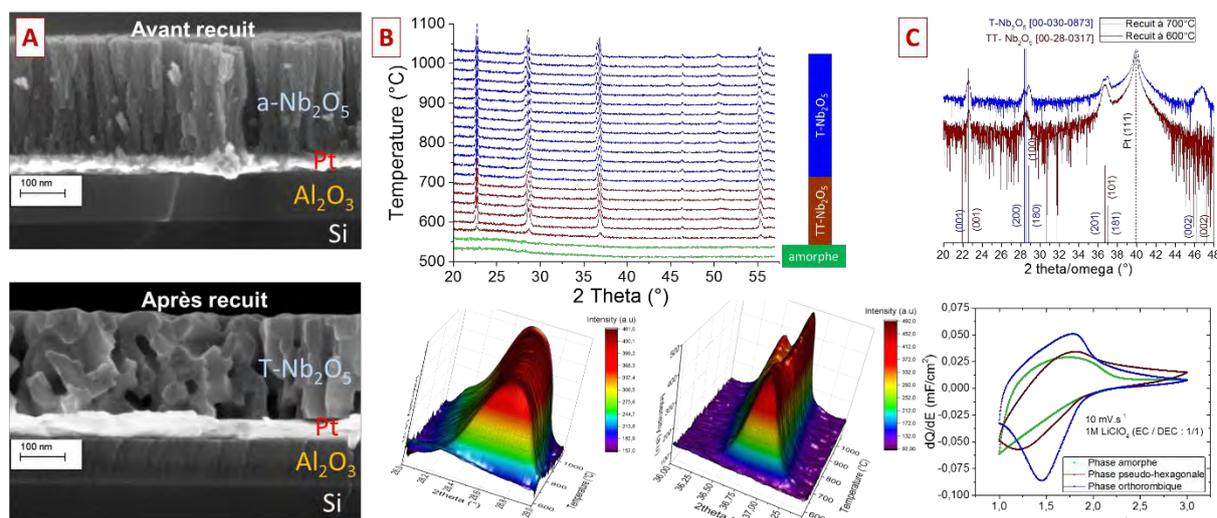


Figure 1 - Elaboration du pentoxyde de niobium par pulvérisation cathodique réactive. **A.** Evolution de la morphologie (vue au microscope électronique à balayage en coupe) de l'empilement Al_2O_3 (100 nm) / Pt (50 nm) / Nb_2O_5 (200 nm) avant et après recuit. **B.** Analyse par diffraction des rayons X *in situ* en température (25°C à 1100 °C) sous air d'une couche de Nb_2O_5 déposée sur un wafer de silicium. **C.** Analyse par diffraction des rayons X et voltampérométrie cyclique de l'empilement Si / Al_2O_3 / Pt / Nb_2O_5 recuit à 600 °C et 700 °C. En fonction de la température de recuit, nous formons TT- Nb_2O_5 ou T- Nb_2O_5 . Les caractérisations électrochimiques ont été réalisées en boîte à gant sous atmosphère contrôlée en milieu organique LiClO_4 dans EC/DEC (1/1) à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 1 et 3 V vs Li/Li^+ .

Remerciements : Cette étude a été financée par l'Agence Nationale pour la Recherche au travers du projet MINOTORES. Les auteurs remercient les réseaux RS2E et RENATECH pour leur soutien financier ainsi que la fédération CHEVREUL pour l'utilisation du plateau de diffraction des Rayons X de l'Université de Lille.

- [1] P. Huang, C. Lethien, S. Pinaud, K. Brousse, R. Laloo, V. Turq, M. Respaud, A. Demortiere, B. Daffos, P. L. Taberna, B. Chaudret, Y. Gogotsi, P. Simon, *Science* (80-.). **2016**, *351*, 691.
- [2] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.-L. Taberna, P. Simon, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 651.
- [3] S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 263.
- [4] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3184.
- [5] A. Ferris, S. Garbarino, D. Guay, D. Pech, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6625.
- [6] E. Eustache, C. Douard, R. Retoux, C. Lethien, T. Brousse, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 3.
- [7] E. Eustache, C. Douard, A. Demortière, V. De Andrade, M. Brachet, J. Le Bideau, T. Brousse, C. Lethien, *Adv. Mater. Technol.* **2017**, *1700126*, 1700126.
- [8] V. Augustyn, J. Come, M. A. Lowe, J. W. Kim, P.-L. Taberna, S. H. Tolbert, H. D. Abruña, P. Simon, B. Dunn, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 518.

Session 10 : Tomographie

Communications orales

Statut et tendances en tomographie par rayons X en laboratoire

P. Bleuet¹, L. Gomes Perini¹, A. Fraczkiewicz¹

¹Université Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France
CEA, LETI, MINATEC Campus, F-38054 Grenoble, France

Courriel : pierre.bleuet@cea.fr

Depuis le prix Nobel de Médecine qui a récompensé les travaux de Hounsfield et Cormack en 1979, des avancées techniques majeures ont permis de faire de la tomographie par rayons X une technique de choix pour le diagnostic médical, le contrôle non destructif, la caractérisation de matériaux ou la simple imagerie 3D. Une des forces de cette technique réside dans le fait qu'elle s'adapte à toutes les échelles, couvrant des résolutions spatiales sur 5 à 6 décades.

La tomographie par rayons X peut exploiter différentes interactions (absorption, diffraction, fluorescence, réfraction, etc) ; nous nous attardons ici essentiellement sur la tomographie par absorption qui est la technique la plus courante, que ce soit en laboratoire ou sur synchrotron.

Comme pour toutes les techniques, la course à la résolution spatiale demeure un challenge d'actualité. Les principaux axes qui ont permis d'atteindre des résolutions sub-100nm sont: (i) des sources plus compactes, mieux refroidies et plus performantes, (ii) des optiques rayons X plus efficaces avec des qualités de surface exceptionnelles (dont les procédés de fabrication découlent de la microélectronique), (iii) des détecteurs eux-aussi plus efficaces et plus résolus (en grande partie aussi grâce aux progrès en microélectronique), (iv) des développements algorithmiques (et des capacités de calcul) permettant d'aligner avant, pendant et après l'acquisition des données, de filtrer, déconvoluer, reconstruire et segmenter les données (v) des environnements de travail adaptés (stabilisation thermique, acoustique, CEM, etc).

L'objet de cette présentation sera notamment de faire un point sur les systèmes de laboratoire et de mettre en valeur leurs atouts et leurs limitations, en les positionnant objectivement par rapport aux derniers développements synchrotron mais aussi par rapport à d'autres techniques 3D.

Des focus plus précis seront discutés sur les travaux récents effectués au LETI : utilisation d'un microscope électronique à balayage couplé à des nanofils utilisés comme source de rayons X [1], système de laboratoire couplant un grandissement rayons X et un grandissement optique, retours sur des campagnes de mesure récentes effectués sur la ligne ID16A de l'ESRF [2] et positionnement par rapport au FIB.

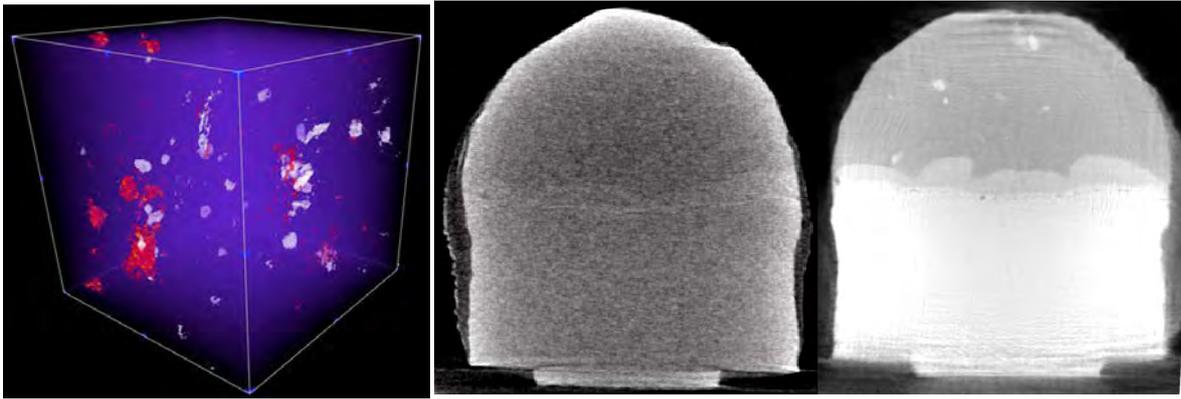


Figure 1. A gauche, tomographie de laboratoire (la source RX est un nanofil éclairé par un SEM [1]) sur un échantillon métallique. Défauts (en blanc) et agrégats de Zn (en rouge) dans une matrice d'Al (en bleu). Le cube fait 40 μm de côté. Au centre et à droite, un même pilier de cuivre analysé avec le système décrit dans [1] (180 projections, 8h) et à l'ESRF ID16A (2000x4 projections, 4h) [2]. Le pilier fait 25 microns de diamètre.

La figure 1 montre la capacité des systèmes de laboratoire actuels à résoudre des structures très contrastées même à des résolutions élevées (sub-200nm). Elle permet de mettre en avant clairement l'apport des sources synchrotron pour la nanotomographie : rapport signal à bruit excellent, meilleure résolution spatiale, différence de contraste claire entre les différentes phases, et ce même si l'atténuation entre phases est très proche. Le choix de l'utilisation d'un système de laboratoire, d'un synchrotron ou même d'un système d'imagerie 3D par FIB dépendra donc du but recherché : analyse de séries d'échantillons, recherche de défauts ou a contrario imagerie de la diffusion d'espèces chimiques donnant un très faible contraste, expériences in-situ/in-operando etc. Cette présentation sera l'occasion de faire un retour sur l'expérience acquise au LETI dans ce domaine.

Remerciements : Ce travail est financé par le programme 'Recherche Technologique de base' et l'IRT Nanoelec et a été effectué sur la PlateForme de Nanocaractérisation sur le Campus Minatec du CEA Grenoble ; les sources de rayons X et le MEB proviennent de FEI. Les campagnes de mesure ont été effectuées sur la ligne ID16A de l'ESRF, proposal MA2240.

- [1] Gomes Perini L. et al. (2017). *Developments on a SEM-based X-ray tomography system: Stabilization scheme and performance evaluation*, *R. Sci.Instr* 88.
- [2] Fraczkiewicz A. et al. (2016). *High Resolution X-Ray Computed Tomography—What Synchrotron Sources Can Bring to 3Di Devices Failure Analysis*, ISTFA 2016: Proceedings from the 42nd International Symposium for Testing and Failure Analysis (November 6–10, 2016, Forth Worth, Texas, USA).

Application de la tomographie à rayons X à la caractérisation de la microstructure et des mécanismes d'endommagement d'un alliage AlSi7Cu3

L.Wang¹, Z. Li¹, N. Dahdah¹, N. Limodin¹, A. El Bartali¹, J.-F. Witz¹,
J.-Y. Buffière², D. Balloy³, A. Tandjaoui¹, P. Quaegebeur¹ et E. Charkaluk¹

¹LML, FRE CNRS 3723, Cité Scientifique - CS20048, 59651 Villeneuve d'Ascq cedex, France

²MATEIS, UMR CNRS 5510, Avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne cedex, France

³Univ. Lille, CNRS, INRA, ENSCL, UMR 8207 - UMET - Unité Matériaux et Transformations, F-59000
Lille, France

Courriel : nathalie.limodin@centralelille.fr

L'alliage AlSi7Cu3 fabriqué par le procédé à modèle perdu possède une microstructure complexe et multi-échelle. Afin d'étudier son rôle sur les mécanismes d'endommagement dans des conditions de chargement représentatives des conditions de service des culasses automobiles (20-250°C), il est nécessaire de caractériser cette microstructure et de réaliser des essais *in situ* sous tomographie par rayons X.

La tomographie de laboratoire permet de caractériser la distribution des pores (Figure 1) dont le diamètre de Féret peut dépasser 1mm. L'espace interdendritique contient ensuite trois phases plus rigides que les dendrites d'aluminium qui, de la plus épaisse à la plus fine, sont les intermétalliques au Cu (Figure 1.a), les intermétalliques au Fe (Figure 1.b) et le Si eutectique (Figure 1.c). A haute résolution, *i.e.* à une taille de voxel d'environ 1 μm , les réseaux d'intermétalliques peuvent être résolus et caractérisés en tomographie de laboratoire, ce qui a permis notamment de quantifier l'influence d'un traitement de mise en solution à 495°C sur la dissolution des intermétalliques au Cu [1]. Cependant, la différence de coefficient d'atténuation entre Al et Si n'étant pas suffisante, la caractérisation du Si eutectique requiert un contraste de phase qui n'est possible qu'avec une source synchrotron.

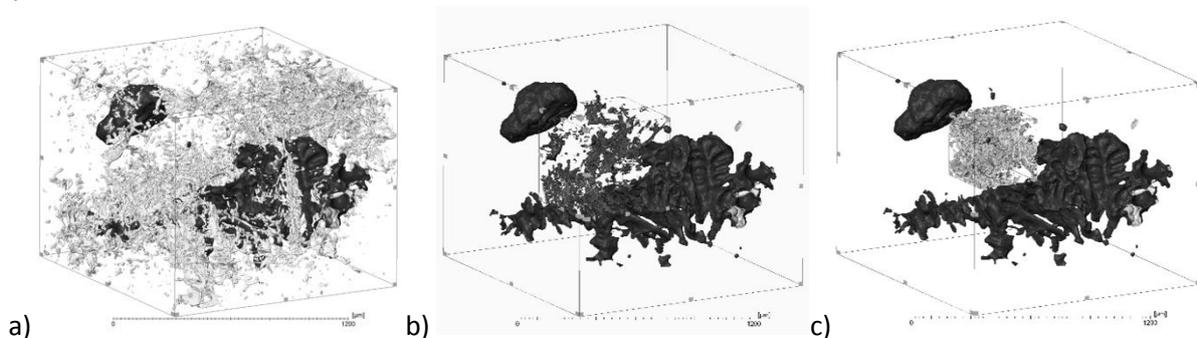


Figure 1. Rendu 3D à partir d'images de tomographie synchrotron (voxel=1.6 μm) : (a) des pores (gris foncé) et des intermétalliques au Cu (gris clair) et, dans deux sous-volumes, (b) des intermétalliques au Fe et (c) du Si eutectique.

Des essais de traction monotone sous tomographie de laboratoire ont confirmé la compatibilité de l'alliage avec la technique de Corrélation d'Images Volumiques (CIV). La CIV permet de mesurer les champs de déplacements entre deux images d'un échantillon à différentes étapes de la sollicitation ; la résolution et l'incertitude dépendent cependant étroitement de l'existence de marqueurs naturels dans le matériau. Le mouchetis formé par les pores et les intermétalliques [2,3] permet d'accéder aux champs de déformations au voisinage des pores et un bon accord est observé entre un calcul éléments finis réalisé sur un modèle numérique 3D des pores dans une matrice d'aluminium et la mesure de champs par CIV. L'amorçage des fissures se produit quasi systématiquement au voisinage des pores en interne où les déformations mesurées sont les plus grandes. Une hétérogénéité des champs est aussi observée au niveau des intermétalliques avec une bonne corrélation entre ces localisations et la fissuration.

Pour atteindre des durées d'acquisition compatibles avec celles des essais et pouvoir observer le Si eutectique, les essais de fatigue oligocyclique ont été réalisés in-situ sous tomographie synchrotron. Les dispositifs développés ont permis de faire des essais à température ambiante mais aussi à 250°C [4]. L'amorçage et la propagation des fissures sont suivis en volume dans l'échantillon à différents stades de sa durée de vie. Ces observations sont ensuite corrélées aux champs de déformations 3D obtenus par CIV. L'incertitude de la CIV est plus faible en tomographie synchrotron qu'en tomographie de laboratoire du fait d'un mouchetis plus riche grâce au Si observé par contraste de phase [5]. L'utilisation de la tomographie et des essais in-situ couplés à la CIV permet une meilleure compréhension des mécanismes agissant à l'échelle de la microstructure. Les fissures s'amorcent généralement au cours du premier cycle en sous surface près des zones de forte courbure des pores [3], mais aussi sur des inclusions rigides situées au voisinage des pores. Ensuite, ces fissures se propagent suivant les inclusions rigides où la déformation cumulée de von Mises augmente (Figure 2). Ce scénario dépend de la température. À température ambiante, l'amorçage est gouverné par la porosité tandis que la propagation est corrélée avec les phases rigides dans l'espace interdendritique. En revanche, à 250°C, les particules de Si rompent massivement et la propagation est pilotée par la coalescence de ces microfissures dans la zone la plus sollicitée de l'échantillon, *i.e.* entre ou près des pores les plus grands.

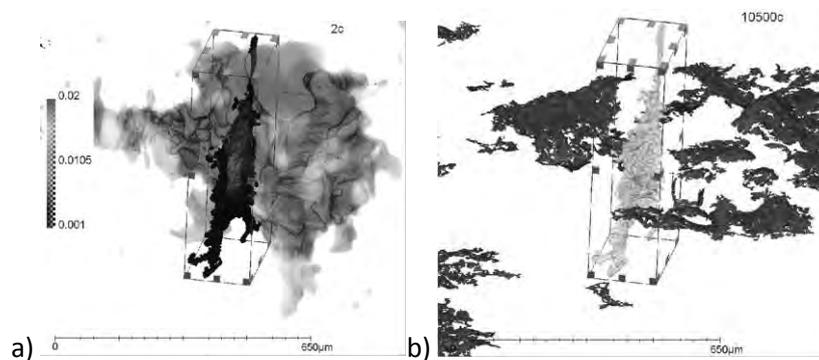


Figure 2. (a) Champs de déformation de von Mises mesuré après 2 cycles de fatigue et projeté sur une particule d'intermétallique au Cu près du pore où des fissures se sont amorcées montrant le lien entre la localisation (gris clair au centre de la particule) et (b) la fissure (en noir) à 10500 cycles.

Remerciements : Les auteurs remercient l'Agence Nationale de la recherche (projet INDiANA, ANR-12RMNP-0011) et PSA Peugeot Citroën pour le financement de cette étude et le China Scholarship Council pour le financement des thèses de Long Wang et Zaidao Li. Les synchrotrons SLS et ESRF sont également remerciés pour les temps de faisceaux accordés sur TOMCAT et ID19, respectivement.

- [1] Li, Z. Influence of the microstructure on mechanical properties and damage mechanisms in Al-Si-Cu alloys by using 2D and 3D in-situ analysis. (Lille 1, 2016).
- [2] Limodin, N. et al. Application of X-ray microtomography to study the influence of the casting microstructure upon the tensile behaviour of an Al-Si alloy. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. **324**, 57–62 (2014).
- [3] Wang, L. et al. Influence of pores on crack initiation in monotonic tensile and cyclic loadings in lost foam casting A319 alloy by using 3D in-situ analysis. Mater. Sci. Eng. A **673**, 362–372 (2016).
- [4] Dezecot, S. et al. In situ 3D characterization of high temperature fatigue damage mechanisms in a cast aluminum alloy using synchrotron X-ray tomography. Scr. Mater. **113**, 254–258 (2016).
- [5] Dahdah, N. et al. Damage Investigation in A319 Aluminium Alloy by X-ray Tomography and Digital Volume Correlation during In Situ High-Temperature Fatigue Tests. Strain **52**, 324–335 (2016).

Etude de la morphologie interne des chars intumescents issus des tests au feu par la tomographie aux rayons X et des analyses numériques

G. Okyay, F. Samyn, M. Jimenez et S. Bourbigot

Univ.Lille, CNRS, ENSCL, UMR 8207, UMET, Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France
Courriel : gizem.okyay@univ-lille1.fr

Les revêtements intumescents sont utilisés pour protéger les matériaux contre le feu: ils réagissent à la chaleur par expansion, formant un milieu poreux carboné dit « char intumescent ». Celui-ci agit comme une couche protectrice réduisant le transfert de chaleur vers le matériau. Des études antérieures ont proposé une observation qualitative des morphologies internes des chars liés aux grandeurs physiques observés pendant les tests au feu indiquant l'importance de la morphologie à l'échelle micro sur la performance du revêtement [1]. Certaines études ont modélisé l'expansion du revêtement par la vitesse de dilatation et/ou la modélisation des réactions chimiques et physiques conduisant à un bullage [2]. Ces informations sont lourdes à intégrer dans les outils de modélisation et de simulation ; d'autre part il n'existe actuellement aucun travail qui donnerait un paramètre mathématique adimensionnel de la structure interne réaliste des chars intumescents issus des tests au feu.

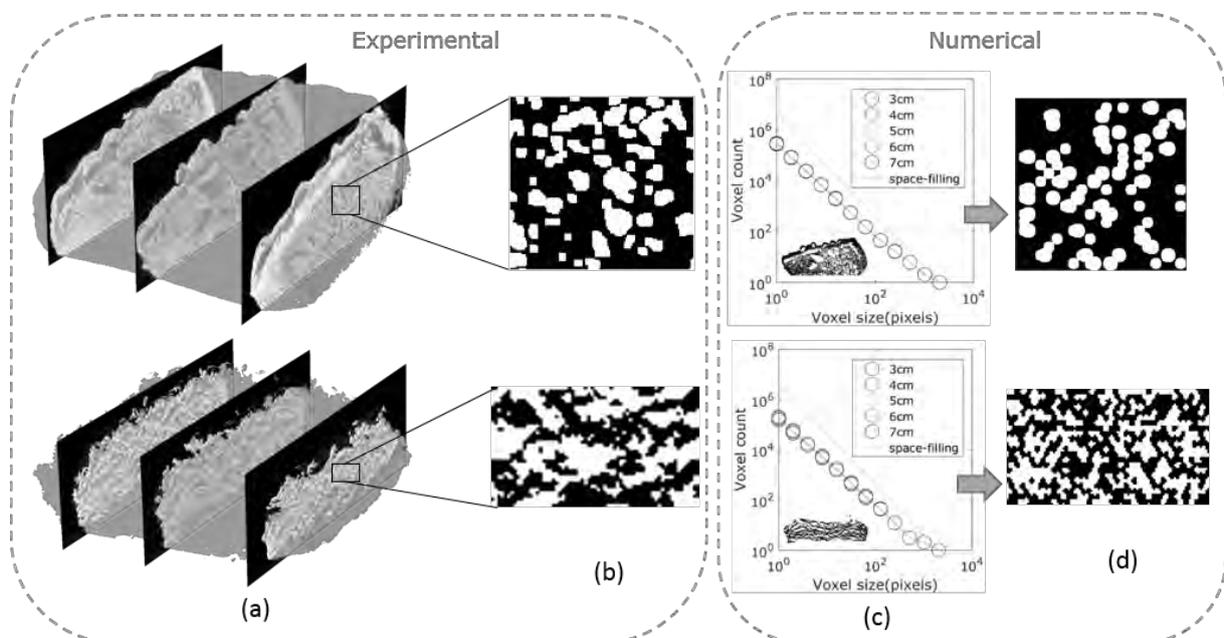


Figure 1. L'illustration de l'analyse des chars formés par les revêtements intumescents à base d'époxy (images au dessus) et de silicone (images en dessous) : (a) La tomographie au rayons X ; (b) Exemples des blocs constitutifs (approx. 1 cm²) issus des sections 2D traitées ; (c) Les analyses d'images ; (d) Blocs constitutifs générés par la modélisation et la simulation numérique de la théorie fractale.

Dans ce travail, une nouvelle approche quantitative est proposée en appliquant une analyse d'image sur les sections des volumes des chars, obtenues par microtomographie aux rayons X. Il s'agit d'une application de la théorie fractale pour caractériser les chars intumescents poreux issus de tests expérimentaux simulant des feux d'hydrocarbures. Deux types de formulations sont étudiées: revêtements à base d'époxy et de silicone. Les résultats dans l'espace 2D sont très prometteurs: ils indiquent un comportement fractal de masse pour les deux matériaux et l'invariance à l'échelle est valable d'une échelle 'micro' à une échelle 'méso'. Les écarts entre les comportements fractals reflètent les différentes modes d'actions de deux revêtements à bases de formulations chimiques différentes. Dans nos travaux antérieurs, les méthodes utilisées et les premières analyses d'image avaient été présentées [3] (Figures 1(a) et 1(c)), et leurs possibles impacts avaient été discutés sur la compréhension de la performance au feu. Dans ce travail, on va présenter une étude détaillée qui mène finalement à la génération virtuelle de certains blocs constitutifs des chars avec des méthodes numériques par des descripteurs mathématiques géométriques (Figures 1(b) et 1(d)). L'histoire physique et chimique de la formation est implicite dans les paramètres morphologiques, ce qui élimine la difficulté de simuler simultanément toutes les cinétiques impliquées. Les outils numériques utilisés avaient été validés sur la tomographie des agrégats des suies à l'échelle 'nano-micro' [4], et cette technique, dont l'utilité a déjà été démontrée pour la formation des gouttelettes, des agrégats des colloïdes, des aérosols, a été appliquée aux chars intumescents pour la première fois.

Les résultats de ce travail permettraient de générer de multiples morphologies virtuelles des chars, applicables et généralisables à différents mécanismes d'expansion en utilisant les résultats d'analyses issus de la microtomographie aux rayons X. Cette nouvelle idée d'application devrait contribuer à la modélisation et simulation numérique des chars, prenant en compte notamment la résistance, les transferts de chaleurs et les transferts couplés, réduisant ainsi les efforts expérimentaux pour prédire la morphologie issue des réactions instationnaires.

Remerciements : Cette étude a été financée par European Research Council (ERC) par la subvention European Union's H2020 - the Framework programme for Research and Innovation (2014-2020) / ERC Grant Advances Agreement n°670747 - **ERC 2014 AdG/FireBar-Concept**. La tomographie a été réalisée à la plateforme RX ISIS4D Lille, et simulations sur le cluster HPC du CRI Lille. Les auteurs remercient Dr. Grégory Hauss pour son assistance à la plateforme ISIS4D et Dr. Anil D. Naik pour avoir fourni les échantillons des tests au feu et les discussions sur les mécanismes de formation, la composition et les applications des revêtements.

- [1] Morys, M., Illerhaus, B., Sturm, H., & Schartel, B. (2016). Revealing the inner secrets of intumescence: Advanced standard time temperature oven (STT Mufu+)— μ -computed tomography approach. *Fire and Materials*.
- [2] Butler, K. M. (2002). A numerical model for combustion of bubbling thermoplastic materials in microgravity. NIST Interagency/Internal Report (NISTIR)-6894.
- [3] Okyay, G., Naik, A., Tranchard, P., Bellayer, S., Jimenez, M., Samyn, F. & Bourbigot S. (2017). Physical characterization of carbonaceous products from fire and fire retardants: assessment of the impact on fire performance. In: *Fire and Materials*, San Francisco, USA.
- [4] Okyay, G. (2016). Impact of the morphology of soot aggregates on their radiative properties and the subsequent radiative heat transfer through sooty gaseous mixtures (Doctoral dissertation, CentraleSupélec, Paris Saclay).

Caractérisation des mécanismes de déformation de polymère et de matériau composite par imagerie 3D et diffraction – Application au PEKK.

M. Pelerin^{1,2}, H. Proudhon¹, L. Laiarinandrasana¹, J.-P. Itié¹ et A. King¹

¹PSL Research University, Mines ParisTech, Centre des Matériaux UMR CNRS 7633,
63-65 rue Henry Auguste Desbrières BP 87, 91003, Évry, France

²Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers Saint-Aubin BP 48, 91192, Gif-sur-Yvette, France
Courriel : maxime.pelerin@mines-paristech.fr

Le PEKK est un polymère à hautes performances destiné au secteur de l'aéronautique et du pétrolier offshore. Ses caractéristiques mécaniques, sa résistance chimique et sa stabilité pour des températures relativement hautes pour un polymère, le placent en bonne position pour le remplacement de pièces métalliques dans un but d'allègement des structures. Ce polymère est de plus en plus utilisé industriellement comme en témoigne les annonces récentes du doublement de la capacité de production d'Arkema et d'un début de production par Solvay.

Il s'agit d'un polymère semi-cristallin compatible avec les procédés de fabrication additive et de fabrication de composites renforcés par des fibres de carbone. La phase cristalline joue un rôle essentiel dans la tenue mécanique, notamment en température : son utilisation en service continue étant garantie jusqu'à 260°C soit bien au-delà de la température de transition vitreuse (160°C) qui correspond au passage, pour la phase amorphe, à un comportement caoutchoutique.

Les essais mécaniques *in situ* en synchrotron suivis par tomographie aux rayons X sont très utiles pour l'étude de ce type de matériau, que ce soit pour quantifier les évolutions de porosité dans un polymère (Poulet, 2016) ou les mécanismes d'endommagement des composites : rupture de fibre, décohésion fibre-matrice, endommagement en tête de fibre... (Rolland, 2016). De tels essais ont été conduits sur la ligne de lumière PSICHÉ du synchrotron SOLEIL, en utilisant des éprouvettes entaillées, de matrice seule PEKK semi-cristallin [figure 1] et de la formulation composite à fibres courtes de carbone. Deux configurations de chargement ont été testées : l'essai interrompu avec un temps d'acquisition de 2 à 3 minutes par tomogramme et l'essai continu où ce temps est réduit à 15 secondes.

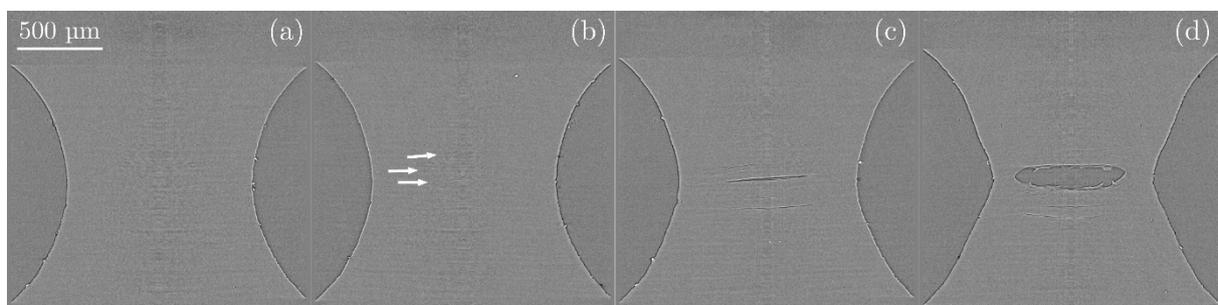


Figure 1. Évolution de l'endommagement au cours d'un essai *in situ* : (a) reconstruction tomographique de l'éprouvette à l'état initial (b) apparition des premières fissures (flèches blanches) (c) apparition d'autres fissures (d) ouverture et fibrillation

Sur les volumes reconstruits, avec une résolution de 1,7 μm (taille de voxel : 0,87 μm) et en utilisant le contraste de phase, l'apparition puis l'ouverture de fissures est visible dans les éprouvettes de matrice seule [figure 1], mais cela correspond déjà à un stade d'endommagement avancé. Pour détecter des variations microstructurales antérieures, la tomographie est couplée à des mesures de diffraction. La diffraction permet d'obtenir de nombreux paramètres supplémentaires : le taux de cristallinité, la proportion des deux formes cristallines, une information d'orientation des chaînes ou de fragmentation des cristallites, etc.

Afin d'obtenir une résolution spatiale sur les informations issues du signal diffracté, deux approches sont possibles : soit utiliser la diffraction à dispersion d'énergie et limiter avec un système de fentes une jauge dans l'éprouvette pour laquelle on collecte le spectre diffracté (King, 2016), soit utiliser la diffraction à dispersion angulaire et appliquer le principe de tomographie à des clichés de diffraction (Bleuet, 2008). C'est la diffraction-tomographie où l'on reconstruit une coupe en effectuant un profil dans la largeur de l'éprouvette pour différentes rotations de l'éprouvette afin de reconstruire par tomographie la répartition spatiale d'un scalaire calculé à partir des spectres de diffraction.

À ce stade de l'étude, différents tests ont été conduits en utilisant ces deux méthodes. Le but de cette présentation est d'exposer les résultats des essais mécaniques *in situ* et de comparer l'apport des techniques de diffraction à dispersion angulaire ou d'énergie. Les deux méthodes possédant leurs avantages et inconvénients mais apportent un réel complément d'information, nécessaire à la compréhension des modifications microstructurales en cours de déformation. Le développement de cette méthode expérimentale sera applicable à d'autres matériaux cristallins et les résultats permettront d'ajouter des paramètres de modélisation afin de mieux prédire les propriétés en service.

Remerciements : Cette étude bénéficie du soutien d'Arkema, fournissant notamment le matériau. Les essais *in situ* de tomographie et de diffraction ont été réalisés au synchrotron SOLEIL (*proposal* n°20161155).

(Bleuet, 2008) Pierre Bleuet, Eléonore Welcomme, Eric Dooryhée, Jean Susini, Jean-Louis Hodeau & Philippe Walter, *Nature Materials* 7 (2008) 468 – 472, doi:10.1038/nmat2168.

(Rolland 2016) Héloïse Rolland, Nicolas Saintier & Gille Robert, *Composites Part B* 90 (2016) 365 – 377, doi: 10.1016/j.compositesb.2015.12.021.

(Poulet, 2016) Pierre-Alexis Poulet, Gilles Hochstetter, Andrew King, Henry Proudhon, Sébastien Joannes, Lucien Laiarinandrasana, *Polymer Testing* 56 (2016) 245 – 260, doi:10.1016/j.polymertesting.2016.10.023.

(King, 2016) Andrew King, Nicolas Guignot, Pierrick Zerbino et al, *Review of Scientific Instruments* 87 (2016) 093704; doi:10.1063/1.4961365.

Session 11 : Instrumentation : nouveaux détecteurs, nouvelles pratiques

Communications orales

Quel détecteur pour quelle imagerie X

K. Medjoubi¹, A. Somogyi

¹Synchrotron SOLEIL, BP48, Saint-Aubin 91192 Gif sur Yvette, France

Courriel : kadda.medjoubi@synchrotron-soleil.fr

De nouvelles possibilités d'imagerie par rayons X ont pu voir le jour grâce à l'avènement des sources de rayonnement synchrotron de 3^{ème} et plus récemment de 4^{ème} génération. Leur grande brillance permet d'obtenir des faisceaux de rayons X cohérents et extrêmement intenses aussi bien dans la gamme des X mous que des X durs. Cette caractéristique couplée aux développements instrumentaux tels que les détecteurs a ouvert la voie vers un large champ de méthodologies d'imagerie X à très haute résolution spatiale. Elles permettent aujourd'hui d'obtenir des informations morphologiques et/ou chimiques et/ou de compositions de l'objet étudié et cela en 2D comme en 3D.

Depuis ces dix dernières années, les détecteurs de rayons X connaissent un grand essor. Les avancées technologiques, entre autres notamment le développement des détecteurs hybrides à comptage de photons [1], permettent d'imager avec une plus grande fidélité le rayonnement transmis et/ou secondaire émis par l'échantillon. A chaque modalité d'imagerie X, différents types de détecteurs peuvent être utilisés. La qualité de l'image obtenue est donc fonction du choix du détecteur et également de ses paramètres de fonctionnement.

La microscopie 2D/3D par rayons X durs au synchrotron sera principalement abordée durant cet exposé. En première partie, les principales techniques instrumentales telles que la microscopie par projection, par transmission et par balayage seront décrites ainsi que les modalités d'imagerie X qui leur sont associées. Ces dernières sont l'imagerie par contraste d'absorption, de phase, de diffusé, de fluorescence X et par diffraction cohérente.

En deuxième partie, un état de l'art actuel et à venir des détecteurs en microscopie X sera exposé. Les figures de mérites telles que la fonction de transfert de modulation (MTF), le spectre de puissance de bruit (NPS) et l'efficacité de détection quantique (DQE) qui permettent de quantifier la qualité d'une image produite par un détecteur seront explicitées et leurs méthodes de mesure seront décrites.

En troisième et dernière partie, la ligne de lumière Nanoscopium [2] du synchrotron Soleil sera présentée. Cette ligne, innovante et unique, est dédiée à l'imagerie X multimodale et multi-échelle (35 nm à 1 µm) par balayage rapide [3]. Un point particulier sera fait sur les détecteurs déployés ainsi que sur les performances d'imagerie obtenues. Des exemples d'applications en biologie, géobiologie et paléo-environnement [4] illustreront le potentiel fort actuel de Nanoscopium. En clôture de cet exposé, les perspectives techniques, méthodologiques et scientifiques de la ligne dans le cadre d'un upgrade de SOLEIL seront présentées.

[1] Brönnimann, C., & Trüb, P. (2014). *Hybrid pixel photon counting X-ray detectors for synchrotron radiation*. Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers: Accelerator Physics, Instrumentation and Science Applications, 1-29.

[2] Somogyi, A., Medjoubi, K., Baranton, G., Le Roux, V., Ribbens, M., Polack, F., ... & Samama, J. P. (2015). *Optical design and multi-length-scale scanning spectro-microscopy possibilities at the*

Nanoscopium beamline of Synchrotron Soleil. Journal of synchrotron radiation, 22(4), 1118-1129.

- [3] Medjoubi, K., Leclercq, N., Langlois, F., Buteau, A., Lé, S., Poirier, S., ... & Somogyi, A. (2013). *Development of fast, simultaneous and multi-technique scanning hard X-ray microscopy at Synchrotron Soleil*. Journal of synchrotron radiation, 20(2), 293-299.
- [4] Bergamaschi, A., Medjoubi, K., Messaoudi, C., Marco, S., & Somogyi, A. (2016). *MMX-I: data-processing software for multimodal X-ray imaging and tomography*. Journal of synchrotron radiation, 23(3), 783-794.

Ultracompact X-ray sensor based on scintillators coupled to an optical antenna

Zhihua Xie¹, Hichem Maradj², Miguel-Angel Suarez¹, Lydie Viau³, Virginie Moutarlier³, Carole Fauquet², Didier Tonneau², Thierry Grosjean¹

¹Optics Department – FEMTO-ST Institute UMR 6174 - Univ. Bourgogne Franche-Comté – CNRS - Besançon, France

²Department of Nano-object Sciences and Technologies - CINaM Institute UMR 7325 - Univ. Aix Marseille - CNRS - Marseille, France

³Department of Structured Materials and Surfaces - UTINAM Institute UMR 6213 - Univ. Bourgogne Franche-Comté - CNRS - Besançon, France

* Courriel: thierry.grosjean@univ-fcomte.fr

The development of miniaturized X-ray sensors and dosimeters is hindered by the difficulty to achieve efficient "X-ray photon"-to-electron conversion in electronic devices, which imposes large detection volumes. Indirect detection, which combines luminescent materials to visible optical detectors, has demonstrated performances in terms of image contrast and signal dynamics, and is now widely exploited by a large panel of detectors in the scientific, medical and industrial domains. In such a technique, semiconductor materials used under various forms, such as crystals or powders (called scintillators or phosphors) convert high energy impinging radiations into light that is detected with silicon-based photodiodes and cameras or with photosensitive films. The resulting optical devices are often of modest compactness, which may represent limitations from practical point-of-view. However, the technique offers great promises in low X-ray flux detection since one can detect optical luminescent signals down to a single photon. Accessing direct in-fiber XEL detection offers the prospect of a wide range of X-ray sensors and dosimeters free from bulky optics. The integration of X-ray detection functionality at the end of an optical fiber is highly desirable as it would lead to ultracompact, plug-and-play and flexible architectures establishing a completely new versatility in X-ray imaging and dosimetry.

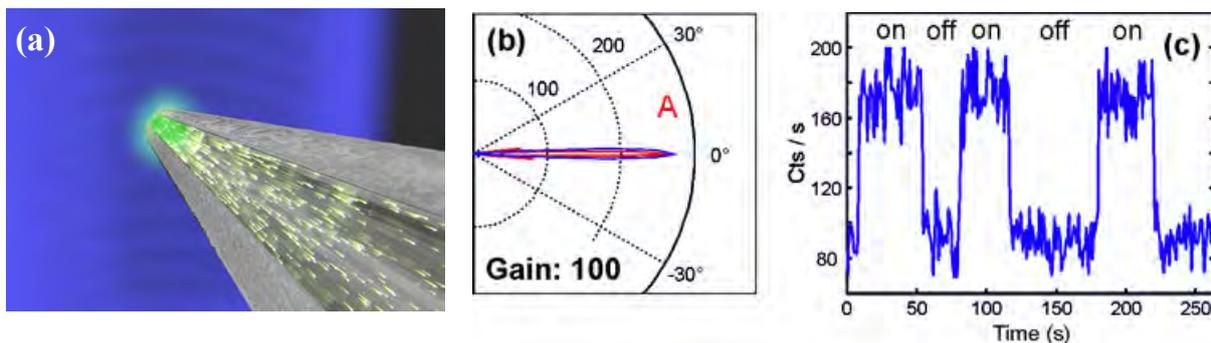


Figure 1. (a) Illustration of an optical antenna coupled to a cluster of scintillators at its end. The blue waves represent the X-rays, the intense and bright green sphere corresponds to the scintillation cluster and the sparks within the antenna body symbolize the X-ray excited photon emission from the scintillators that is strongly directed toward a narrow single mode optical fiber. (b) Simulation of the emission diagram of the optical antenna excited with a single scintillator emission center. (c) Detection of X-rays (10 keV) from a low power Copper source: time trace of the detected signal with the X-ray source on and off.

Reaching efficient optical coupling between scintillators and conventional step index optical fibers remains a real challenge owing to the strong mismatch between the almost omnidirectional dipolar emission of luminescent particles and the noticeably low numerical aperture and weak guiding properties of optical fibers. The approach followed so far consists of compensating for this low coupling efficiency by employing a large scintillating volume coupled to large core multimode fibers [1]. Scaling down dosimeter architecture with 125 μm down to 80 μm outer diameter single-mode fibers with a direct scintillator-to-fiber coupling, for instance by improving optical detection with photon counters, remains questionable and has yet to be addressed.

We recently theoretically proposed an alternative approach relying on the engineering of an ultracompact interface between a luminescent source and a fiber, aimed at optimizing the in-fiber photon outcoupling [2]. This is essentially the application of the concept of horn antenna [3] to optical frequencies, with the capability of collecting and transferring up to 70% of the luminescence photons to the fiber guided mode (Fig. 1 (a) and (b)). Here, we use this NOA approach to show experimentally direct imaging and dose detection of an X-ray focused beam with a spatial resolution of a few microns. By optimizing the coupling channel between a tiny scintillation cluster and an optical fiber, we achieve highly miniaturized and spatially isotropic X-ray detection systems: X-ray detection volumes of a few tens of μm^3 is obtained at the end of a 125 μm diameter single mode fiber, thus demonstrating both system overall compactness and local detection capability. We confirmed the high sensitivity of our sensor with the direct detection of collimated X-rays from a low power Cu target source of a standard diffractometer (Fig. 1(c)). This holds promise of ultracompact, flexible, plug-and-play and high resolution devices for monitoring, mapping and controlling the dose of high energy radiations in a wide

Remerciements : This study is funded by the Labex ACTION (ANR-11-LABX-0001-01) .

[1] M. D. Belley, et al, *Med.Phys.* **42**, 1966–1972 (2015).

[2] T. Grosjean, et al, *Opt. Express* **21**, 1762–1772 (2013).

[3] C. Balanis, *Antenna theory: analysis and design* (John Wiley & Sons, New-York, 1997).

[4] Z. Xie, et al, *Opt. Lett.* **42**, 1361-1364 (2017)

Implémentation d'un détecteur à pixels hybrides XPAD sur un diffractomètre de laboratoire pour la cristallographie résolue en temps

S. Pillet¹, N. Casaretto¹, D. Schaniel¹, P. Alle¹, E. Wenger¹, P. Parois², B. Fournier³, E.-E. Bendeif¹ et C. Palin¹

¹Université de Lorraine, CNRS, CRM2, Blvd des aiguillettes, 54506, Vandoeuvre-les-Nancy, France

²Chemistry research laboratory, University of Oxford, 12 Mansfield road, Oxford, United Kingdom

³UFR Pharmacie, Institut Galien Paris-Sud, 5, rue J.B. Clément, 92296, Chatenay-Malabry, France
Courriel : sebastien.pillet@univ-lorraine.fr

Les progrès récents dans le domaine des sources de rayons X, avec notamment le développement des sources de type XFEL ou les modes slicing sur synchrotron, ont révolutionné l'étude de la dynamique structurale de la matière par diffraction ou diffusion des rayons X, avec des applications aussi bien en biologie, chimie, qu'en science des matériaux. Des diagrammes de diffraction peuvent en effet être collectés jusqu'à des échelles temporelles de l'ordre de la femtoseconde. D'un autre côté, le développement des détecteurs surfaciques à comptage direct de photons offrent de nouvelles possibilités pour la cristallographie résolue en temps, rendant même envisageable des expériences basées sur des sources à rayons X conventionnelles de laboratoire.

Nous avons implémenté un détecteur à pixels hybrides XPAD sur un diffractomètre à monocristal de laboratoire pour la diffraction des rayons X résolue en temps sous excitation laser in-situ [1,2], en exploitant les avantages d'un tel détecteur : temps de lecture court, stockage et traitement des images dans la mémoire interne du détecteur, shutter électronique ultra-rapide [3]. Le dispositif instrumental ainsi que les méthodes d'acquisition et de traitement des données seront présentés en détails en utilisant la photo-isomérisation du composé nitroprussiate de sodium $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comme preuve de principe (figure 1). Les possibilités offertes par un tel dispositif de laboratoire seront discutées.

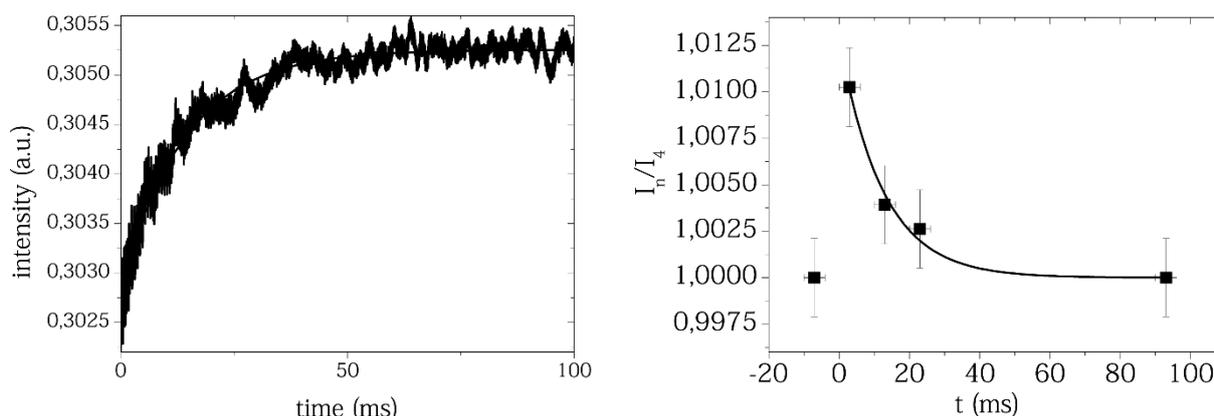


Figure 1. Comparaison de la réponse optique (gauche : absorption transitoire) et structurale (droite : intensité diffractée) d'un monocristal de nitroprussiate de sodium $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en fonction du temps suite à une excitation laser pulsée ($\lambda=450$ nm, durée = 4 ns).

Remerciements : Cette étude a été financée par le CNRS, l'Université de Lorraine, et l'Agence Nationale de la Recherche (projet Bistamat ANR-12-BS07-0030-02).

-
- [1] N. Casaretto, D. Schaniel, P. Alle, E. Wenger, P. Parois, B. Fournier, E.-E. Bendeif, C. Palin et S. Pillet, (2017). *Acta Cryst. B.*, B73, 696-707.
- [2] Fertey, P., Alle, P., Wenger, E., Dinkespiler, B., Cambon, O., Haines, J., Hustache, S., Medjoubi, K., Picca, F., Dawiec, A., Breugnon, P., Delpierre, P., Mazzoli, C. et Lecomte, C. (2013). *J. Appl. Cryst.* 46, 1151-1161.
- [3] Alle, P., Wenger, E., Dahaoui, S., Schaniel, D. et Lecomte, C. (2016). *Phys. Scr.* 91, 063001.

Création de dispositifs par impression nanométrique de rayons X synchrotron et étude nanostructurale

Carmelo Prestipino¹, Olivier Hernandez¹, Angelo Agostino², Carlo Lamberti^{2,3}, Elisa Borfecchia², Lorenzo Mino², Lise Pascale², Valentina Bonino², Marco Truccato²

¹Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR-CNRS 6226, Campus de Beaulieu, Université de Rennes 1, 35042 Rennes Cedex, France

²Department of Chemistry, Interdepartmental Centre NIS and INSTM Centro di Riferimento, University of Torino, via P. Giuria 7, I-10125 Torino, Italy

³Southern Federal University, Zorge Street 5, 344090 Rostov-on-Don, Russia

⁴Department of Physics, Centre NIS, University of Torino, via P. Giuria 1, I-10125 Torino, Italy
Courriel : carmelo.prestipino@univ-rennes1.fr

Les méthodes lithographiques sont au cœur des nanotechnologies modernes, la réduction des dimensions des motifs gravés dans les matériaux fonctionnels a permis la fabrication de circuits intégrés performants, de dispositifs de stockage, de biocapteurs, et autre dispositifs à la base de la révolution numérique. Par contre, les principales améliorations des dernières décennies reposaient principalement sur la réduction de la longueur d'onde de la lumière utilisée pendant le processus de gravure, mais cette progression est limitée pour le moment à l'utilisation des lasers ArF de 193 nm, en raison de l'absence de sources ou résines photosensibles compatibles avec les normes industrielles.

Une approche très différente pourrait impliquer l'utilisation de faisceaux de rayons X intenses et nanofocalisés. Effectivement, les rayons X produits par le synchrotron et les lasers d'électron présentent un flux capable de modifier les propriétés des matériaux [1], pour manipuler les défauts et stimuler la croissance organisée des nanostructures. La faisabilité d'une approche d'écriture nanométrique directe (sans masquage) par des rayons X a récemment été démontrée par notre groupe de recherche en réalisant un dispositif à base de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (BSCCO) comme preuve de concept.

Le BSCCO [2] est un supraconducteur à haute température, il présente une structure incommensurablement modulée composée d'un empilement selon l'axe c de sous-unités de type NaCl (isolant) et de perovskite lacunaire (supraconductrices). Cette structure particulière donne lieu à un couplage entre les zones adjacentes des plans supraconducteurs, générant des jonctions dénommées

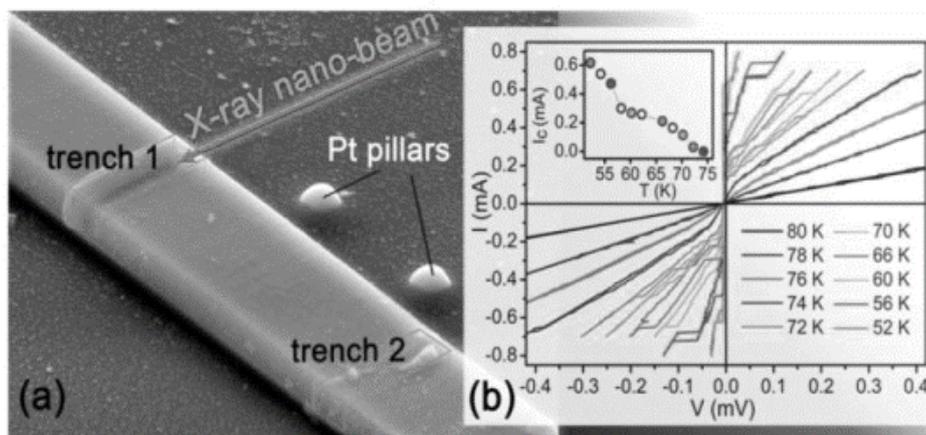


Figure 1. (a) Configuration expérimentale utilisée sur un cristal BSCCO par l'impression des RX synchrotron. (b) $I(V)$ à différentes températures avec les hystérésis des jonctions Josephson.

Josephson intrinsèque (IJJ) [3], qui peuvent être exploitées pour l'émission de rayonnement THz [4], si le courant est forcé de passer le long de l'axe c par une gravure ad hoc.

Dans des expériences récentes [5,6], nous avons utilisé des rayons X à 17,6 keV avec un flux de 1011 ph/s pour écrire directement des tranchées dans un monocristal sub-micronique avec une résolution spatiale de $55 \times 56 \text{ nm}^2$ (voir la figure 2a) [5]. Bien qu'aucune matière n'ait été retiré du cristal, les régions exposées subissent une transition supraconductrice vers un état normal/isolant, qui peut changer la direction du super-courant en le forçant à traverser les jonctions Josephson intrinsèques (IJJ), comme le montre clairement le comportement des courbes $I(V)$ en fonction de la température (voir figure 1b).

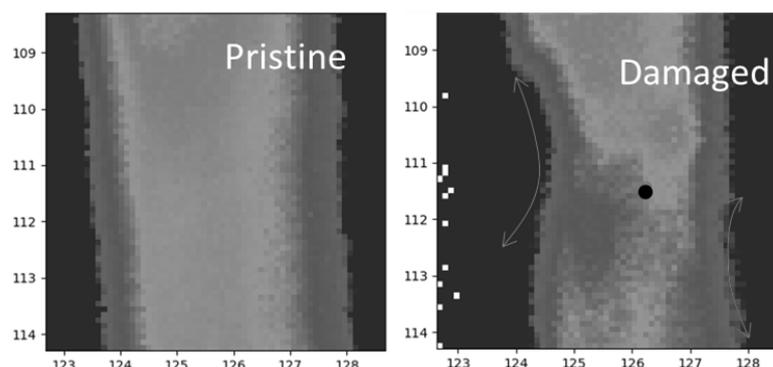


Figure 2. Carte d'intensité de la réflexion (006) avant et après endommagement ponctuel (point noir).

Une telle méthode de création de motifs nanométriques représente une nouveauté conceptuelle car elle n'implique aucun retrait de matière du substrat mais est basée sur la modification spatiale des propriétés électriques, avec de grands avantages potentiels en termes de dissipation de la chaleur, de contamination chimique et d'utilisation dans des dispositifs.

Cependant, la perspective d'un développement de cette technique nécessite une bonne compréhension des mécanismes physiques et chimiques sous-jacents qui relie l'exposition aux rayons X avec les propriétés électriques des matériaux, afin de contrôler finement les modifications souhaitées. Pour ces raisons le BSSCO a été exposé de manière répétitive aux rayons X et suivi par des mesures de microdiffraction ou par cartographie de nano diffraction et des mesures électriques couplées (Figure 2). Les premiers résultats montre un effet combiné de l'augmentation de la mosaïcité du monocristal et du changement de stœchiométrie, mais avec un champ d'endommagement très complexe.

Remerciements : les auteurs remercient l'ESRF pour le temps de faisceau alloué, cette étude a été financée par la *Compagnia di San Paolo* projet NANO-X.

- [1] Poccia N, Fratini M, Ricci A, Campi G, Barba L, Vittorini-Orgeas A, Bianconi G, Aeppli G, Bianconi A. *Nat Mater* 2011;10:733.
- [2] Maeda H, Tanaka Y, Fukutomi M, Asano T. *Jpn J Appl Phys* 1988;27:L209.
- [3] Kleiner, Müller. *Phys Rev B* 1994;49:1327.
- [4] Ozyuzer, Koshelev, Kurter, Gopalsami, Li, Tachiki, Kadowaki, Yamamoto, Minami, Yamaguchi, Tachiki, Gray, Kwok W-K, Welp. *Science* 2007;318:1291.
- [5] Truccato M, Agostino A, Borfecchia E, Mino L. et al. *Nano Lett* 2016;16:1669.
- [6] Mino L, Bonino V, Agostino A, Prestipino C, Borfecchia E, Lamberti C, Operti L, Fretto M, Leo N, Truccato M. *Sci Reports* 2017;7:9066.

Mesures de texture via les figures de pôles rapides en utilisant des détecteurs bidimensionnels sur la ligne de lumière DiffAbs (Synchrotron SOLEIL)

C. Mocuta¹, F. Geenen², N. Leclercq¹, J. Berthault¹, Ch. Detavernier²

¹Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers Saint-Aubin BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

²Research Group CoCoON, Department of Solid State Sciences, 9000 Gent, Belgique

Courriel : mocuta@synchrotron-soleil.fr

Une grande majorité des propriétés physiques des films minces et / ou des nanostructures sont en relation étroite avec leur microstructure interne ; la connaissance de cette dernière est donc d'une importance majeure. La structure, le degré de cristallinité et la texture (information sur l'orientation préférentielle des cristallites, Cullity, 1978) d'un échantillon sont parmi les paramètres pertinents.

La texture d'un film mince (Figure 1) peut être relativement 'simple' (aléatoire / échantillon poly-cristallin, texture de fibre (Pellegrino *et al.*, 2012; Remiens *et al.*, 2011; Beckers *et al.*, 2010; Deniz & Harper, 2008), épitaxie (Remiens *et al.*, 2011; Dong *et al.*, 2001; Özcan *et al.*, 2002 ; Barbier *et al.*, 2007)) ou plus 'complexe' (ex. axiotaxie : Detavernier *et al.*, 2003, Detavernier & Lavoie, 2004).

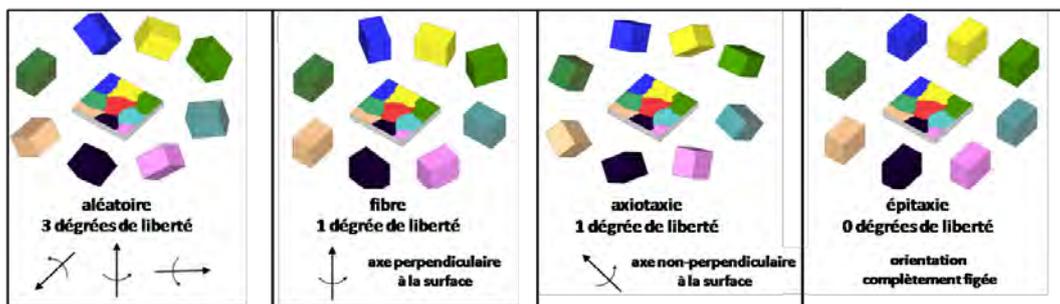


Figure 1. Illustration des différents alignements possibles des grains cristallins (textures). Image adapté à partir de DeSchutter *et al.*, (2010).

L'accès et la quantification de la texture sont faits d'habitude en mesurant ce qu'on appelle des figures de pôles. Nous allons présenter une approche expérimentale optimisée, implémentée sur la ligne de lumière DiffAbs au Synchrotron SOLEIL (Mocuta *et al.*, 2013). En utilisant un détecteur bidimensionnel à pixels hybrides et une source intense de rayons X d'un synchrotron, ainsi que l'acquisition à la volée des données (flyScan, Leclercq *et al.*, 2015), la mesure de plusieurs figures de pôles (*i.e.* un domaine de plusieurs 10° en angle de diffraction 2θ et avec une résolution angulaire sub-degré adapté pour la caractérisation des films minces métalliques) peut être effectuée en moins de 100 secondes. Les corrections nécessaires pour convertir les données dans des figures de pôles seront détaillées. Un gain dans le temps de la mesure de presque 2 ordres de grandeur par rapport à l'approche classique (avec utilisation de détecteur ponctuel) dans les mêmes conditions est obtenu. Une méthode rapide de 'filtrage' de la grande quantité de données obtenues, pour identifier rapidement pendant la campagne expérimentale les situations d'intérêt (nouvelles phases cristallines, nouvelles textures) sera aussi présentée.

Nous allons illustrer cette approche par un exemple sur des siliciures de nickel sous forme de films minces. Les siliciures de Ni, ou les siliciures de métaux de façon plus générale, sont utilisées dans des transistors à effet de champ semi-conducteur à oxyde métallique (MOSFET) comme couche intermédiaire entre le substrat semi-conducteur en Si (ou $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, SiC) et les connectiques (fils) pour résoudre les problèmes de contact électrique. Leur formation et leurs propriétés dans des dispositifs,

donc dans la proximité du substrat monocristallin en Si, sont largement influencées par (i) les différentes phases cristallines (possiblement transitoires) et (ii) des orientations préférentielles (textures), difficiles à caractériser et / ou maîtriser, et qui, à leur tour, vont déterminer des propriétés tels que la qualité du contact électrique et sa pérennité dans le temps.

Cette approche ouvre des nouvelles voies pour la caractérisation des matériaux. L'investigation des faibles quantités de matière (film minces d'épaisseur de quelques nm, clusters ou nanostructures) est possible. La rapidité de la méthode permet aussi d'envisager dans un temps raisonnable l'étude d'un grand nombre d'échantillons (étude *ex-situ* systématique de la variation d'un paramètre tel que la composition). En plus, du fait d'accès à des mesures complètes sur un domaine angulaire étendu, pas besoin d'une connaissance préalable de la phase cristalline à investiguer - des études d'apparition ou de transformation de phase (recuit thermique *in-situ*) deviennent accessibles.

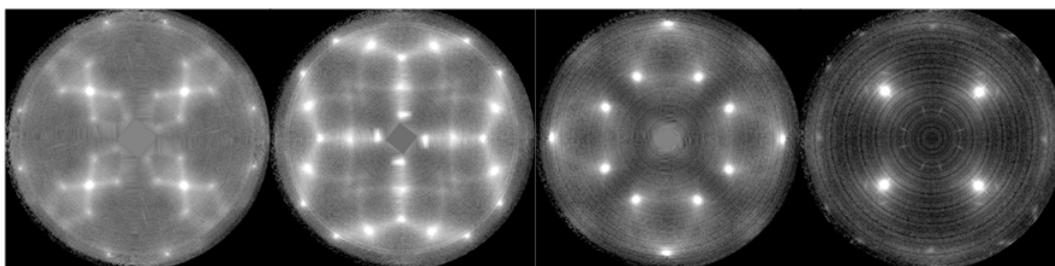


Figure 2. Exemple de figures de pôles correspondant à différents valeurs 2θ (échelle LOG des intensités, du noir au blanc) extraites à partir d'un seul jeu de données, acquis en 90 s. L'échantillon est constitué d'une couche de 5 nm $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{Si}$ / Si(001) monocristallin.

Remerciements : Une partie de cette étude a été financée par FWO Vlaanderen (Fonds de recherche scientifique Flandre). Les résultats présentés ont été obtenus sur la ligne de lumière DiffAbs (Synchrotron SOLEIL).

- Barbier, A., Bezencenet, O., Mocuta, C., Moussy, J.B., Magnan, H., Jedrecy, N., Guittet, M.J. & Gautier-Soyer, M. (2007). *Mater. Sci. Eng. B*, 144, 19.
- Beckers, M., Eriksson, F., Lauridsen, J., Baecht, C., Jensen, J. & Hultman, L. (2010). *Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett.* 4, 121.
- Cullity, B.D. (1978). *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., Reading, Massachusetts - Menlo Park, California, London -Amsterdam - Don Mills, Ontario – Sydney : Addison-Wesley
- De Schutter, B., De Keyser, K., Lavoie, C., & Detavernier, C. (2016). *Appl. Phys. Rev.* 3, 031302.
- Deniz, D. & Harper, J. M. E. (2008). *J. Appl. Phys.* 104, 063519.
- Detavernier, C., Ózcan, A.S., Jordan-Sweet, J., Stach, E. A., Tersoff, J., Ross, F.M. & Lavoie, C. (2003). *Nature*, 426, 641–645.
- Detavernier, C. & Lavoie, C. (2004). *Appl. Phys. Lett.* 84, 3549.
- Dong, L., Srolovitz, D. J., Was, G. S., Zhao, Q. & Rollett, A. D. (2001). *J. Mater. Res.* 16, 210–216.
- Geenen, F. (2017), *Formation and texture of thin film silicides*, PhD thesis, Ghent University.
- Leclercq, N., Berthault, J., Langlois, F., Lé, S., Poirier, S., Bisou, J., Blache, F., Medjoubi, K. & Mocuta, C. (2015). *15th Internat. Conf. Acceler. & Large Experim. Physics Control Systems (ICALEPCS)* Melbourne, Australia.
- Mocuta, C., Richard, M.-I., Fouet, J., Stanescu, S., Barbier, A., Guichet, C., Thomas, O., Hustache, S., Zozulya, A.V. & Thiaudière, D. (2013). *J. Appl. Cryst.* 46, 1842.
- Ózcan, A.S., Ludwig, K.F., Rebbi, P., Lavoie, C., Cabral, C. & Harper, J.M.E. (2002). *J. Appl. Phys.* 92, 5011.
- Pellegrino, G., Bongiorno, C., Ravesi, S. & Alberti, A. (2012). *J. Phys. D Appl. Phys.* 45, 355301.
- Remiens, D., Yang, L., Ponchel, F., Legier, J. F., Chateigner, D., Wang, G. & Dong, X. (2011). *J. Appl. Phys.* 109, 114101.

Session 12 : Communications d'intérêt général

Communications orales

Facteur de forme d'un polyèdre quelconque : comment éviter les découpages et pouvoir discuter les singularités de façon générale.

Bernard Crosset

Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS-UMR 7588,
 Institut des NanoSciences de Paris, 75005 Paris
 Courriel : bernard.crosset@insp.jussieu.fr

En utilisant le produit vectoriel, $\dot{V} \wedge \dot{W}$, et le produit scalaire, $\dot{V} \bullet \dot{W}$, opérations invariantes par rotation et par changement de base, on peut montrer que le facteur de forme d'un polyèdre s'écrit :

$$F_{\text{polyedre}}(\dot{q}) = \iiint_{\text{polyedre}} \exp(-i \dot{q} \bullet \vec{r}) d^3v$$

$$= \sum_{j=1}^{n_s} \left[\sum_{t=1}^{p(j)} \frac{\dot{q} \bullet (\overrightarrow{A_{w_{j,t}} A_j} \wedge \overrightarrow{A_{w_{j,t-1}} A_j})}{(\dot{q} \bullet \overrightarrow{A_{w_{j,t}} A_j})(\dot{q} \bullet \overrightarrow{A_{w_{j,t-1}} A_j}) q^2} \right] \exp(-i \dot{q} \bullet \overrightarrow{OA_j})$$

où les A_j sont les n_s sommets et les $A_{w_{j,t}}$ sont les $p(j)$ sommets connectés au sommet j . Le circuit des arêtes, $w_{j,t}$, autour du sommet A_j est parcouru d'arête adjacente en arête adjacente, c'est-à-dire de face en face.

Cette expression ne fait intervenir que les coordonnées des sommets et le circuit de leurs connexions. **Elle ne fait pas intervenir de découpages particuliers en morceaux élémentaires.** On donnera deux moyens de la démontrer. Les deux permettent de conclure à sa validité pour des **polyèdres quelconques** : polyèdres étoilés, polyèdres branchés.

Pour une direction quelconque du vecteur de diffusion, \dot{q} , le facteur de forme décroît comme q^{-3} pour les grands q , plus vite que le facteur de forme de la sphère qui décroît en q^{-2} .

Les pôles des fractions intervenant dans la formule donnent lieu à trois types de singularités :

- * les directions de \dot{q} perpendiculaires à une arête. Pour ces directions, la décroissance est en q^{-2} .

- * les directions de \dot{q} normales à une face. Pour ces directions, la décroissance est en q^{-1} et proportionnelle à l'aire de la face. Notons qu'il n'y a pas de battements associés intrinsèquement à la face ; lorsque des battements apparaissent, ils sont dus au parallélisme de deux faces, courant pour les polyèdres symétriques et ont pour fréquence la distance entre les deux faces.

- * la singularité à l'origine qui conduit évidemment à un facteur de forme égal au volume.

Lorsque l'on passe à des objets plus "arrondis", se pose la question de la survivance et de l'évolution de telles singularités. Une approche numérique permet d'aborder ces questions.

Une application permettant l'utilisation de la formule est facile à mettre en œuvre : <http://www.insp.jussieu.fr/-7-Logiciels-.html>.

[1] Crosset, B. (2010). *J. Appl. Cryst.*, 50.

Histoire du X, avec de gros grains de sel et de calcite

O.B.M. Hardouin Duparc

LSI, École polytechnique, 91128, Palaiseau, France
Courriel : olivier.hardouinduparc@polytechnique.edu

Aujourd'hui il est habituel de donner comme exercice aux étudiants débutants des séries d'angles θ mesurés en pics de réflexion par la méthode de Bragg pour plusieurs cristaux élémentaires dont on tait le nom pour demander alors à ces étudiants de déterminer la nature cristallographique et le paramètre de maille de ces cristaux, en leur donnant la valeur de la longueur d'onde du rayonnement X monochromatique utilisé, par exemple 1,5418 Å pour la raie $K\alpha$ du cuivre. On ignore, avec sagesse, qu'il fut un temps assez long durant lequel on procédait de manière inverse : On utilisait ce que l'on savait de la structure de certains cristaux pour déterminer précisément les longueurs d'ondes des raies X émises par le plus possible d'atomes pour les cataloguer, grâce à ce que l'on appelait la spectroscopie de rayons X dont Henry Moseley fut le génial pionnier.

En effet, l'expérience de Laue, Friedrich et Knipping de 1912 prouvait aussi que les 'X' de Röntgen (1895) étaient de nature ondulatoire (ce dont doutait William H. Bragg, le père), avec une longueur d'onde de l'ordre des distances interatomiques cristallines raisonnablement supposées, à savoir de l'ordre de 10^{-8} cm. La spectroscopie atomique pouvait alors espérer apprendre beaucoup sur les énergies des orbitales atomiques internes de nombreux atomes comme en témoigne les percées des travaux de Moseley avant son décès à 27 ans aux Dardanelles en août 1915 (par erreur d'appréciation de ses supérieurs, dont un certain Churchill à l'époque).

Moseley, à la suite des Bragg après quelques balbutiements sur la structure atomique du sel NaCl (halite), se basait sur des cristaux de halites pour mesurer les longueurs d'onde de ces raies spectroscopiques, en prenant comme distance interplanarie atomique simple du sel, $d_{(200)}$, la valeur $2,814 \cdot 10^{-8}$ cm.

Arthur Holly Compton (de l'effet Compton) reconnut bien vite que les cristaux de sels ne constituaient pas un bon étalon. Darwin, le petit-fils du père de l'évolutionisme, l'avait montré par le calcul, sur la base d'observations qu'il avait faites avec Moseley, et Paul Ewald proposa de parler de cristaux mosaïque pour ces pseudo mono-cristaux.

Les cristaux de calcite pure (e.g. les spath d'Islande), bien que de structure a priori nettement plus complexe que la halite, rhomboédrique à dix atomes par maille primitive (deux unités CaCO_3), furent choisis en remplacement des cristaux de halite. Manne Siegbahn (le père), qui était devenu un spécialiste de la spectroscopie des rayons X, posa la distance interplanarie atomique la plus réfléchissante (en réflexion de Bragg) de la calcite comme étant égale à 3029,04 à 18° C (sic).

Manne Siegbahn dut reconnaître qu'il utilisait là une unité qui lui servait de référence pour ses mesures spectroscopiques mais qui était arbitraire. Il l'appela alors unité X, égale, pour lui, à 10^{-11} , sans indiquer l'unité mais il est clair dans ses articles qu'il travaillait en cm.

Manne Siegbahn savait que la loi de Bragg n'est pas absolument exacte, comme l'avait montré expérimentalement son élève Karl Wilhelm Stenström dans sa thèse soutenue en

1919, et Siegbahn savait que les théories dynamiques d'Ewald ou de Darwin pouvaient rendre compte de ces petits effets.

Mais il revint à d'autres de contester que le λ de Siegbahn soit égal à 10^{-11} cm, non pas à cause des problèmes de définition du mètre ou de problèmes d'interaction dynamiques des rayons X avec la matière, mais parce que le nombre d'Avogadro utilisé par les Bragg, par Moseley et par Siegbahn pour déduire les paramètres de maille d'un cristal à partir de la densité macroscopique du cristal et la masse de ses atomes, ce nombre d'Avogadro (ou nombre de Loschmidt, dont l'estimation grossière était un but important à atteindre du temps de l'article d'Albert Einstein sur le mouvement brownien en 1905) n'était pas bien estimé.

On apprit indépendamment à mesurer autrement les longueurs d'onde des rayons X, on affina les mesures du nombre d'Avogadro et on détermina ainsi le facteur correctif à appliquer aux mesures de Siegbahn pour les transcrire en mètres contemporains.

Cette histoire, compliquée, est désormais oubliée et ne doit surtout pas être utilisée pour perturber les étudiants qui apprennent la loi de Bragg et les structures cristallines. Mais il peut être utile de leur dire que leurs grands ancêtres ont eux-aussi rencontré beaucoup de difficultés et ne les ont résolues que progressivement.

Pour les chercheurs plus confirmés et pour les enseignants, cette histoire permet de réviser ses bases et de re-réfléchir à des concepts et des unités qui nous sont peut-être devenus aujourd'hui trop évidents, et elle peut aussi servir à nous rendre indulgents, ou prudents, lorsque nous rencontrons des difficultés de définitions dans des discussions avec des collègues qui travaillent dans des domaines a priori pourtant très voisins du nôtre.

Remerciements : Je remercie les bibliothèques de l'École polytechnique et du CEA de Saclay qui me permettent d'obtenir, directement ou par prêt entre bibliothèques, des ouvrages ou des articles non accessibles sur la toile www.

Session A

Communications par affiches

Lundi 14 après-midi

Concernant la nature des isomères photoinduits dans les complexes de ruthenium dinitrosyl

D. Schaniel¹, N. Casaretto¹, E.-E. Bendeif¹, T. Woike², A. K. E. Gallien³, P. Klüfers³ et S. Pillet¹

¹Université de Lorraine, CNRS, CRM2, Nancy, France

²Institut für Strukturphysik, TU Dresden, Dresden, Allemagne

³Departement für Chemie, LMU, Munich, Allemagne

Courriel : dominik.schaniel@univ-lorraine.fr

Nous présentons des résultats de photocristallographie, en combinant des mesures de diffraction de rayons X et de spectroscopie infrarouge, afin d'éclairer la nature des états isomères des ligands nitrosyl dans les complexes $[\text{RuX}(\text{NO})_2\text{PR}_3]\text{BF}_4$ ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_3, \text{PCyp}_3, \text{Pcy}_3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [1]. Les composés peuvent être classés en deux types de structures, l'une adoptant une géométrie $\nu\text{OC-5}$, pyramide à base carrée (ou octaèdre vacant), alors que l'autre une géométrie TBPY-5 , bipyramide trigonale (Fig. 1).

Nous montrerons que les différentes géométries affectent la capacité des complexes à adopter des configurations isomères photo-induits : les complexes de type $\nu\text{OC-5}$ présentent plusieurs isomères photo-induits du ligand NO cependant les complexes de type TBPY-5 ne montrent qu'un seul photo-isomère.

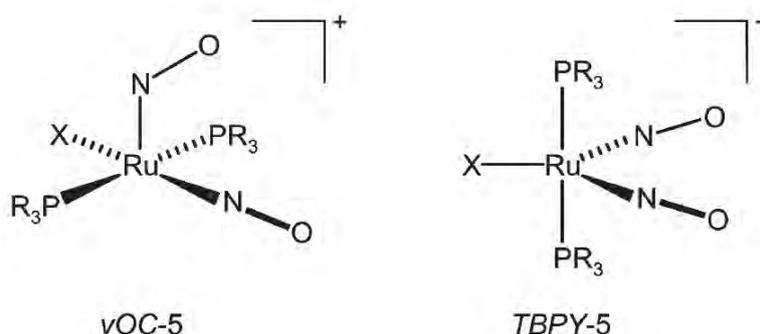


Figure 1. Figure illustrant les deux types de structure des complexes ruthenium dinitrosyl.

Les diverses structures photo-induites, caractérisées par diffraction des rayons X [2-4], seront discutées, comparées à des calculs DFT. Un schéma général de photo-isomérisation dans cette famille de complexes dinitrosyl sera présenté.

Remerciements : Cette étude a été soutenue financièrement par l'Université de Lorraine, l'Institut Jean Barriol, et l'ANR (projet BISTA-MAT: ANR-12-BS07-0030-01). N. C. a profité d'une bourse ministérielle de doctorat et T. W. remercie l'Université de Lorraine pour son séjour en tant que professeur invité.

[1] Gallien, A.K.E., Schaniel, D., Woike, T. & Klüfers, P. (2014). *Dalton Transactions*, 43, 13278-13292.

[2] Casaretto, N., Pillet, S., Bendeif, E.-E., Schaniel, D., Gallien, A.K.E., Klüfers, P. & Woike, T. (2015). *IUCr*, 2, 35-44.

[3] Casaretto, N., Pillet, S., Bendeif, E.-E., Schaniel, D., Gallien, A.K.E., Klüfers, P. & Woike, T. (2015). *Acta Crystallographica*, B71, 788-797.

[4] Casaretto, N., Fournier, B., Pillet, S., Bendeif, E.-E., Schaniel, D., Gallien, A.K.E., Klüfers, P. & Woike, T. (2016). *CrystEngComm*, 18, 7260-7268.

Caractérisation 3D de la microstructure d'échantillons polycristallins par DAXM

J-B.Marijon¹, F.Grennerat², O.Robach²⁻³, J-S.Micha²⁻⁴, O.Castelnau¹

¹Arts et Métiers ParisTech – PIMM 151 bd de l'Hôpital 75013 PARIS, France

²CEA-CNRS CRG-IF BM32 beamline at ESRF, Grenoble, France

³Université Grenoble Alpes, INAC-SPrAM and CNRS, SPrAM and CEA, INAC-SPrAM, PCI, Grenoble, France

⁴Université Grenoble Alpes, INAC-SP2M and CEA, INAC-SP2M, NRS, Grenoble, France

Courriel : jean-baptiste.marijon@ensam.eu

La DAXM [3-4] (Differential-Aperture X-ray Microscopy) est une méthode dérivée de la micro-diffraction Laue [1-2]. La micro diffraction-Laue permet de mesurer l'orientation cristalline dans le volume de jauge ainsi que la déformation élastique (et contrainte associée). La résolution spatiale est très fine latéralement (~300nm, correspondant à la section du faisceau), mais elle est nettement moins bonne selon la direction du faisceau en raison de la pénétration des RX dans l'échantillon. La DAXM permet, grâce à un système d'ombrage successif de l'image de Laue, de décomposer en profondeur les clichés de Laue avec une résolution micrométrique.

Nous présenterons les développements récents de la DAXM. Cette technique est basée sur l'utilisation du rayonnement synchrotron; nous avons utilisé la ligne CRG BM32 du synchrotron européen ESRF. Le faisceau de rayons incident, polychromatique et fortement focalisé, pénètre dans l'échantillon, et l'image de diffraction collectée est une superposition des diagrammes de Laue de tous les cristaux situés sur le trajet du faisceau incident. La DAXM utilise, en supplément de la microdiffraction Laue "classique", un masque mobile qui absorbe une partie des faisceaux diffractés. L'analyse de l'évolution des niveaux de gris des pixels de l'image en fonction de la position du masque permet non seulement de reconstruire la microstructure du matériau en profondeur mais aussi d'accéder à la distribution 3D des déformations élastiques (et des contraintes associées). L'un des avantages de la DAXM est sa résolution spatiale, de l'ordre du micromètre, qui permet d'envisager l'analyse des concentrations de contraintes dans les matériaux polycristallins, dans le cadre des approches micromécaniques expérimentales. La technique a été utilisée à plusieurs reprises dans la littérature, mais les auteurs ne donnent quasiment aucun détails sur la méthode de reconstruction utilisée.

Nous présenterons les équations géométriques du problème. On montre ainsi que la reconstruction 3D nécessite une procédure de dérivation des niveaux de gris; nous nous sommes limités ici à une dérivation par différence finie d'ordre 1, qui reste sensible au bruit d'image. Pour déterminer la géométrie du montage, on propose l'utilisation de la fluorescence de l'échantillon, couplée à une description simplifiée de l'atténuation du faisceau par l'échantillon ne prenant en compte qu'un coefficient d'absorption unique. Le modèle de calibration est testé sur plusieurs matériaux, avec de très bons résultats. La capacité de la DAXM à reconstruire une microstructure sera illustrée sur un échantillon modèle : un plan de macles dans un polycristal d'acier inoxydable. On montre que la résolution de la DAXM est variable d'un pixel à l'autre du détecteur; la microstructure peut cependant être reconstruite avec une précision de l'ordre du micromètre.

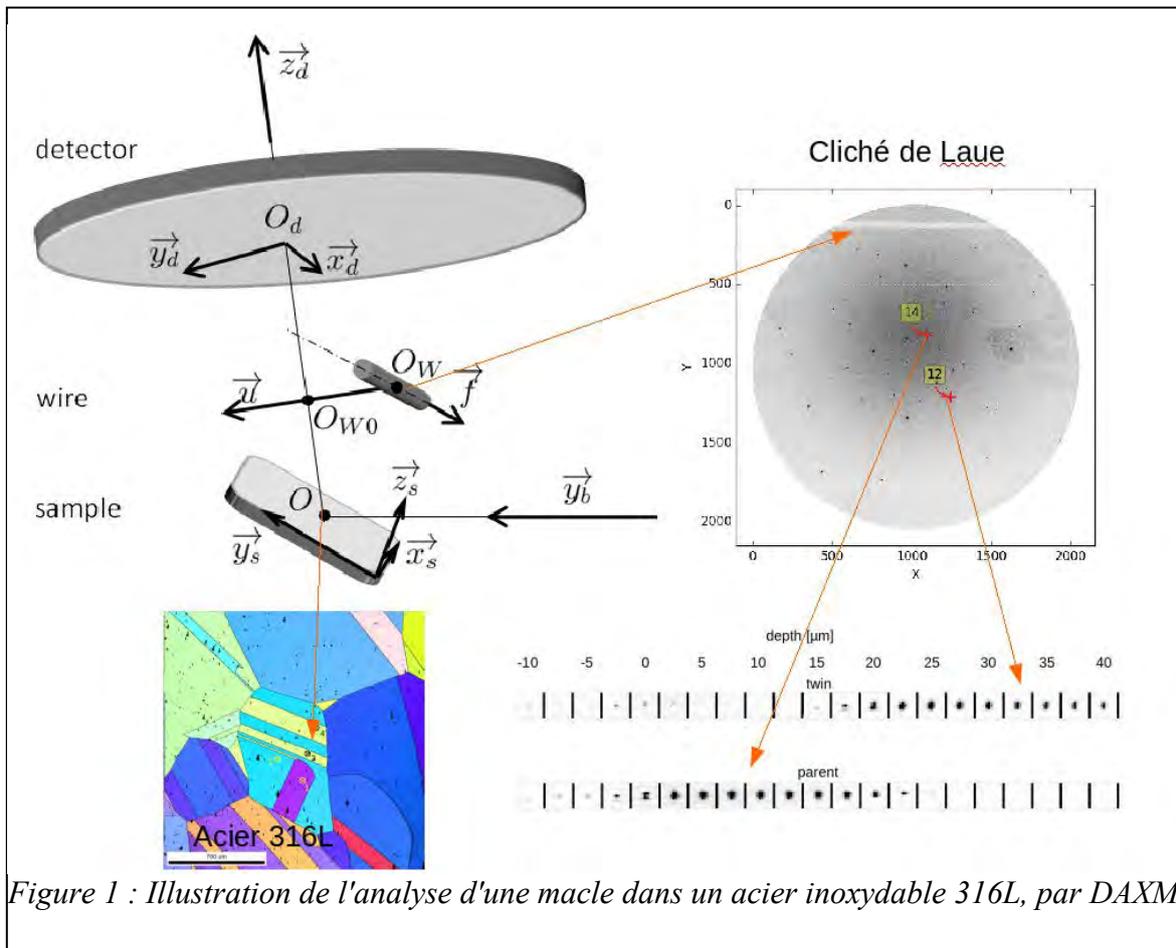


Figure 1 : Illustration de l'analyse d'une macule dans un acier inoxydable 316L, par DAXM

PSICHÉ: une ligne de lumière dédiée aux mesures *in situ* de diffraction des rayons X et de tomographie

J.P. Itié, E. Boulard, J.P. Deslandes N. Guignot et A. King

Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, St Aubin BP48, 91192 Gif-sur-Yvette cedex

Courriel : jean-paul.itie@synchrotron-soleil.fr

La ligne Psiché de SOLEIL a pour source de photons un wiggler multipole sous vide qui lui permet de bénéficier d'un faisceau blanc (entre 15 et 80 keV). Ceci ouvre la possibilité de faire de la diffraction X en dispersion d'énergie (angle fixe et énergie variable) et de l'imagerie 2D ou 3D (tomographie) en faisceau blanc ou rose et bien sûr de combiner ces deux techniques sur le même échantillon dans les mêmes conditions. Dans cette présentation nous présenterons le montage installé sur la ligne en précisant ces avantages et ses inconvénients. Nous montrerons aussi l'intérêt du montage dit CAESAR¹ qui permet de combiner la diffraction en dispersion d'énergie et la diffraction en dispersion angulaire tout en conservant la sélection spatiale de la zone étudiée.

Les images de tomographies sous haute pression et haute température que nous montrerons ont été obtenues soit en utilisant une version de la cellule Paris-Edinburgh (PE) où les enclumes sont montées sur des roulements motorisés² (ROTOPEC) qui permettent une rotation de 360°, soit une cellule PE classique montée sur le tomographe de Psiché, avec une ouverture angulaire limitée à 130°, ce qui introduit quelques artefacts dans les images sans pour autant les rendre inutilisables.

Le premier exemple, en collaboration avec L'IMPIC, sera consacré à la synthèse³ d'un carbure de magnésium Mg_2C_3 obtenu à haute pression (6 GPa) et haute température (1300 K) et récupéré dans les conditions ambiantes. Le système CAESAR a été utilisé sans imagerie couplé. Tout d'abord, en dispersion d'énergie nous avons pu observer la croissance de la nouvelle phase puis un spectre de diffraction en dispersion angulaire a été mesuré en vue d'affiner sa structure. L'affinement final sur l'échantillon récupéré a permis de déterminer la structure de ce nouveau carbure de magnésium (monoclinique C2/m).

Le deuxième exemple portera sur une expérience de tomographie *in situ* avec la cellule PE. La diffraction ne sera utilisée ici seulement pour mesurer la pression dans la cellule. Le but de l'expérience est d'étudier le transport du magma dans les conditions du manteau terrestre et d'imager la distribution du liquide le long des grains solides et de regarder son évolution avec le temps. Pour cela nous avons effectué des tomographies rapides (10s d'enregistrement toutes les 15s) à haute pression et haute température. Nous avons pu observer une ségrégation du fer hors du liquide et la création de petit nodule de fers. Nous avons pu également déterminer le taux de cristallisation du fer en fonction du temps.

Le troisième et dernier exemple, en collaboration avec L'IMPIC, combine à la fois la diffraction X et les mesures de tomographie en cellule ROTOPEC sur des liquides sous haute pression et haute température. Le volume et donc la densité du liquide est obtenu par les images tandis que la diffraction x permet d'accéder au $S(Q)$ (système CAESAR). Nous avons effectuées des mesures de diffraction x en dispersion d'énergie entre 17 et 70 keV sur une gamme angulaire comprise entre 3° et 30°. Nous avons pu ainsi étendre le domaine accessible et utilisable en Q jusqu'à 18 \AA^{-1} , ce qui, bien que limité, reste un des domaines les plus étendus obtenu sous haute pression et haute température.

Nous concluons cette présentation en montrant les possibilités offertes par un couplage des techniques de diffraction et d'imagerie. Nous verrons également des propositions d'améliorations de notre montage qui devrait nous permettre d'augmenter la vitesse d'acquisition tout en augmentant l'ouverture angulaire de notre cellule (passant de 130° à 165°).

- 1 Y. Wang et al, J. Appl. Cryst. 37, 947 (2004)
- 2 J. Philippe et al, High Pressure Research 36(4): 512 (2016)
- 3 T.A. Strobel et al, Inorganic Chemistry 53(13): 7020 (2014)

Détecteurs CPAD, HPAD CdTe et source de rayons X microfoyer à l'argent : utilisation pour les mesures à haute résolution.

E. Wenger¹, S. Dahaoui¹, T. Woike², H. Ott³, P. Allé¹, C. Palin¹ & D. Schaniel¹

¹Université de Lorraine, CNRS, CRM2, Blvd des aiguillettes, 54506, Vandoeuvre-les-Nancy, France

²Institut für Strukturphysik, TU Dresden, Dresden, Allemagne

³Bruker AXS GmbH, Östliche Rheinbrückenstr. 49, 76187 Karlsruhe, Germany

email : emmanuel.wenger@univ-lorraine.fr

Keywords: Single crystal X-ray diffraction, HPAD, CPAD / CMOS detector, XRD data analysis, charge density modelling.

En raison de leur très faible niveau de bruit et de leur grande dynamique, les détecteurs de rayons X dits à Pixels Hybrides (HPAD) utilisés avec des sources de RX de laboratoire à l'énergie du Mo, permettent de fournir des ensembles de données de diffraction intéressants pour modéliser la densité électronique dans les matériaux moléculaires ou organométalliques (Wenger *et al.*, 2014, Allé *et al.*, 2016). Néanmoins, l'utilisation de sources de RX de plus haute énergie telle que l'argent ($E(K_{\alpha}(\text{Ag})) = 22.2 \text{ keV}$) pour limiter les phénomènes d'absorption peut poser problème pour des capteurs en silicium de faible épaisseur (300 à 500 μm) en raison de la faible efficacité à ces énergies (<30%). Des capteurs avec des épaisseurs de silicium plus importantes (1000 μm) ou avec des Z plus élevés (CdTe, GaAs), avec des taux d'absorption de 60 à 90% à 22.2 keV, constituent une alternative intéressante.

Parallèlement à cette technologie de détection des rayons X, existent des diffractomètres de laboratoires équipés de détecteurs intégrateurs APS-CMOS ou CPAD (*Charge Integrating Pixel Array Detector*) dont les caractéristiques sont intéressantes pour les études de densité de charges (Claiser *et al.*, 2017, Jarzemska *et al.*, 2014).

Pour cette étude, nous avons utilisé des cristaux de $[\text{Na}_2, \text{Fe}(\text{CN}_5)\text{NO}, \text{H}_2\text{O}]$ et de $[\text{K}_3, \text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}, (\text{H}_2\text{O})_2]$. Les données de diffraction ont été collectées à 100K et avec une source de rayons X à l'énergie de l'argent (22.2 keV) au moyen de deux détecteurs : d'une part un détecteur DECTRIS PILATUS 3R CdTe 300K et d'autre part les détecteurs Bruker APS-CMOS PHOTON100 et PHOTONII.

Après une brève présentation des caractéristiques de chaque détecteur et leur principe de fonctionnement, une analyse statistique des données sera montrée. Nous présenterons ensuite les modèles de densité électronique obtenus à partir du formalisme de Hansen et Coppens (MoPro). ((Hansen & Coppens, 1978)

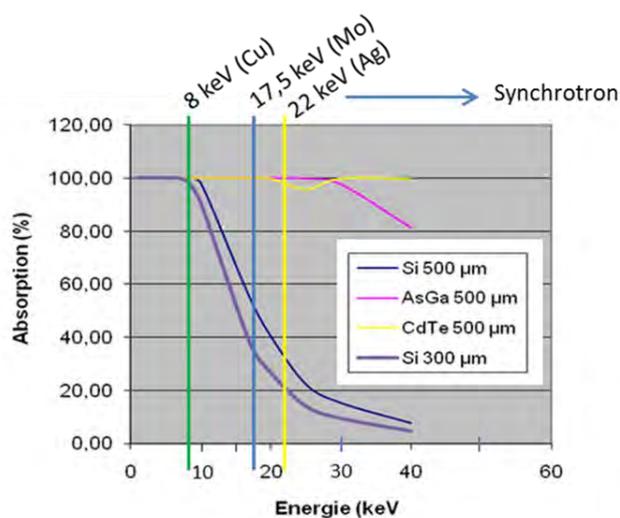


Figure 1 : efficacité d'absorption de différents matériaux de capteurs pour les détecteurs à pixels hybrides en fonction de l'énergie des photons X.

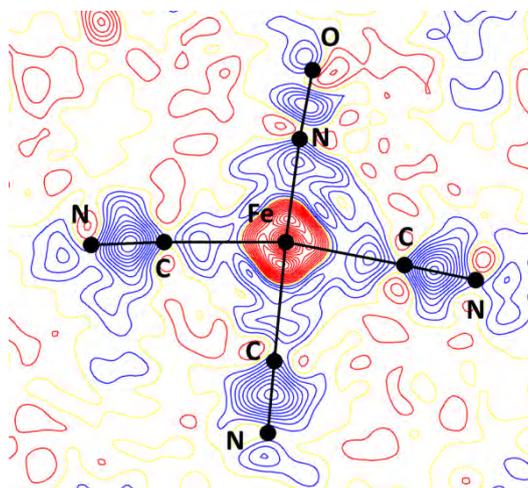


Figure 2 : Carte montrant la densité électronique non prise en compte par le modèle sphérique dans un plan Fe-C-N de la molécule de nitroprussiate de sodium : mise en évidence des liaisons chimiques (en bleu) et des zones de déplétion des orbitales *d* de l'atome de fer (en rouge). (Données de diffraction collectées avec un détecteur Bruker PHOTONII)

Références :

- Allé, P., Wenger, E., Dahaoui, S., Schaniél, D. & Lecomte, C. (2016). *Phys. Scr.* **91**, 063001.
- Claiser, N., Voufack, A. B., Souhassou, M., Wenger, E., Dahaoui, S., Yan, Z., Gillet, J.M., Sugimoto, K., Ito, M. & Ott, O. 24th Congress and General Assembly of the IUCr, Hyderabad, 2017.
- Hansen, N. K. & Coppens, P. (1978). *Acta Crystallogr. A.* **34**, 909–921.
- Jarzemska, K. N., Kamiński, R., Dobrzycki, L. & Cyrański, M. K. (2014). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **70**, 847–855.
- Wenger, E., Dahaoui, S., Alle, P., Parois, P., Palin, C., Lecomte, C. & Schaniél, D. (2014). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **70**, 783–791.

Utilisation conjointe de la diffraction des rayons X et de simulations numériques pour l'étude de matériaux irradiés : application à SiC et ZrC

A. Boule¹, A. Debelle², A. Chartier³, T. Jourdan⁴, S. Pellegrino⁵, J. -P. Crocombette⁴

¹Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, CNRS UMR 7315, Limoges, France

²Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière, Université Paris-Sud, CNRS/IN2P3, Université Paris-Saclay, Orsay, France.

³CEA, DEN, DPC, SCCME, Gif-Sur-Yvette, France.

⁴CEA, DEN, SRMP, Gif-sur-Yvette, France.

⁵CEA, DEN, SRMP, Laboratoire JANNUS, Gif-sur-Yvette, France.
Courriel : alexandre.boule@unilim.fr

Les carbures, tels que SiC et ZrC, font l'objet de nombreuses études pour des applications en tant que matériaux de structure et de gainage dans le domaine de l'industrie nucléaire. En tant que tels, ils sont potentiellement soumis à de nombreuses sources d'irradiation : neutrons, particules alpha et produits de fission. Une parfaite connaissance de l'évolution structurale et microstructurale de ces matériaux soumis à de telles conditions est donc primordiale en vue de leur mise en œuvre future. L'utilisation de faisceaux d'ions, produits par des accélérateurs de particules, permet de simuler ces conditions d'irradiations, sans subir les contraintes liées à la manipulation de matériaux radioactifs et permet, de plus, un contrôle fin des paramètres d'irradiation (notamment la fluence, l'énergie et la nature des particules incidentes).

Nous nous intéressons ici à des monocristaux de SiC irradiés par des ions Fe⁺ de 100 keV et des monocristaux de ZrC irradiés par des ions Au⁺ de 1.2 MeV. Malgré la similarité structurale de ces deux matériaux, ils présentent un comportement sous irradiation radicalement différent. La collision entre les ions incidents et les atomes du matériau cible donne lieu à un transfert d'énergie cinétique conduisant à un déplacement des atomes de la cible hors de leurs positions d'équilibre, voire, si le transfert d'énergie dépasse une valeur seuil, à la création de défauts ponctuels. Dans le cas de ZrC, l'augmentation de la fluence d'irradiation, conduit à la coalescence des défauts ponctuels pour donner lieu à la formation d'agglomérats d'interstitiels, de boucles de dislocations puis à un réseau enchevêtré de lignes de dislocations. Dans le cas de SiC, l'agglomération des défauts ponctuels est relativement limitée en phase cristalline et conduit rapidement à une amorphisation du matériau.

La diffraction des rayons X (DRX) en haute résolution, associée à des modélisations numériques, soit à l'échelle atomique (dynamique moléculaire - DM), soit à l'échelle mésoscopique (dynamique d'amas - DA) permet de rationaliser les comportements observés. La simulation des profils de DRX, à l'aide du programme RaDMaX, permet de déterminer les gradients de déformation et de désordre consécutifs à l'irradiation [1,2]. Dans le cas de SiC, le signal de diffraction généré à partir des boîtes de calculs de DM est quantitativement comparé aux mesures de DRX expérimentales. Il est démontré, indépendamment par DRX et DM, que la déformation libre maximale, induite par les amas de défauts ponctuels, atteint près de 6 %, et que la dissipation de l'énergie associée à cette déformation est le moteur de l'amorphisation [3,4]. Dans le cas de ZrC, la DA, associée, d'une part, à des calculs *ab initio* pour la détermination des énergies de formation et de migration des défauts et de leurs volumes de relaxation et, d'autre part, à des modélisations Monte Carlo des cascades de collisions, permet de calculer les gradients de déformation élastique dans les cristaux au cours du temps [5,6]. La confrontation qualitative et quantitative de ceux-ci aux gradients déterminés expérimentalement permet de valider la séquence de transformation « défauts ponctuels

→ boucles de dislocations → lignes de dislocation », où la relaxation de l'énergie de déformation élastique est cette fois induite par la formation des lignes de dislocations.

- [1] A. Boulle, A. Debelle (2010). *J. Appl. Cryst.*, 43, 1046-1052.
- [2] M. Souilah, A. Boulle, A. Debelle (2016). *J. Appl. Cryst.*, 49, 311-316.
- [3] A. Debelle, A. Boulle, A. Chartier, F. Gao, W. J. Weber (2014). *Phys. Rev. B*, 90, 174112.
- [4] A. Boulle, A. Debelle (2016). *Phys. Rev. Lett.*, 116, 245501.
- [5] S. Pellegrino, J. -P. Crocombette, A. Debelle, T. Jourdan, P. Trocellier, L. Thomé (2016). *Acta Mater.*, 102, 79-87.
- [6] A. Debelle, J. -P. Crocombette, A. Boulle, A. Chartier, T. Jourdan, S. Pellegrino, D. Bachiller-Perea, D. Carpentier, J. Channagiri, T. H. Nguyen, F. Garrido, L. Thomé (2017) soumis à *Mater. Today*.

Etude par diffusion des rayons X de l'eau intercalée dans un papier multi-feuillets d'oxyde de graphène

S.Rouzière¹, J.D. Núñez², E. Paineau¹, A.M. Benito², W. Maser², P. Launois¹

¹Laboratoire de Physique des Solides, CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 91405, Orsay Cedex, France

²Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Zaragoza, E-50018, Espagne
Courriel : stephan.rouziere@u-psud.fr

Les molécules confinées à l'échelle nanométrique dans les structures carbonées planaires présentent des propriétés structurales et dynamiques uniques, conduisant au transport ultra-rapide de l'eau [1] ou à la filtration moléculaire [2]. L'oxyde de graphène (OG), sous forme d'un papier composé d'entités formées par l'empilement de quelques feuillets de graphène recouverts de groupes fonctionnels oxygénés [3], est une structure hydrophile dans laquelle les molécules d'eau s'intercalent par adsorption entre les feuillets, ce qui en fait un système modèle pour l'étude du nano-confinement bidimensionnel de l'eau entre couches hydrophiles. Deux types d'eau intercalée peuvent coexister dans ce système [4], avec des mobilités translationnelles et rotationnelles différentes [5] : (i) l'eau liée aux groupes fonctionnels des couches OG et (ii) l'eau physisorbée entre les couches. Les cycles de sorption/désorption de l'eau ont été principalement étudiés par diffusion des rayons X à des températures $T < 100^\circ\text{C}$, en considérant la variation de la distance inter-couche d_{001} [6]. Cependant, aucune simulation des mesures de diffusion des rayons X n'avait été proposée pour comprendre les variations de la réflexion 001 en fonction de l'hydratation et de la nature de l'eau intercalée.

Nous avons étudié, par diffusion des rayons X, l'eau intercalée au cours de la déshydratation par chauffage [$T : 20\text{-}200^\circ\text{C}$] et de l'hydratation sous atmosphère de vapeur d'eau saturante, d'un papier OG (Figure 1). Un modèle structural simple, prenant en compte le type d'eau intercalée, a permis de comprendre les variations d'intensité et de position des réflexions de diffusion observées expérimentalement [7]. Entre 20 et 100°C , on observe une forte variation de la position et de l'intensité de la réflexion 001 que nous attribuons à la désorption de l'eau physisorbée. Au-delà de 100°C , les simulations ont permis de démontrer que la diminution d'intensité de la réflexion 001 était due à l'élimination de l'eau liée accompagnée de la suppression progressive des groupes fonctionnels oxygénés. Ces résultats montrent qu'une modélisation simple des effets d'adsorption d'eau sur le diagramme de diffusion des rayons X est un outil efficace pour comprendre les phénomènes physico-chimiques associés à ce système. Une telle approche pourrait être étendue au nano-confinement de l'eau dans d'autres systèmes bidimensionnels [8].

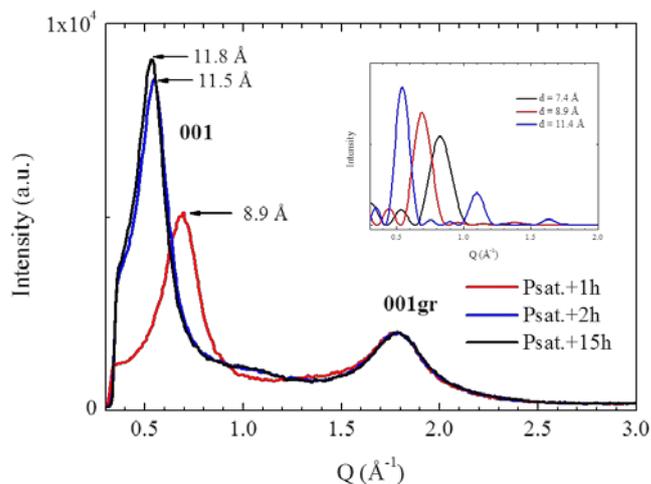


Figure 1. Intensité suivant la direction 00l après 1h, 2h et 15h d'hydratation du papier OG sous atmosphère de vapeur d'eau saturante. Insert : simulations numériques du diagramme de diffusion, considérant l'intercalation de molécules d'eau physisorbée entre 4 couches OG.

Remerciements : Cette étude a été financée par l'ANR (projet SEDECO, ANR-10-LABX-0035: Labex NanoSaclay), le ministère espagnol MINECO (projets ENE2013-48816-C5-5-R et ENE2016-79282-C5-1-R) et le gouvernement d'Aragon (programme DGA-T66-GCEN).

- [1] Nair, R.R., Wu, H.A., Jayaram, P.N., Grigorieva, I.V. & Geim A.K. (2012) *Science*, 335, 442-444.
- [2] Joshi, R.K., Carbone, P., Wang, F.C., Kravets, V.G., Su, Y., Grigorieva, I.V., Wu, H. A., Geim , A.K. & Nair, R. (2014) *Science* 343, 752-754.
- [3] Lurf, A., He, H., Forster, M. & Klinowski, J. (1998) *J. Phys. Chem. B* 102, 4477.
- [4] Núñez, J.D., Benito, A.M., Rouzière, S., Launois, P., Arenal, R., Ajayan, P.M. & Maser, W.K. (2017) *Chem. Sci.* 8(7):4987-4995.
- [5] Buchsteiner, A., Lurf, A. & Pieper, J. (2006). *J. Phys. Chem. B*, 110, 22328–22338.
- [6] Talyzin, A. V., Luzan, S. M., Szabo, T., Chernyshev, D. & Dmitriev, V. (2011) *Carbon*, 49, 1894–1899; You, S., Sundqvist, B., Talyzin, A. V. (2013) *ACS Nano*, 7, 1395–1399.
- [7] Rouzière, S., Núñez, J.D., Paineau, E., Benito, A.M., Maser, W. & Launois, P. (2017) *J. Appl. Cryst.* 50,876–884.
- [8] Li, Q., Song, J., Besenbacher, F. & Dong, M. (2015) *Acc. Chem. Res.* 48, 119–127.

Développement d'une cellule liquide avec contrôle hydrodynamique pour la microscopie des rayons X en transmission

C. Chevallard¹, C. Gosse², P. Guenoun¹, S. Lefrançois³, S. Swaraj³, A. Besson³, S. Stanescu³, and R. Belkhou³

¹ LIONS, IRAMIS, CEA-Saclay, 91190 Gif-sur-Yvette, France

² Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, LPN-CNRS, 91460 Marcoussis, France

³ Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, BP-48 Saint-Aubin, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France
Courriel : stefan.stanescu@synchrotron-soleil.fr

Les études spectro-microscopiques dans la gamme spectrale des rayons X couvrant les seuils d'absorption du C, K, Ca, N et jusqu'à l'O, appelée « la fenêtre de l'eau », présentent un intérêt particulier pour les systèmes bio-physico-chimiques hydratés, en phase liquide et pour les interfaces liquide/solide. La longueur d'atténuation des rayons X dans l'eau dans cette gamme d'énergie permet l'utilisation des cellules fermées avec des épaisseurs de quelques microns. La complexité de la mise en place de ce type d'environnement est liée à la difficulté de faire coexister un système hermétiquement fermé, situé dans une chambre à vide, avec les exigences de transparence nécessaires pour les mesures en transmission des photons X. Nous présentons ici le design d'une cellule dédiée à l'étude des liquides et des interfaces liquide/solide, ainsi que les tests préliminaires réalisés avec le microscope STXM (*Scanning Transmission X-ray Microscope*) de la ligne de lumière HERMES [1] du synchrotron SOLEIL. Le design sera détaillé en soulignant les choix techniques en lien avec les contraintes fluidiques et d'utilisation du microscope.

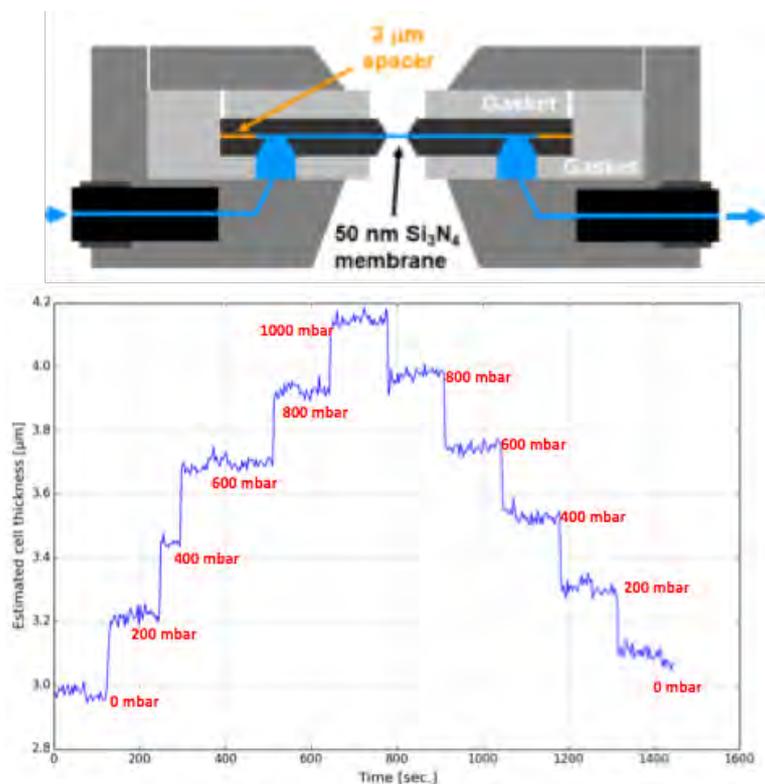


Figure 1. Haut : schéma en coupe transverse de la cellule liquide ; bas : épaisseur apparente de la cellule (déformation de la membrane de Si₃N₄) en fonction de la pression utilisée pour l'actuation du fluide.

Nous démontrons ensuite, pour la première fois à notre connaissance, un parfait contrôle hydrodynamique de la cellule. Pour cela un système de contrôle micro-fluidique commercial [2], par pressurisation d'un gaz (azote, dans notre cas), a été choisi pour l'actuation des liquides. Des mesures tests ont mis en évidence la possibilité d'un échange de liquide sans mélange décelable. Plus encore, des premiers tests utilisant des électrovannes contrôlées ont démontré la possibilité de réduire le temps d'échange du liquide de la cellule d'un facteur > 50 . De cette manière et grâce à une gestion des signaux TTL entre la mesure STXM et l'ouverture de ces électrovannes nous pouvons envisager des schémas de mesure plus complexes.

[1] R. Belkhou, S. Stanescu, S. Swaraj, A. Besson, M. Ledoux, M. Hajlaoui, et D. Dalle (2015), *Journal of Synchrotron Radiation*, 22(4), 968-979.

[2] <http://www.fluigent.com>

Etude d'une phase originale $\text{Bi}_3\text{Te}_3\text{O}_{9,5}(\text{NO}_3)_2$ à structure non-centrosymétrique

A. Huez, N. Barrier, P. Boullay

Laboratoire CRISMAT, UMR 6508 CNRS ENSICAEN, 6 bd Maréchal Juin, 14050 CAEN, France.

Courriel : antoine.huez@ensicaen.fr

Dans les domaines des sciences des matériaux, un certain intérêt est porté sur les structures non-centrosymétriques. En effet, la non-centrosymétrie peut engendrer de nombreuses propriétés intéressantes comme par exemple la pyroélectricité, la piézoélectricité ou encore l'optique non linéaire. Une façon de construire une structure non-centrosymétrique est d'utiliser des polyèdres qui eux-mêmes ne possèdent pas de centre d'inversion. Dans des oxydes, ces polyèdres asymétriques peuvent être obtenus en utilisant des éléments à paire libre stéréochimiquement active tels que I^{5+} , Bi^{3+} , Te^{4+} , Se^{4+} , Sb^{3+} ou encore Sn^{2+} . L'utilisation de ces éléments va favoriser l'apparition de phases non-centrosymétriques¹. L'exploration du système chimique Bi-Te-O a été effectuée afin d'isoler de nouvelles phases.

$\text{Bi}_3\text{Te}_3\text{O}_{9,5}(\text{NO}_3)_2$ a été synthétisée par voie hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes à partir de nitrate de bismuth(III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $5\text{H}_2\text{O}$ et de tellurite de sodium $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$. Le composé a cristallisé sous la forme d'aiguilles dans une maille hexagonale de paramètres $a = 9,8290 \text{ \AA}$, $c = 4,1896 \text{ \AA}$. Sa structure a été résolue avec SUPERFLIP² dans le groupe d'espace non-centrosymétrique $P-62m$ puis affiné avec le logiciel Jana2006³ à partir des données de diffraction RX sur poudre.

La structure (figure 1) peut être décrite à partir d'un empilement de polyèdres de bismuth(III) octaédriques et de polyèdres de tellure(IV) bipyramidaux à base triangulaire formant des colonnes reliées les unes aux autres par des nitrates situés sur les plans de bismuth.

Une analyse DRX en température a également été effectuée afin de mettre en évidence une ou plusieurs transitions de phase (figure 2). Les déplacements des ions nitrates entraînent une amorphisation de la structure pour ensuite former la phase $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$, oxyde mixte de tellure(IV) et tellure(VI).

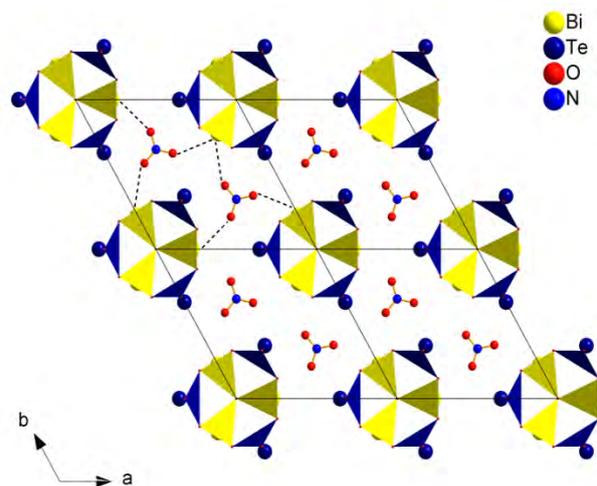


Figure 1 : Structure de $\text{Bi}_3\text{Te}_3\text{O}_{9,5}(\text{NO}_3)_2$

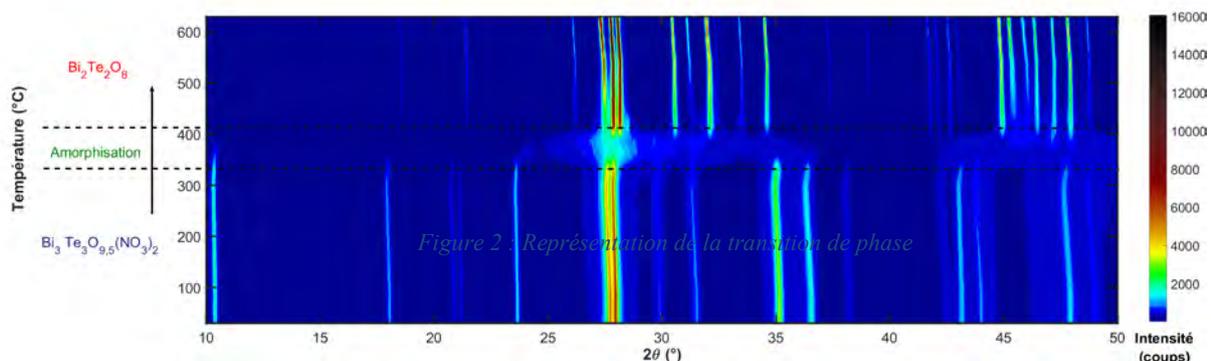


Figure 2. Représentation de la transition de phase

[1] Halasyamani, P. S.. Chem. Mater., 2004, 16 (19), 3586-3592

[2] Palatinus, L. & Chapuis, G. J. Appl. Cryst. 2007, 40, 786-790.

[3] Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. Z. Für Krist. - Cryst. Mater. 2014, 229 (5), 345–352.

Localisation et déconvolution du champ de contrainte analysé par diffraction des rayons X

C. Kahloun¹, P. Franciosi¹, Riad Badji², S. Queyreau¹, B. Bacroix¹

¹LSPM–CNRS, UPR 3407, Université Paris 13, 93430 Villetaneuse, France

² Centre de Recherche en Soudage et Contrôle (CSC) B.P 64, Cheraga Alger

Courriel : charlie.kahloun@lspm.cnrs.fr

L'analyse des contraintes par diffraction des rayons X n'est possible que lorsque l'état de contrainte dans la zone irradiée est homogène [1]. Nous proposons dans cette étude de discuter les résultats de l'analyse dans le cas où le champ de contrainte varie sur une distance inférieure à l'étendue de la zone irradiée. Nous ferons l'hypothèse que la mesure obtenue est la convolution spatiale du champ de contrainte. La convolution peut s'étudier aux différents niveaux de l'analyse des contraintes. Une étude a tenté d'étudier cette convolution par mesure de la répartition spatiale de l'intensité incidente dans la zone irradiée [2]. Nous caractériserons la fenêtre de convolution à l'aide de la réponse du diffractomètre à un échelon de contrainte et nous proposerons une expression approchée de la réponse impulsionnelle du diffractomètre figure n°1. Les caractéristiques de cette réponse impulsionnelle ont été étudiées en fonction du choix des angles d'incidences [3].

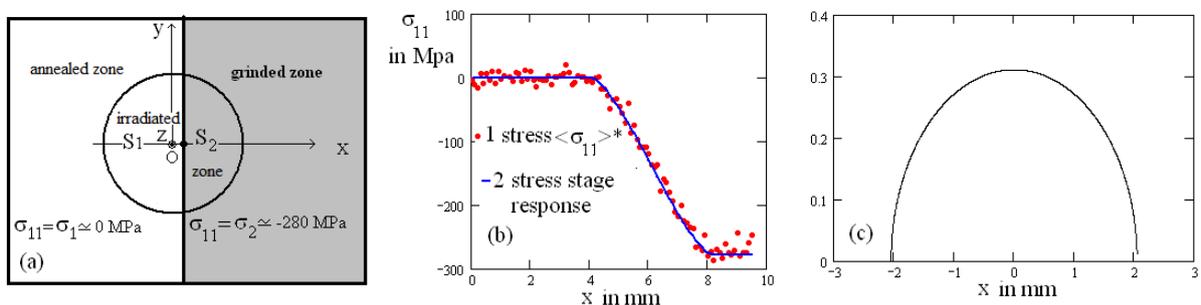


Figure n°1 : (a) Eprouvette mi-recuite mi-rectifiée (b) Réponse à un échelon de contrainte (c) Réponse impulsionnelle du diffractomètre

Nous donnons un exemple de déconvolution d'un champ de contrainte. La déconvolution est un problème inverse mal posé en raison de la dispersion des mesures et de l'instabilité de la solution. Différentes méthodes connues de régularisation permettent de stabiliser la solution [4-5-6-7]. Ces méthodes de régularisation ont été mises en œuvre afin de restituer le champ de contrainte présent des joints soudés de faibles dimensions obtenus par soudage laser et faisceau d'électrons [8-9-10]. Nous proposons ici une régularisation par troncature de la transformée de Fourier associée à l'étude de la stabilité des solutions figure n°2.

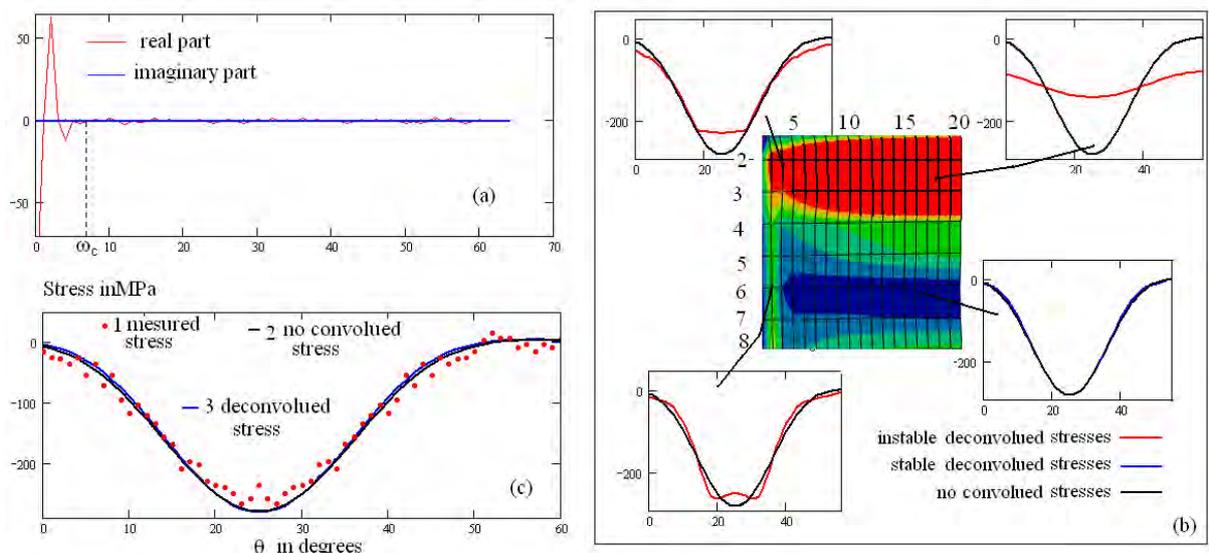


Figure n°2 : (a) Transformée de Fourier du champ convolué. (b) Cartographie de la stabilité des solutions. (c) Solution la plus stable.

- [1] Norme XP A 09-285. Méthode d'essai pour l'analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X. (1999)
- [2] V. Hennion, J.M. Sprael and H. Michaud. Contribution to residual-stress evaluation in high-stress-gradient zones by X-ray diffraction. Journal of applied crystallography. (2000).
- [3] Kahloun C., Badji R., Queyreau S., Franciosi P., Bacroix B. Spatial Convolution of a Stress Field Analyzed by X-Ray Diffraction, Advanced Materials Research, 996, 169-174. (2014).
- [4] A.N. Tikonov, V Arsenine. Méthode de résolution des problèmes mal posés. Moscou . (1976)
- [5] L.B. Lucy. An iterative technic for the rectification of observed images. Astronomical Journal, 754-754, (1974).
- [6] A. Tarantola. Inverse problem theory-methode for data fitting and model parameter estimation. Elsevier (1987).
- [7] Van Cittert, P.H., Z.Phys. 69 298. (1931)
- [8] C. Kahloun, C. Badawi (1994). X-ray Analysis. The case of substantial stress gradients and strong heterogeneity, Proceeding of ICRS4, p252. Balitmore (1994)
- [9] C. Kahloun, K.F.. Badawi, A. Diou Analyse des contraintes par diffraction X - Forts gradients et fortes hétérogénéités. Publication de l'IITT international. Editions Hermes. (1991)
- [10] C. Kahloun Analyse diffractométrique des contraintes résiduelle dans les joints soudé de faibles dimensions. Soudage et Techniques Connexes. Vol 57 pp 43-54. (2003).

Synthèse et caractérisation de MOFs fluorescents à base de Zr(IV) et de ligands à transferts de proton intramoléculaires (ESIPT)

V. Trannoy,^{1,2,3} A. Léaustic,¹ C. Livage,² C. Roch,² N. Guillou,² M. Haouas,² C. Allain,³ G. Clavier,³ T. Devic⁴ and P. Yu¹

¹ ICMMO-ECI, UMR CNRS 8182, Université Paris-Sud, 91405, Orsay, France

² ILV, UMR CNRS 8180, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 78035, Versailles, France

³ PPSM, UMR CNRS 8531, ENS Cachan, 94235, Cachan, France

⁴ IMN, UMR CNRS 6502, Université de Nantes, 44322, Nantes, France

Courriel : nathalie.guillou@uvsq.fr

Bien que les MOFs (Metal Organic Frameworks) aient été principalement développés à des fins de séparation et de stockage de gaz, leur utilisation pour la détection d'espèces chimiques par adsorption est très attrayante, puisqu'ils permettent de combiner un niveau élevé de détection et une sélectivité adaptable. L'objectif de ce travail est de développer de nouveaux MOFs luminescents très stables capables de détecter certaines molécules y compris dans l'eau. Plus précisément, notre attention s'est focalisée sur l'utilisation de ligands présentant une fluorescence de type ESIPT (Excited State Intramolecular Proton Transfer).[1] La fluorescence ESIPT est un processus ultra-rapide (<ps), caractérisé principalement par un déplacement de Stokes "anormalement élevé" et une forte sensibilité à son environnement induite par la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire (Fig. 1). L'avantage des molécules de type ESIPT est la préservation de leur très bon rendement quantique à l'état solide, même lorsqu'on les intègre à la charpente du MOF. En effet, bien que le nombre de MOFs contenant des ligands de fluorescence de type ESIPT soit très limité, leurs rendements quantiques fluorescents sont bien supérieurs à la moyenne.[2] Notre attention s'est portée sur l'acide 2,2'-bipyridine-3,3'-diol-5,5'-dicarboxylique ($H_2bp(OH)_2dc$),[3] sa taille étant similaire à celle de l'acide 4,4'-biphenyldicarboxylique (H_2bpdc) utilisé pour la synthèse de l'UiO-67 [4] et du MIL-140C [5], MOFs à base de Zr(IV).

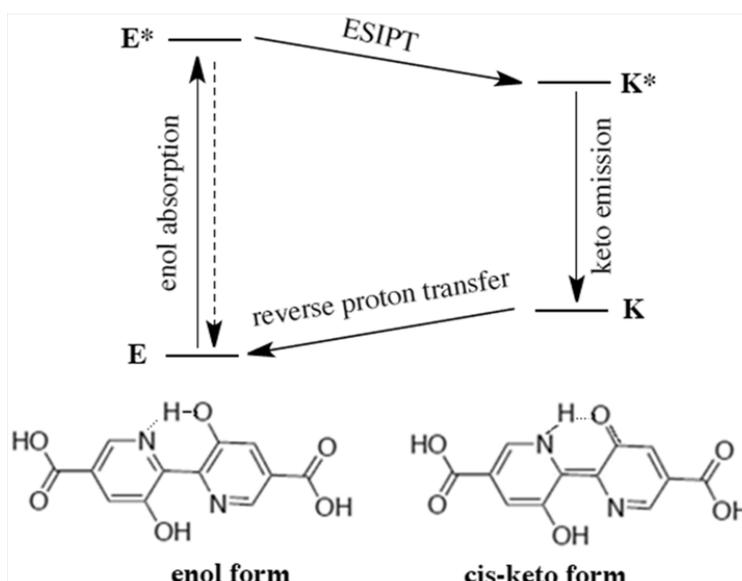


Figure 1. Illustration du processus de type ESIPT dans l'acide ($H_2bp(OH)_2dc$).

Sur la base de ce concept, nous avons synthétisé des MOFs fluorescents de type MIL-140 et UiO-67. Les composés type MIL-140 combinant une porosité relativement importante et une stabilité chimique bien supérieure à celle des solides du type UiO-67, nous nous sommes focalisés sur ceux-ci. La modulation des conditions de synthèse a permis l'obtention de MOFs à teneur variable en ligand fluorescent : 5%, 10%, 50% et 100%. L'ensemble des solides a été caractérisé par diffraction des Rayons X, RMN du solide, analyse thermique, mesures de surface spécifique et mesures de fluorescence. Les résolutions structurales des composés fluorescents ont été réalisées à partir de la diffraction par la poudre. L'indexation des diagrammes a montré que ces solides étaient iso-structuraux du MIL-140C (Fig. 2) et le modèle structural du composé "original" a donc été utilisé comme point de départ pour l'affinement des diagrammes par la méthode de Rietveld. La localisation des atomes restants a été réalisée par recuit simulé *via* l'utilisation de groupes rigides pour la molécule organique et par calculs de Fourier différence pour les molécules d'eau à l'intérieur des cavités. Le MIL-140(bp(OH)₂dc) présente des chaînes inorganiques constituées de polyèdres ZrO₇ connectés par arrêtes. Ces chaînes sont reliées par les ligands formant ainsi des canaux triangulaires (Fig. 2). L'une des différences observées par rapport au MIL-140C, en dehors de l'augmentation du taux d'hydratation, est l'angle de torsion entre les deux groupements phényle des ligands.

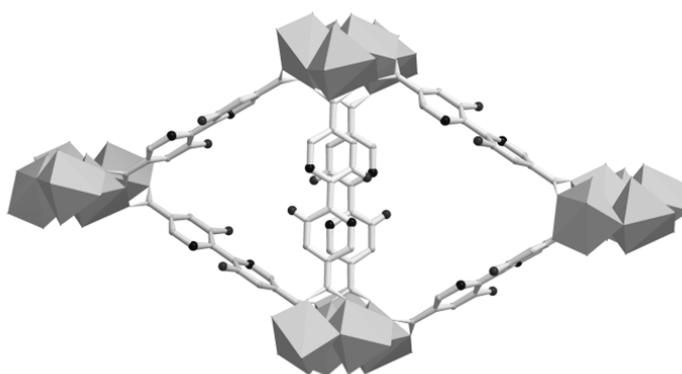


Figure 2. Vue de la structure du MIL-140(bp(OH)₂dc).

La synthèse du ligand ES IPT et son utilisation pour la mise en œuvre des solides de type MIL-140C seront présentées, ainsi que la stabilité chimique et la caractérisation structurale (diffraction des rayons X par la poudre et analyse RMN à l'état solide) des matériaux obtenus. Enfin, leurs propriétés optiques seront discutées, l'accent portant principalement sur la maximisation de leur rendement quantique et leur capacité à détecter des cations métalliques en milieu aqueux.

Remerciements : Les auteurs remercient le LabEx CHARMMMAT pour le financement de ces travaux.

- [1] Kwon J.E. & Park S.Y. (2011). *Adv.Mater.* 23, 3615-3642; Y-H. Hsu *et al.* (2014). *J.Am.Chem.Soc.* 136, 11805-11812.
- [2] N.B. Shustova *et al.* (2013). *J.Am.Chem.Soc.*, 135, 13326-13329; A. Douvali *et al.* (2015), *Inorg.Chem.*, 54, 5813-5826.
- [3] Rurack K. & Radeaglia R. (2000), *Eur.J.Inorg.Chem.*, 2271-2282; Ulrich G. *et al.* (2008). *Chem.Eur.J.*, 14, 4381-4392.
- [4] Cavka J.H. *et al.* (2008). *J.Am.Chem.Soc.*, 130, 13850-13851.
- [5] Guillerme V. *et al.* (2012). *Angew.Chem.Int.Ed.*, 51, 9267-9271.

Apport de la DRX operando à la compréhension des propriétés électrochimiques de $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,67}\text{N}$ comme électrode négative de batterie Li-ion

N. Emery¹, R. Cavoué¹, S. Bach¹, P. Berger², C. Cénac-Morthe³ et J.-P. Pereira-Ramos¹

¹Institut de Chimie et Matériaux Paris-Est, UMR CNRS-UPEC 7182, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais

²LEEL, NIMBE UMR 3299 CEA-CNRS, Centre d'Etudes de Saclay, 91191 Gif sur Yvette

³CNES, 18 avenue Edouard Belin, 31401 Toulouse

Courriel : emery@icmpe.cnrs.fr

Parmi les nitrures lamellaires de métaux de transition lithiés, les composés au nickel de formule $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{N}$ présentent les meilleures tenues en cyclage avec de faibles polarisations. En effet, $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,67}\text{N}$, le composé le plus riche en nickel obtenu avec nos conditions de synthèse, délivre une capacité spécifique de 200 mAh g^{-1} à une tension moyenne de 0,7 V vs Li^+/Li et une excellente stabilité sur une centaine de cycles. Après une rapide description de la synthèse et de la caractérisation structurale de la poudre obtenue, la détermination des formules chimiques de cette famille de composé sera abordée. En effet, en fonction des auteurs, différentes stœchiométries sont rapportées avec différents degrés d'oxydation y du nickel [1,2].

Les propriétés électrochimiques du composé le plus riche en nickel dans nos conditions de synthèse, c'est-à-dire $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,67}\text{N}$, seront exposées. La réponse structurale de $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,67}\text{N}$ a été suivie par DRX operando lors des 3 premiers cycles électrochimiques.

D'une manière générale, un comportement de type solution solide est observé avec des variations opposées, conduisant à une faible variation de volume, inférieure à 2%.

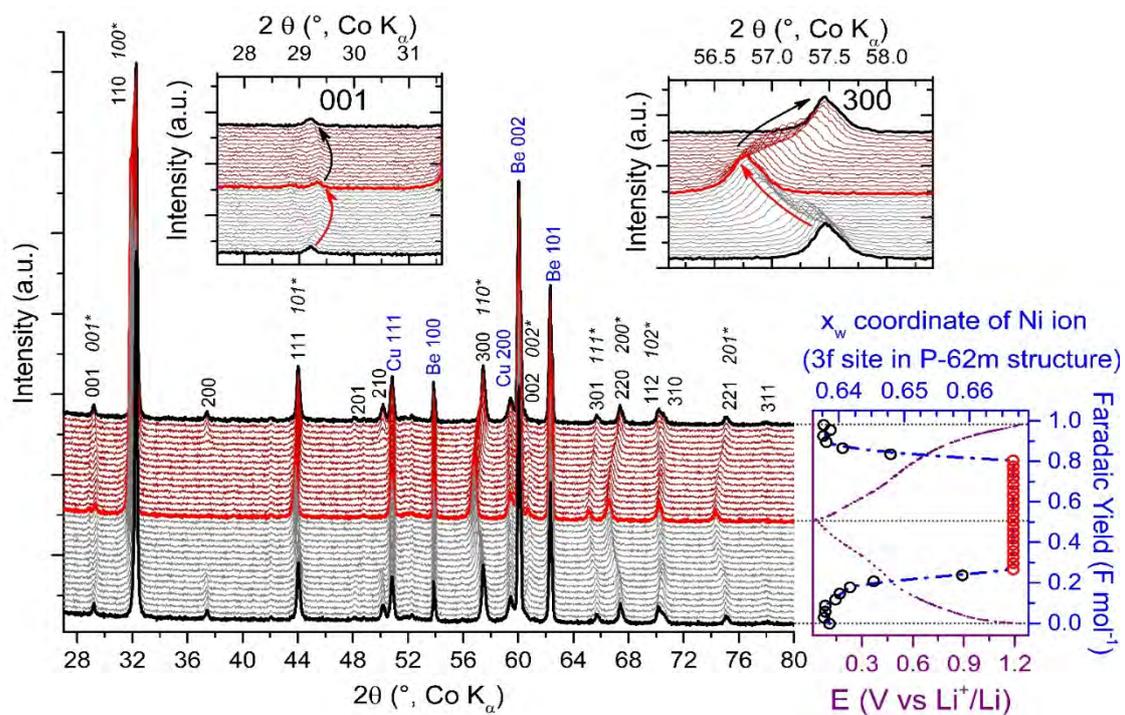


Figure 1 : Diffractogrammes collectés in-situ operando lors du 2^{ème} cycle électrochimique (réduction en gris et oxydation en rouge). La courbe électrochimique est sur le graphique de droite avec

l'évolution de la position du nickel en fonction du taux de lithium. (hkl* : maille P6/mmm, hkl : maille P-62m)

Une observation plus approfondie révèle la présence de pics additionnels d'intensités relativement faibles, notamment à 37,4 et 50,2°, sur les diffractogrammes des états les plus oxydés (Figure 1). L'emploi d'une maille plane plus grande, avec un paramètre de maille $a'=a.3^{1/2}$, permet d'indexer la totalité de ces pics de diffraction. Cette nouvelle maille est similaire à celle de $\text{Li}_5[(\text{Li}_{0.23}\text{Ni}_{0.77})\text{N}]_3$, de groupe d'espace P-62m [3], se relie aisément à la structure initiale de type Li_3N de groupe d'espace P6/mmm par la création de lacunes dans le plan Li_2N^- . Ces lacunes réparties de façon ordonnée dans la structure conduisent à un déplacement des atomes de nickel et d'azote représenté par les petits vecteurs de la Figure 2. Comme le montre la Figure 1, l'intensité de ces pics de surstructure est directement liée au déplacement des atomes de nickel et d'azote. En effet, la réduction conduit à une diminution progressive de leurs intensités jusqu'à leur disparition alors que l'oxydation engendre leur apparition.

L'excellente stabilité en cyclage de $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,67}\text{N}$ s'explique par les faibles variations de volume associées au processus redox (limitées à 2%). Egalement, les déplacements réversibles des atomes de nickel au sein de la structure conduisent à l'implication d'une surstructure pour les états les plus oxydés.

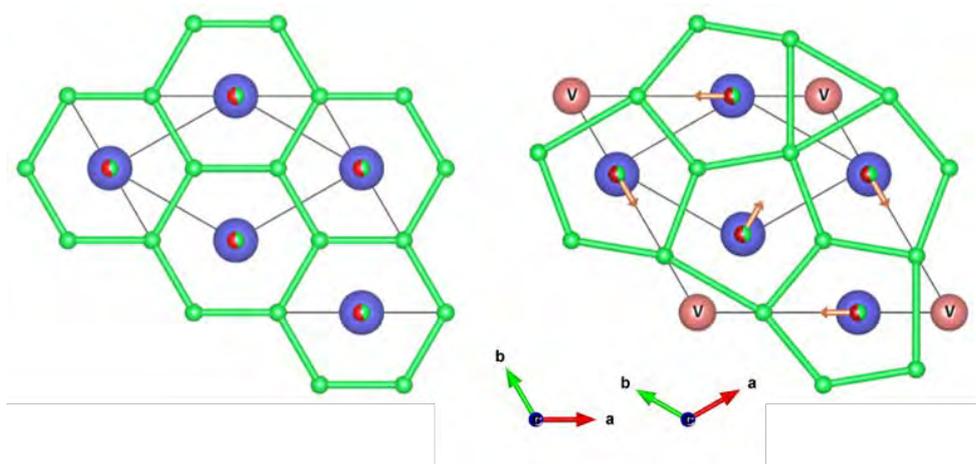


Figure 2 : structures de $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,67}\text{N}$ projetées dans le plan ab. A droite, à l'état réduit (P6/mmm, petite maille), à gauche, à l'état oxydé (P-62m, grande maille).

[1] D.H. Gregory, P.M. O'Meara, A.G. Gordon, J.P. Hodges, S. Short, J.D. Jorgensen, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2063-2070

[2] R. Niewa, Z.-L. Huang, W. Schnelle, Z. Hu, R. Kniep, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 1778-1786

[3] J. Klatyk, P. Höhn, R. Kniep, *Z. Kristall.-NCS*, 213 (1998) 31

POLYMÈRES DE COORDINATION D'ACTINIDES TETRAVALENTS (An = Th, U, Np) AVEC DES LIGANDS AROMATIQUES POLYCARBOXYLATES

N.P. Martin⁽¹⁾, J. März⁽²⁾, C. Volkringer⁽¹⁾⁽³⁾, N. Henry⁽¹⁾, P. Roussel⁽¹⁾, V. Petricek⁽⁴⁾, C. Hennig⁽²⁾, A. Ikeda-Ohno⁽²⁾, T. Loiseau⁽¹⁾

⁽¹⁾ Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) – UMR CNRS 8181, Université de Lille Nord de France, USTL-ENSCL, Bat. C7, BP 90108, 59652 Villeneuve d'Ascq, France

⁽²⁾ Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institute of Resource Ecology, Bautzner Landstrasse 400, 01328 Dresden, Germany.

⁽³⁾ Institut Universitaire de France, 1 rue Descartes, 75231 Paris Cedex 05

⁽⁴⁾ Institute of Physics, Department of Structure Analysis, Cukrovarnicka 10, 16253 Praha, Czech Republic

Courriel : nicolas3.martin@ed.univ-lille1.fr

Les polymères de coordination sont des complexes organiques-inorganique construit autour de centres métalliques et de ligands organiques (O- ou N- donneur). Dans le cas particulier des actinides (An), diverses études ont reporté la synthèse de réseaux solides incorporant l'uranium(VI) ou le thorium(IV), tandis que les éléments transuraniens ont été beaucoup moins étudiés à cause de leur plus haute radiotoxicité et de leur quantité limitée. Parmi les degrés d'oxydation possible pour les actinides, le caractère tétravalent a été largement investigué et de nombreux clusters polyoxo ont été isolés avec l'uranium^{1,2} et le plutonium³. Cependant, il n'existe que peu de données concernant les composés de Np(IV). Les seuls motifs polyoxo reportés avec le neptunium(IV) sont des clusters hexanucléaires qui ont été isolés en solution par Takao et al.⁴ ou très récemment, à l'état solide par Tamain et al.⁵ La connaissance de la formation de tels assemblages polynucléaires d'An(IV) peut s'avérer importante dans la compréhension de migration des actinides dans les sols contaminés contenant des ligands O- donneur tels que les acides humiques ou des polluants organiques (phtalates par exemple).

Au cours de ce travail nous avons étudié la cristallisation d'actinides(IV) (An = Th, U et Np) avec des ligands aromatiques polycarboxylates et différents solvants. Les composés obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons-X sur monocristal afin de déterminer leurs structures⁶. En milieux aqueux des composés isotypes avec l'uranium et le neptunium ont été isolés avec le ligand phtalate. L'emploi d'acide mellitique génère un composé dimérique avec l'U(IV) tandis qu'avec le neptunium, une oxydation est observée générant de larges plaquettes possédant une macle intrinsèque formée de deux domaines.

L'emploi de solvant organique permet la cristallisation d'assemblages polynucléaire avec le Th(IV) et le Np(IV). Par exemple, en présence de DMF, l'unité hexanucléaire [An₆(O₄(OH)₄] (An = Th, Np) a été obtenue avec différents acides dicarboxyliques, et constitue le motif de base d'une architecture tridimensionnelle. Ces clusters sont reliés entre eux par les ligands formant alors des cavités tétraédriques et octaédriques dont les tailles varient selon celle du ligand employé. La symétrie cubique (Fm-3m) est observée pour tous les composés sauf pour l'un d'entre eux où la présence de macles méridiennes génère une plus basse symétrie (R-3), en reflétant très fidèlement le caractère cubique. La résolution structurale très complexe a mis en évidence la présence de huit domaines et sera discutée lors de cette communication.

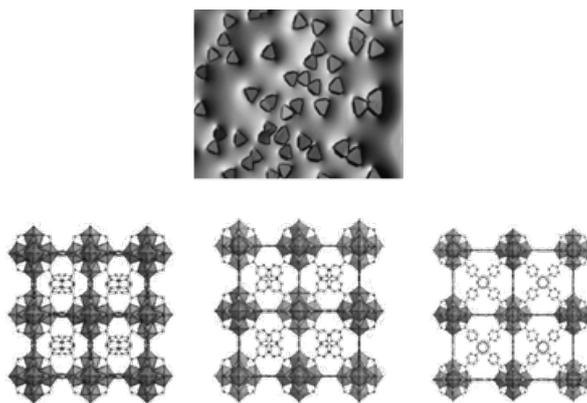


Figure 1. Image optiques de cristaux de neptunium (haut) ; Représentation structurales des composés $An_6(O_4(OH)_4(H_2O)_6L_6$ (L = ligand).

- (1) Biswas, B.; Mougel, V.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (25), 5745.
- (2) Falaise, C.; Volkringer, C.; Vigier, J. F.; Beaurain, A.; Roussel, P.; Rabu, P.; Loiseau, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (42), 15678.
- (3) Soderholm, L.; Almond, P. M.; Skanthakumar, S.; Wilson, R. E.; Burns, P. C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (2), 298.
- (4) Takao, K.; Takao, S.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G.; Hennig, C. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (3), 1336.
- (5) Tamain, C.; Dumas, T.; Hennig, C.; Guilbaud, P. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 6864.
- (6) Martin, N. P.; März, J.; Volkringer, C.; Henry, N.; Hennig, C.; Ikeda-Ohno, A.; Loiseau, T. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (5), 2902.

Valorisation de sables de béton concassé pour la production de ciment : suivi par analyse Rietveld de la formation des phases cimentaires en fonction de la température

C. Diliberto¹, S. Diliberto², J.M. Mechling¹, A. Lecomte¹, L.Izoret³

¹Institut Jean Lamour, Université de lorraine, rue du doyen Urion, 54601 Villers les Nancy

²Institut Jean Lamour, Université de lorraine, 2 allée André Guinier, 54000 Nancy

³ATILH, 7 place de la Défense, 92974 Paris-La-Défense Cedex

Courriel : sebastien.diliberto@univ-lorraine.fr

La France produit chaque année environ 260 millions de tonnes de déchets du BTP. Seule une fraction de ces déchets sont recyclés et ne sont à présent destinés qu'aux travaux routiers. La démolition des anciennes structures en béton génère des matériaux qui peuvent être recyclés sous forme de granulats pour refaire du béton, préservant ainsi les ressources naturelles. C'est l'objectif du projet national de recherche et développement Recybéton[1], lancé en 2012 et regroupant différents partenaires institutionnels et industriels, qui vise l'utilisation de l'intégralité des matériaux issus des bétons déconstruits, y compris la fraction fine, comme constituant de nouveaux bétons. Ces granulats de béton recyclé sont composés d'éléments naturels plus ou moins enrobés de ciment durci. De nombreuses études ont été publiées sur la valorisation de ces matériaux comme granulats pour la confection de nouveaux bétons [2-4]. Elles montrent toutes que la fraction fine (sables et fillers) pose cependant plus de difficultés de réutilisation dans le béton que les gravillons, car elle contient une forte proportion de pâte de ciment qui absorbe beaucoup d'eau. Le recyclage de ces produits comme matière première dans la production de ciments s'avère alors être une solution alternative intéressante.

Cette étude présente la valorisation de deux sables de béton concassé provenant de deux régions françaises de nature géologique différente (une essentiellement siliceuse, l'autre silico-calcaire), dans le cru cimentier.

La diffraction des rayons X couplée à l'analyse Rietveld a permis de suivre la formation des phases cimentaires au cours de la cuisson à hautes températures (1200°C, 1300°C, 1400°C et 1450°C) confectionnées à partir des différents crus où l'argile ou la marne ont été partiellement ou totalement substitués par chacun des sables et de quantifier leur teneur respectives. Ce suivi minéralogique a permis de montrer que les teneurs en CaO résiduelles et en phases cimentaires peuvent varier, en fonction notamment de la teneur initiale en silice des sables de béton recyclé utilisés.

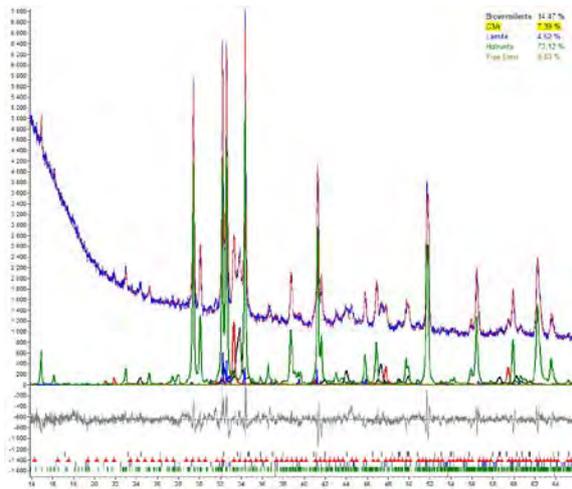


Figure 1. Analyse Rietveld d'un clinker de référence élaboré à 1450°C

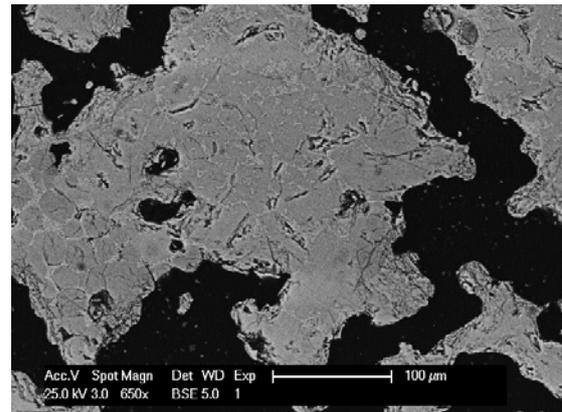


Figure 2. Micrographie MEB d'un clinker

Remerciements : Cette étude a été financée par le projet national Recybeton.

- [1] Recybeton, programme national, 2012-2016, <http://www.pnrecybeton.fr/>
- [2] Bairagi N.K., Ravande K., Pareek V.K., "Behaviour of concrete with different proportions of natural and recycled aggregates", Resources, Conservation and Recycling, 9 (1993), pp109-126
- [3] Manzi S., Mazzotti C., Bignozzi M.C., "Short and long-term behavior of structural concrete with recycled concrete aggregate", Cement and Concrete Composites, 37 (2013), pp312-318
- [4] Sanchez de Juan M., Alaejos Gutierrez P., "Study on the influence of attached mortar content on the properties of recycled concrete aggregate", Construction and Building Materials, 23 (2009), pp872-877

Approche quantitative de la composition moléculaire en XANES

C. Le Guillou¹, S. Bernard² et F. De La Pena¹

¹Unité Matériaux et Transformation (UMET, UMR 8207), Université de Lille, 59630 Villeneuve d'Ascq, France

²IMPMC-MNHN, 75006, Paris, France

Courriel : corentin.san@gmail.com

La spectroscopie d'absorption X permet de sonder l'environnement électronique d'un atome, et donc sa spéciation chimique. En utilisant le rayonnement synchrotron, on peut maintenant focaliser ces faisceaux tout en gardant un flux intense, et descendre à une résolution spatiale de l'ordre de la vingtaine de nanomètre, et obtenir ainsi des images hyperspectrales. C'est une technique de prédilection pour tous ceux qui étudient la matière organique au seuil K du carbone, notamment en géosciences, car on peut ainsi déterminer la composition moléculaire de matériaux inconnus, et les comparer ensuite entre eux.

Cependant, une des limites est que les approches utilisées restent qualitatives, au sens où il est possible d'identifier l'absence ou la présence de certains groupements fonctionnels (carbones aromatiques, aliphatiques, fonctions oxygénées et autres) mais qu'il reste impossible de quantifier la concentration de ces groupements au sein d'un mélange de molécules, par exemple.

L'objet de ce travail est donc de développer une approche quantitative. Pour ce faire, nous avons mesuré une trentaine de matériaux de compositions moléculaires connues (principalement des polymères) par scanning transmission X-ray microscopy (STXM) au CLS (canadian light source), afin d'établir une calibration reliant les hauteurs des bandes d'absorption à la concentration des différents groupements fonctionnels.

Pour ce faire, il est nécessaire de traiter les spectres XANES de façon rigoureuse, c'est-à-dire : 1) de les normaliser à la quantité totale de carbone (fonction de la densité et de l'épaisseur de l'échantillon), puis 2) de les déconvoluer en utilisant des gaussiennes placées de façon systématique. Ainsi, nous avons démontré la pertinence d'une nouvelle approche permettant la normalisation à la quantité de carbone qui consiste à intégrer l'aire sous le spectre jusqu'à l'énergie d'ionisation du carbone (291.5 eV). Tous les spectres ainsi normalisés peuvent ensuite être comparés de façon cohérente. Nous utilisons ensuite une vingtaine de gaussiennes de positions et de largeurs fixées, dont les hauteurs sont ajustées au spectre.

Les résultats montrent qu'il existe des relations linéaires entre les concentrations et les densités optiques des bandes d'absorption, et ce indépendamment de la nature et de la composition des matériaux, qui peuvent contenir aussi bien de l'Hydrogène, de l'Azote que de l'Oxygène. Ces relations empiriques peuvent donc être utilisées comme des calibrations pour remonter à la concentration en groupements fonctionnels de matériaux inconnus.

Jusqu'à ce jour, seule la résonance magnétique nucléaire permettait de faire ce type d'analyse quantitative. Cependant, la RMN nécessite des matériaux carbonés purs et de grande quantité (~ 100 mg). Nous avons mesuré des matériaux préalablement analysés en RMN et nous obtenons les mêmes résultats, ce qui valide un peu plus cette méthode. Il sera maintenant possible en STXM-XANES de faire des mesures quantitatives *in situ* au sein d'une roche hétérogène, et avec une résolution spatiale infra-micrométrique.

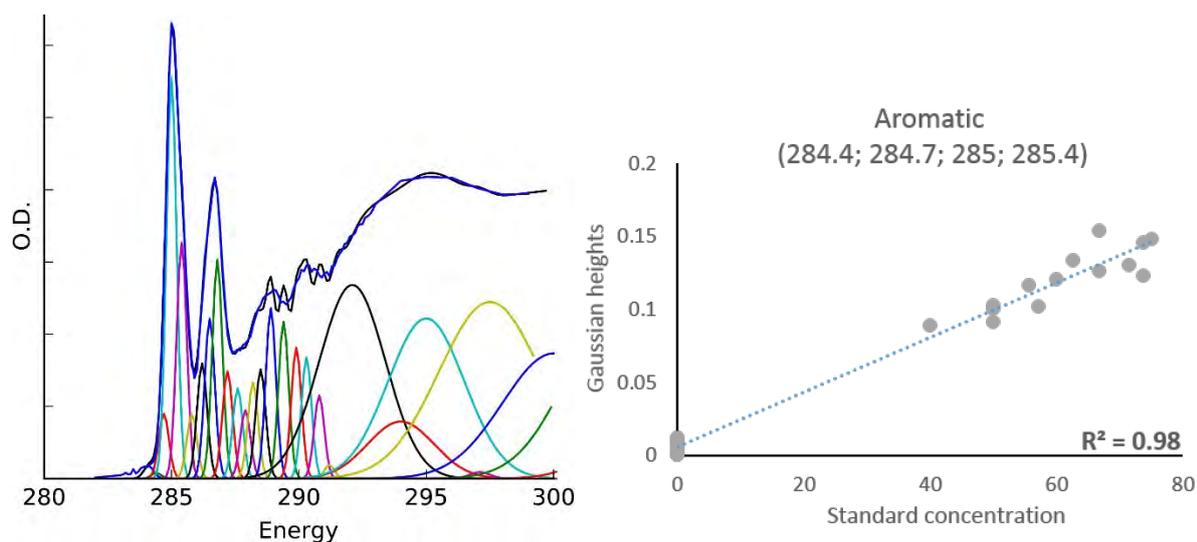


Figure 1 : à gauche, spectre XANES au seuil K du carbone d'un polymère (Poly ether ether ketone) normalisé et fittés à l'aide de fonctions gaussiennes. A droite, calibration montrant la relation linéaire entre la concentration en carbones aromatiques de différents matériaux standards et la somme des hauteurs de 4 gaussiennes placées entre 2884 et 285.4 eV. Grâce à cette calibration, il est possible de quantifier la concentration en groupement aromatiques dans un matériau inconnu, avec une précision de 5% environ.

LES MACLES ANDROGYNES DU ZINC

S. Merkel^{1,2}, Nadège Hilairet¹, Carlos Tomé³

¹Unité Matériaux et Transformations, CNRS, Université de Lille, 59000 Lille, France

²Institut Universitaire de France, 75005 Paris, France

³Los Alamos National Laboratory, United States
Courriel : sebastien.merkel@univ-lille1.fr

Le zinc est un métal hexagonal avec un rapport c/a relativement large ($c/a=1.856$). Dans les conditions ambiantes de pression et de température, la déformation plastique du zinc est accommodée principalement par du glissement basal et des macles compressifs {10-12}. Le rapport c/a du zinc diminue fortement avec la pression hydrostatique et, vers 9 GPa, il passe sous la valeur critique de $\sqrt{3}$. Au delà, les macles {10-12} devraient changer de comportement et devenir actifs en tension.

Dans ce travail, nous appliquons des cycles de déformation sur du zinc dans une presse de type D-DIA à des pressions entre 3 et 17 GPa, telles que le rapport c/a du zinc soit supérieur à $\sqrt{3}$, égal à $\sqrt{3}$, puis inférieur à $\sqrt{3}$. Nous mesurons l'état de l'échantillon in-situ par diffraction des rayons afin d'extraire des paramètres tels que sa texture ou l'état moyen des déformations microscopiques. Une comparaison avec des modélisations de type élasto-visco-plastiques nous permettent d'interpréter ces mesures et de déduire le type et les caractéristiques des mécanismes de déformation dominant.

Avec des mesures, nous voulons donc identifier et caractériser la déformation plastique du zinc à différentes pressions, identifier si, effectivement les macles de type {10-12} changent de nature lorsque le rapport c/a passe la valeur critique de $\sqrt{3}$, et identifier ce qui se passe lorsque le matériau se situe exactement à cette valeur critique.

Etude de la réactivité de zéolithes RhO et CHA sous CO₂ pour la réalisation de membranes à sélectivité moléculaire ajustable pour la capture du CO₂.

N. Barrier¹, F. Lainé¹, P. Boullay¹, M. Debost², J. Grand² et S. Mintova²

¹Laboratoire CRISMAT, ENSICAEN, UMR 6508, 6 Bd. Maréchal Juin, 14050, Caen, France

²Laboratoire Catalyse & Spectrochimie, ENSICAEN, UMR 6506, 6 bd Maréchal Juin, 14050, CAEN, France.

Courriel : nicolas.barrier@ensicaen.fr

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures gazeux, contenant majoritairement du méthane, qui sont présents dans la nature et utilisés comme combustible fossile ou source de composés à chaîne carbonée. Au cours de l'une des étapes de traitement du gaz naturel, le méthane (CH₄) doit être séparé du CO₂. Une des méthodes consiste à utiliser des matériaux à forte capacité d'adsorption et de sélectivité en tant que membranes séparatives. Parmi les matériaux poreux utilisés comme membranes, les zéolithes de type cage à pores réduits tels que RHO ou CHA sont de très bons candidats. En effet, ces matériaux poreux possèdent des cages dont l'accès peut être bloqué ou réduit par les cations (Cs, Li, Na, Cd,...) présents dans leurs réseaux. C'est l'effet trap-door, il confère au matériau une sélectivité accrue. Par exemple, le CO₂ étant moins volumineux que le CH₄, il aura plus facilement accès à ces poches.

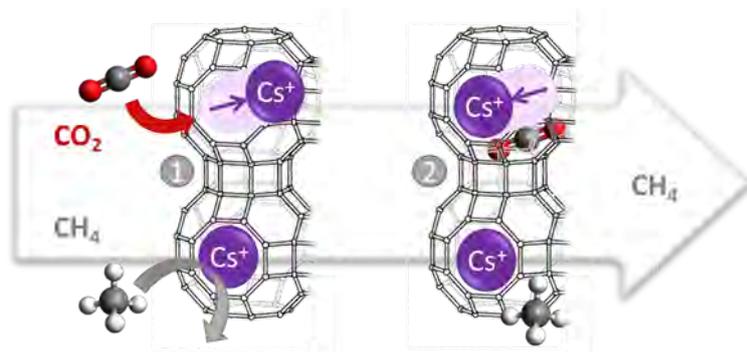


Figure 1. Schéma de l'effet trap-door d'une zéolithe Cs-RHO pour la séparation d'un mélange CH₄/CO₂.

L'influence de différents cations a été étudiée par de nombreux groupes de recherche.¹ Celle-ci a un impact direct sur la stabilité hydrothermale de ces zéolithes. Ces études ont également attribué la sélectivité élevée à la grande polarité de surface des zéolithes de type RHO, qui favorise les interactions avec les molécules polaires comme CO₂. De plus, il est apparu que la forte absorption de CO₂ est due au volume poreux élevé de cette zéolithe, et non causée par le repositionnement des cations. L'augmentation du volume poreux peut être obtenue par la synthèse de zéolithes RHO et CHA nanométriques, or toutes les études précédentes de l'effet trap-door ont été effectuées sur des zéolithes micrométriques.

Par cette communication nous montrerons les premiers résultats d'absorption/désorption de CO₂ suivis *in situ* par diffractions des rayons X (Synchrotron et laboratoire) effectués sur différentes zéolithes de type RHO et CHA à base de césium et sodium dont les tailles des cristallites varient de 50 à 300 nm.

Remerciements : Cette étude NZAMS-CO₂ a été financée par l'Institut Carnot ESP.

[1] (a) M. M. Lozinska, E. Mangano, J. P. S. Mowat, A. M. Sheperd, R. F. Howe, S. P. Thomson, J. E. Parker, S. Brandani, P. A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17628; (b) Y. Lee, J. A. Hriljac, T. Vogt, J. B. Parise, M. J. Edmonson, P. A. Anderson, D. R. Corbin, T. Nagai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8418; (c) T. Nenoff, J. B.

Parise, G. A. Jones, L. G. Galya, D. R. Corbin, G. D. Stucky, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14256; (d) J. B. Parise, D. E. Cox, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1635..

Etude de couches minces ferroélectriques α -La₂WO₆

T. Carlier¹, M.H. Chambrier¹, A. Ferri¹, M. Létiche¹, S. Estradé², A. Da Costa¹, G. Martín², F. Peiró²,
P. Roussel³, R. Desfeux¹

¹Université d'Artois, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR 8181 CNRS, Faculté des Sciences Jean Perrin, Rue Jean Souvraz, SP 18, F-62300 Lens, France.

²LENS, MIND-In2UB, Electronics Department, Universitat de Barcelona (UB), Martí i Franquès 1, Barcelona 08028, Spain.

³Ecole Nationale Supérieure Chimie Lille, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR 8181 CNRS, Cité Scientifique, Bât C7, F-59652 Villeneuve d'Ascq, France.

Courriel : mh_chambrier@yahoo.fr

Conformément aux nouvelles réglementations en vigueur, les préoccupations environnementales impliquent la nécessité de remplacer les matériaux piézoélectriques à base de plomb par d'autres qui n'en n'ont pas. Ainsi, la recherche de nouveaux matériaux éco-acceptables à haute performance est devenue un véritable enjeu sociétal. Un tel cahier des charges impose une exploration de systèmes chimiques pas ou peu étudiés.

Dans ce contexte, notre étude s'est portée sur la synthèse de nouveaux oxydes ferroélectriques sans plomb de type A₂O₃-WO₃ (A = Bi²⁺, La³⁺, Ln³⁺). En particulier, des couches minces de La₂WO₆ ont été déposées sur des substrats de SrTiO₃ (STO) et LaAlO₃ (LAO) orientés (100) par la technique d'ablation laser pulsé^[1,2]

La croissance de films minces de La₂WO₆ a pour la première fois été réalisée avec succès. Après l'optimisation des paramètres de dépôt, la stabilisation de la variété haute température α -La₂WO₆ a été montrée. Ce résultat s'est avéré très intéressant sachant que la cible céramique de départ est constituée de la variété allotropique basse température β -La₂WO₆. Les propriétés structurales ont été finement étudiées grâce à la diffraction des rayons X (DRX) à haute résolution (Rigaku SmartLab anode tournante 9 kW ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54059 \text{ \AA}$)) et à la microscopie électronique à transmission (TEM).

Des figures de pôle ont permis de déterminer l'orientation du film mince α -La₂WO₆ sur le substrat ainsi que les relations d'épitaxies identiques pour les deux substrats étudiés : [100]LWO||[110]substrat, [010]LWO||[1 $\bar{1}$ 0]substrat et [001]LWO||[001]substrat. Ces relations d'épitaxie ont également été confirmées par TEM haute résolution. Par ailleurs, un alignement parfait entre le film et le substrat a pu être observé par des mesures de cartographies du réseau réciproque, et les paramètres de maille de la couche α -La₂WO₆ ont pu être calculés.

¹ T. Carlier, M. H. Chambrier, A. Ferri, S. Estrade, J. F. Blach, G. Martín, B. Meziane, F. Peiro, P. Roussel, F. Ponchel, D. Rémiens, A. Cornet, R. Desfeux, Lead-Free α -La₂WO₆ Ferroelectric Thin Films. *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**, 24409–24418 (2015).

² T. Carlier, M. H. Chambrier, A. Ferri, A. Bayard, P. Roussel, S. Saitzek, R. Desfeux, Microstructure and local electrical investigation of lead-free α -La₂WO₆ Ferroelectric Thin Films by piezoresponse force microscopy, *Thin Solid Films* **617**, 76-81 (2016).

Enfin, la mesure de cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux *via* la microscopie à force atomique en mode piézoréponse a permis la mise en évidence de la piézo-/ferro-électricité à l'échelle du nanomètre au sein des couches de α - La_2WO_6 synthétisées.

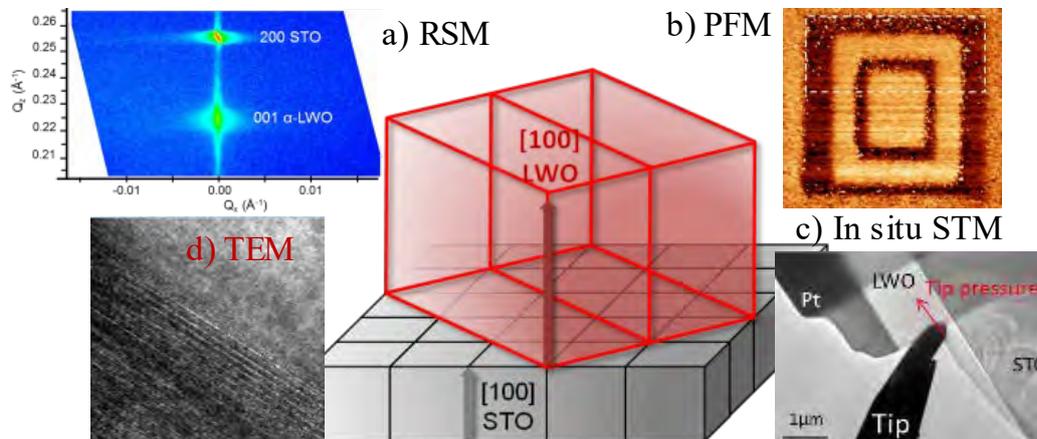


Figure 1: a) Carte du réseau réciproque du nœud [002]*STO and [001]* La_2WO_6 (LWO); b) Image PFM de LWO sur STO :Nb(100) ; c) Mesure *In situ* STM ; d) Image HREM de LWO sur STO(100) e) Schéma des relations d'épitaxie du film mince déposé sur STO(100)

Microscopie Rayons X 4D: une approche alternative à la tomographie rayons X conventionnelle en laboratoire

M. Tremblay¹, et L.-O. Kautschor²

¹Carl Zeiss France SAS, 100 route de Versailles, 78100, Marly-le-Roi, France

²Carl Zeiss Microscopy GmbH, Carl-Zeiss-Strasse 22, 73447, Oberkochen, Germany

Courriel : martin.tremblay@zeiss.com

L'utilisation de la microscopie rayons X dans les études de microscopie 4D In Situ a démontré ses nombreux bénéfices [1,2,3]. Afin de développer ce potentiel, il est important de travailler sur des volumes représentatifs dans une large variété de matériaux. Il est aussi important de comparer l'efficacité de la technique face aux techniques plus conventionnelles en employant la microscopie corrélative. La microscopie électronique et optique conventionnelle requiert de sectionner, polir ou de graver l'échantillon afin d'exposer les régions internes d'intérêt. Cependant, de telles techniques de préparation d'échantillons empêchent l'observation dans le temps d'un même échantillon, dans des conditions 3D réalistes et dans un environnement représentatif des conditions opératoires réelles.

La microscopie rayons X (MRX) émerge donc comme une technique idéale pour l'évaluation non-destructive de structures enfouies, ne requérant que peu ou aucune préparation d'échantillons. De plus, elle se démarque de la tomographie en laboratoire classique de par son concept, tel qu'illustré dans la Figure 1. Cette particularité permet d'intégrer des montages In Situ, éloignant l'échantillon de la source mais sans la perte de résolution d'un montage micro-CT classique. La MRX permet entre autres de quantifier de l'évolution microstructurale dans un environnement contrôlé en fonction de la température, de la chimie ou des contraintes, sur une plage de taille d'échantillons allant de quelques dizaines de microns jusqu'à plusieurs cm de diamètre, avec des résolutions sub-microniques pouvant atteindre 50 nm. Plusieurs de ces études ont été effectuées en utilisant la MRX sur des lignes synchrotron. Celles-ci comprennent entre autres l'étude de propagation de fissures sur des matériaux composites ou de variations microstructurales dans des batteries lors des cycles charge-décharge pour n'en mentionner que quelques-unes.

Alors que la MRX disponible aux lignes synchrotron a l'avantage de haut flux et de modulation de l'énergie, nous présentons ici un éventail d'études de MRX in situ [4,5] et ex situ similaires effectuées dans un MRX utilisant une source rayons X conventionnelle, à des résolutions et contraste comparable à ceux des lignes synchrotron.

Contrairement à la microscopie électronique, la MRX a beaucoup moins de limitations en terme de taille d'échantillons et peut imager à la fois les structures internes et externes. Par conséquent, c'est une technique puissante pour modéliser les matériaux ou structures intégrés dans des systèmes complexes afin d'étudier leurs propriétés thermiques ou mécaniques

Finalement, nous discuterons d'un exemple où la MRX peut être utilisée de façon autonome ou combinée, en associant des techniques d'imagerie complémentaires telles que la microscopie électronique ou optique, électronique couplée à un faisceau ionique, à travers un cadre multi-échelles basé sur la MRX.

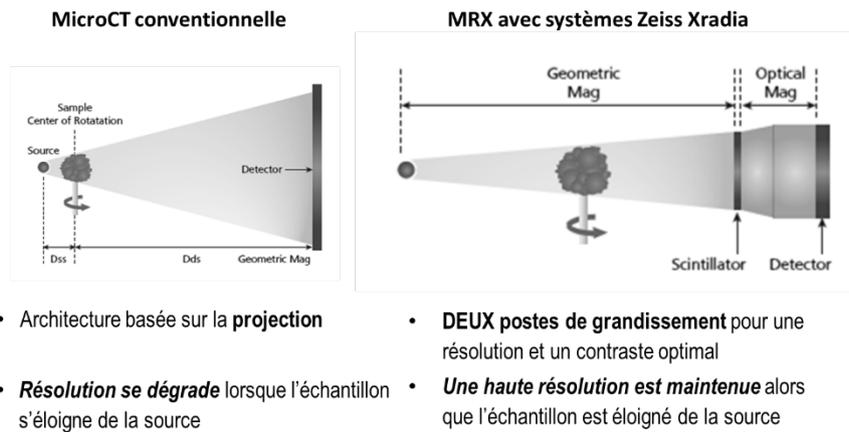


Figure 1. Principe général de grandissement de la micro-tomographie (à gauche) et d'un microscope à rayons X (MRX) Zeiss (à droite)

- [1] A. P. Merkle and J. Gelb (2013), *Microscopy Today*, 21, p. 10
- [2] E Maire and P Withers (2014), *International Materials Review*, 59 p. 1
- [3] W. Ludwig et al. (2008), *J. Appl. Crystallogr.*, 41, p. 302-309
- [4] P. Shearing, D. S. Eastwood et al, *Advanced Energy Materials*, 4(4), 2014
- [5] S. A. McDonald, P. Reischig, C. Holzner, E. M. Lauridsen, P. J. Withers, A. P. Merkle & M. Feser (2015), *Scientific Reports* 5, Article number: 14665 doi:10.1038/srep14665

Structural resolution of tricalcium silicate, the major phases of cement clinker

Dounia TLAMSAMANI*, Khalid YAMNI, Najib TIJANI, Hafid ZOUHRI, Mbarek AIT MOUHA, Bouchra BA MOUHAMMED

¹ dept. name of organization, City, Country

Département de chimie. laboratoire de Chimie des Matériaux et Biotechnologie des Produits Naturels. E.Ma.Me.P.S, Faculté des sciences de Meknès, Université Moulay Ismail, Maroc

* douniayns@gmail.com

Cement which is the most building material, is formed from a synthetic rock named clinker, alite its major constituent present a concentration going from 40 to 70%, and its solid solution Ca_3SiO_5 with various impurities is called C3S with the oxide notations (C = CaO, S = SiO₂).

Pure C3S exhibits seven polymorphs from room temperature up to 1100°C [1]: three triclinic forms (T1, T2, T3), three monoclinic forms (M1, M2 and M3) and one rhombohedral (R). At room temperature, impurities stabilise some of the high temperature forms of the pure compound. A structural model will be presented for the M3 polymorph of tricalcium silicate Ca_3SiO_5 from Powder X-Ray Diffraction (XRD) data, found in a sample of clinker synthesized in our laboratory.

Vadim Gorskii, pionnier des rayons X appliqués à la physique des alliages, assassiné par la police stalinienne en novembre 1937

O.B.M. Hardouin Duparc¹ et A. Krajnikov²

¹LSI, École polytechnique, 91128, Palaiseau, France

¹Académie nationale des sciences d'Ukraine, Kiev, Ukraine

Courriel : olivier.hardouinduparc@polytechnique.edu

Le nom Gorsky/Gorski est connu des spécialistes de la thermodynamique des alliages métalliques comme étant associé à l'approximation de Bragg-Williams. On parle d'approximation de Gorsky-Bragg-Williams. Son nom est également connu des spécialistes de la diffusion atomique dans les solides, à côté de l'effet Zener et de l'effet Snoek. Mais seul le nom est connu. Personne, ou presque, ne sait qu'il s'agit du même Gorsky et/ou ne sait qui était ce physicien génial et précoce ni quel fut son tragique destin, à l'âge de 32 ans.

Vadim (ou Vadym) Gorsky (ou Gorski ou Gorskyi ou Gorskiï, l'original en russe étant Вадим Горский) est né le 1er mai 1905 à Gatchina, un peu au sud de Saint-Pétersbourg. Ce lieu de naissance et cette période lui a permis de faire ses études dans trois villes différentes sans avoir à bouger lui-même : Saint-Pétersbourg jusqu'en 1914, puis Petrograd jusqu'en 1924, puis Leningrad.

En 1922 il travaille dans le laboratoire d'Ivan Obreimov à l'Institut de physique et de technologie (IPT, FTI en russe, PTI en allemand) de Saint-Pétersbourg (Petrograd).

En 1928 il publie en allemand une étude par rayons X de l'ordre dans l'alliage CuAu [1]. C'est dans cet article qu'apparaît la première fois la célèbre approximation de Bragg-Williams publiée en 1934. Gorsky considérait seulement la stœchiométrie CuAu avec une concentration atomique égale (50-50%). Bragg et Williams reconnurent une certaine priorité à Gorsky dans leur second papier publié 1935 mais affirmèrent que « la formule qu'il obtient est incorrecte », une déclaration catégoriquement réfutée en 1939 par Fowler et Guggenheim qui écrivirent « l'approximation de Gorsky et de Bragg et Williams » [2].

Un nouvel Institut de Physique et de Technologie fut créé en 1929 à Kharkov en Ukraine (ou Kharkiv en ukrainien. Cela se prononce en principe «Rarkov» ou «Rarkiv»), sous la direction d'Obreimov qui en fut l'instigateur et le premier directeur (les relations à Leningrad entre Ioffé et les jeunes talents devenaient trop tendues). Gorsky rejoignit cet institut en 1930 pour y diriger le département d'analyse structurale aux rayons X, l'un des huit départements de l'Institut. Il continua à étudier la structure des solutions solides CuAu parfaitement ou partiellement ordonnées et publia deux articles en 1934 et un quatrième en 1935. Ces études étaient publiées en anglais et en allemand dans la revue *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, spécialement créée pour assurer le rayonnement international de l'Institut de Kharkov.

En 1935, Gorsky publia en outre un papier décrivant la diffusion dans les solutions solides métalliques désordonnées sous déformation, avec l'effet aujourd'hui connu sous le nom d'effet Gorsky. Cet effet peut être illustré très simplement en reprenant les mots mêmes de Gorsky : « Considérons une solution solide de substitution à deux types d'atomes de rayons atomiques différents. Si on courbe un tel cristal, les gros atomes diffuseront naturellement vers les couches en extension, et les petits atomes dans les couches en

compression, jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint, impliquant un gradient de concentration » [3].

Mais le département de physique théorique de l'Institut de Kharkov était dirigé par un certain Lev Davidovich Landau d'excellente réputation. Landau, comme ses collègues chercheurs, enseignait également à l'université de Kharkov et c'est là qu'il conçut le programme de ses cours de physique théorique qu'il co-rédigera avec Evgenyi Lifschitz. Landau était un excellent professeur, on l'appelait 'Le Professeur', tout en maintenant un niveau fort élevé que la plupart des étudiants ne parvenaient évidemment pas à suivre. Face aux plaintes des étudiants, le recteur de l'université convoqua Landau et lui demanda de baisser ses standards, surtout dans ses notations, ce que Landau, avec son tempérament idiosyncratique, refusa bien sûr. Le recteur voulant d'abord sauvegarder les effectifs d'étudiants de son université demanda alors à Landau de démissionner. La plupart des collègues chercheurs et enseignants de Landau, dont Gorsky, proposèrent immédiatement leur démission en tant qu'enseignants, par solidarité. Ce mouvement collectif déstabilisateur fut naturellement très mal perçu par les services spéciaux de sûreté de l'état de Staline et des interrogatoires eurent lieu à Kharkov même. Lors de ces interrogatoires, certains se rétractèrent, d'autres non. Parmi ces derniers, plusieurs disparurent... Des documents rendus publics bien plus tard, sous Khrouchtchev, parlent d'exécutions en novembre 1937.

Landau dut sa survie à son génie exceptionnel déjà reconnu et à son 'exfiltration' par Piotr Kapitza à qui l'Union soviétique avait offert la création et la direction d'un Institut à Moscou, Institut des problèmes de physique, rapidement appelé Institut Kapitza, en compensation de son interdiction de quitter l'Union. Kapitza nomma Landau à la direction du département de physique théorique. Landau fut néanmoins arrêté quelques mois plus tard, à la fin avril 1938, et mis en prison, mais pas exécuté, toujours eu égard à son prestige et grâce au soutien de Kapitza. Il fut libéré de prison un an plus tard. En 1956, lors de la procédure de réhabilitation progressive des disparus de Kharkov, Landau écrivit au procureur à propos de Gorsky : « Gorsky était l'un des théoriciens les plus brillants de la cristallographie aux rayons X, et 20 ans plus tard, nous n'avons toujours pas d'équivalent. »

Remerciements : Je remercie le service de prêt entre bibliothèques de l'École polytechnique, qui m'a permis d'obtenir les articles de la revue *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*.

- [1] W. Gorsky, Röntgenographische Untersuchung von Umwandlungen in der Legierung Cu Au, *Zeitschrift für Physik* **50**, 64-81 (1928).
- [2] R.W. Fowler & E.A. Guggenheim, *Statistical Mechanics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1939), spécialement leur § 1315 avec la note de bas de page † en page 574.
- [3] W.S. Gorsky, Theorie des elastischen Nachwirkung in ungeordneten Mischkristallen. (elastische Nachwirkung zweiter Art), *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion* **8**, 457-471 (1935).
- [4] O. Hardouin Duparc & A. Krajnikov, Vadim Gorsky, a forgotten physics pioneer, *Physics Today, People and History*, 13 Jul 2017 (on line).

Développement d'un banc de Mesures Electriques In-Situ Adapté aux Caractérisations par Diffraction des Rayons X.

B. Allouche^{1,2}, P. Gergaud^{1,2} et N. Vaxelaire^{1,2}

¹Université Grenoble Alpes, Grenoble, F-38000, France.

²CEA, LETI, MINATEC Campus, Grenoble, F-38054, France.

Courriel : nicolas.vaxelaire@cea.fr

Corréler de manière systématique les propriétés électriques et structurales dans les films fonctionnels est une approche féconde pour développer et optimiser de nouveaux films ou dispositifs. Dans le cas des matériaux ferroélectriques, des appareils commerciaux à l'état de l'art tels que ceux proposés par AixACCTTM ou Radiant Tech. Inc. existent mais ne sont pas directement utilisables pour des mesures in-situ de diffraction des rayons X. Pour combler ce vide, un effort instrumental a été entrepris au centre de compétence rayons X du CEA/LETI pour développer un banc de mesures électriques versatiles et compatible avec divers goniomètres et lignes de lumière synchrotron [1]. L'effort s'est concentré dans un premier temps sur le pilotage et la synchronisation de diverses sources de tension et appareils de mesures (pico ampèremètre, LCR mètres, oscilloscope) via le protocole SCPI en utilisant le *frontend* Python py-visa [2]. Ainsi, il est possible en routine de mesurer simultanément la polarisation et des spectres de diffractions lors de tests électriques quasi DC (ou 0.01Hz) sur des goniomètres de rayons X commerciaux (Figure 1).

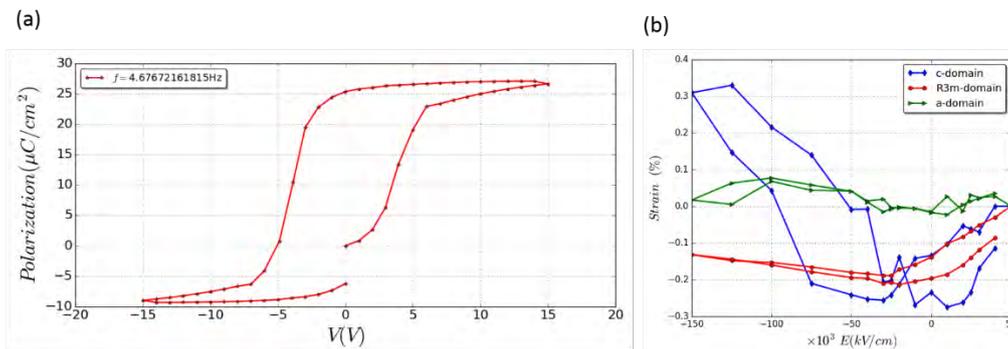


Figure 1. Mesures simultanées de la polarisation (a) d'un film de Pb(Zr,Ti)O₃ et de l'état de la déformation moyenne dans les trois familles de domaine (b) issue d'un affinement d'une raie de diffraction.

Des nouvelles fonctionnalités seront apportées au fur et à mesure comme les mesures en température $I(V,T)$, des tests en fatigue $I(V,\infty,T)$. Pour conclure, le cas des mesures en fréquence, plus délicates nécessitant une approche *pump probe*, sera discutée [3].

Remerciements Ces développements bénéficient du programme CEA DRF-DRT Operando. Les auteurs remercient également la Plateforme de NanoCaractérisations du CEA Grenoble (PFNC).

[1] Allouche et al, *in preparation*

[2] PyVISA: Control your instruments with Python, <https://pyvisa.readthedocs.io/en/stable/>

[3] Vechini et al *Review of Scientific Instruments* **86**, 103901 (2015)

Synthèse et caractérisation de nanoparticules de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

M. Ounacer¹, A. Essoumhi^{1,2}, M. Sajjeddine¹

¹Laboratoire de Physique des Matériaux, FST, Université Sultan Moulay Slimane, 23000 Béni-Mellal, Maroc

²Laboratoire Interdisciplinaire de Recherche en Sciences et Techniques, FP, Université Sultan Moulay Slimane, 23000 Béni-Mellal, Maroc

Courriel : ounacer_mohamed@ymail.com

Les ferrites de cobalt sont des matériaux magnétiques qui possèdent des applications dans divers domaines à savoir la biomédecine, l'imagerie par résonance magnétique, l'enregistrement magnétique, les capteurs magnétostrictifs, etc. La synthèse de ces matériaux peut se faire par plusieurs méthodes telles que la méthode flash combustion, le sol-gel, la co-précipitation, le broyage à haute énergie,

Dans le cadre de ce travail, nous présentons la synthèse de ferrites de cobalt dopées par du Magnésium ainsi que la caractérisation de leurs propriétés par divers techniques complémentaires. En effet, après avoir synthétisé les nanoparticules par la technique de co-précipitation, nous avons procédé à des analyses thermiques par ATD-ATG afin d'identifier les pertes de masses et les phénomènes thermiques qui leurs sont liés. Sur la base de ces résultats, les nano-poudres ainsi obtenues ont été calcinées sous air pendant 2 heures à 850°C.

Pour leurs caractérisations structurales et magnétiques hyperfines, deux techniques ont été utilisées à savoir la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrométrie Mössbauer en transmission à la température ambiante. Les spectres DRX indiquent que les échantillons possèdent une structure spinelle de symétrie cubique dont le paramètre de maille augmente quand la concentration du dopant (Mg) varie de 0 à 1. A l'exception de l'échantillon correspondant à $x=1$ pour lequel on note la présence d'une phase additionnelle, l'hématite, tous les autres échantillons présentent une phase pure. La taille D des cristallites estimée diminue quand x augmente (38 nm pour $x=0$ et 20 nm pour $x=1$). La figure 1 montre les évolutions du paramètre de maille a et de la taille des cristallites D en fonction de x . Les spectres Mössbauer enregistrés montrent bien l'effet du dopant. En effet, les spectres affichent un faible rétrécissement quand x augmente signature d'une diminution du champ hyperfin moyen $\langle H_{hyp} \rangle$. Pour $0 \leq x \leq 0,8$, les spectres sont ajustés par la superposition de deux sextuplets qui s'identifient aux sites tétraédrique (site-A) et octaédrique (site-B). Le spectre relatif à $x=1$ a été ajusté par une distribution de champs hyperfins à laquelle a été ajouté un sextuplet de faible poids ($H_{hyp}=51\text{T}$) représentant l'impureté identifiée par DRX.

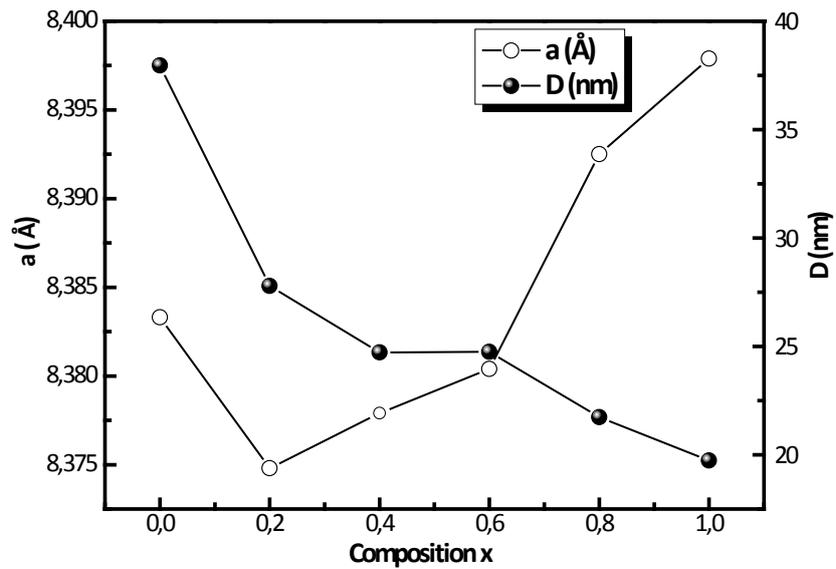


Figure 1 : Evolution du paramètre de maille (a) et de la taille des cristallites (D) avec la composition.

- [1] Hund, H.S., Ahuja, B.L. (2017) J. Materials Research Bulletin, 85, 228-233.
- [2] Dlamini, W.B., Msomi, J.Z. Moyo, T. (2015) J. Magnetism and Magnetic Materials, 373, 78–82.
- [3] Ejaz, M., Azhar, M., Azhar M.K, Altaf, H., Amber, S., Asif, M., Adeel, H.C., Ashiq, M.N., Warsi, M.F., Shakir, I. (2016) J. Magnetism and Magnetic Materials, 404, 257–264.
- [4] Zaki, H.M., Al-Heniti, S.H., Hashhash, A. (2016) J. Magnetism and Magnetic Materials, 401, 1027–1032.

Elaboration and characterization of porous hydroxyapatite materials via the reaction-sintering of phosphate/aluminum powder

H. Belhouchet ^{a,b}, A. Mokhtari ^a

^a Physics Department, Faculty of Sciences, University Mohamed Boudiaf of M'sila, 28000 M'sila, Algeria.

^b Non Metallic Materials Laboratory, Institute of Optics and Precision Mechanics, University of Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algeria.

Abstract:

In order to fabricate cheaper porous hydroxyapatite we worked on the opportunity to use Algerian phosphate and aluminum metal powder. Hydroxyapatite (HAp) is a bioceramics due to its similar composition to bone substitutes because of its excellent bioactive properties. However, the low mechanical properties of this material have been the major problem of the extensive use of this bioceramics. Aluminum metal powder was used to obtain reinforced hydroxyapatite composites materials with alumina. The alumina phases resulting from the oxidation of aluminum powder at high temperature. The powder mixtures were performed in a Fritsch planetary ball-mill (pulverisette 6). The reactions and phase transformations between hydroxyapatite and aluminum powder were studied using thermal techniques (DTA/TG), X-ray diffraction (standard and In-situ XRD) and infrared spectroscopy (FT-IR). All samples were heated at different temperatures and characterized by apparent density, open porosity measurements, XRD and SEM analysis. The results showed the formation of different phases at room temperature. The mixture powder milled showed the formation of different phases during heat treatment. Porosity was shown to be increased with temperature increasing and controlled by the reaction between phosphate and aluminum metal powder.

Key-words: Hydroxyapatite; Bioceramics, Aluminium powder, In-situ XRD, Porous materials.

**ANALYSE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION X ET MODELISATION
MOLECULAIRE D'UN COMPOSE ORGANIQUE
DE LA FAMILLE DES PYRETHROIDES**

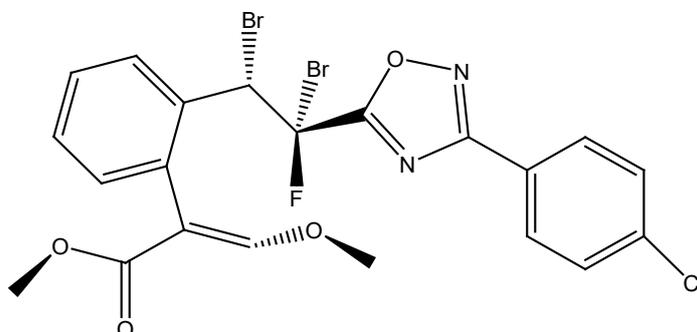
S.Yahiaoui, N.Boukabcha, Y.Megrouss, A. Chouiah et F. Hamzaoui

Laboratoire LTPS, Université de Mostaganem
E-mail: sifislem2010@gmail.com

Nous reportons ici la détermination structurale sur monocristal du composé $C_{21}H_{16}N_2O_4FCIBr_2$, $M_r = 574.61$, ce dernier est un excellent intermédiaire réactionnel dans la synthèse des pyréthroides dont l'activité biologique est fortement liée à la présence des sites asymétriques. La structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X afin d'établir la configuration et la stéréochimie de la molécule. Le composé cristallise dans le groupe d'espace P-1, $a = 7.9560(10)$, $b = 12.8310(10)$, $c = 12.912(2)\text{Å}$, $\alpha = 63.1700(10)$, $\beta = 74.5100(10)$, $\gamma = 76.5600(10)$, $V = 1123.8(2)\text{Å}^3$ et $Z = 2$. La structure a été affinée à une valeur de R final de 0.0542 pour 2591 réflexions observées en utilisant les facteurs de structure observés avec $I \geq 3\sigma(I)$. Les valeurs des angles de torsion montrent que la structure est dans sa totalité non plane.

Les résultats trouvés montrent que l'empilement au sein de la maille élémentaire est assuré par des liaisons H de type C-H...O, C-H...N et C-H...F.

Une étude comparative utilisant les calculs ab initio de la structure au niveau (DFT) (B3LYP) avec la base 6-31G++(d,p) et HSEH1PBE de la théorie, montre un accord avec les résultats expérimentaux.



2-(2-{1,2-Dibromo-2-[3-(4-chloro-phenyl)-[1,2,4]oxadiazol-5-yl]-2-fluoro-ethyl}-phenyl)-3-methoxyacrylic acid methyl ester

Mots clés/ Keywords : Diffraction X, DFT, Composé organique, Pyréthroids

Référence :

- [1] F.Hamzaoui ; A.Chouiah ; P.Lagant ; O. Belarbi and G.Vergoten, Int. J. Mol. Sci., 7,255-265 (2006)
- [2] Baert, F.; Guelzim, Acta Cryst. C, 47, 606-608(1991)
- [3] Baert, F.; Guelzim, A.; Germain, G, Acta Cryst. C, 47, 768-771(1991)
- [4] Hamzaoui, F.; Lamiot, J.; Baert, F. Acta Cryst. C, 49, 818-820(1993)
- [5] Hamzaoui, F.; Baert, F. Acta Cryst. C, , 52, 689-690(1996)
- [6] Babin, D.; Demasse, J.; Demoute, J. P.; Dutheil, P.; Terrie I.; Tessier, J. J. Org. Chem., 57, 584-589(1992)
- [7] Allouche. A; Pourcin. J, Spectrochim. Acta, Part A, 49, 571-580(1993)
- [8] Sheldrick, G. M. SHELXS97: Program for crystal structure determination; University of Göttingen, Germany, (1997).

The valorization of phosphogypsum in the development of new composite materials and modeling of mechanical stress.

Youness RAKHILA^{a)}, Amine EZZAHI¹, Allal MESTARI¹, Abdellah ELMCHAOURI¹

¹ Laboratory of Physical Chemistry and Bioorganic Chemistry, Faculty of Science and Techniques Mohammedia , BP 146 20650 Mohammedia Morocco

Abstract

The clays employed in the following various fabrications : ceramic, porcelain, bricks and tiles, cements, refractory and enamelled products , foundry , chemicals, refining , drilling fluids , dyes , adsorption of organic materials , pigments are highly variable in nature . They comprise a clay fraction and a non- clay fraction (quartz, feldspar , heavy minerals , iron oxide and alumina, organic matter).

This study is the development of new composite materials with clay matrix with proportions of phosphogypse . To develop new Industrial materials with properties comparable to those found in the market.

In this work we have characterized some of these clays , in particular a red clay from the Khouribga area. This study have confirmed the possibility of using these materials in the ceramic industry . We thus determined drying shrinkage , total shrinkage after firing the ignition loss and the mechanical resistance to bending .

The firing of pellets pressed at 6 tons / cm² at 1000 ° C gave us products that could be used as a surface coating whose characteristics are similar to those floor tiles currently available on the market plus a white shard

The results obtained showed that the addition of phosphogypsum to a certain proportion in the preparation of ceramic products such as bricks , give physicochemical properties comparable to those of the reference blocks.

Keyword : Clay, characterization , Composite materials, phosphogypsum .

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: younessrakhila@gmail.com

Résolution structurale d'un nouveau matériau fonctionnel par diffraction de rayons x sur poudre

N. BELKAFOUF¹, A. CHOUAIH¹ et F. HAMZAOUI¹

¹Laboratoire Technologie et Propriétés du Solide (LTPS), Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem ,27000, Mostaganem, Algérie
Courriel : nourelhouda.belkafouf@univ-mosta.dz

Notre travail concerne l'étude structurale d'un nouveau matériau fonctionnel de formule chimique $C_{21}H_{18}O_2N_2S_3$. La structure a été déterminée à partir d'un spectre de diffraction X sur poudre.

Par la méthode de Rietveld le composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ avec les paramètres de mailles $a=11.20975 \text{ \AA}$, $b=19.35458 \text{ \AA}$, $c=9.49792 \text{ \AA}$. En parallèle, des calculs théoriques d'optimisation géométrique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec le logiciel gaussian09.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux de l'expérimentation. la géométrie obtenus est utilisée pour déterminer d'autre propriétés structurales et électronique.

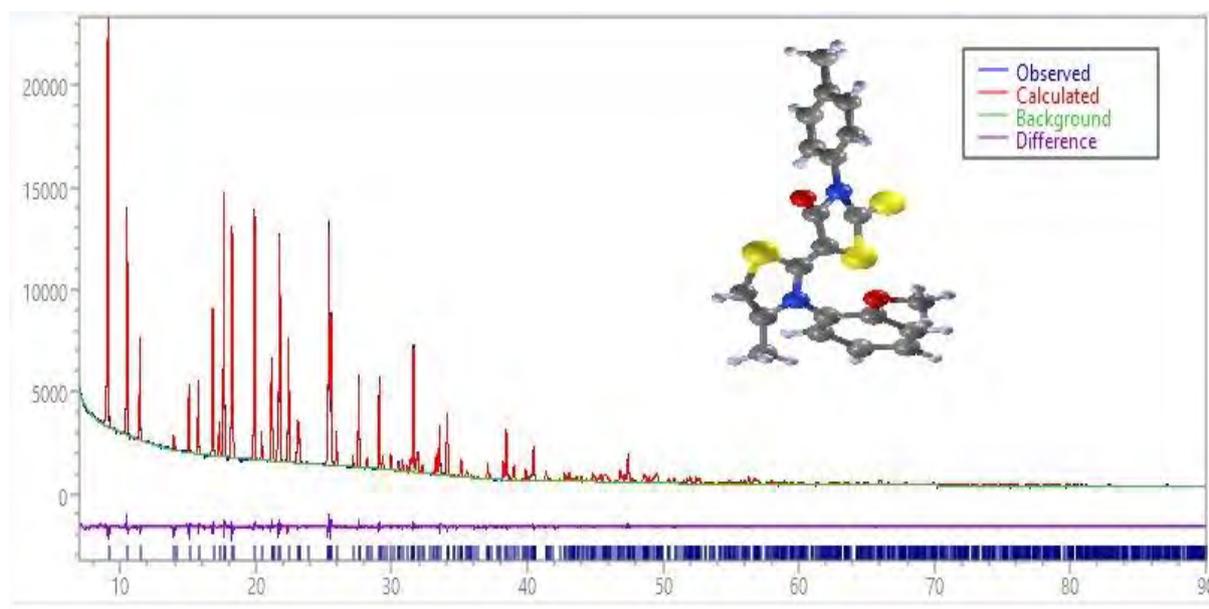


Figure 1. Diagramme de diffraction X par le composé moléculaire hétérocyclique $C_{21}H_{18}O_2N_2S_3$

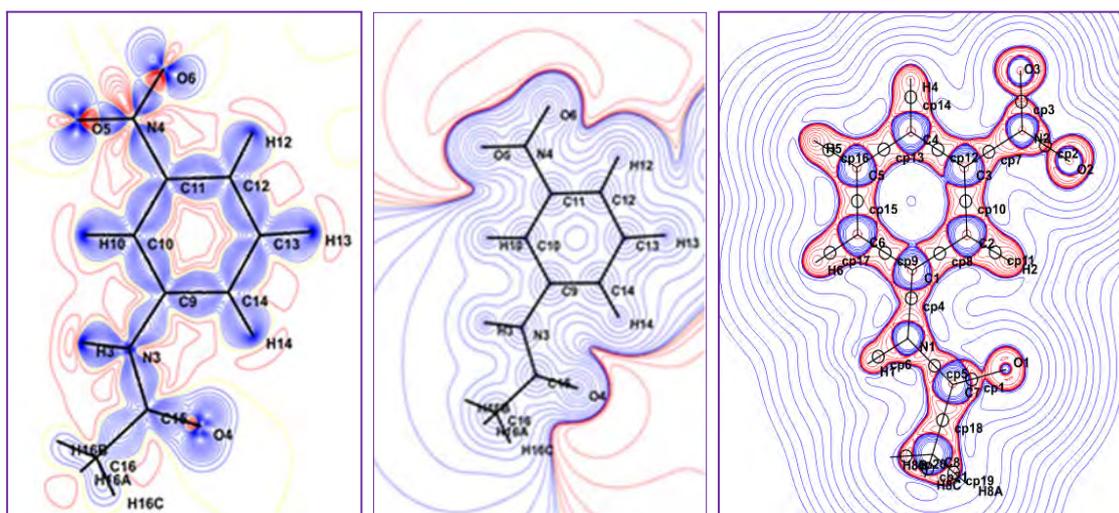
Références

- [1] MOLITON, ANDRE, Electronique et optoélectronique organique, Springer, 2011.
- [2] PLATTEAU, CYRIL. Détermination de la structure cristalline de matériaux d'intérêt pharmaceutique à partir de diagrammes de diffraction X sur poudre. [Thèse de doctorat] Lille : Université sciences et technologies, 2004.
- [3] M. BOULAKOUD, K. TOUBAL, S. YAHIAOUI, A. CHOUAIH, G. CHITA, A. DJAFRI, and F. HAMZAOUI. Structure Chemistry, volume 56,2015.

**Electron density investigation of the M-Nitroacetanilide compound
via Accurate X-ray Diffraction Data**

N. Boukabcha, Y. Megrouss, S. Yahiaoui, A. Chouaih and F. Hamzaoui
LTPS Laboratory, University Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algeria
n.boukabcha@gmail.com

In this work, we present electron density analysis and electrostatic properties of M-Nitroacetanilide compound. However, the determination of electrostatic properties of organic nonlinear optical materials requires knowledge of the distribution of the electron density with high precision from high quality X-ray data. The electron density distribution of the title compound is determined by single-crystal X-ray refinements using aspherical structure factors and multipolar model of Hansen & Coppens implemented in the MoPro program. From the deformation density map, accumulations of density are visible in bonding as well as in the lone-pair regions of oxygen atoms (O4, O5 and O6). The electron density study allows determination of electrostatic parameters. The following crystal properties are determined: net atomic charges, dipole moment, electrostatic potential, gradient of electron density and critical points. These parameters are basic for understanding the nature of intra- and intermolecular charge transfer. Hereafter, we give figures of the deformation density, the electrostatic potential and the gradient of the electron density.



Deformation electron density map

Electrostatic potential

Critical points

Keywords: M-nitroacetanilide, electron density, dipole moment, MoPro program.

References

1. L. Mahalakshmi, V. Upadhyayaand, T. N. GuruRow Acta Cryst.. E58, (2002) 983-984
2. C.Jelsch, B.Guillot, A. Lagoutte, C. J. Lecomte Applied Crystallography 38, (2005) 38-54.
3. N. Hansen and P. Coppens, Acta Cryst.A34, (1978). 909-921.
4. Deepak Chopra.Advances in Understanding of Chemical Bonding: Inputs from experimental and Theoretical Charge Density Analysis. J. Phys. Chem. A . 2012

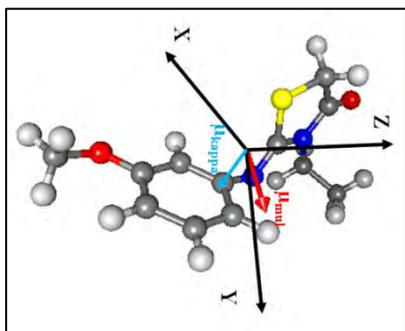
CHARGE DENSITY STUDY OF THIAZOLE DERIVATIVE COMPOUND (Z)-3-N-(ETHYL)-2-N'-(3-METHOXYPHENYL IMINO) THIAZOLIDINE-4-ONE.

Youcef Megrouss, , Nourdin Boukabcha, Naaima Bouberga, Abdelkader Chouaih and Fodil Hamzaoui*
(Laboratoire de technologie et propriete du solide (LTPS) University of Mostaganem, 27000 Mostaganem, Algeria)

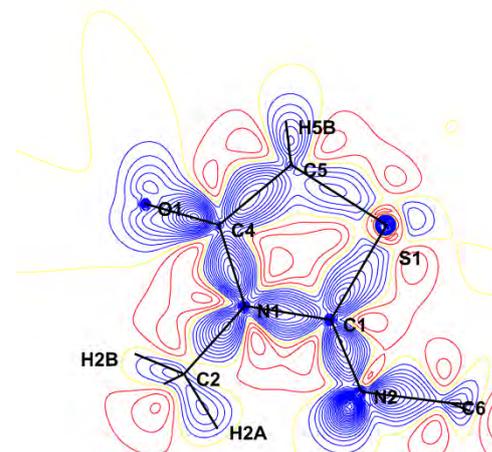
abstract

The chemistry and pharmacology of thiazole derivative have been of great interest to medicinal chemistry ,because thiazole derivatives have wide range of pharmacological properties , It has been noticed continuously over the years that interesting biological activities [1-2] were associated with thiazole derivatives. We present a comparative study based on the exploitation of high resolution X-ray diffraction experimental data on the one hand, [3] and theoretical ab initio calculations on the other. We performed a detailed structural and thermal analysis of the molecule and the calculation of the electrostatic properties of the molecular system such as the distribution of the charge density in the mean planes of the molecule [4] and the electrostatic potential around the molecule .The experimental results have been obtained through the MOPRO software using the multipolar model Hansen-Coppens showing the distribution of the electron density in the form of spherical harmonics. Theoretical calculations were performed by the Gaussian 03 program using two methods of Hartree Fock and model of the DFT at the B3LYP / 6-31G.

The comparison of the results shows a good agreement between the experimental values thus testifying to the good quality of XRD data . The study revealed the nature of the intramolecular charge transfer existing within this molecule. Les detailed results relating to the calculation of the electrostatic potential and the distribution of the charge density in the crystal will be presented at the meeting.



Orientation of the molecular dipole moment of the title compound



Deformation dynamic density map with a contour interval of $0.05 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$ maps of the plan thiazolidinone ring

References

- [1]. Quiroga J, Hernandez P, Insuasty B, Abonia R, Cobo J, Sanchez A, Nogueras M, Low JN. Control of the Reaction Between 2-Aminobenzothiazoles and Mannich Bases: Synthesis of pyrido[2,1-b][1,3]benzothiazoles versus [1,3]benzothiazolo[2,3-b]quinazolines. *J Chem Soc Perkin Trans1*. 2002; 4:555-559.
- [2]. Hutchinson I, Jennings SA, Vishnuvajjala BR, Westwell AD, Stevens MFG. Antitumor Benzothiazoles.
- [3] J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics: Materials and Devices*, Academic Press, New York, 1994 .[2] K. Clays, B.J. Coe, *Chem. Mater.* 15, 642 (2003).
- [4] Hamzaoui, F.; Drissi, M.; Chouaih, A.; Lagant, P.; Vergoten, G. Electron Charge Density Distribution from X-ray diffraction Study of the M-Nitrophenol compound in the monoclinic.

Session B

Communications par affiches

Mardi 15 après-midi

Contrôle d'orientation cristalline de pièces industrielles par diffraction de Laue en transmission

A. Arnaud^{1,2}, H. Proudhon², C. Remacha¹, E. Romero¹, F. Jenson¹

¹Safran Tech, Rue des Jeunes Bois, 78117, Châteaufort, FR

²Centre des Matériaux, Mines ParisTech, 63 - 65 rue Henry Desbrières, 91003, Evry, FR

Courriel : alexiane.arnaud@mines-paristech.fr

Depuis sa découverte en 1914 par Max von Laue, la méthode de Laue a été l'objet de nombreux travaux permettant l'étude de structures cristallographiques complexes (Wyckoff, 1924). Que ce soit en transmission ou en réflexion, plusieurs méthodes de dépouillement des figures de diffraction ont vu le jour, méthodes manuelles (Hutchinson, 1925), (Gordon, 1948) ou automatiques dans certains cas particuliers (Hawes, 1964), (Campbell, 1995). Jusqu'ici, les limites des sources de rayons X combinée à l'absorption du matériau, ont conduit à un plus fort développement de la méthode de Laue en réflexion (Ulrich, 2011). Aujourd'hui, l'évolution technologique des tubes à rayons X et la meilleure sensibilité des détecteurs permettent de passer au-delà de l'absorption du matériau et de traverser des pièces de plus grande épaisseur. La technique de Laue en transmission ne se limite donc plus aux lames minces, et pourrait permettre de caractériser des pièces industrielles, sans limite ou presque de géométrie.

La méthode de Laue en transmission consiste à positionner une pièce devant un faisceau de rayons X polychromatique collimaté dans le but d'obtenir la figure de diffraction de la zone illuminée par le faisceau (Figure 1).

La position des pics sur le détecteur est directement reliée à l'orientation cristalline de la zone illuminée. Pour aller vers le contrôle non destructif de pièces industrielles, il faut automatiser cette technique de la prise d'image à la détermination de l'orientation de la zone illuminée.

Dans cette étude, un montage expérimental spécifique a été élaboré de sorte à pouvoir utiliser un tube de rayons X de laboratoire et à scanner une pièce monocristalline grâce à un étage de translations. Les images de diffraction expérimentales sont récoltées via un détecteur de type flat panel (Figure 2). Un algorithme de traitement d'image permet de post-traiter les figures de diffraction obtenues de manière automatique, de sorte à pouvoir extraire les positions des taches.

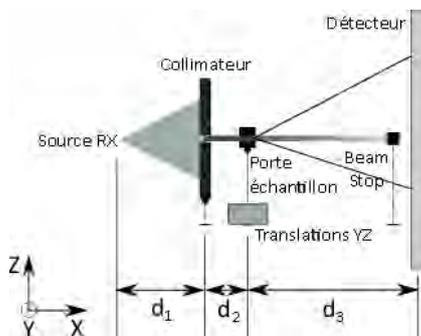


Figure 1 : Principe du montage expérimental de Laue en transmission

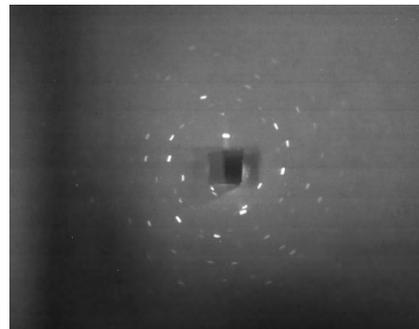


Figure 2 : Figure de diffraction expérimentale de Laue en transmission

Pour passer de la position des taches de diffraction à l'orientation cristalline, un algorithme d'indexation automatique a été développé et intégré à la librairie Pymicro¹. L'algorithme d'indexation est basé sur la projection gnomonique de l'image du détecteur (Figure 3 et 4) qui permet d'obtenir les normales aux plans diffractants (Amorós, 1956). La comparaison des angles entre les normales avec les valeurs théoriques du système cristallin considéré permet alors de trouver l'orientation cristallographique grâce à un système de vote. L'algorithme a été validé sur des cas simples d'images simulées et d'images expérimentales dont l'orientation est mesurée par EBSD.

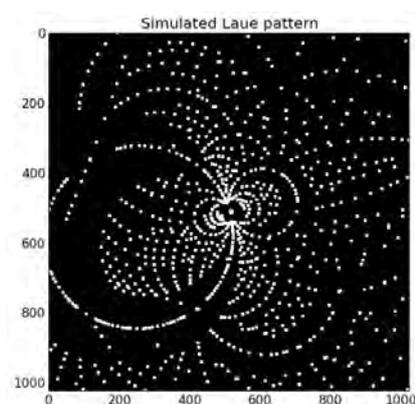


Figure 3 : Simulation d'une figure de diffraction

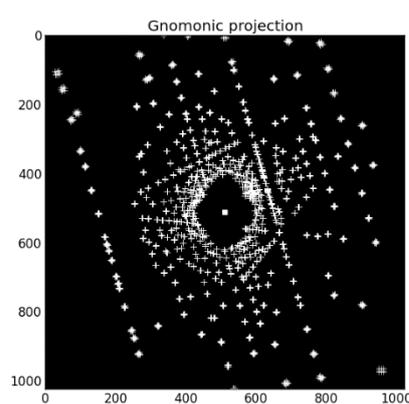


Figure 4 : Résultat de la projection gnomonique sur la figure simulée.

Remerciements : Cette étude est financée par la société SAFRAN S.A., pour les besoins spécifique de la société Safran Aircraft Engine.

- [1] Wyckoff, R. W. G., & Merwin, H. E. (1924). The crystal structure of dolomite. American Journal of Science, 5(48), 447
- [2] Hutchinson, A. (1925). On a protractor for use in constructing stereographic and gnomonic projections of the sphere. Miner. Mag, 15, 93-112
- [3] Gordon, S. G. (1948). Simple Gnomonic Projector For X-Ray Lauegrams. American mineralogist, 33(9-10), 634-638.
- [4] Hawes, L. (1964). Gnomonic Projector. American mineralogist, 49(1-2), 180.
- [5] Campbell, J. W. (1995). LAUEGEN, an X-windows-based program for the processing of Laue diffraction data. Journal of Applied Crystallography, 28(2), 228-236.
- [6] Ulrich, O., Biquard, X., Bleuet, P., Geaymond, O., Gergaud, P., Micha, J. S., ... & Rieutord, F. (2011). A new white beam x-ray microdiffraction setup on the BM32 beamline at the ESRF. Review of scientific instruments, 82(3), 033908.
- [7] Amorós, J. L. (1956). The Laue Method.

¹ <https://www.github.com/heprom/pymicro>

Détermination de la structure cristalline du composé inorganique La_4MoO_9 par diffraction des rayons X sur poudre.

T. D. Vu¹, F. Krichen¹, M. Barre¹, S. Coste¹, A. Jouanneaux¹, E. Suard², A. Fitch³, F. Goutenoire¹

¹ IMMM (Institut des Matériaux et Molécules du Mans), UMR-CNRS 6283, Université du Maine, 72085 Le Mans Cedex 9, France.

² ILL (Institut Laue-Langevin), 6 rue J. Horowitz, B P 156, 38042 Grenoble Cedex 9, France.

³ ESRF, 71 avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France.

Courriel : francois.goutenoire@univ-lemans.fr

L'étude des relations structure-propriétés au sein des matériaux inorganiques cristallisés nécessite forcément la connaissance de la structure cristalline des dits matériaux. Dans le domaine des composés pour l'énergie et notamment dans celui des composés présents au sein des cellules de type SOFC ceci est particulièrement vrai. En effet, dans le cadre des électrolytes solides, il est nécessaire d'avoir des composés qui présentent des lacunes anioniques. Ceci pour qu'il puisse se produire une migration des ions O^{2-} via les sites lacunaires. Il s'agit de conducteur ionique par ions O^{2-} .

Par le passé, notre équipe s'est attachée à la détermination structurale de nombreux composés au sein des différents diagrammes de phases : $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-(Mo/W)O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Nous avons pu ainsi résoudre les structures des différents composés : $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [1], $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ [2], $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ [3], $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ [4], $\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6$ [5], $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ [6], $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ [7], $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$ [8], $\text{La}_3\text{NbWO}_{10}$ [9] et $\text{La}_5\text{NbMo}_2\text{O}_{16}$ [10]. L'ensemble de ces résolutions structurales a pu être mené à bien en utilisant la diffraction sur poudre. En effet, ces composés sont plutôt réfractaires et il est difficile d'obtenir des monocristaux. Cette recherche est laborieuse, car la détermination de structure sur poudre reste un exercice difficile et périlleux, où les chances de succès restent faibles en comparaison avec les déterminations de structure sur monocristal. On peut noter néanmoins que le nombre de résolutions de structure sur poudre augmente régulièrement grâce à l'apparition de diffractomètres de laboratoire de très haute résolution ainsi qu'à l'émergence de nouveaux programmes de résolution structurale.

Cette recherche laborieuse est parfois couronnée de succès, c'est le cas du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Ce composé était référencé dans la littérature depuis les années 70 [11] mais sans connaissance de sa structure ni de ses propriétés. La résolution structurale est pourtant particulièrement simple, il s'agit d'un composé qui présente une maille cubique $a \sim 7.15 \text{ \AA}$, la seule raie qui présente une extinction est la raie 001 qui conduit à la condition d'extinction $00l \mid l=2n+1$ conduisant alors à deux groupes d'espace $P2_13$ (N°198) ou $P4_232$ (N°208). Le reste de la détermination structurale est relativement facile à partir de la connaissance du nombre de motifs $Z=2$ et de l'analyse de la fonction de Patterson. Le plus important dans cet exemple est que la connaissance de la structure révèle la présence d'un désordre important. Il s'agit de l'occupation statistique de sites 12b introduit par le fait que le composé présente 18 atomes d'oxygène dans la maille et que la symétrie $P2_13$ ne propose que des sites 4a et 12b. Par la suite, il a été montré que ce désordre entraîne une conduction ionique par ions O^{2-} comparable à celle du composé de référence la zirconne.

Le composé présenté a été isolé à la suite d'un travail d'exploration du diagramme ternaire $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [12]. Le composé présente une composition chimique proche de La_4MoO_9 . Ce composé est référencé par une fiche PDF (00-023-1144) avec une maille hexagonale. Nos premiers essais d'indexation automatique ont été menés sur un enregistrement de très haute qualité d'un point de vue statistique. Enregistrement du début du diagramme de 5 à 35° pendant 24h. L'apparition en début de diagramme de raies de faible intensité ($0.1\% < \text{Intensité} < 5\%$) nous a permis de trouver une solution de maille $a \approx 17.04 \text{ \AA}$, $b \approx 12.18 \text{ \AA}$, $c \approx 9.72 \text{ \AA}$ and $\beta \approx 109.6^\circ$, à partir des 20 premières raies du diagramme avec plusieurs

programmes d'auto-indexation : Treor, Dcvol et McMaille. Par la suite, une étude de diffraction par microscopie électronique en transmission nous a permis de valider ces paramètres de maille et de trouver des conditions d'existence hkl $h+k=2n$ conduisant au groupe d'espace centrosymétrique $C2/m$ ($N^\circ 12$). La détermination structurale a été initialement conduite par deux méthodes assez différentes : la méthode Monte Carlo avec le programme Espoir et la méthode SuperFlip avec le programme Jana. Les deux solutions sont identiques, la suite de la détermination structurale a été effectuée par la méthodologie de Fourier différence et d'affinement Rietveld. L'affinement structural final a été réalisé à partir de trois jeux de données : ESRF ($\lambda=0.40\text{\AA}$) et ILL ($\lambda=1.59\text{\AA}$ et $\lambda=2.40\text{\AA}$) (Fig.1). La structure finale a comme formulation $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$ et est apparentée à une sur-structure Fluorine conduisant alors à la formulation $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}\square_9$ présentant alors les lacunes anioniques.

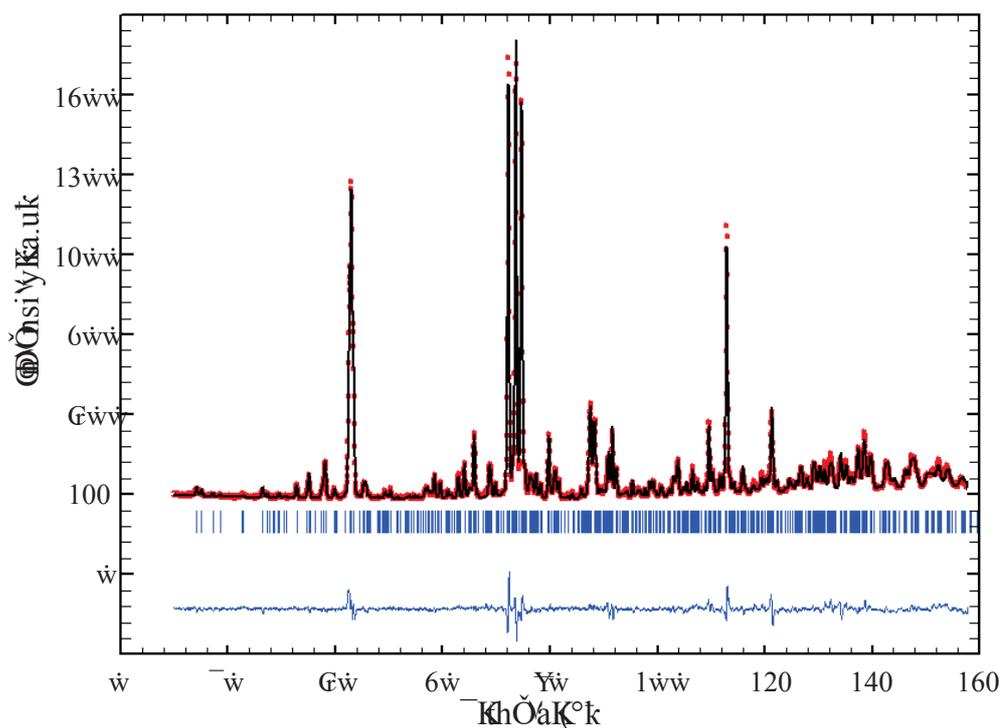


Figure. 1 : affinement Rietveld final ILL ($\lambda=2.40\text{\AA}$), diagrammes observé, calculé et différence.

- [1] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux and Y. Laligant, *Nature*, 404 (2000), 856-858
- [2] F. Dubois, F. Goutenoire, Y. Laligant, E. Suard and P. Lacorre, *JSSC*, 159, 228-233 (2001).
- [3] V. Brize, S. Georges, S. Kodjikian, E. Suard and F. Goutenoire, *JSSC* 177 (2004) 2617–2627.
- [4] Y. Laligant, A. Le Bail and F. Goutenoire, *JSSC*, 159, 223-227 (2001).
- [5] M. Allix, M-H. Chambrier, E. Veron, F. Porcher... and F. Goutenoire, *Cryst. Growth Des.* 2011, 11, 5105–5112.
- [6] M-H. Chambrier, S. Kodjikian, R. M. Ibberson and F. Goutenoire, *JSSC*, (182) 2, 209-214.
- [7] M-H. Chambrier, R.M. Ibberson, F. Goutenoire, *JSSC* 183 (2010) 1297–1302.
- [8] M-H. Chambrier, A. Le Bail, S. Kodjikian, E. Suard, and F. Goutenoire, *Inorg. Chem.* 2009, 48, 6566–6572.
- [9] T.D. Vu, M. Barre, K. Adil, A. Jouanneaux, E. Suard, F. Goutenoire, 229 (2015) 129–134.
- [10] T.D. Vu, F. Krichen, M. Barre, R. Busselez, K. Adil, A. Jouanneaux, E. Suard, F. Goutenoire, 237 (2016) 411–416.
- [11] J. Fournier, J. Fournier, and R. Kohlmuller, *Bull. Soc. Chim. Fr*, vol. 12, pp. 4277-4279, 1970.
- [12] T. D. Vu, F. Krichen, M. Barre, K. Adil, A. Jouanneaux and F. Goutenoire, in preparation.

ODE: a beam line for High Pressure and time resolved XAS and XMCD studies at SOLEIL

F. Baudelet, L. Nataf, Q. Kong

Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette, France

Abstract

XAS and X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) are probes of local order and microscopic magnetic properties. XMCD is a selective probe, which can access to a large variety of elements. The dispersive EXAFS station at SOLEIL (ODE-beam-line) gives the possibility to perform numerous pressure XAS and XMCD experiments with an excellent statistic and very fast XAS kinetic. We present high pressure XAS and XMCD results and kinetic XAS for chemistry studies.

The classical method of recording absorption spectra is the step by step measurement of the absorption coefficient for each energy point. A different way is the use of a bent crystal as monochromator to eliminate the stepwise scanning of the X-ray energy. The continuous change of the Bragg incidence along the bent crystal opens an energy range in the reflected beam. The correlation between position and energy of the X-ray is exploited thanks to a position sensitive detector.

The main advantages of Dispersive XAFS are the focusing optics, the short acquisition time (few μs) and the great stability during the measurements due to the absence of any mechanical movement. These three advantages allow the study of small samples, $70\mu\text{m}$ at SOLEIL, to follow kinetics, and to perform experiments demanding a small signal to noise ratio (typically 10^{+5}). Small samples are mandatory in the case of high pressure studies, the smaller the sample, the higher the available pressure will be: up to 80GPa at SOLEIL. High pressure, possibly combined with high or low temperature, is experimentally produced using diamond anvil cells. In these cells, the sample chamber size is typically $125\mu\text{m}$ in diameter and $15\mu\text{m}$ in thickness.

One of the purpose/advantage of ODE setup is for fast kinetic measurement, because its time resolution is only limited by the readout speed and the photon flux of the incidence X-rays. Microsecond DEXAFS has recently become accessible in ODE beamline, with the advent of the fast readout silicon quantum detector and the high brilliant X-rays produced from synchrotron soleil running at a current of 430 mA. The feasibility was investigated with a prototypical thermally driven redox reaction, the thermal decomposition of a platinum compound. Detailed electronic and geometric structure dynamics of the reactant, intermediate and product was followed with continuous snapshots every $60\mu\text{s}$. This method could also be applied to other reaction dynamics, such as the formation mechanism of metal nanoparticles and catalysis.

Influence d'éléments réactifs sur la relaxation de contraintes dans des films de Cr₂O₃. Apport de la diffraction synchrotron *in-situ* à hautes températures

F. Rakotovo¹, Z. Tao², B. Panicaud², JL. Grosseau-Poussard¹, P. Girault¹, G. Bonnet¹, G. Geandier³, PO. Renault⁴, P. Goudeau⁴, N. Boudet⁵, N. Blanc⁵, H. Vitoux⁵, B. Gorges⁵

¹ LaSIE, Université de La Rochelle

² LASMIS, Université de Technologie de Troyes

³ IJL, Université de Lorraine

⁴ Institut P', Université de Poitiers

⁵ ESRF-The European Synchrotron, Grenoble

Courriel : jlgrouss@univ-lr.fr

Cette étude se place dans le contexte d'une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation des matériaux métalliques dans des environnements extrêmes. En particulier, l'objectif est de corréliser des éléments de microstructure aux mécanismes de relaxation de contraintes pour des films d'oxydes thermiques de chromine se développant à haute température sur des alliages métalliques modèles de NiCr, en présence ou non d'élément réactif. Dans ce but, il a été entrepris des mesures de diffraction synchrotron *in-situ* en cours d'oxydation. Un détecteur 2D a été utilisé afin d'enregistrer suffisamment de valeurs de l'angle Psi, pour déterminer l'évolution de contrainte pendant une oxydation isotherme initiale à haute température, mais aussi pendant des plateaux courts juste après des sauts de température vers le bas (supposés introduire une déformation thermique additionnelle). Les expériences ont été conduites à l'ESRF (ligne CRG BM02).

Tout d'abord, pour l'alliage de référence sans élément réactif, à partir de l'intensité et de la largeur intégrale des raies de diffraction, une description de la microstructure a été faite. En particulier, il a été montré que les grains de céramique croissent principalement au tout début de l'oxydation, tandis que le développement du film de chromine est continu pendant l'entière durée du premier palier de 3 heures. Finalement, 4 microstructures des films céramiques de chromine ont été construites à respectivement 800, 850, 900 et 1000°C, avec des tailles de grains (0.2 à 0.8 µm) et des épaisseurs de films (500 nm à 3 µm) croissantes. Après la construction des microstructures, des sauts de températures vers le bas ont été appliqués, et la détermination des contraintes internes a été entreprise à partir de l'analyse des images provenant du détecteur 2D. Un exemple de ce type d'expérience est reporté sur la Fig. 1 pour la microstructure construite initialement à 1000°C. Cette méthodologie a été reconduite pour les 4 microstructures initiales. La confrontation des résultats expérimentaux à une première approche théorique qui considère du fluage-diffusion du film céramique (exposant de Norton égaux à 1) est en faveur de ce mode de relaxation de contrainte [1,2]. Les coefficients de fluage ont pu être déterminés pour la première fois pour de la chromine sous la forme de films minces d'oxydes thermiques, et l'influence de la taille de grain a également été confirmée [3,4]. L'ensemble de ces données a permis de calculer l'énergie d'activation associée aux mécanismes de diffusion élémentaires qui régissent la déformation par fluage ($Q = 130 \pm 5$ kJ.mol⁻¹). La comparaison aux données de la littérature conduit à proposer que pour les films d'oxydes thermiques de chromine, la relaxation de contrainte par fluage-diffusion est très probablement contrôlée par un mécanisme impliquant la diffusion d'ions oxygène aux joints de grains de la chromine.

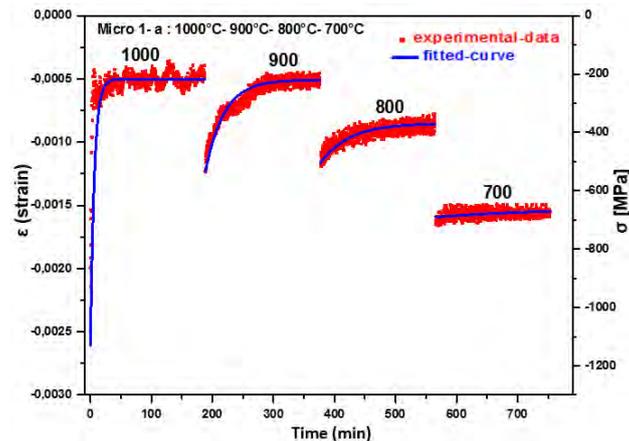


Fig. 1 : Internal strain evolution as a function of the oxidation time, for four subsequent plateaus of 3 hours, at respectively 1000, 900, 800 and 700 °C.

La deuxième partie des expériences a été réalisée avec une approche similaire, en étudiant cette fois l'effet sur le comportement en fluage des films de chromine, de deux éléments réactifs introduits préalablement dans l'alliage, l'yttrium et le zirconium. Pour les systèmes étudiés (Ni28Cr + Y₂O₃)/Cr₂O₃ et (Ni28Cr + Zr)/Cr₂O₃, la microstructure de la chromine a dans tous les cas été construite par oxydation à 1000°C, puis des sauts de température de 100°C vers le bas ont été appliqués jusqu'à 800°C. En ce qui concerne l'évolution des déformations/contraintes au cours du temps et des paliers vers le bas, on a pu à nouveau observer, pour tous les systèmes, l'équivalence sauts de températures / sauts de contraintes, puis l'apparition de phases de relaxation des contraintes lors des paliers isothermes [4]. En revanche, dans le cas de ces systèmes dopés, un décalage du temps d'inflexion et une diminution des maxima de contraintes associés ont été observés avec l'augmentation de la quantité d'Y ou de Zr introduite. Indépendamment de l'élément introduit, les maxima de contraintes déterminés sur ces systèmes dopés n'atteignent jamais ceux obtenus sur le système de référence. Par conséquent, les amplitudes de contraintes relaxées sont plus faibles et aucun effet notable de la dose sur cette amplitude n'a été constaté. Par ailleurs, les coefficients de fluage des films de chromine déterminés en présence des éléments réactifs diminuent et ils restent thermiquement activés. Les valeurs obtenues pour les énergies d'activation et les coefficients de diffusion, et leur confrontation aux données de la littérature suggèrent que, comme pour la croissance des couches de chromine en présence d'élément réactif, le mécanisme contrôlant le comportement en fluage-diffusion pourrait s'inverser. De plus, l'évolution observée avec la dose suggère l'existence d'un seuil critique à atteindre pour observer cette inversion. En-dessous d'un tel seuil, le mécanisme de diffusion dominant ce mode de relaxation des contraintes pourrait rester le même que sur le matériau de référence avec, toutefois, un ralentissement du transport des espèces associées.

- [1] Z. Tao, F. Rakotovo, JL. Grosseau-Poussard, B. Panicaud, G. Geandier, PO Renault, P. Goudeau, N. Boudet, N. Blanc, *Oxidation of Metals*, 2017, 88 :15-27
- [2] B.Panicaud, JL. Grosseau-Poussard, Z. Tao, F. Rakotovo, G. Geandier, PO. Renault, P. Goudeau, N. Boudet, N. Blanc, *Acta Mechanica*, 2017, sous presse
- [3] Rakotovo F., Tao Z., Panicaud B., Grosseau-Poussard J.L., Geandier G., Renault P.O., Goudeau P., Boudet N., Blanc N., Vitoux H., Gorges B, *Materials Science Forum*, 2017, sous presse
- [4] F. Rakotovo, *Thèse de l'Université de La Rochelle*, 2016

Nouvelle voie de synthèse d'oxyde mixte $U_{1-x}Pu_xO_2$ et caractérisations par DRX

M. Leblanc^{1,2}, P. Roussel³, G. Leturcq¹, E. Welcomme¹, X. Deschanel², T. Delahaye¹

¹CEA, DEN, DMRC/SFMA/LPCA, F-30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France;

²CEA, DEN, ICSM/LNER, F-30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France ;

³Unité de Catalyse et Chimie du Solide, UMR 8012 CNRS, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.
Courriel : martin.leblanc@cea.fr

Dans le cadre du recyclage des matières valorisables (actinides U, Pu) issues du combustible nucléaire irradié, la conversion est une étape importante qui intervient à l'interface entre les procédés de séparation/purification et les étapes de (re)fabrication de combustible MOx. Cette étape doit donc pouvoir intégrer les flux de purification tout en conduisant à des oxydes ou mélanges d'oxydes adaptés à la mise en forme de combustibles. Ces besoins sont d'autant plus marqués avec le déploiement des réacteurs de 4^{ème} génération et impliquent le développement de nouveaux procédés de conversion pour prendre en compte les problématiques propres à cette rupture technologique.

Pour répondre à ces besoins futurs, de nouvelles voies de synthèse ont été identifiées. Parmi elles, la dénitruration thermique avancée en présence d'additifs, qui fait l'objet de ce travail, constitue une voie innovante de conversion, dite « directe », très en rupture vis-à-vis des autres voies de conversion couramment utilisées pour la synthèse d'oxydes d'actinides.

Dans un premier temps cette voie de synthèse a été validée en inactif sur du cérium qui dispose d'un rayon ionique et d'un comportement redox similaire à celui du plutonium, avant une transposition au système uranium/cérium puis en uranium/plutonium. En effet, lors des manipulations en actif, l'uranium, mais surtout le plutonium, imposent des contraintes non négligeables (manipulation en boîte à gants).

L'étude du système en inactif sur simulant de type $Ce_{1-x}Gd_xO_{1.95}$ a permis de développer et d'optimiser cette voie de synthèse. Ainsi, il a été possible d'identifier les paramètres de synthèse de premier ordre influant sur les caractéristiques physicochimiques des composés obtenus (e.g. surface spécifique, granulométrie, morphologie, densité tassée etc.).

Pour ce faire, différentes techniques analytiques ont été mises en œuvre afin de sonder chaque état (intermédiaires et final) et comprendre les mécanismes mis en jeu. La difficulté réside dans le fait qu'au cours de la synthèse un changement d'état s'opère allant d'un précipité amorphe au solide cristallisé. Parmi les outils analytiques utilisés, la diffraction des rayons X sur poudre en température (DRX-HT) a permis de déterminer la température de synthèse de la phase cristalline et témoigne d'une croissance de la taille des domaines cohérents lors du passage du précipité amorphe à l'oxyde cristallisé mais aussi lors du frittage de l'oxyde (Figure 1). En parallèle des études par analyse thermogravimétrique (ATG) et par chromatographie gazeuse (μ CPG) lors de la conversion apportent des informations complémentaires afin de mieux comprendre l'ensemble des étapes de la synthèse. Des données pas XAS devraient venir compléter l'ensemble des analyses.

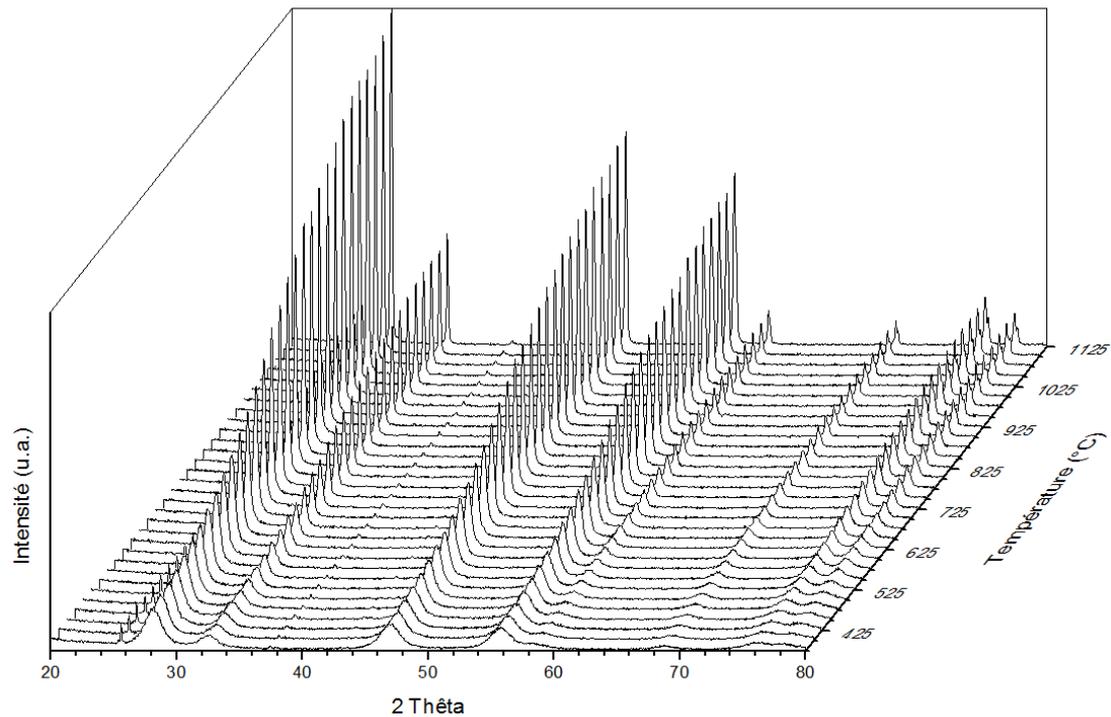


Figure 1: suivis en température de l'évolution du diffractogramme de rayons X sur poudre de $Ce_{1-x}Gd_xO_{1.95}$

La transposition au système à base d'uranium et de plutonium permet également l'obtention de l'oxyde mixte, après calcination sous atmosphère réductrice. Le paramètre de maille obtenu pour cette phase cristalline, et déterminé par affinement des données de DRX, est cohérent avec celui attendu d'après la loi de Vegard pour ce système.

Cette nouvelle voie de synthèse se révèle donc être une voie d'intérêt pour la fabrication de combustible en vue du déploiement des réacteurs de génération IV.

Synthèse hydrothermale et étude du couplage magnéto-électrique des composés $\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{SeO}_3)_3$ et $\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SeO}_3)_4$

Morgane Poupon^{1,2}, Nicolas Barrier², Alain Pautrat², Olivier Perez²

¹Institute of Physics of the CAS, v.v.i., Na Slovance 2, 182 21, Prague 8, République Tchèque

²CRISMAT, ENSICAEN, UMR-CNRS 6508, 6Bd Marechal Juin, 14000, Caen, France

Courriel : poupon@fzu.cz

Les composés possédant une structure non-centrosymétrique peuvent présenter des propriétés physiques intéressantes telles que la pyroélectricité, la piézoélectricité et des propriétés d'optique non-linéaire [1-3]. La combinaison d'une structure non-centrosymétrique (NC) avec un cation magnétique permet d'obtenir des composés multiferroïques ou magnétoélectriques [4]. Par ailleurs, l'utilisation d'éléments présentant une paire d'électrons libres stéréochimiquement active comme le Se(IV) peut favoriser la formation de structure non-centrosymétrique [5]. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier le système Co(II)-Se(IV)-O à l'aide d'une approche combinant la synthèse hydrothermale conventionnelle et la synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes. Nous présenterons les résultats obtenus en terme de structures et de propriété pour deux composés hydratés $\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{SeO}_3)_3$ et $\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SeO}_3)_4$. L'ensemble des mesures par diffraction des rayons X et des propriétés diélectriques et magnétiques ont été réalisées sur des monocristaux. Le composé $\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SeO}_3)_4$ cristallise dans une structure monoclinique NC tandis que le composé $\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{SeO}_3)_3$ présente une structure triclinique centrosymétrique (Figure 1). Les mesures magnétiques réalisées sur le composé $\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SeO}_3)_4$ ont mis en évidence une mise en ordre antiferromagnétique en dessous de 9K mais également un comportement de type métamagnétique. Ainsi sous champ magnétique, on observe la présence d'un domaine ferrimagnétique et de deux domaines antiferromagnétiques. Pour le composé $\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{SeO}_3)_3$, deux transitions antiferromagnétiques successives sont mises en évidence à 12K et 3K. Pour les deux composés $\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SeO}_3)_4$ et $\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{SeO}_3)_3$, les mesures de capacité électrique sous champ magnétique montre l'existence de couplage magnétoélectrique évalués à 4.5% et 20%, respectivement. Les mesures de diffraction des neutrons à basse température réalisées sur le composé $\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{SeO}_3)_3$ ne semblent pas indiquer la présence de transition structurale ce qui signifie que $\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{SeO}_3)_3$ à un comportement multiferroïque de type II. Dans celui-ci, la ferroélectricité est directement induite par l'ordre antiferromagnétique à longue distance qui brise localement la centrosymétrie.

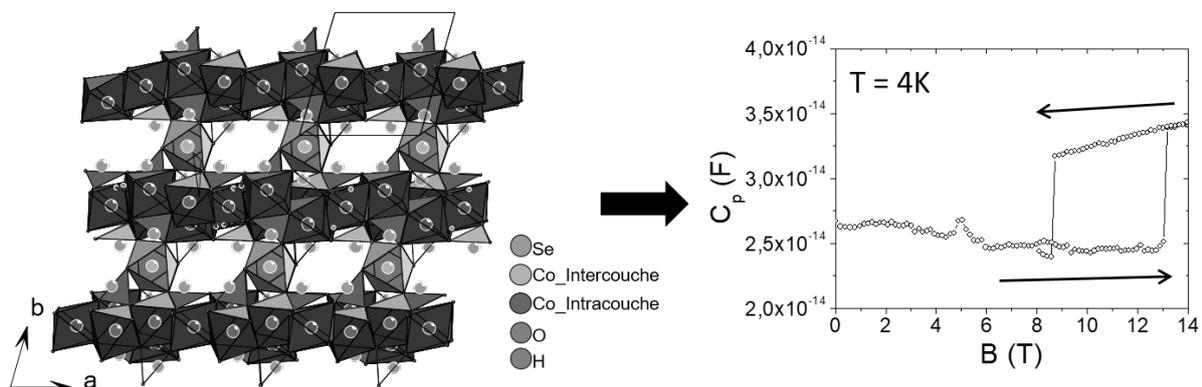


Figure 1. Représentation de la structure $\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{SeO}_3)_3$ (à gauche) et mesures de la capacité en fonction du champs magnétique montrant le couplage magnétoélectrique à 4K (à droite).

Remerciements : Cette étude a été financée par la *Czech Science Foundation*, (projet No. 15-08842J) et *Grant Agency of Charles University* à Prague (projet No. 366216/2016).

- [1] Rai, R.; Sharma, S.; Choudhary, R. N. P. (2002) *J. Mater. Sci. Lett.* 21, 297–299
- [2] Yamada, T.; Iwasaki, H. (2003) *J. Appl. Phys.* 44, 3934–3939
- [3] Jr, J. G. B.; Boyd, G. D.; Ashkin, A.; Kurtz, S. K. (1969) *J. Appl. Phys.* 40, 2860–2863
- [4] Eerenstein, W.; Mathur, N. D.; Scott, J. F. (2006) *Nature*, 442, 759–765
- [5] Halasyamani, P. S.; Poeppelmeier, K. R. (1998) *Chem. Mater.* 10, 2753–2769

Time resolved X-ray diffraction for stress measurements during fatigue tests at 20kHz

N. Ranc^a, M. Pelerin^a, V. Michel^a, V. Favier^a, O. Castelneau^a, D. Thiaudière^b, C. Mocuta^b

a - PIMM, UMR CNRS 8106, 151 Boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris, France

b - Synchrotron Soleil, L'Orme de Merisiers, 91192 Gif-sur-Yvette, France

Courriel : olivier.castelneau@ensam.eu

Ultrasonic machines working typically at 20kHz are used to study the fatigue properties of metallic alloys in the Very High Fatigue Cycle domain (VHCF) for which the specimen is submitted to 10^9 cycles or even more. The main difficulty of this technique is the quantification of the stress amplitude applied to the specimen. Generally it is estimated from the displacement amplitude of the edge of the horn which is obtained after a calibration of the ultrasonic fatigue machine. The stress amplitude is then determined by a harmonic calculation based on the assumption of a purely elastic response of the material, which is not consistent with the observed heating of the specimen. We propose a new method for stress determination, based on time resolved X-ray diffraction, for which no assumption about the specimen response is necessary. The stress is estimated from the displacement of several diffraction Bragg peaks measured in-situ at beamline DiffAbs (synchrotron SOLEIL) thanks to a synchronization of the 2D X-ray detector (XPAD) with the strain gauge. Due to the large loading frequencies (20kHz) of the ultrasonic machine, a temporal resolution of about one microsecond or even less is necessary. The signal over noise ratio of diffraction pattern was then reduced by cumulating X-ray acquisition over a large number of cycles (~ 100.000) for ~ 5 sec. The stress values determined by the X-Ray diffraction technique and the use of a micromechanical model to account for the specimen microstructure, will be compared with estimation from standards methods, and discussed.

Etude PDF de structures inusuelles dans des nanoparticules métalliques

P. Lecante

Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, 29 rue Jeanne Marvig, 31400 Toulouse,
France

Courriel : lecante@cemes.fr

La diffusion X aux grands angles partage avec la diffraction X classique une interaction photon-matière modérée qui permet en règle générale l'étude d'échantillons métastables, cas relativement fréquent pour les très petites particules métalliques. Cette métastabilité est par ailleurs souvent associée à une organisation structurale bien définie mais différente des structures compactes thermodynamiquement stables, ce qui rend leur étude par des techniques plus usuelles impossible ou ambiguë : l'EXAFS n'atteindra pas des distances suffisantes pour identifier clairement la nature de l'ordre, et par la seule TEM une classification « amorphe » sera souvent prononcée.

C'est d'autant plus regrettable que les particules présentant ces particularités peuvent présenter une exaltation de leurs propriétés (très forte anisotropie magnétique pour la structure manganèse- β [1-2]) ou être des maillons insoupçonnés mais décisifs dans l'auto-assemblage étendu (verre métallique [3-5]) : la répétition de l'observation de ces organisations « exotiques », généralement pour des particules métalliques élaborées en solution, et à plusieurs reprises en relation avec des objets hautement organisés micrométriques voire millimétriques, ne saurait être fortuite. La corrélation classique conditions d'élaboration / structure / propriétés devrait faciliter la maîtrise de l'auto-assemblage, dans la mesure où la PDF est impliquée.

Plusieurs systèmes monométalliques ou bimétalliques, observés sur une vingtaine d'années, seront présentés pour illustrer la relative fréquence et l'importance de la métastabilité dans les nanoparticules.

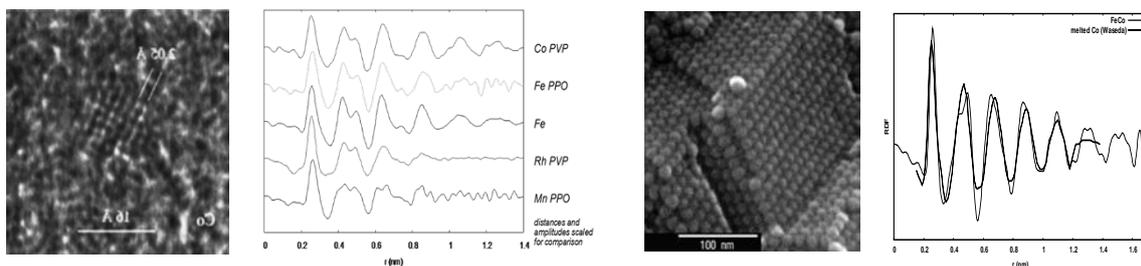


Figure 1. Structures manganèse- β (gauche) et métal vitreux (β) (droite) : micrographes et PDFs.

- [1] Respaud, M. & al. (1998). *Phys. Rev. B*, 57, 2925-2935.
- [2] Lacroix, L.-M. & al. (2008). *J. Appl. Phys.*, 103, 1-3.
- [3] Desvaux, C. & al. (2005). *Nature Materials*, 4, 750-753.
- [4] Liakakos, N. & al. (2012). *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 17922-17931.
- [5] Cormary, B. & al. (2016). *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 8422-8431.

Equation d'état de Fe-P liquide dans les conditions de noyaux planétaires

J. Chantel¹, Z. Jing², M. Xu², T. Yu³ et Y. Wang³

¹UMET, Unité Matériaux et Transformations, ENSCL, CNRS, Université de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

² Department of Earth, Environmental, and Planetary Sciences, Case Western Reserve University, Cleveland, OH 44106, USA

³ Center for Advanced Radiation Sources, The University of Chicago, Chicago, IL 60637, USA
Courriel : julien.chantel@univ-lille1.fr

Le fer liquide est le composant principal du noyau externe de la Terre et peut-être aussi des noyaux d'autres planètes telluriques comme Mars et Mercure. Les observations géophysiques et géochimiques suggèrent que des éléments légers tels que S, C, Si, P, O, etc. sont probablement présents dans les noyaux de Fe fondu [1]. Pour déterminer l'abondance de ces éléments légers, il est crucial de déterminer les équations d'état des alliages liquides Fe-X (X = S, Si, C, P, O, etc.) dans les conditions des noyaux planétaires. Le phosphore est possiblement un élément léger important dans les noyaux planétaires en raison de l'abondance de minéraux de phosphore de fer dans les météorites, comme la schreibersite (Fe₃P) [2], l'allabogdanite ((Fe,Ni)₂P) [3], et la perryite ((Ni,Fe)₈(Si,P)₃) [4]. Cependant, les données actuellement disponibles sur la densité des liquides riches en Fe sont très limitées en terme de pression et de composition et ne sont donc pas suffisantes pour contraindre l'équation d'état aux pressions correspondantes à celles des noyaux planétaires.

Au cours de cette étude, nous avons effectué des mesures *in situ* de densité et de vitesse d'ondes acoustiques d'alliages de Fe-P liquides. Nous avons mesuré la densité des liquides Fe-P en utilisant la technique d'absorption des rayons X. D'autre part, les mesures de vitesse, réalisées par ultrasons, fournissent des contraintes directes sur le module d'incompressibilité d'un matériau à des pressions élevées et peuvent donc considérablement améliorer l'ajustement de son équation d'état. De plus, les vitesses acoustiques des liquides Fe-X peuvent également être comparées directement aux vitesses des ondes sismiques (lorsqu'elles sont disponibles) pour estimer l'abondance des éléments légers dans les noyaux planétaires.

Les vitesses acoustiques ont été obtenues, à hautes pressions et hautes températures, pour trois compositions du système Fe-P (Fe₃P, Fe-5wt% P et Fe-10wt% P). La figure 1 présente les résultats pour Fe₃P. Les vitesses mesurées, pour les liquides Fe-P, augmentent avec la compression et diminuent légèrement avec l'augmentation de la température. Les résultats combinés (i) de vitesses acoustiques des liquides Fe₃P, Fe-5wt% P et Fe-10wt% P à hautes pressions (figure 1a) ; (ii) du diagramme de phase de Fe-P et (iii) les mesures de densité de Fe₃P (figure 1b) permettent de contraindre l'équation d'état et les propriétés thermodynamiques des liquides Fe-P. Les données de vitesse acoustique et les équations d'état peuvent être utilisées pour calculer d'autres propriétés thermodynamiques telles que le paramètre de Grüneisen et le gradient de température adiabatique dans des conditions de noyaux planétaire. De telles propriétés sont primordiales pour la compréhension de l'évolution thermique des noyaux planétaires tels que le noyau de Mercure.

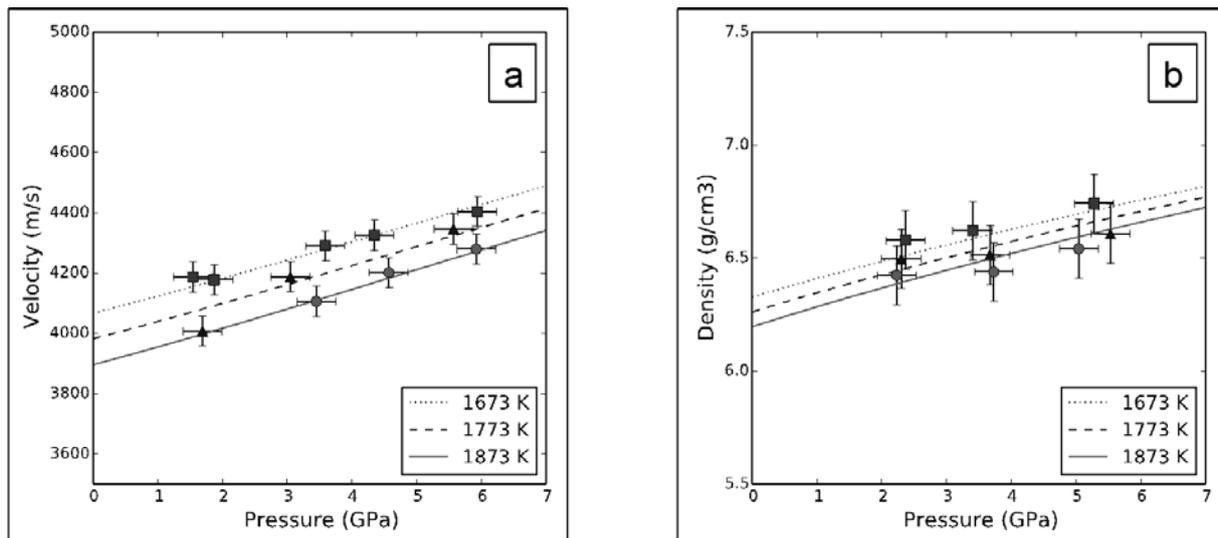


Figure 1: a) Vitesses acoustiques et b) densités en fonction de la pression obtenues à différentes températures pour Fe₃P.

Remerciements : Cette étude a été financée par la National Aeronautics and Space Administration (NNX14AN01G). Les expériences ont été réalisées à GeoSoilEnviroCARS (Sector 13), Advanced Photon Source (APS), Argonne National Laboratory. GeoSoilEnviroCARS est financé par la National Science Foundation - Earth Sciences (EAR-1128799) et Department of Energy-GeoSciences (DE-FG02-94ER14466).

Références :

- [1] Birch F. (1947) *PR*, 71, 809-824.
- [2] Skála R. and Císaová I. (2005) *PCM*, 31, 721-732.
- [3] Britvin S. N. et al. (2002) *Am. Mineral.*, 87, 1245-1249.
- [4] Reed S. J. B. (1968) *Mineral. Mag.*, 36, 850-854.

Novel dimethylglyoxime complexes with Ni(III), Ni(IV): synthesis, Spectroscopic, DFT characterization.

GUECHTOULI Nabila 1, KICHOU Noura 2

1 Faculté des sciences, département de chimie, université ummto, tizi ouzou, Université Mouloud Mammeri -Tizi-Ouzou, 15000 ALGERIE

2 Laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale. Faculté de Chimie, USTHB, BP32 El Alia, Bab Ezzouar 16111 Alger, ALGERIE

New binuclear complexes of nickel - glyoxime and mononuclear dimethylglyoxime - nickel were isolated by adopting the hydrothermal method. This process is rarely used for the preparation of coordination compounds [1]. The obtained compounds were thoroughly characterized by elemental analyses and the commonly used spectral techniques (IR, UV-Vis, NMR¹H, NMR ¹³C and EPR) .

A structural, energetic and electronic theoretical study was carried out using the DFT method, with the functional B3LYP and the gaussian program 09.

A complete optimization of geometries was made, followed by a calculation of the frequencies of the normal modes of vibration. The UVspectrum was also interpreted.

Complexation energies were theoretically evaluated and discussed

The theoretical results were compared with the experimental data [2, 3].

Keywords: Nickel complexes, hydrothermal method, DFT method.

[1] Z. Hank, N. Kichou, O.Vittori, Reviews in Inorganic Chemistry.39, 24(2004).

[2] V.D. Miletic , Z. D. Matovic,Inorganic Chemistry Communications.720 ,12 (2009) .

[3]R. AL-HASSANY, A. HUSSEIN, Acta Chim. Pharm. Indica.12, 6(2016).

Contrôle du démouillage du catalyseur dans la croissance VSS de nanofils

M. Orrù^{1,2}, P. Rueda-Fonseca^{1,2}, Y. Genuist², C. Bougerol², R. André², G. Renaud¹,
S. Tatarenko², J. Cibert², et E. Bellet-Amalric¹

¹Université Grenoble-Alpes, CEA, INAC, 38000 Grenoble, France

² Université Grenoble-Alpes, CNRS, I. Néel, 38000 Grenoble, France

Courriel : edith.bellet-amalric@cea.fr

La croissance de nanofils via le mécanisme vapeur-solide-solide (VSS) est une alternative attrayante à la croissance beaucoup plus fréquente via le mécanisme vapeur-liquide-solide (VLS) qui utilise un catalyseur liquide. Dans la croissance en mode VSS le catalyseur demeure en phase solide pendant toute la durée de la croissance. L'incorporation d'autres espèces dans le catalyseur est réduite et on s'attend donc, dans le cas d'hétérostructures axiales, à diminuer l'effet réservoir et obtenir ainsi des interfaces abruptes. Il est aussi possible de réduire voire d'empêcher les espèces du catalyseur de s'incorporer dans les nanofils et ainsi former des niveaux profonds d'impuretés. Cependant, la croissance VSS demeure beaucoup moins comprise que la croissance VLS. En particulier, le rôle de l'orientation des nanoparticules de catalyseur sur le substrat a été ignoré.

Dans ce travail, nous étudions la croissance de nanofils ZnTe catalysée par de l'or. Le substrat est une surface (111)B de ZnTe sur laquelle des atomes d'or (quantité équivalente à 0.1 monocouche) sont déposés à température ambiante puis chauffés dans un bâti d'épitaxie jusqu'à environ 350°C. Pendant la montée en température, les atomes d'or diffusent sur la surface et coalescent pour former des nanoparticules d'or pur en phase cubique, de diamètre inférieur à 20 nm. Après 5 minutes à cette température nous démarrons la croissance des nanofils.

Des expériences *in-situ* de RHEED (diffraction d'électrons en incidence rasante) et *ex-situ* de microscopie électronique et de diffraction des rayons X dans le plan et hors du plan permettent de mettre en évidence la complexité de ce mécanisme de « démouillage » et son rôle clé dans la croissance ultérieure des nanofils.

Différentes relations épitaxie des nanoparticules d'or par rapport au substrat peuvent coexister (comme déjà observé pour le système Au / Si (111) [1]). L'orientation Au(111) suivant la normale au plan domine. Cependant, dans le plan, on observe jusqu'à 5 orientations différentes (voir fig. 1). La taille des nanoparticules, leur densité et l'abondance relative entre ces différentes orientations dépend essentiellement de la préparation de la surface ZnTe(111)B mais aussi de la température de démouillage et de l'atmosphère autour de l'échantillon lors du démouillage (ultravide ou présence d'un flux élémentaire de Zn ou de Te).

Après démarrage de la croissance, les nanoparticules d'or au sommet des nanofils ont une orientation unique : la maille d'or est parallèle à celle de ZnTe ($\phi=0$, fig. 1a-b). Cette orientation n'est pas majoritaire dans le cas d'un démouillage sous ultra-vide (fig. 1c) : on obtient alors un faible taux (20%) de nanofils verticaux, avec une grande dispersion des longueurs, et beaucoup d'objets mal cristallisés [2]. La présence de Zn lors du démouillage favorise l'orientation des nanoparticules parallèle au ZnTe (fig. 1d) : on atteint alors des taux de 80% de fils verticaux et une très faible dispersion dans leur longueur [3].

Ces observations seront discutées dans le cadre de la coïncidence entre les réseaux et la qualité des accords d'interface.

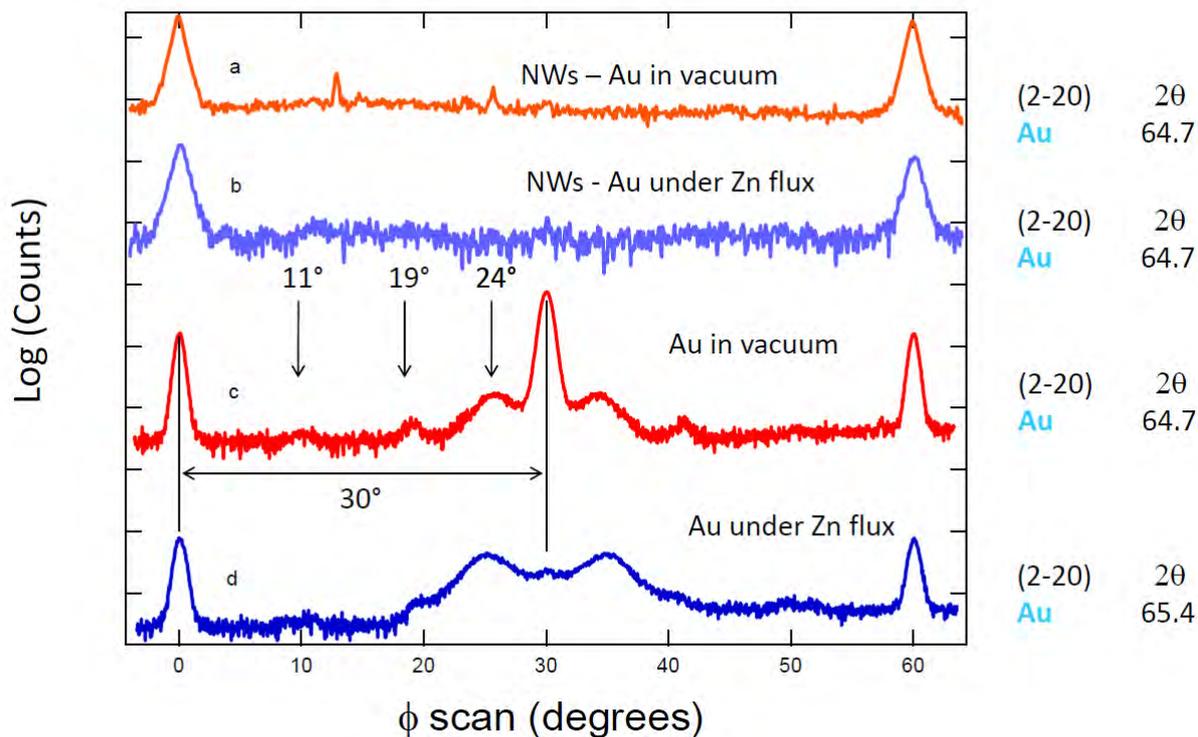


Figure 1. Diffraction dans le plan autour de la réflexion (220) Au pour différents échantillons: **(a,b)** nanoparticules d'or au sommet de nanofils de ZnTe ; **(c,d)** nanoparticules d'or démoillées pendant 5 minutes à 350°C sur une surface de ZnTe (111)B ; **(a,c)** pendant le démoillage à 350°C le substrat est sous vide ; **(b,d)** pendant le démoillage à 350°C l'échantillon est en présence d'un flux de 0.4 monocouche par seconde d'atomes de Zn. L'angle $\phi=0$ correspond à la direction (110) dans le plan du substrat de ZnTe.

Remerciements : Cette étude a été financée par l'ANR, projets Magwires ANR-11-BS10-013, COSMOS ANR-12-JS10-0002, Espadon ANR-15-CE24-0029 et labex LANEF ANR-10-LABX-51-01.

- [1] R. Daudin *et al.* (2012), Epitaxial orientation changes in a dewetting gold film on Si(111), *Phys. Rev B* **86**, 094103.
 [2] P. Rueda-Fonseca *et al.* (2016), Diffusion-driven growth of nanowires by low-temperature molecular beam epitaxy, *J. Appl. Phys.* **119**, 164303.
 [3] M. Orrù *et al.* (2017), Control of the incubation time in the VSS growth of semiconductor nanowires, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 263107

Propriétés ferroélectriques et relation structurale dans des compositions sans plomb de formule $Ba(Ti_{1-x}Sc_{x/2}Nb_{x/2})O_3$

N. Haddadou¹, N. Bensemma^{1,2} et K.Taïbi¹

¹ Laboratoire de Cristallographie-Thermodynamique, Faculté de Chimie USTHB, Alger, Algérie,

² Centre de Recherche Nucléaire de Birine, Ain Oussara, Djelfa, Algérie,

Courriel : kameltaibi.dz@gmail.com

Les perovskites complexes sont généralement de formule $AA'(BB')O_3$ (A et A' = éléments bi ou trivalents ; B et B' = éléments trivalents, tétravalents ou pentavalents). De nombreux travaux ont montré que de tels matériaux présentent un comportement ferroélectrique normal et/ou relaxeur et trouvent des applications comme condensateurs et actionneurs [1, 2]. Cependant, la plupart de ces matériaux sont des céramiques à base de plomb ce qui est un inconvénient en raison de la toxicité de PbO. Ainsi, pour des raisons environnementales et de santé, la fabrication de ces matériaux est de plus en plus contrainte à minimiser (voire éliminer) la teneur en plomb. C'est dans cet esprit que nous présentons ce travail où nous avons élaboré de nouvelles céramiques sans plomb formule $Ba(Ti_{1-x}Sc_{x/2}Nb_{x/2})O_3$ ($x = 0.025 ; 0.05 ; 0.075 ; 0.100 ; 0.125$) et notés BT-BSNx. Ces composés qui dérivent de $BaTiO_3$ par des substitutions simultanées de Ti^{4+} par Sc^{3+} et Nb^{5+} ont été examinés d'un point de vue de leurs comportements ferroélectriques en température et en fréquence sur céramique. Par suite, les résultats obtenus ont été corrélés avec les analyses structurales réalisées par diffraction des rayons X sur poudre.

Toutes les compositions ont été préparées par réaction à l'état solide sur la base du schéma réactionnel suivant :



Les échantillons ont été préparés à partir de poudres $BaCO_3$, TiO_2 , Sc_2O_3 et Ta_2O_5 de haute pureté. La calcination a été effectuée durant 15 h à 1200 ° C. Après calcination, les poudres ont été mises sous forme d'un disque de 8 mm de diamètre et d'environ 1 mm d'épaisseur. Les pastilles sont ensuite frittées sous atmosphère d'oxygène à 1350 ° C pendant 4 h. Les densités théoriques ont été calculées et les densités expérimentales ont été obtenues par la méthode d'Archimède.

Les spectres de diffraction des rayons X (Fig.1) ont été enregistrés à température ambiante sur un diffractomètre Philips X'Pert Pro MPD utilisant un rayonnement $CuK\alpha$ ($5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$). Les profils de diffraction des rayons X de tous les échantillons ont révélé qu'aucune phase de parasite n'existe. Seuls les pics correspondant à la phase de perovskite sont présents. Le programme DICVOL04 [3] a été utilisé pour le calcul des paramètres de maille. La méthode de Rietveld et le programme Fullprof [4] ont été utilisés pour l'affinement des divers paramètres structuraux (coordonnées atomiques, paramètres de mailles...etc).

L'affinement de structure des compositions BT-BSN0.025 et BT-BSN0.05 a été fait en considérant le groupe d'espace $P4/mmm$. L'affinement de la structure des compositions BT-BSN0.075, BT-BSN0.1 et BT-BSN0.125 a été réalisé en utilisant le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Dans les deux cas, les facteurs d'agitation thermique des atomes Ti, Sc et Nb ont été pris égaux et les facteurs d'accord trouvés (R_B , R_F , R_{wp} , χ^2) sont satisfaisants. Ces affinements structuraux confirment bien la dépendance de la symétrie cristalline avec le taux de dopage. Cependant, nous notons des valeurs élevées des facteurs d'agitation thermique isotrope

pour les ions Ba. Ce phénomène est certainement lié au désordre causé respectivement par l'ion Ba^{2+} (en site A) et par les ions Ti^{4+} , Sc^{3+} et Nb^{5+} (en site B).

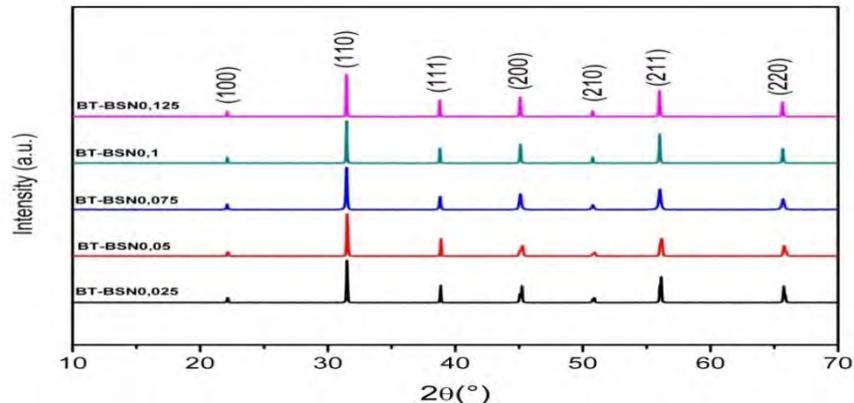


Figure 1. Spectres de D.R.X des compositions $Ba(Ti_{1-x}Sc_{x/2}Nb_{x/2})O_3$ ($x = 0.025 ; 0.05 ; 0.075 ; 0.100 ; 0.125$).

Les mesures diélectriques ont conclu que les compositions BT-BSNx sont de type:

- 1- **ferroélectrique classique** pour $x \leq 0,075$. A titre d'exemple la figure 2(a) montre les 3 anomalies situées à T_1 , T_2 , et T_c équivalentes à celles observées dans $BaTiO_3$. L'affinement de structure effectué avec le groupe d'espace $P4/mmm$ confirme la transition structurale observée lors du passage de la phase ferro (quadratique) à la phase para (cubique)
- 2- **ferroélectrique relaxeur** pour $x > 0,075$. A titre d'exemple, la figure 3 montre l'évolution thermique et en fréquence de la permittivité qui présente un pic unique et très large avec une dispersion de fréquence pour $T < T_m$ (T_m = température du maximum de permittivité). Dans ce cas il a été montré que l'on n'observe pas la transition structurale ; la phase ferro et para présentent une structure moyenne cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ quel que soit T .

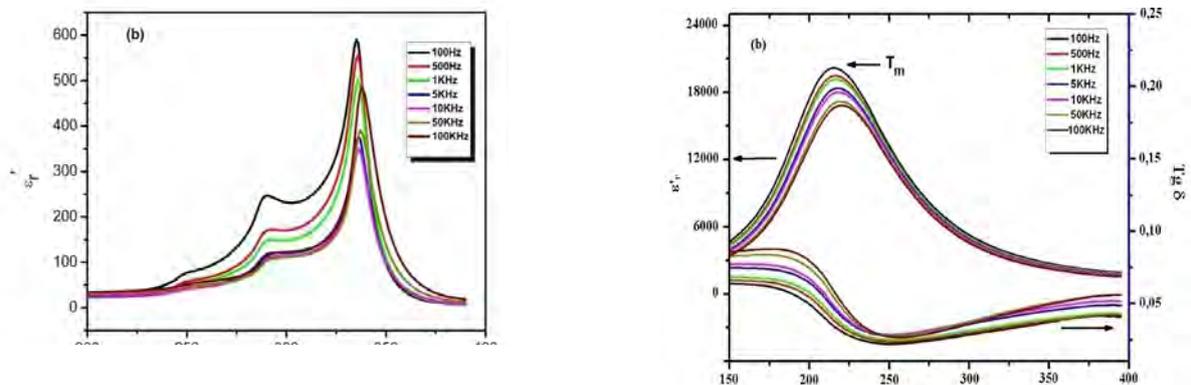


Fig.2 : Variation thermique de ϵ_r' pour les céramiques de formules BT-BSN0.05 (a) et BSN0.125 (b)

- [1] K. Uchino, *Ferroelectrics*, 1994,151, 321-330
- [2] L.E Cross, *Ferroelectrics*, 1994,151, 305-320
- [3] A. Boulouf and D. Louer, *J. Appl. Cryst.*, 2004, 37, 724
- [4] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal, *WinPLOTR: A windows tool for powder diffraction pattern analysis*, *Materials Science Forum* (2001)

Al₄Ir : un nouveau binaire dans le système Al-Ir

M.C. de Weerd, P. Boulet, E. Gaudry, V. Fournée, J. Ledieu

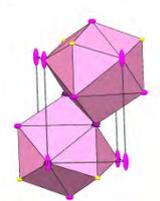
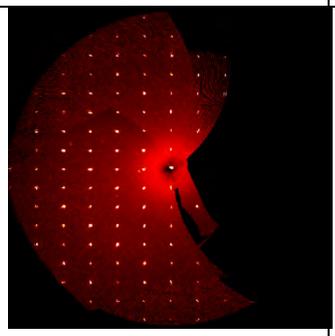
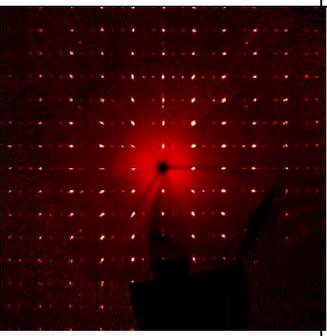
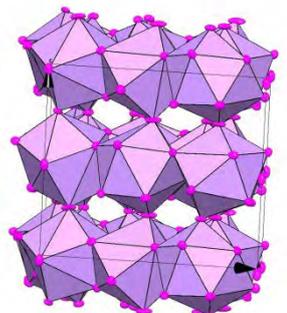
Institut Jean Lamour, UMR7198 CNRS-Université de Lorraine, 2 allée André Guinier, 54000 Nancy, France

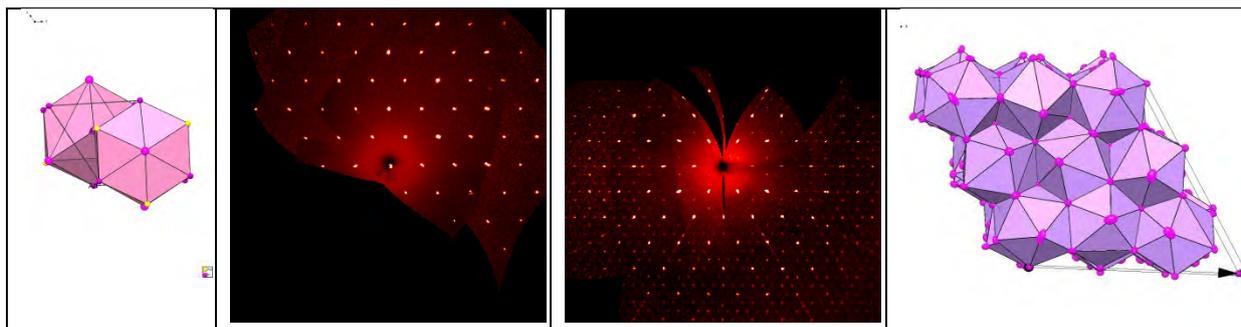
Courriel : p.boulet@univ-lorraine.fr

Cette publication rapporte la découverte d'une nouvelle phase dans le système binaire Al-Ir. La structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal dans le groupe d'espace trigonal P3c1 (n°158). Les paramètres de maille sont $a = 12.8802(2)\text{Å}$ et $c = 9.8130(2)\text{Å}$. Les facteurs de reliabilités obtenus après affinement de l'ensemble des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotropiques sont $R1 = 4.44\%$, $Rw2 = 9.75\%$ et $GOF = 1.026$. L'affinement des taux d'occupation des différents sites cristallographiques révèle une stœchiométrie correspondant à $\text{Al}_{3.99}\text{Ir}$, en accord avec les mesures EDAX faites par microscopie à balayage. Cette structure est très proche des structures annoncées dans la littérature pour les composés Al_4Pt [1] et Al_4Pd [2]. La séquence de Wyckoff est $d^{14}abc$ pour Al_4Ir avec une seule position 6d partiellement occupée tandis que pour Al_4Pt , de séquence $d^{16}abc$, 4 positions 6d sont partiellement occupées par de l'aluminium. Cette structure correspond à une succession de couches de polyèdres formés de 10 atomes d'aluminium entourant les atomes d'iridium, et partageant soit une face soit une arête dans le plan ab. Ces polyèdres sont connectés suivant l'axe c en partageant un sommet de polyèdre. La figure ci-dessous montre la connexion des polyèdres suivant le plan ab et suivant l'axe c.

Cette structure correspond à une surstructure de la structure type Ni_2Al_3 que nous avons récemment observée pour le composé ternaire AuIrAl_3 [3] avec les paramètres de maille $a = 4.2584(5)\text{Å}$ et $c = 5.1991(7)\text{Å}$ et pour laquelle il n'était pas possible de distinguer d'ordre cristallographique entre les atomes d'or et d'iridium. Les images de précession ci-dessous montrent la correspondance entre les deux réseaux cristallographiques, avec $a_{\text{Al}_4\text{Ir}} = 3a_{\text{Al}_3\text{AuIr}}$ and $c_{\text{Al}_4\text{Ir}} = 2c_{\text{Al}_3\text{AuIr}}$. En remplaçant les atomes d'or par des atomes d'aluminium dans le binaire, on obtient donc un ordre cristallographique responsable de l'établissement de cette surstructure.

La structure cristalline de Al_4Ir telle qu'elle a été déterminée par diffraction des rayons X, a été relaxée grâce à une approche basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les paramètres de maille calculés sont en bon accord avec les paramètres expérimentaux. Des calculs supplémentaires sont en cours pour déterminer précisément la structure électronique de ce nouveau composé.

AuIrAl ₃ (P-3m1)		IrAl ₄ (P3c1)	
(AuIr) polyèdres	AuIrAl ₃ (h0l)	IrAl ₄ (h0l)	Ir polyèdres
			
	AuIrAl ₃ (hk0)	IrAl ₄ (hk0)	



- [1] Wörle M., Krumeich F., Chatterji T, Kek S., and Nesper R., *Journal of alloys and Compds* 455(2008)130
- [2] Yurechko M., Fattah A., Velikanova T. and Grushko B., *Journal of alloys and Compds*, 329(2001)173
- [3] Kadok J., de Weerd MC., Boulet P., Gaudry E., Grin Y., Fournée V. and Ledieu J., *Inorg. Chem* 54,16(2015) 7898

Présentation de la plateforme d'imagerie ISIS4D et exemple d'application sur la compression d'une éprouvette d'argilite

G. Hauss¹, T. Rougelot¹

¹Laboratoire de mécanique de Lille, Université de Lille 1, Boulevard Paul Langevin, 59655, Villeneuve d'Ascq, France

Courriel : gregory.hauss@univ-lille1.fr

Une "nouvelle" plateforme d'imagerie 3D utilisant la microtomographie X [1] est implantée au laboratoire de mécanique de Lille depuis 2014. Cet outil de caractérisation tridimensionnelle et les possibilités qu'il offre seront présentés succinctement dans le travail suivant avec notamment un exemple d'application : l'étude du comportement mécanique de l'argilite sous compression. Ceci a été possible en : 1) réalisant des essais de compression *in situ* à l'intérieur du microtomographe et, 2) en analysant les images obtenues par corrélations d'image volumique. Le champ des déformations locales a ainsi pu être calculé et le comportement du matériau analysé. Une procédure de traitement visant à isoler la fissuration de ce type de matériau est en cours afin de compléter l'analyse. Les résultats seront comparés à des résultats d'essais conventionnels.

La plateforme de caractérisation ISIS4D (*In Situ* Innovative Systems) [2] est constituée d'un microtomographe Ultratom de RxSolutions offrant de nombreuses possibilités de configuration agrémenté de dispositifs *in situ* et d'outils de traitement d'image (Fig. 1).

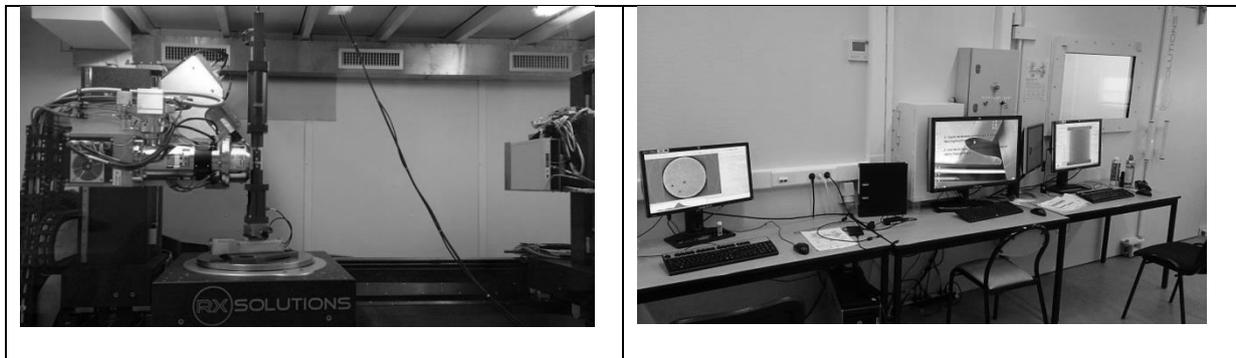


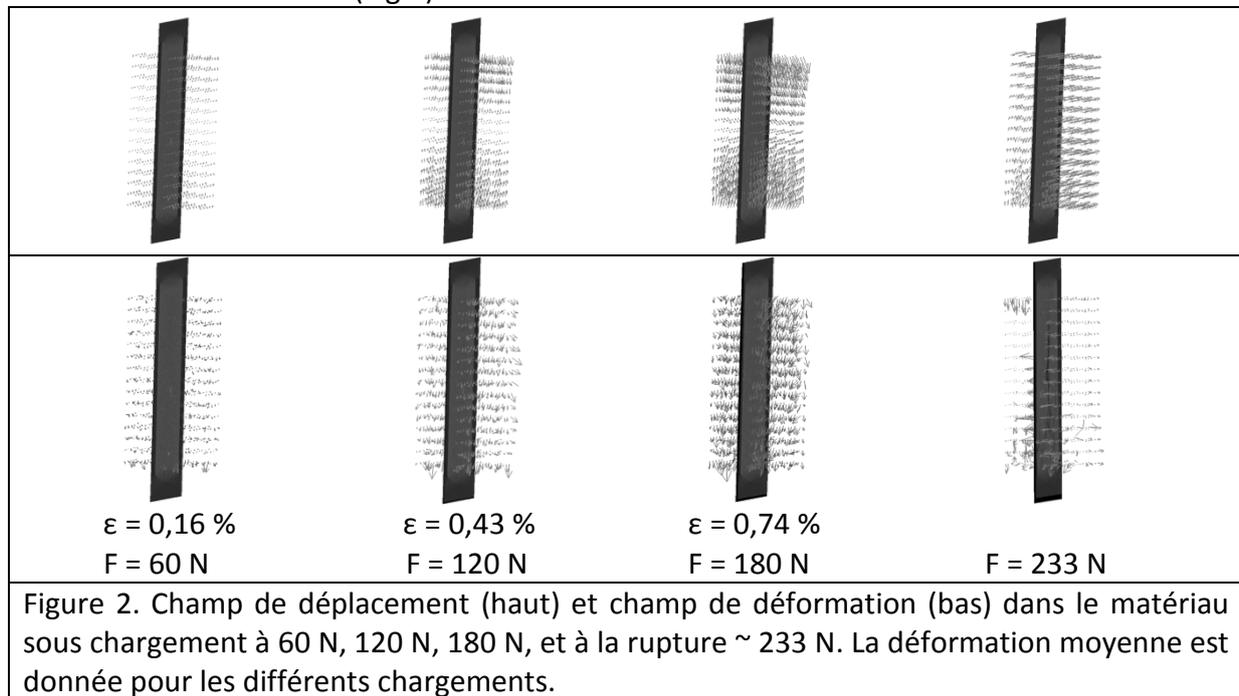
Figure 1. Microtomographe Ultratom avec un dispositif *in situ* de traction/compression (gauche) – Ensemble des outils de gestion et traitement de la plateforme (droite)

L'analyse du comportement de l'argilite est un axe majeur de recherche puisque la majorité des déchets radioactifs est enterrée dans des bassins argilifères. Elle fait ainsi l'objet de nombreuses études [3,4].

Une éprouvette cylindrique d'argilite de 3 mm sur 6 mm de haut a été scannée à différents états de compression en utilisant un dispositif *in situ* spécialement conçu pour notre plateforme. Le protocole expérimental consiste à :

- 1 - scanner le matériau dans un état sain
- 2 - augmenter la charge jusqu'à une valeur donnée puis refaire un scan en bloquant la position des traverses
- 3 - réitérer l'étape 2 jusqu'à rupture du matériau.

Une fois les volumes 3D reconstruits, les images sont analysées par DVC afin de remonter aux déplacements locaux. Cette étude est faite en utilisant le logiciel libre Yadics [3]. Les champs de déplacement et de déformation en sont alors déduits et des propriétés matériaux sont calculées (Fig.2).



L'utilisation des outils disponibles sur la plateforme ISIS4D, outre le fait de donner une idée de la géométrie interne des matériaux, permet également de remonter à des propriétés locales qui ne sont pas accessibles via des essais mécaniques conventionnels. Les résultats obtenus sur les éprouvettes d'argillite, dont l'exploitation est toujours en cours, seront comparés avec des résultats d'essais conventionnels.

[1] Baruchel, J., Buffière, J.-Y., Maire, E., Merle, P. and Peix, G. (2000). X-ray tomography in material science. HERMES science publication.

[2] <http://isis4d.univ-lille1.fr>

[3] Cariou, S.; Skoczylas, F. & Dormieux, L., Experimental measurements and water transfer models for the drying of argillite, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, **2012**, 54, 56 - 69

[4] Hedan, S.; Cosenza, P.; Valle, V.; Dudoignon, P.; Fauchille, A.-L. & Cabrera, J., Investigation of the damage induced by desiccation and heating of Tournemire argillite using digital image correlation, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, **2012**, 51, 64 - 75

[5] <http://yadics.univ-lille1.fr>

Du diamant qui brûle aux recherches sur le diamant : l'histoire de la découverte des multiples facettes du carbone

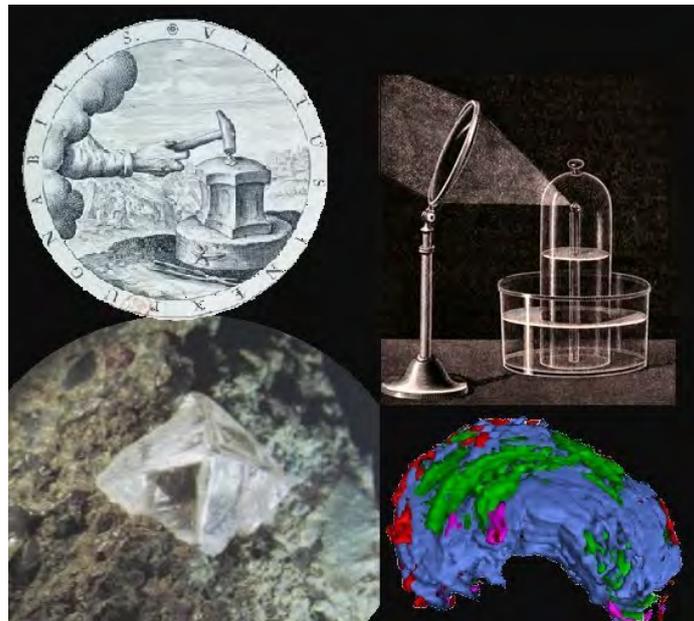
J.L. Hodeau^{1,2}

¹Université Grenoble Alpes, Institut Néel, F-38000 Grenoble, France

²CNRS, Institut Néel, F-38000 Grenoble, France

Courriel : hodeau@neel.cnrs.fr

Au XVII^e siècle, la surprise du *diamant qui s'évapore* a initié une multitude de questions et de travaux sur le diamant pour aboutir, *in fine*, à la découverte de sa nature, de sa structure et aussi à sa synthèse par l'Homme. Ceci a été le départ de recherche sur des matériaux carbonés comme le graphite, les fullerènes, les nanotubes et le graphène. Cet exemple et quelques autres illustrent l'importance des échanges et des expériences sur l'avancée des connaissances scientifiques. Les découvertes sont le fruit d'une longue série d'expériences et de discussions qui chacun(e) remettrait en cause des connaissances préétablies et ont fait avancer la connaissance de la matière.



Pour les amateurs de vulgarisation de la cristallographie et de l'histoire des sciences, quelques sites et ouvrages :

- Site web grand public et jeunes « **Krystallopolis** » de vulgarisation des sciences (sur la matière, les cristaux, la cristallographie et sur la lumière), en version F et UK : <http://www.krystallopolis.fr/>
- Site du **KaleidoLab** pour jeunes du « **Physiquarium** » de l'institut Néel pour illustrer/expliciter la symétrie : <http://neel.cnrs.fr/spip.php?rubrique1256>
- Site de l'IUCr pour récupérer les panneaux A0 ou Roll-up de l'exposition itinérante « **Voyage dans le Cristal** » sur la découverte du cristal et de la cristallographie qui a été traduite en plus de 10 langues et bientôt en japonais : <http://www.iycr2014.org/resource-materials/voyage>
- *Early Days of X-ray Crystallography*, OUP, A. Authier (2013)
- *Histoire des cristaux*, Paris, Hermann, B. Maitte (2014)
- *Trésors de terre - Galerie de minéralogie*, ArtLys Ed., F. Farges, C. Ferraris, G.C. Parodi & B. Zanda (2014)
- *Une histoire de la lumière, De Platon au photon*, Seuil, Science Ouverte, B. Maitte (2015)
- *The experience of the Voyage dans le cristal travelling museum exhibition*, *Journal of Applied Crystallography*, vol. **48**, part 4, J.L. Hodeau & R. Guinebretiere

Plateforme de Diffusion-Diffraction des rayons X de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM).

G. Brotons¹, F. Goutenoire¹

¹ IMMM (Institut des Molécules et Matériaux du Mans), UMR-CNRS 6283, Université du Maine, 72085 Le Mans Cedex 9, France.
Co-responsables de la plateforme.

Courriels : guillaume.brotons@univ-lemans.fr et francois.goutenoire@univ-lemans.fr

La plateforme « Diffusion-Diffraction des Rayons X » de l'IMMM regroupe 6 instruments qui sont accessibles à l'ensemble des projets de recherche et de formation de l'IMMM (Le Mans), ainsi qu'aux industriels et extérieurs désirant effectuer des expériences de diffraction/diffusion des rayons X. Les domaines d'analyses sont variés :

Matériaux inorganiques et organiques

Diffraction des rayons X sur échantillons solides polycristallins élaborés sous forme de poudres ou massifs (plan ou non plan). Identification de phases à partir de bases de données (PDF inorganic 2015 ~200.000 entrées et PDF organic 2015 ~500.000 entrées). Analyse quantitative de phases par analyse Rietveld. Détermination de structure sur monocristal ou sur poudre. Mesures en température (→ 1200°C) et analyse des paramètres de dilatation thermique ; recherche des transitions de phases et des réactions chimiques.

Nanomatériaux hybrides, Polymères nanocomposites, Liquides complexes et Biomolécules en solution

Le signal X aux petits angles (SAXS) provient notamment : des défauts d'un cristal ; de l'organisation en nanoparticules et cristallites ; de systèmes multi-phasés présentant des contrastes de densité électronique à l'échelle mésoscopique et nanoscopique ; d'interfaces au sein d'un mélange de liquides non intimement miscibles ; d'agrégats organiques issus de l'auto-assemblage de molécules (tensioactif en solution et micelles de savons, agrégats de protéines, membranes biologiques,...), des fluctuations de densité à grande échelle d'un liquide (compressibilité, fluctuations près d'une transition de phase).

Interfaces solides, Couches minces et multicouches.

La technique de réflectivité des rayons X spéculaire et hors spéculaire, ainsi que le GISAXS (SAXS en incidence rasante sur film ou interface) permet de sonder les changements de densité électronique aux interfaces ; sur couche minces ou sur multicouches sur une centaine de nanomètres (ou plus) avec une précision de mesure de l'épaisseur et des rugosités pouvant atteindre l'angström sur les couches les plus minces et les moins rugueuses. Sur des couches composites, il est possible de mesurer l'ordre structural et les corrélations de position d'un matériau dans un autre, et ceci en fonction de l'orientation de l'échantillon.

Formations proposées

La plateforme propose deux stages de formation dans le cadre du **CNRS formation entreprise** :

Diffraction des rayons X sur matériaux polycristallins : méthode Rietveld (4 jours)

LE MANS du mardi 13/03/2018 au vendredi 16/03/2018. Contact : F. Goutenoire.

Caractérisation des matériaux nanostructurés par la diffusion des rayons X, des suspensions colloïdales aux couches minces et interfaces (4 jours)

LE MANS du lundi 11/06/2018 au jeudi 14/06/2018. Contact : G. Brotons.

Suivi in-situ par diffraction des rayons X de la décomposition thermique sous différentes atmosphères de peroxydes d'uranyle précurseurs d'oxydes mixtes.

P-H. Imbert¹, O. Tougait¹, N. Henry¹, F. Abraham¹ et J. Nos²

¹Univ Lille, UCCS – UMR CNRS 8181, ENSCL-USTL, BP 90108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

²AREVA A-NC, Tour AREVA, 1 Place Jean Millier, 92084 Paris La Défense, France

Courriel : imbert.paulhenri@gmail.com

Les composés solides contenant des cations U^{6+} et Pu^{4+} et précipitant à partir de solutions aqueuses sont regardés avec intérêt comme précurseurs d'oxydes pour la fabrication de combustibles MOX [1]. Récemment, nous avons démontré l'efficacité d'un processus d'échanges cationiques permettant l'insertion d'ions Nd^{3+} ou Th^{4+} dans des nanoclusters de peroxydes d'uranyle, (ion $(UO_2)^{2+}$) [2]. Ces structures hôtes résultent de l'assemblage de polyèdres contenant l'ion uranyle, pontés par des ions peroxydes ou hydroxydes [3]. Elles présentent de grandes flexibilités structurales et chimiques conduisant à environ 40 arrangements reportés à ce jour [4]. Au sein de cette famille, le peroxyde d'uranyle, $(NH_4)_{40}[(UO_2)_{32}(O_2(OH)_2)_{52}] nH_2O$, désigné par U32R-NH₄, a d'emblée retenu notre attention en raison de son taux d'échange élevé en cations tri-et tétravalents.

L'objectif de notre étude est de montrer la potentialité de ces nanoclusters pour l'obtention de pastilles d'oxydes mixtes ayant une microstructure optimisée. La démarche expérimentale est décomposée en deux grandes étapes : la calcination du précurseur jusqu'à l'obtention d'une poudre d'oxyde mixte de type fluorine puis leur mise en forme par frittage. Cette présentation exposera les résultats des analyses par diffraction X de la décomposition thermique des nanoclusters d'uranyle avant et après échange cationique pour deux conditions d'atmosphère, une oxydante et une réductrice.

Les nanoclusters avant échange, U32R-NH₄ et après échange par du néodyme, U32R-Nd ont été obtenues suivant les protocoles expérimentaux précédemment établis [2] [3] [5].

Des analyses DRX en température sous air et sous atmosphère réductrice (argon hydrogéné 3%) ont été effectuées avec un diffractomètre D8 Advance Brücker (mode Θ - Θ , radiation $CuK\alpha$) équipé d'une chambre en température MRI en atmosphère contrôlée (vide, gaz inerte, air) pour des mesures *in situ* de 20 à 1150°C. La rampe de chauffe est de 5°C/minute, les collectes ont été réalisées tous les 25°C (10°-60°, 0.05°, 0.2s) L'affinement des diffractogrammes a été réalisé suivant la méthode Le Bail via le logiciel JANA 2006[6].

La décomposition thermique sous air du composé U32R-NH₄, illustré sur la Figure 1, présente quatre domaines caractéristiques. Pour les basses températures, entre la température ambiante et 525°C, les diffractogrammes sont exempts de raies de diffraction. La présence de ces phases amorphes pourrait être due à des décohésions entre les clusters. A partir de 550°C, les pics de diffraction apparaissent, ils correspondent à ceux de la phase α -UO₃ qui cristallise dans le système orthorhombique, de groupe d'espace C2mm, avec les paramètres de maille $a = 3.923(8) \text{ \AA}$ $b = 6.832(1) \text{ \AA}$ $c = 4.131(1) \text{ \AA}$, à 550°C. Ces valeurs sont compatibles avec celles de la littérature [7]. Pour la zone de température comprise entre 600 et 825°C, les diffractogrammes sont indexés sur la base d'une structure de type α' -U₃O₈ (système orthorhombique, groupe d'espace C2mm, paramètres de maille $a = 4.136(2) \text{ \AA}$ $b = 11.837(2) \text{ \AA}$ $c = 6.837(1) \text{ \AA}$ à 600°C). A partir de 850°C, les pics de diffraction caractéristique de la phase U₂O₅ croissent (symétrie orthorhombique, groupe d'espace *Pmna*, paramètres $a = 6.724(5) \text{ \AA}$ $b = 8.296(4) \text{ \AA}$ $c = 31.79(6) \text{ \AA}$) Jusqu'à la température de 1100°C.

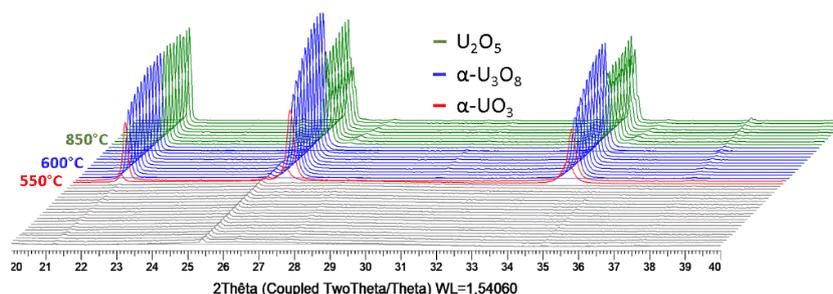


Figure 1. DXHT d'U32R-NH₄ sous air de la température ambiante à 1100°C

Les mesures effectuées sous atmosphère réductrice montrent que le produit demeure amorphe de la température ambiante à 350°C. La cristallisation débute à 375°C. Les raies de diffraction s'indexent avec une structure type α -UO₃ avec les paramètres de maille, $a = 3.885(9)$ Å $b = 6.656(4)$ Å $c = 4.029(2)$ Å à 400°C. Dès 500°C, les diagrammes DRX montrent la présence d'une seule phase de type fluorine (système cubique, groupe d'espace Fm-3m, de paramètre de maille, $a = 5.498(1)$ Å) à 550 °C.

Les résultats de la décomposition thermique du composé U32R-Nd sont similaires à ceux du peroxyde U32R-NH₄. Quatre domaines sont également présents. Pour les basses températures, entre la température ambiante et 550°C, les diffractogrammes sont exempts de pics de diffraction. A partir de 575°C, les pics de diffraction apparaissent, ils sont caractéristiques de la phase α -UO₃ avec les paramètres $a = 3.966(2)$ Å $b = 6.887(4)$ Å $c = 4.178(1)$ Å à 600°C. Cette forme cristalline demeure stable jusqu'à la température de 875°C. Pour la troisième zone de température, entre 900 et 1000°C, les diffractogrammes sont indexés en considérant deux phases, une de structure de type α -U₃O₈ ($a = 4.166(6)$ Å $b = 12.044(1)$ Å $c = 6.773(3)$ Å à 950°C) et une de structure fluorine (système cubique, de groupe d'espace Fm-3m, $a = 5.506(2)$) à 950°C). A partir de 1025°C, les pics de diffraction caractéristique de la phase U₂O₅ croissent (symétrie orthorhombique, groupe d'espace Pmna, $a = 31.956(2)$ Å $b = 8.316(6)$ Å $c = 6.747(4)$ Å) en mélange avec une phase de structure fluorine de paramètre de maille $a = 5.491(2)$ Å. Le fort décalage vers les hautes températures des domaines de stabilité des phases α -UO₃, α -U₃O₈ et U₂O₅ suggère une insertion de Nd dans ces structures. Néanmoins la présence d'un système biphasique dès 900°C, indique une insertion limitée de Nd dans ces structures au profit d'une phase de type fluorine

Sous atmosphère réductrice, U32R-Nd est amorphe de la température ambiante à 525°C. A 550°C, une phase de type fluorine cristallise et demeure stable. Le paramètre de maille $a = 5.454(7)$ Å, affiné pour la température de 550°C, significativement plus petit que celui attendu pour un oxyde d'uranium seul, confirme l'insertion de Nd³⁺.

Des analyses complémentaires ATG-ATD, UV-visible, IR, pycnométrie helium, analyse chimique, MEB, ont été effectuées afin de mieux caractériser les phases amorphes présentes de la température ambiante à environ 500°C.

- [1] F. Abraham, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, C. Tamain, S. Grandjean, *Coord. Chem. Rev.*, 266-267 28-68 (2014)
- [2] F. Blanchard, M. Ellart, M. Rivenet, *Chem. Commun*, 52 3947-3950 (2016)
- [3] P.C. Burns, K.A. Kubatko, G. Sigmon, B.J. Fryer, J.E. Gagnon, M.R. Antonio, L. Soderholm, *L. Angew Chem Int Edition*, 44, 2135–2139 (2005).
- [4] J. Qiu, P.C. Burns, *Chem Rev*, 113 1097-1120 (2013)
- [5] F. Blanchard, M. Ellart, M. Rivenet, N. Vigier, I. Hablot, B. Morel, S. Grandjean, F. Abraham, *Crystal Growth & Design*, 16(1) 200-209 (2016)
- [6] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus Institute of physics, Academy of sciences of the Czech Republic, Praha
- [7] B.O. Loopstra, E.H.P. Cordfunke, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 85 135-142 (1966)

Analyse des nanomatériaux : Comment mesurer cinq décades de q sur un seul instrument

A.J.Schierbeek, J. Bolze, D. Beckers,

Malvern PANalytical, Lelyweg 1, 7602 EA Almelo, Pays Bas

Courriel : bram.schierbeek@panalytical.com

Pour obtenir des données de haute qualité sur des nanomatériaux tels que les colloïdes, polymères, solutions protéiques, cristaux liquides, tensioactifs ou des nanopoudres, de nombreuses configurations différentes sont nécessaires pour couvrir la large gamme en q nécessaire à leur analyse. Des techniques telles que USAXS, SAXS, BioSAXS, WAXS et PDF ont chacune des exigences différentes pour résoudre les distances inférieures à 1 Ångström jusqu' à 1000 nm.

Avec l'édition Empyréan Nano Edition, PANalytical a développé un instrument de laboratoire hybride innovant qui permet une combinaison unique de toutes les principales techniques de diffusion des rayons X sur une seule plate-forme. La performance et la facilité d'utilisation de l' Empyrean Nano Edition sont assurées par un goniomètre à haute résolution, qui peut être facilement configuré avec des optiques pré-alignées et des technologies de détection avancées.

Une optique de haute résolution est nécessaire pour étudier les caractéristiques structurales dans la gamme micrométrique. Un chemin de faisceau sous vide, un beamstop semi-transparent et un détecteur 2D, ainsi que des porte-échantillons permettant un contrôle de la température sont nécessaires pour mesurer avec précision les données de BioSAXS ainsi que des données 2D-SAXS et 2D-WAXS. Grâce à une telle configuration, on peut mesurer la taille des particules, le poids moléculaire, la forme et la structure en solution ainsi que la stabilité en fonction de la température de systèmes tels des cristaux liquides, des vésicules ou des protéines.

Pour l'analyse de la fonction de paires, analyse PDF, il faut des rayons X dur et l'accès à des angles très élevés (jusqu' à 160° en 2 θ) pour obtenir des données aux plus hautes valeurs q possibles. Un détecteur à l'état solide à haute efficacité sont également essentiels pour ces mesures. Nous avons obtenu des bons résultats avec un détecteur 2D avec un capteur CdTe.

Des détails spécifiques sur le nouveau détecteur de rayons durs et les résultats des mesures sur différents types de nanomatériaux seront présentés.

Etude d'une batterie sodium-ion en fonctionnement : mesures SAXS *in situ*

T. Guillemin¹, V. Simone¹, L. Simonin¹, A. de Geyer²

¹ Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN-DEHT, 38000 Grenoble, France

² Univ. Grenoble Alpes, CEA, INAC-MEM, 38000 Grenoble, France

Courriel : arnaud.degeyer@cea.fr

Les batteries Na-ion font l'objet d'intenses recherches depuis quelques années. En effet, la criticité du lithium, qui fait débat depuis plus d'une décennie, a donné lieu à la recherche d'alternatives à cet élément comme porteur de charge dans les batteries. De ce point de vue, les recherches sur les systèmes M-ion (M= Na, K, Mg, Ca, etc.) connaissent un essor considérable [1] avec le Na-ion à la fois comme figure de proue et comme système le plus abouti. Nous avons pu sélectionner au laboratoire des matériaux actifs très prometteurs en termes de tenue en puissance et cyclabilité. Parmi ceux-ci, le carbone dur présente à l'anode des performances remarquables en capacité spécifique et en durée de vie [2].

Les mécanismes liés à l'insertion et la désinsertion du sodium dans ce matériau restent mal connus. Des études réalisées au laboratoire ont permis d'avancer dans la compréhension de ces mécanismes, notamment grâce à la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) [3]. Néanmoins, une étude *in-situ* était nécessaire afin de mettre en lumière de façon beaucoup plus précise ces mécanismes.

Pour cela, nous avons réalisé une cellule électrochimique adaptée à la transmission des rayons X pour l'analyse SAXS. Les premiers résultats SAXS obtenus à différents points de décharge (figure 1) tendent à montrer que la densité électronique de la matrice carbonée croît lors de la région pentue de la courbe électrochimique (figure 2) ce qui suggère que l'insertion dans cette partie de la courbe se fait entre les plans de graphène, comme proposé dans la littérature [4]. Dans la région plate de la courbe, l'intensité dans le domaine de Guinier diminue, ce qui peut être corrélé à une diminution du nombre de pores. En effet, dans ce régime de décharge, un tapissage des pores par les ions sodium est pressenti, ce qui conduit à une diminution de la taille des plus petits pores qui disparaissent ainsi du domaine de détection. Par ailleurs, les résultats SAXS obtenus pour le régime de charge de la cellule (figure 1) indiquent la réversibilité de ce mécanisme d'insertion-désinsertion.

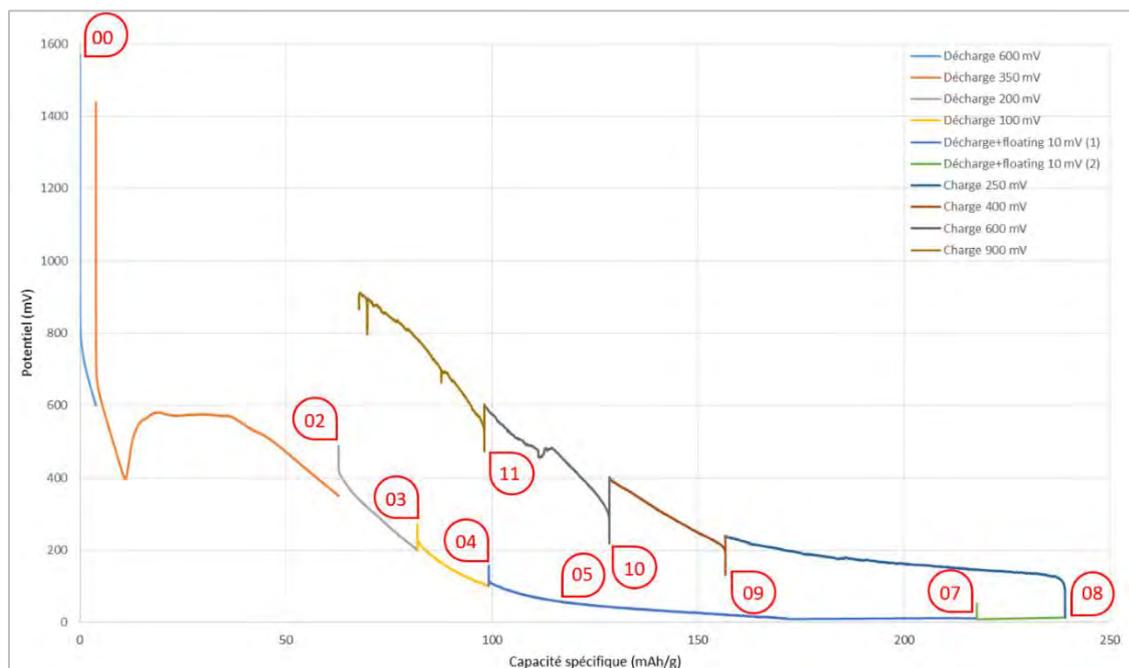


Figure 1: Courbe électrochimique de décharge et de charge

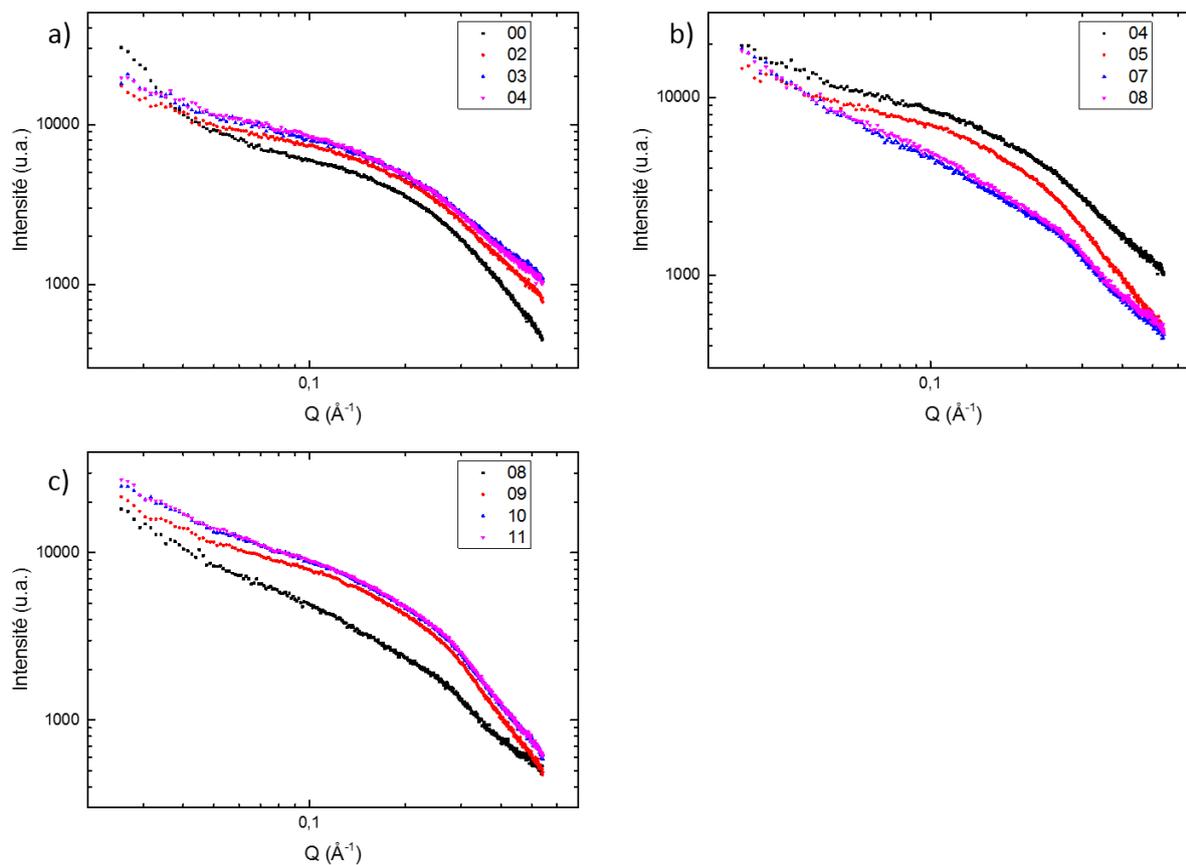


Figure 2: Superpositions des spectres SAXS pour a) la partie pentue de la décharge, b) la partie plane de la décharge, c) la charge de la cellule

- [1] Wang, Y., Renpeng, C., Chen, T., Lv, H., Ma, L., Wang, C., Zhong, J., Jie, L. (2016). *Energy Storage Materials*, 4, 103-129
- [2] Balogun, M.S., Luo, Y., Qiu, W., Liu, P., Y. Tong, Y. (2016). *Carbon*, 98, 162-178
- [3] Simone, V., Boulineau, A., de Geyer, A., Rouchon, D., Simonin, L., Martinet, S. (2016). *J. Energy Chemistry*, 25, 761-768
- [4] Irisarri, E., Ponrouch, A., Palacin, M.R. (2015). *J. Electrochem. Soc.*, 162, 2476-2482

LA CRISTALLOGRAPHIE MULTIGRAINS APPLIQUÉE À L'ÉTUDE DES TRANSFORMATIONS DE PHASE SOUS PRESSION

S. Merkel^{1,2}, C. Langrand¹, V. Svitlyk³, V. Svitlyk³, G. Garbarino³, A. Rosa³, N. Hilairat¹

¹Unité Matériaux et Transformations, CNRS, Université de Lille, 59000 Lille, France

²Institut Universitaire de France, 75005 Paris, France

³ESRF, 38000 Grenoble, France

Courriel : sebastien.merkel@univ-lille1.fr

Depuis plusieurs années, nous avons entrepris de mettre à profit la méthode de cristallographie multi-grains afin d'étudier les microstructures induites par des transformations de phase sous pression. Ce poster présentera nos dernières avancées sur le sujet.

Polymères de coordination à base de ligand acide imidazole-4-acrylique

N. Audebrand¹, B. Baldo Hurtado^{1,2}, G. Calvez³, T. Bataille⁴ et V. Paredes-Garcia²

¹Institut des Sciences Chimiques de Rennes - UMR 6226, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 263 avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes cedex, France

²Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Andrés Bello, Av. República 275, Piso, Santiago, Chili

³Institut des Sciences Chimiques de Rennes - UMR 6226, Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, 20 avenue des Buttes de Coësmes, CS 70839, 35708 Rennes cedex 7, France

⁴Institut des Sciences Chimiques de Rennes - UMR 6226, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, 11 allée de Beaulieu, CS 50837, 35708 Rennes cedex 7, France

Courriel : nathalie.audebrand@univ-rennes1.fr

Au cours des dernières décennies, le domaine de la chimie de coordination s'est principalement concentré sur la synthèse de nouveaux matériaux à base de cations *nd* et/ou *4f*, connectés entre eux par des ligands organiques appropriés qui fournissent des sites de coordination potentiels [1]. Nous avons retenu dans cette étude le ligand acide imidazole-4-acrylique (H₂IA) qui par ses fonctions carboxyliques et ses atomes d'azote est favorable à la coordination des cations Ln et M et qui, d'autre part, est commercial limitant ainsi les coûts et étapes de synthèses. Ces matériaux fonctionnels, parfois hétérométalliques, peuvent présenter des propriétés intéressantes telles que la luminescence et le magnétisme, entre autres [2,3]. La synthèse de ces matériaux implique souvent des temps de réactions longs, des températures élevées et l'utilisation de solvants. Par conséquent des voies de synthèses alternatives moins coûteuses et plus soucieuses de l'environnement sont nécessaires. L'une d'entre elles est la synthèse sonochimique, une procédure de synthèse récente caractérisée principalement par des temps de réaction courts et l'utilisation d'une quantité minimale de solvants qui permet d'obtenir de nouveaux composés [4]. C'est la voie de synthèse que nous avons privilégiée dans cette étude en complément de la synthèse solvothermale et de la mécanosynthèse.

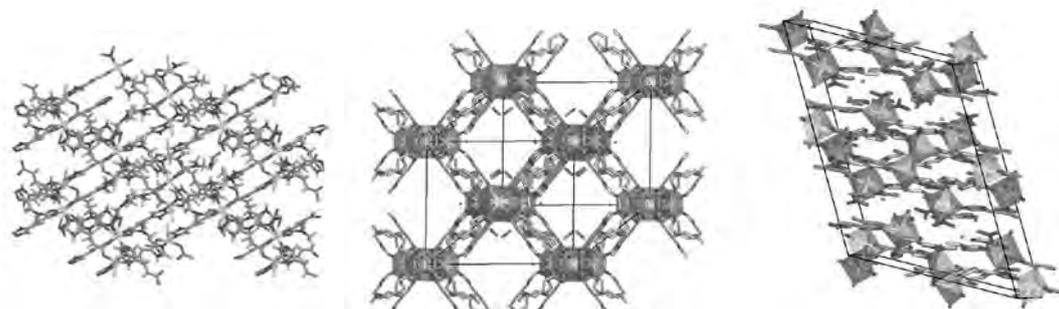


Figure 1. Réseaux de coordination hétérométalliques de type 3d-4f pour (1), (2), et (3).

Nous rapportons dans cette communication la synthèse, les structures cristallines et les propriétés physiques de nouveaux composés à base d'acide imidazole-4-acrylique (H₂IA) obtenus par synthèse sonochimique. Le premier composé homométallique est un polymère 1D avec des centres métalliques de cations Cd(II), de formule $\{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{IA})(\text{HIA})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{NO}_3)_2\}_n$ (1). Dans ce cas, le ligand présente deux espèces

différentes, protonées et mono-déprotonées (HIA⁻). D'autre part, deux composés hétérométalliques isostructuraux à base de cations Cu(II) et Ln(III) ont également été synthétisés. Dans ces composés, le ligand organique apparaît uniquement sous forme d'espèce monoprotée (HIA⁻). Il agit comme un ligand tridentate et aussi comme un pont entre les cations Cu(II) et Ln(III) conduisant à un réseau 3D {[Ln(NO₃)(DMF)₂Cu₂Cl₂(HIA)₄].DMF.H₂O}_n avec Ln = Ce et Gd (2). Enfin le polymère de coordination {[Cd₂Ce(HIA)₆]X.MeOH}_n (3) possède une structure tridimensionnelle et présente des cavités contenant des molécules de méthanol. On peut noter que les synthèses solvothermales conduisent préférentiellement à des chaînes de métaux et de ligands azolates qui sont ensuite connectées par les ligands secondaires. De plus les synthèses par voies sonochimiques conduisent à des matériaux homo- ou hétérométalliques suivant la durée d'une même synthèse.

Les détails sur la méthodologie de synthèse et les caractérisations structurales seront rapportées. Les caractérisations magnétiques, optiques et l'étude de la stabilité thermique des matériaux seront discutées.

Remerciements : les auteurs remercient pour leur financements respectifs le *FONDECYT 1170887, programa de Anillos en Ciencia y Tecnología Grant ACT1404*, le *Laboratoire International Associé LIA-MIF 836* et le programme *ECOS/CONICYT no. C15E02*. B. Baldo remercie également le *CONICYT* pour une bourse d'étude et l'*Ecole Doctorale Sciences de la Matière de l'Université de Rennes 1* pour une bourse de mobilité.

- [1] Pearson, R. (1963). *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533-3539.
- [2] Zhou, H.C. & Kitagawa, S. (2014). *Chem. Soc. Rev.*, 43(16), 5415-5418 ; éditorial et voir l'édition spéciale complète.
- [3] Feng, X, Feng, Y.-Q. , Chen, J. J., Ng, S.-W., Wang, L.-Y. & Guo, J.-Z. (2015). *Dalton Trans.*, 44, 804-816.
- [4] Stock, N. & Biswas, S. (2012). *Chem. Rev.*, 112, 933-969.

S.Belhait¹, M.Poulain², R.Lebullenger²

¹Department of chemistry university of Annaba Algeria

²Laboratory of photonic materials university of Rennes1 France

In our work we have proposed the development of glassy materials through sol-gel from alkoxide precursors based mainly: the tétraétoxysylane (TEOS) and tétramétoxysylane (TEMOS) doped with cations of alkali and alkaline earth metals.

The protocol takes place in two steps. First hydrolysis then precursors doping and ripening samples. The first phase takes place at a pH <7 is crucial because it allows us to determine the parameters of influence and optimisation. In our exploration we found that the sample selected responding to the report TEOS: C₂H₅OH: H₂O equivalent to 5 : 20: 20 and doped cations Na; Ba and Sr gave the characteristic X-ray spectrum of an amorphous structure. The incorporation of noble metal micelle is to.

X-ray diffraction study of the nanostructured Ni₆₀-Cr₄₀ alloy obtained by mechanical alloying

L. Dekhil^{1,*}, M. Bououdina² and J.M. Grenèche³

¹Laboratoire de Mise en forme des Matériaux Métalliques (LMF2M), Département de Métallurgie, Faculté des Sciences de l'ingénieur, Université Badji Mokhtar, B.P.12,23000, Annaba, Algeria.

²Department of Physics, College of Science, University of Bahrain, PO Box 32038, Kingdom of Bahrain.

³Laboratoire de Physique de l'état condensé- UMR6087, Université du Maine, Faculté des Sciences 72085, Le Mans Cedex 9, France.

* Corresponding author: l.dekhil@gmx.com (L. Dekhil)

Abstract

Nanostructured Ni₆₀-Cr₄₀ powder mixtures was prepared from elemental Ni and Cr using a high energy ball mill (Fritsh P7) under an argon atmosphere. Microstructural and structural properties were followed by X-ray diffraction . The structural evolution and phase transformation were investigated by X-ray diffraction (XRD) by means of Siemens D501 diffractometer in a ($\theta-2\theta$) Bragg Brentano geometry using Cu K α radiation ($\lambda = 0.154056$ nm). Microstructural and structural parameters (crystallite size, $\langle L \rangle$ root-mean square strain, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, phases percentage, lattice parameters) were deduced from Rietveld refinement of the XRD patterns by using the MAUD program which is based on the Rietveld method combined with Fourier analysis and well adapted for broadened diffraction peaks. To minimize the difference between the observed and simulated diffraction patterns, the Marquardt least-squares procedure was adopted by using the reliability patterns Rwp (weighted residual factor), 9RB (Bragg factor) and Rexp (expected residual factor). When Rwp/Rexp = 1, the goodness of fit is reached. After 24 h of milling, the Rietveld refinement of X-ray diffraction pattern reveals the coexistence of disordered Cr(Ni) and Ni(Cr) solid solutions. The crystallite size reduction down the nanometer scale (9 nm) is accompanied by the introduction of internal strains up to 1,8% (root-mean square strain, rms). The dislocations density reaches a maximum value of about $1,11.10^{16}/m^2$. The mixing kinetics of the elemental powders can be described by an Avrami parameter $n = 1,5$ and a constant rate $k = 0,18$.

Key words: Ni-Cr alloy; mechanical alloying; nanomaterial; XRD; MAUD program; Rietveld method.

Properties of cluoro-perovskite CsMnCl_3 as predicted from first- principles calculations

Y. Sefir , Z. Aziz , S.Cherid, Z.F. Meghoufel, F. Bendahama, S. Terkhi, Dj.Chenine,
A. Zitouni and S.Bentata

Laboratory of Technology and of Solids Properties, Faculty of Sciences and Technology,
BP227 Abdelhamid Ibn Badis University, Mostaganem 27000, Algeria

sefiryamina@hotmail.fr

Abstract: The compound which adopt the cluoro-perovskite structures ABO_3 , where A is alkali metal and B is alkaline earth or transition metal are very interesting materials. The crystal structure of CsMnCl_3 is cubic and belongs to the space group $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$.

In this paper, we present a first-principles study of structure, electronic and magnetic properties of cluoro- perovskite CsMnCl_3 using potential linearized augmented plane wave(FP-LAPW) to the density functional theory (DFT) within GGA, GGA+U and modified Becke-Johnson mBj-GGA approaches. Our calculated the equilibrium lattice constants, bulk modulus, the results show metallic antiferromagnetic (AFM) in the three approximation methods, the calculated total energy difference $\Delta E = \Delta E_{\text{AFM}} - \Delta E_{\text{FM}}$ is negative, so, our compound is stable in AFM phase via the double exchange mechanism.

Keywords: cubic anti-ferromagnetic perovskite, FP-LAPW method, electronic structure, magnetic structure.

Résumé

La dolomie est une roche sédimentaire formée principalement par le minérale dolomite carbonate double de calcium et de magnésium.

L'analyse cristallographique montre qu'entre 450 et 700°C les paramètres linéaire de la maille augmentent uniformément quoique de façon non linéaire.

Entre 750 et 800°C le paramètre de maille a de la calcite formée in-situ augmente, ce phénomène s'expliquerai par la libération des cations Mg^{2+} de la solution solide

$Ca_{(1-x)}Mg_xCO_3$.

A partir de 800°C les valeurs trouvées tendent vers ceux d'une calcite pure.

Nous avons également suivie l'évolution des paramètres de la phase MgO formée in-situ.

Nous remarquons qu'au fur et à mesure que la température augmente, les valeurs tendent vers ceux de MgO pure.

Comparison of the electronic band profiles and optical Properties of cubic and orthorhombic BaTbO₃

Y. BENAÏSSA CHERIF¹, A. BOUKORTT¹, D.E. AIMOUCH¹ and A.ZAOUI²

¹*Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico Mécanique et Métallurgique des Matériaux (ECP3M), Département Génie Electrique, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 27000 Mostaganem, Algérie.*

²*Laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès,*

Sidi Bel-Abbès 22000, Algeria.

boukortt@yahoo.fr, youcher2003@yahoo.fr, youcef.benaissacherif@univ-mosta.dz

A b s t r a c t

The all electrons full potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method with GGA, LDA and mBJ approximation is used to study BaThO₃ perovskite in cubic and orthorhombic phases. The structural parameters are found consistent with the experimental results. The electronic band structures and density of states demonstrate that BaThO₃ is a wide band gap insulator in both phases. Furthermore, the optical properties demonstrate that the optical gap of the material is 4.8 eV, which lies in the visible region of the electromagnetic spectrum and hence the compound can be used in optoelectronic devices.

Keywords: Perovskites oxides, DFT, Electronic band profiles Semi conductivity, Magnetism, Optical properties.

Impact des traitements alcalin des fibres de palmier dattier sur les résultats de DRX.

Salah AMROUNE¹, Moussa ZAOUI^{1,2}, Nouredine MENASRI^{1,2}, Hafida SAIDI¹

¹Université de M'sila; B.P 166 ICHBELIA .M'sila 28000 Algérie
E-mails: amrounesalah2011@gmail.com

²Laboratoire de Matériaux et Mécanique des Structures (LMMS),
Université de M'sila; Algérie.

Résumé

Les fibres naturelles font l'objet de plusieurs études en raison des avantages que présentent ces derniers à savoir : légèreté, propriétés mécaniques comparable à ceux des fibres synthétiques, biodégradabilité, elles proviennent d'une ressource renouvelable et faible coût d'obtention. Dans ce contexte cette étude s'intéresse à l'analyse par rayon X des Fibres de Palmier Dattier (FPD) traitées et non traitées par NaOH. Les FPD extraites des bras de grappes ont subi des traitements alcalins, à température ambiante, avec différentes concentrations de NaOH (2, 4, 6 et 8 %) pour une durée de 12 et 24h. Le taux de cristallinité des fibres traitées et non traitées a été déterminé à l'aide d'essais de DRX, les résultats obtenus montrent que le traitement chimique des fibres permet une augmentation de taux de cristallinité de 5 à 8%. Pour mieux comprendre les phénomènes liés aux propriétés thermiques et chimiques de ces fibres, une analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sont aussi effectuées et comparées à d'autres résultats de la littérature.

Mots clés — Fibre végétale, Palmier dattier, taux de cristallinité, DSC, FTIR.

Session C

Communications par affiches

Jeudi 16 après-midi

Abaissement de la température d'accroche de cathodes innovantes pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC) par greffage chimique

M. Pajot¹, V. Duffort¹ et R.N. Vannier¹

¹Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois,
UMR 8181 - UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France
Courriel : martin.pajot@ed.univ-lille1.fr

L'électrolyte actuellement utilisé dans les piles à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell en anglais, SOFC) est la zircone stabilisée à l'yttrium. Ce composé présente l'avantage d'être stable à la fois sous air, compartiment cathodique de la pile, et sous hydrogène, compartiment anodique de la pile. Il souffre cependant d'une conductivité ionique insuffisante qui impose des températures de fonctionnement supérieures à 700°C.

La conductivité de l'oxyde de bismuth sous sa forme δ est largement supérieure à celle de la zircone. Bien que les deux composés aient une structure similaire, la présence de lacunes d'oxygène intrinsèques dans Bi_2O_3 permet d'obtenir une conductivité par ion oxydes de 3 S.cm^{-1} à 800°C, valeur la plus élevée pour ce type de matériaux (Figure 1). Cette forme n'est malheureusement stable que sur un domaine de température restreint, limité par la fusion du matériau à 825°C et une transition vers une phase α , nettement moins conductrice. De nombreuses études ont été réalisées pour tenter de stabiliser la forme δ à plus basse température par substitution partielle du bismuth. Un exemple est la substitution partielle du bismuth par de l'erbium. Les phases stabilisées à température ambiante présentent des conductivités inférieures à la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ mais supérieures à celles des matériaux conducteurs par ions oxyde recensés à ce jour (Figure 1).

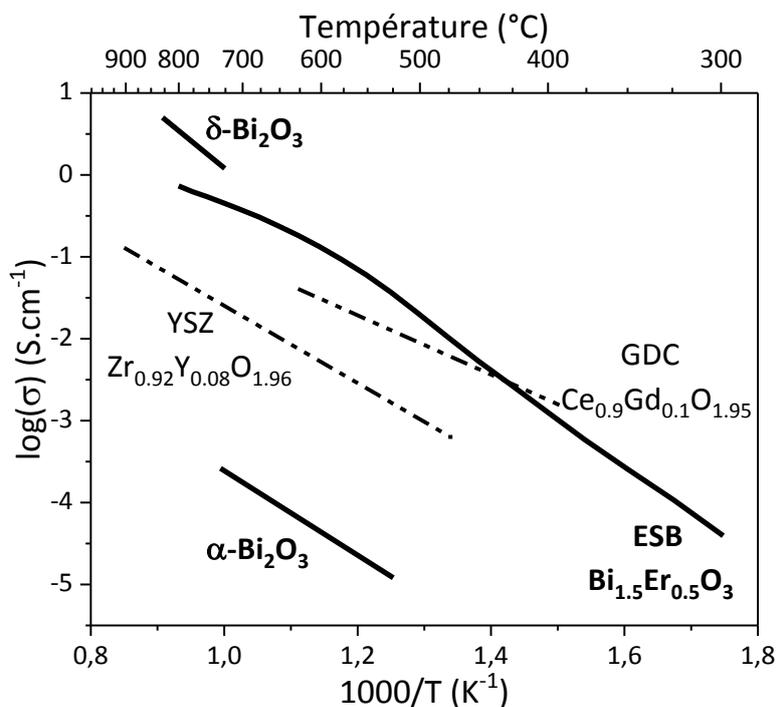


Figure 1. Conductivités des oxydes de bismuth comparé à YSZ et GDC.

Ces composés souffrent néanmoins d'un manque de stabilité à basse pression partielle d'oxygène qui jusqu'à maintenant a limité leur champ d'étude. Toutefois, en les protégeant avec une couche de cérine stabilisée, A. Wachsman de l'Université du Maryland (US) a récemment démontré la possibilité d'utiliser ces matériaux comme électrolyte de SOFC avec un abaissement considérable des températures de fonctionnement de 700°C à 350°C [1]. Cependant, pour l'application, le développement de matériaux de cathode bon marché et compatibles avec ce type d'électrolyte reste un verrou à lever. C'est l'objet de l'étude qui est présentée ici.

Afin d'élargir le champ des composés possiblement utilisables dans ces nouveaux dispositifs fonctionnant à température réduite, il est crucial de pouvoir fabriquer les électrodes à température réduite. En effet, c'est l'abaissement des températures de fabrication et d'utilisation qui va permettre de limiter les problèmes de compatibilité chimique et mécanique. Nous avons donc mis à profit la réactivité des oxydes de bismuth stabilisés avec l'acétone lors du broyage [2] pour améliorer les propriétés de frittabilité. Nous étudions les réactivités d'oxydes présentant un comportement métallique, matériaux potentiellement utilisable comme cathode de SOFC, par combinaison d'analyses par diffraction X, microscopie électronique à balayage et dilatométrie. Les premiers résultats de l'influence du greffage de petites molécules organiques sur l'abaissement des températures de fabrication des électrodes seront présentés ainsi que les conséquences sur les performances électrochimiques.

[1] E.D. Wachsman, K.T. Lee, *Science* 334 (2011) 935E.

[2] Oxide, B, Ceramics, B., Mechanical, W., Preparation, P. I., & Properties, I. (1987). *Mat. Res. Bull.*, Vol. 22, pp 1635-1643, 1987. Printed in the USA. 1636 H. Kruidhof et al, 22(c), 1635–1643.

Remerciements : Cette étude a été financée par l'Université de Lille et la région Haut-de-France.

Développement de la micro-Laue 3D sur la ligne CRG IF-BM32 / ESRF.

L. Renversade^{1,3}, O. Robach^{1,3}, O. Ulrich^{1,3}, F. Grennerat^{1,3}, J.B. Marijon⁴, O. Castelnaud⁴, S. Tardif^{1,3},
F. Rieutord^{1,3}, C. Kirchlechner⁵ et J.S. Micha^{2,3}

¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, INAC-MEM, 38000 Grenoble, France

²Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA, INAC-SyMMES, 38000 Grenoble, France

³CRG-IF BM32, ESRF, BP 220, 38043 Grenoble Cedex 9, France

⁴PIMM, CNRS UMR 8006, Arts et Métiers ParisTech, 75013 Paris, France

⁵Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, 40237 Düsseldorf, Germany

Courriel : loic.renversade@esrf.fr

Forte de l'essor des sources de rayonnement synchrotron, la micro-diffraction Laue [1] se place aujourd'hui au premier plan des méthodes utilisées pour la caractérisation des propriétés microstructurales locales et l'étude du comportement micromécanique des matériaux polycristallins. La technique emploie un faisceau X polychromatique micro-focalisé et permet de cartographier les champs d'orientations et de déformations élastiques, avec une résolution spatiale submicrométrique et une résolution angulaire pouvant atteindre 10^{-4} . L'analyse standard des diagrammes de Laue fournit une information de surface moyennée sur toute la longueur de pénétration du faisceau, qui peut toutefois varier de quelques microns à quelques millimètres selon le matériau étudié.

La microscopie 3D par micro-diffraction Laue, ou « Differential Aperture X-Ray Microscopy » [2], est une extension de la micro-diffraction Laue, visant à résoudre en profondeur l'analyse des microstructures, avec une résolution micrométrique. Pour cela, un fil absorbant (e.g, en tungstène) est placé entre l'échantillon et le détecteur pour masquer une partie de l'intensité diffractée. Plusieurs centaines de clichés sont mesurés pour autant de positions distinctes du fil. Cet ensemble de données permet, par triangulation, de décomposer le cliché de Laue initial, qui intègre l'intensité émise sur toute la profondeur de pénétration, en plusieurs clichés recomposés correspondant chacun à une profondeur donnée le long du faisceau incident (Fig. 1). Ces derniers peuvent alors faire l'objet d'une analyse standard des diagrammes de Laue.

Les efforts menés ces dernières années sur la ligne CEA-CNRS CRG-IF BM32 ont d'ores et déjà permis de réaliser un montage expérimental opérationnel, de mettre en œuvre une méthodologie de calibration basée sur la fluorescence de l'échantillon et de valider le principe de reconstruction 3D sur des échantillons présentant des microstructures connues [3]. Ces efforts ont été poursuivis plus récemment par l'apport de nombreuses améliorations aux méthodes de calibration et de reconstruction, ainsi que le développement du logiciel destiné au traitement des données, afin de fournir à terme un outil d'imagerie 3D accessible aux utilisateurs de la ligne. En outre, l'acquisition prochaine d'une caméra plus rapide permettra d'accélérer significativement les capacités de collection des données. Dans cette présentation, nous décrivons ces diverses avancées et les illustrons au travers de quelques exemples d'application.

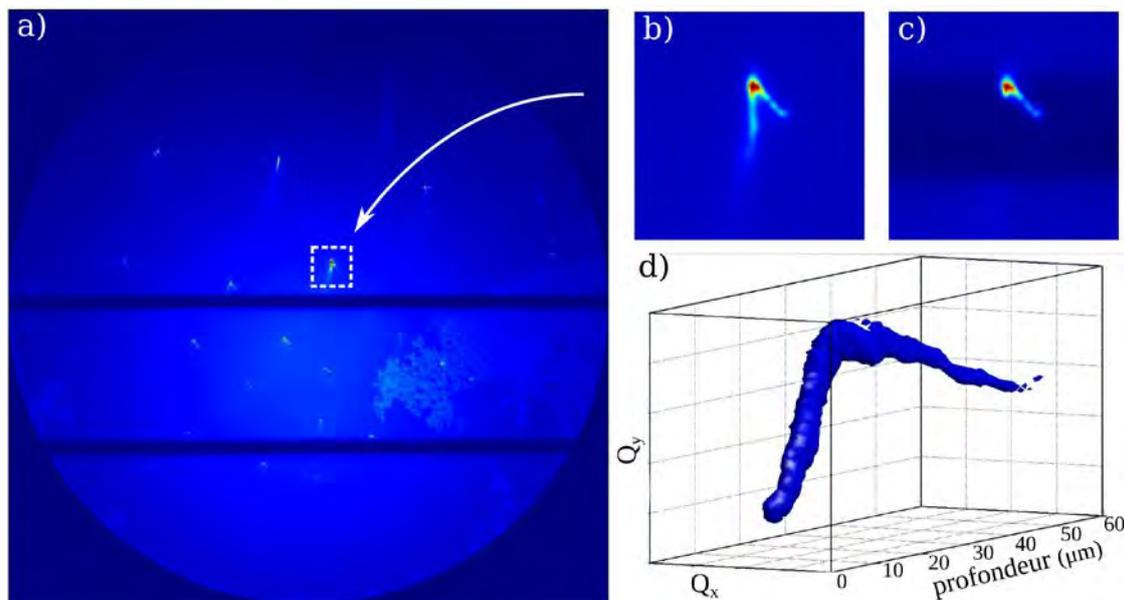


Figure 1. Reconstruction 3D d'une tache de diffraction : **a)** diagramme de Laue mesuré sur un alliage de Ni-Ti nitruré en surface, en utilisant simultanément deux fils de tungstène d'un diamètre de 50 μm , **b)** tache initiale, **c)** tache partiellement masquée par l'ombre du fil et **d)** surface iso-intensité de la tache reconstruite en profondeur. Les directions d'étalement de l'intensité diffractée nous renseignent sur les modes et les hétérogénéités de déformation plastique en sous-surface. (Échantillon : M. Fonovic, A. Leineweber, MPI, Stuttgart)

Remerciements : Ce travail est financé par le projet franco-allemand ANR-DFG XMicroFatigue coordonné par J.S. Micha (CEA-CNRS CRG-IF BM32) et C. Kirchlechner (MPI, Düsseldorf).

- [1] O. Ulrich, X. Biquard, P. Bleuet, O. Geaymond, P. Gergaud, J.S. Micha, O. Robach et F. Rieutord (2011) *A new white beam x-ray microdiffraction setup on the BM32 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility*, Rev. Sci. Instr. **82**.
- [2] B.C. Larson, W. Yang, G.E. Ice, J.D. Budai et J.Z. Tischler (2002) *Three-dimensional X-ray structural microscopy with submicrometre resolution*. Nature **415**.
- [3] J.B. Marijon (2017) *Caractérisation 3D de la microstructure et des déformations élastiques des polycristaux par microdiffraction Laue*, Thèse de doctorat, Paris, ENSAM.

Hydroxydes doubles lamellaires à base de Ni et Cu pour la production d'hydrogène à partir de l'éthanol

A.R. Passos¹, S.H. Pulcinelli², C.V. Santilli et V. Briois¹

¹Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, BP48, Saint Aubin, 91192, Gif-sur-Yvette, France

²Instituto de Química, UNESP - Univ Estadual Paulista, Rua Professor Francisco Degni, 55, 14800-900, Araraquara, SP, Brazil

Courriel : passos@synchrotron-soleil.fr

Dans ce travail, des catalyseurs bimétalliques à base de nickel et cuivre ont été synthétisés par décomposition thermique d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Les phases HDL sont une classe d'argiles synthétiques de formule générale $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} [A_{x/n}]^n \cdot m\text{H}_2\text{O}$. La décomposition thermique des HDL produit des nanoparticules d'oxydes bien dispersées utilisables comme catalyseurs après activation sous atmosphère réductrice. Les catalyseurs à base de nickel possèdent une activité élevée pour la production de H_2 par la réaction de reformage de l'éthanol (ESR). Néanmoins ces catalyseurs se désactivent rapidement pendant la réaction à cause de la formation de coke. L'addition de cuivre peut augmenter la résistance au dépôt de coke donc la stabilité du catalyseur. Elle favorise en outre la réduction du nickel pendant l'activation des précurseurs oxydes bimétalliques. L'objet de ce travail est de comprendre i) la réductibilité du nickel dans la phase HDL et dans le précurseur calciné, ii) l'effet de l'ajout de cuivre dans l'augmentation de réductibilité du nickel et iii) dans la stabilisation du catalyseur utilisé pour le reformage de l'éthanol.

Les HDL à base de nickel et cuivre ont été synthétisées par voie sol-gel, à partir du chlorure de nickel, de cuivre et d'aluminium. La composition des gels ainsi obtenus était $[\text{Ni}_x\text{Cu}_{0.5-x}\text{Al}(\text{OH})_2] \cdot 3\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec $x = 0.5, 0.45$ and 0.4 . Les gels ont été séchés à 50°C et une partie a été calcinée à 500°C . Les catalyseurs bimétalliques Ni-Cu/ Al_2O_3 produits par décomposition des HDL ont été étudiés *in situ* et en mode *operando* sur la ligne ROCK (SOLEIL) par absorption des rayons X (XAS) aux seuils K du Ni et Cu mesurées simultanément pendant l'activation et la réaction de reformage de l'éthanol. Les produits de la réaction ont été analysés simultanément aux mesures quick-XAS par spectrométrie de masse tout comme la formation de coke par spectroscopie Raman (excitation 532 nm).

Les spectres obtenus par XRD, XAS et IR après synthèse sont caractéristiques des HDL. Les transformées de Fourier du signal EXAFS mesuré aux seuils K du Ni pour les phases obtenues après calcination et ayant différentes quantités de Cu sont comparées Fig. 1a à une référence cristalline de NiO. La contribution de la deuxième sphère de coordination Ni-Ni est plus petite pour les précurseurs calcinés que pour le NiO cristallin ce qui est en accord avec la formation de nanoparticules d'oxydes. La réduction sous H_2 des HDL séchées et des phases oxydes issues de la décomposition a été suivie *in situ* par XAS. Avant la fin de la rampe en température, soit vers 444°C , le précurseur monométallique séché est composé de 100 % de Ni^0 alors que le précurseur calciné avant activation conduit seulement à 93 % de Ni^0 , et ce même après 3h de plateau à 500°C sous H_2 . Ces résultats traduisent une réactivité différente de la phase HDL de départ et des phases issues de la calcination à l'égard de la réduction qui sera discutée. L'addition de Cu augmente la réductibilité du Ni puisque la réduction du précurseur $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}$ conduit à la formation de 100 % de Ni^0 à 393°C (Fig. 1b). Ce comportement s'explique par la formation de Cu^0 à température plus basse (320°C) qui catalyse la décomposition de H_2 et favorise la réduction du NiO.

Les catalyseurs présentent une activité élevée en ESR, en particulier le catalyseur $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}$ montre la conversion la plus élevée et est le plus stable des compositions étudiées (Fig. 1c). Les produits de réaction gazeux sont H_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 et CH_3CHO . La désactivation des catalyseurs est surtout liée à la formation de coke comme observé par spectroscopie Raman *in situ* (Fig. 1d). La bande D à $1300\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ correspond à une structure désordonnée du coke et la bande G à $1590\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ à une structure de type graphitique. Les bandes G et D apparaissent après environ 15 minutes de réaction et augmentent pendant la première heure. L'invariance de l'intensité du signal Raman observée ensuite pour des temps de réaction plus grands traduit le fait que l'épaisseur de coke formée est supérieure à l'épaisseur pénétrée par le laser. On note que malgré le cokage du catalyseur, ce dernier continue à présenter une activité forte en reformage de l'éthanol

En conclusion nous avons montré que la décomposition des HDL sous H_2 est une stratégie efficace pour la production de catalyseurs pour le reformage de l'éthanol. En outre, l'ajout de cuivre permet la réduction complète du nickel composant les feuillettes du HDL à des températures plus basses que pour le catalyseur monométallique. Cette stratégie permet une économie substantielle d'énergie et de réactifs durant l'activation en s'affranchissant du palier de 3h à 500°C sous H_2 que requiert l'activation des précurseurs calcinés. Les catalyseurs obtenus présentent une activité élevée et une meilleure stabilité que les phases activées à partir des précurseurs calcinés.

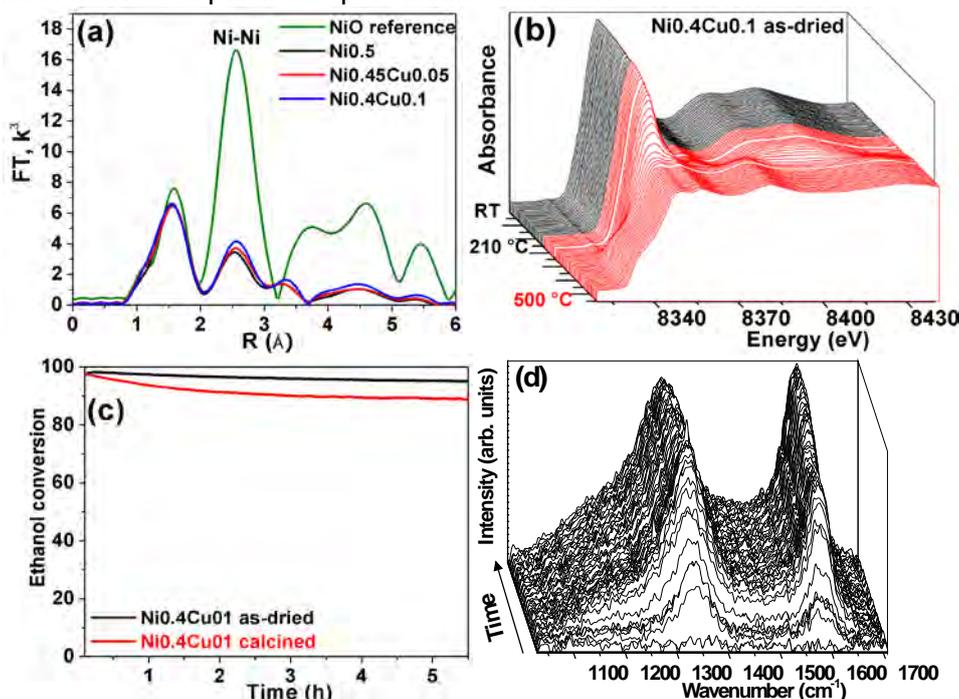


Figure 1. (a) Transformée de Fourier du spectre d'EXAFS pour les précurseurs calcinés et la référence NiO, (b) spectre XANES collecté pendant l'activation par réduction directe du HDL sec (c) conversion d'éthanol pour le HDL sec et calciné et (d) évolution de spectre Raman pendant la ESR.

Remerciements : La ligne ROCK(SOLEIL) utilisée pour ce travail a été financée par le programme Investissement d'Avenir ANR-10-EQPX-45.

- [1] Carvalho, H. W. P., Pulcinelli, S. H., Santilli, C.V., Leroux, F., Meneau, F. and Briois, V. (2013) Chem. Mater 25, 2855.
- [2] Li, D., Lu, M., Aragaki, K., Koike, M., Nakagawa, Y. and Tomishige, K. (2016) Appl. Catal. B: Environmental 192, 171.
- [3] Chen, L. C. and Lin, S. D. (2011) Appl. Catal. B: Environmental 106, 639.

Relations structure-dynamique dans un cristal à intérêt pharmaceutique: couplage RX, techniques de relaxation diélectrique et simulation moléculaire

N.T. Correia¹, M.T. Viciosa², F. Danède¹, H. P. Diogo² et F. Affouard¹

¹Unité Matériaux Et Transformations, Université de Lille, Bâtiment P5, 59655, Villeneuve d'Ascq, France

² Centro de Química-Física Molecular et IN – Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Universidade de Lisboa, Avenida Rovisco Pais, 1049-001, Lisboa, Portugal

Courriel : natalia.correia@univ-lille1.fr

Les arrangements tridimensionnels adoptés par les molécules dans les solides cristallins sont souvent modifiés par application d'une pression et/ou variation de température : on passe alors d'une phase cristalline à l'autre. Les variétés polymorphiques peuvent présenter des propriétés physico-chimiques - comme la solubilité, la cinétique de dissolution et la réactivité chimique - suffisamment différentes pour avoir des conséquences dramatiques sur la stabilité et la biodisponibilité des médicaments (principes actifs et excipients).

La plupart des principes actifs sont développés à l'état cristallin pour des raisons de stabilité. L'état cristallin le plus stable (en conséquence de son énergie réticulaire élevée) est cependant souvent très peu soluble et présente une très faible biodisponibilité. Différentes stratégies sont développées et adoptées dans l'industrie pharmaceutique pour améliorer la solubilité et la biodisponibilité comme la formation de sels, hydrates, solvates,... Dans ce contexte, un fort intérêt est porté actuellement sur les formes solides désordonnées qui possèdent des propriétés physico-chimiques particulières - cristal désordonné métastable, cristal liquide, solide semi-cristallin ou amorphe ... En raison de l'énergie libre plus élevée (par rapport à la forme cristalline stable), ces formes désordonnées peuvent être physiquement et/ou chimiquement métastables ou instables, ce qui constitue un inconvénient important pour la formulation pharmaceutique. L'utilisation d'un principe actif (ou d'un excipient) nécessite donc une caractérisation physique poussée des polymorphes (structure cristallographique, thermodynamique et dynamique) et de leurs transformations de phase.

Afin d'obtenir une compréhension approfondie du comportement des composés et formulations pharmaceutiques à l'état solide, différentes techniques expérimentales sont classiquement utilisées: diffraction de rayons X, spectrométrie Infra-rouge & Raman, résonance magnétique nucléaire à l'état solide, analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)... Il existe cependant d'autres techniques comme la spectroscopie de relaxation diélectrique (*Dielectric Relaxation Spectroscopy*, DRS) et la technique de courants thermostimulés (*Thermally Stimulated Currents*, TSC) qui permettent également de sonder les transformations de phase et la mobilité moléculaire dans un large domaine de température et fréquence (entre $\sim 10^{-3}$ Hz et 1 GHz). Il s'agit de techniques couramment utilisées pour la caractérisation des états désordonnés amorphes et semi-cristallins dans le domaine des matériaux pharmaceutiques : le flurbiprofène [1], l'ibuprofène [2,3]. De plus, ces techniques diélectriques peuvent contribuer de manière importante à la compréhension des mésophases cristallines caractérisées par différents niveaux de désordre dynamique, comme les cristaux liquides, les cristaux plastiques et les cristaux à désordre conformationnel. Par exemple, ces techniques ont permis la mise en évidence de dynamiques orientationnelles complexes dans les phases cristallines anhydres de la caféine [4-6].

Dans cette communication, une étude d'un principe actif de la famille des statines est présentée. Ce composé possède trois polymorphes cristallins dans des domaines de température bien définis (voir Figure 1). En plus de la caractérisation structurale et thermodynamique, nous présentons aussi les résultats d'une étude détaillée de la dynamique moléculaire et des transformations de phase réalisée par les techniques diélectriques (DRS et TSC) et des simulations numériques de dynamique moléculaire (MD). Cette étude montre clairement que les caractéristiques spécifiques du diagramme de phase et de la stabilité d'une substance sont le résultat d'une action conjointe entre la structure, les interactions et la dynamique des molécules.

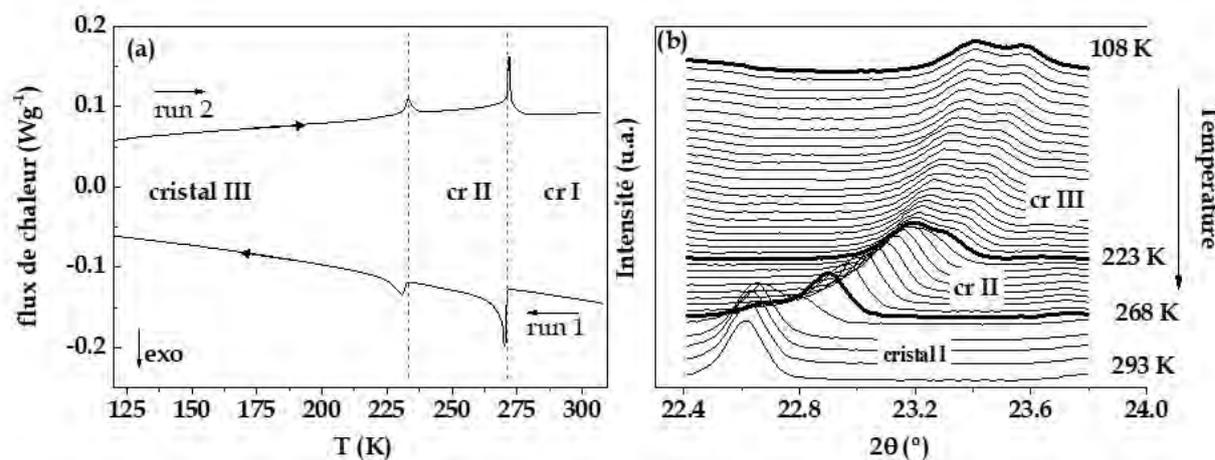


Figure 1. Mise en évidence du polymorphisme par DSC (a) et diffraction de rayons x sur poudre (b).

Remerciements : Cette étude a été financée par le programme Interreg 2 Mers 2014-2020 cofinancé par les Fonds Européens de Développement Régional sous le projet « Innovative Multicomponent Drug Design » (IMODE). L'Institut Chevreul (FR 2638), le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, la Région Nord – Pas de Calais et le FEDER sont aussi remerciés pour le support et financement partiel de ce travail. M.T. Viciosa remercie la Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT, Portugal) pour la bourse post-doc SFRH/BPD/110151/2015.

Références:

- [1] Rodrigues, A.C., Viciosa, M.T., Danède, F., Affouard, F. & Correia, N.T. (2014) *Mol. Pharmaceutics*, 11, 112–130.
- [2] Brás, A.R., Noronha, J.P., Antunes, A.M.M., Cardoso, M.M., Schönhals, A., Affouard, F., Dionísio, M. & Correia, N.T. (2008) *J. Phys. Chem. B*, 112, 11087-11099.
- [3] Mora, E., Diogo, H.P. & Moura Ramos, J.J. (2015) *J. Pharm Sci.*, 104, 3833-3841.
- [4] Descamps, M., Correia, N.T., Derollez, P., Danède, F. & Capet, F. (2005) *J. Phys. Chem. B.*, 109, 16092-16098.
- [5] Moura Ramos, J.J., Correia, N.T., Diogo, H.P. & Descamps, M. (2006) *J. Phys. Chem. B.*, 110, 8268-8273.
- [6] Decroix, A.A., Carpentier, L. & Descamps, M. (2008) *Phil. Magazine*, 88, 3925-3930.

Etude et identification des mécanismes de rupture de membranes poreuses par tomographie RX

M. Donnay¹, O. Ferry¹, E. Andò², L. Mancini³, T. Schenk¹, J. P. Tinnes¹, M. Ponçot¹, I. Royaud¹

¹ IJL, Université de Lorraine CNRS UMR 7198 2 allée A. Guinier, Campus Artem, 54000 NANCY

² Université Grenoble Alpes, CNRS, 3SR, F-38000, Grenoble, France

³ Elettra-Sincrotrone Trieste S.C.p.A., SS 14, Km 163.5 in Area Science Park, 34149 Basovizza (Trieste), Italy

Courriel : olivier.ferry@univ-lorraine.fr

Le diabète de type I est une pathologie affectant plus de 20 millions de personnes à travers le monde.

Un implant médical est sur le point d'être proposé aux patients afin de leur offrir une solution alternative aux méthodes de soin existantes. Une membrane sélective poreuse est l'élément clé de ce dispositif médical qui doit être implanté chez le patient. Il est donc indispensable d'assurer l'intégrité de cette membrane soumise aux différentes contraintes mécaniques au cours du temps.

La microtomographie RX synchrotron (SR microCT) est une technique de caractérisation volumique de résolution spatiale submicronique particulièrement adaptée et utilisable lors d'essais mécaniques *in situ* notamment grâce à la qualité du faisceau et à la rapidité d'acquisition des détecteurs.

Une machine d'essais mécaniques a été spécialement développée pour ce type d'expériences. Nous avons pu solliciter mécaniquement une membrane afin d'étudier et comprendre les mécanismes mis en jeu pendant le stade de la déformation plastique.

Nous présenterons les principaux résultats obtenus par corrélation d'image 3D (3D-DIC) en contraste de phase ainsi que l'interprétation des différents mécanismes de déformation.

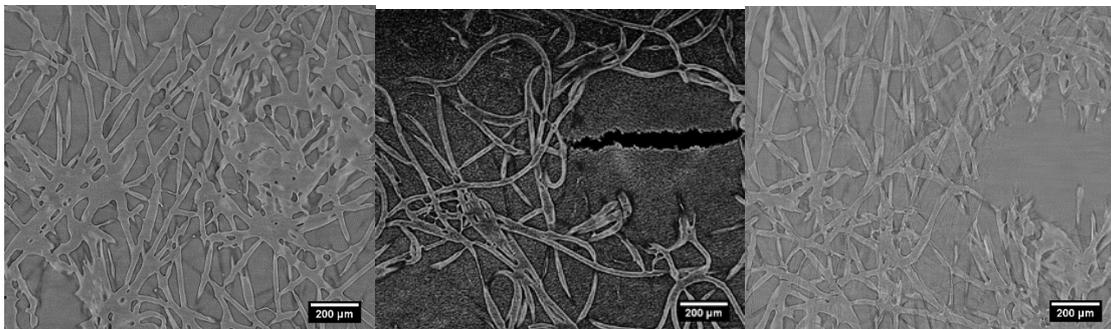


Figure 1. radiographies illustrant la décohésion des fibres-plots pour des déformations respectives de 0.14 (p1 et p2) et 0.27.

Observation de défauts par diffraction de rayons X cohérents : application à la plasticité de micro-piliers monocristallin d'InSb

T. Sadat¹, L. Thilly¹, V.L.R. Jacques², P. Godard¹, D. Le Bolloc'h², P.O. Renault¹, B. Kedjar¹, D. Carbone⁴, M. Verezhak³, A. Diaz³, S. Van Petegem³

¹Institut Pprime, CNRS-University of Poitiers-ENSMA, Futuroscope, France

²Laboratoire de Physique des Solides, CNRS-Université Paris-Sud, Orsay, France

³Paul Scherrer Institut, CH-5232 Villigen PSI, Suisse

⁴MAX IV Laboratory, Fotongatan 2, 225 92 Lund, Suède

Courriel : tarik.sadat@univ-poitiers.fr

La diffraction de rayons X cohérents peut être utilisée pour caractériser des défauts de phase tels que des dislocations ou des défauts d'empilements. Cette technique a été appliquée sur des micro-piliers monocristallins d'InSb préalablement plastiquement déformés. Les clichés de diffraction ont été enregistrés à l'aide d'un faisceau de petites dimensions 200 nm x 500 nm en balayant le long d'un micro-pilier de hauteur 6 μm et de diamètre 2 μm . Les pics de diffraction associés à la partie haute du pilier d'InSb sont différents de ceux associés à la partie basse. Ils présentent notamment un dédoublement qui peut être associé à la présence de défauts de phase comme les défauts d'empilement. Des simulations de clichés de diffraction ont été réalisées en prenant en compte la présence de défauts d'empilement aléatoirement distribués dans le volume irradié. Ces simulations montrent que le nombre de défauts ainsi que leur dimension modifient la distribution des intensités diffractées et permettent d'estimer le nombre de ces défauts [1]. Dans le cadre général d'un projet ANR, portant sur la caractérisation des défauts par techniques de diffraction avancées pour l'évaluation de la déformation des micro-cristaux [2], nous essayons de réaliser des analyses similaires sur des mesures de diffraction acquises in situ au cours d'un essai de déformation de façon à caractériser finement les premiers stades de plasticité.

[1] Physical Review Letters, 111 (2013), 06550

[2] Projet ANR CharADiff (cooperation Franco-Suisse)

CHARACTERISATION OF SELF-ASSEMBLED STRUCTURES USING GISAXS/GIWAXS LABORATORY INSTRUMENTS.

*Pierre Panine*¹ – *Manuel Fernandez-Martinez*¹ – *Sandra Desvergne-Bléneau*¹ – *Jérôme Boutant*¹, *Gemma Newby*¹, *Sergio Rodrigues*¹, *Frederic Bossan*¹

¹ Xenocs, 19 rue François Blumet, F-38360 Sassenage, France, e-mail: jerome.boutant@xenocs.com

Keywords: GiSAXS, GIWAXS, self-assembled structures

New materials based on self-assembly of complex materials as such as block copolymer are of significant interest for a wide range of applications but still require control and understanding of their morphology [1, 2]. Structural rearrangements in block copolymer thin films have then attracted considerable interest. However, the underlying mechanism of the rearrangement of the polymer blocks is unclear. Grazing-incidence small-angle X-ray scattering (GiSAXS) is a powerful method to study the rearrangements compared to real-space methods (TEM, SEM, AFM) [3].

Major developments in components and subassemblies achieved the past years in SAXS/WAXS instrumentation offer capabilities for Small and Wide Angle Grazing Incidence (GiSAXS and GiWAXS) characterization measurements with a laboratory set-up. We will present different set-ups for such measurements.

This poster summarizes major developments on instrumentation emphasizing impact for thin polymer film investigation and how a laboratory beamline offers a complementary approach to synchrotron studies. GiSAXS and GiWAXS measurements of a nano-structured polymer film (Figure 1) deposited on a silicon substrate will be shown as example of characterization of self-assembled structures in the lab.

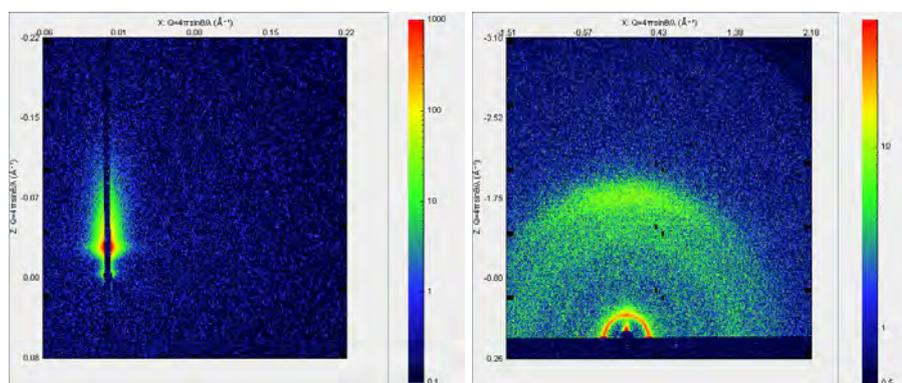


Figure 1. GiSAXS and GiWAXS measurements on a PBDT-BT:ITIC (1:1) film. Exposure time = 30 min. *Sample courtesy of Assistant Professor Xinhui Lu from Chinese University of Hong Kong, China.*

References

1. A. Urbas *et al*, *Macromolecules* 1999, 32, pp. 4748
2. T. Thurn-Albrecht *et al*, *Science* 2000, 290, pp. 2126
3. Y. Sun *et al*, *Macromolecules* 2011, 44, pp. 6525–6531

Nouvelles possibilités sur la ligne D2AM

N. Boudet¹, S.Arnaud¹, N.Blanc¹ et G. Chahine²

¹Institut Néel, Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, 25 avenue des Martyrs, BP166, 38000, Grenoble, France

²SIMAP, Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, 1130 rue de la piscine, BP75, 38402, Saint Martin D'Hères, France

Courriel : nathalie.boudet@neel.cnrs.fr

La ligne CRG française D2AM à l'ESRF est une ligne de lumière dédiée à l'**étude structurale fine *in-situ* ou *operando* en science des matériaux** : exploration systématique de l'espace réciproque, mesure de signaux faibles de diffraction ou diffusion, à grands et petits angles, utilisation de l'effet anomal.

Ceci permet d'étudier, sur des thématiques allant de la recherche fondamentale à des domaines plus appliqués, les matériaux dans toute leur complexité : structure atomique, défauts, ordre/désordre chimique, microstructures, hiérarchie d'échelles, hétérogénéités.

Les nouveaux diffractomètre Kappa et banc de diffusion centrale permettent d'analyser les échantillons dans de **nombreux environnements** disponibles sur la ligne (cryostat, four) ou apportés par les utilisateurs (électrochimie, croissance par voie liquide, machine de traction...).

La nouvelle optique rayons X délivre aux utilisateurs un faisceau monochromatique stable de $80 \times 150 \mu\text{m}^2$ de 6 à 40 keV, avec un flux de l'ordre de 10^{11} photons/s sur l'échantillon. L'utilisation du détecteur 2D à pixels XPAD permet des acquisitions extrêmement rapide.

Ce poster présentera les dernières évolutions de la ligne D2AM, ainsi que ses perspectives dans le cadre du projet d'upgrade de l'ESRF : 'Extremely Bright Source'.

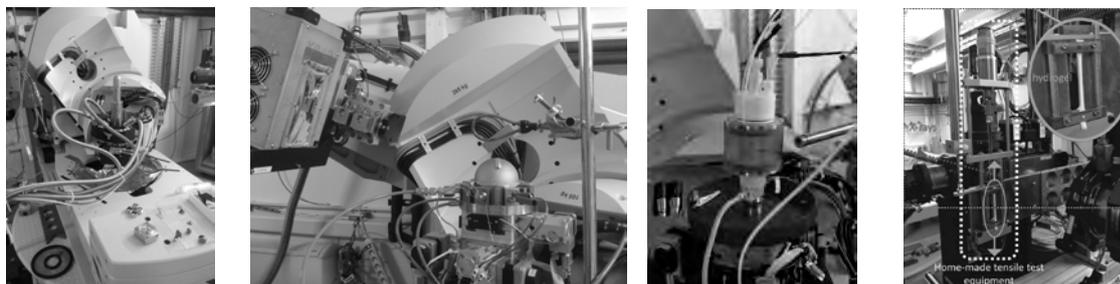


Figure 1. de gauche à droite : goniomètre en géométrie KAPPA avec le cryo-four ARS (10-800K), un four haute température (en cours de développement, ANR-09-NANO-031-03 QMAX) et une cellule d'électrochimie (Y. Soldo-Olivier, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 2016). Banc de diffusion centrale avec machine de traction (G. Lalevée, et al., Soft Matter 2017)

High resolution imaging of strained semiconductor nanostructures

Gaetan Girard

ESRF-The European Synchrotron, 71 Avenue des Martyrs
gaetan.girard@esrf.fr

In the scope of X-ray coherent diffraction imaging investigations, notably methodological developments of Bragg CDI techniques, an essential application is the study of strained semiconductor nanostructures and heterostructures [1].

Active devices dimensions have been continuously decreasing (since their efficiency is greatly improved by optical or quantum confinements), and in the same time performance of individual nano-objects has become more sensitive to small variations of structural properties such as shape, strain, defects..., therefore a need has arisen for accurate characterization of individual objects.

X-ray coherent diffraction imaging (CDI) has been developed for the past 15 years, and has been successfully used to reconstruct 2D and 3D nano-objects, including inhomogeneous strain fields using the Bragg geometry [2]. However, reconstruction of nanocrystalline objects using Bragg CDI is a rather complex technique, which has been successful only on a subset of samples like isolated nanocrystals/wires and epilayers, but remains challenging for other types of samples. Further development of these techniques is required to make them more accessible to a wider range of applications and community of users.

As well as the use of Ptychography, an efficient and robust technique which allows recovering both the object and the X-ray probe, the scanning probe technique developed at ID01 beamline (ESRF, Grenoble) can yield unique strain mapping [3] that has been experimented on SiGe nanostructures grown on silicon oxide with a silicon substrate.

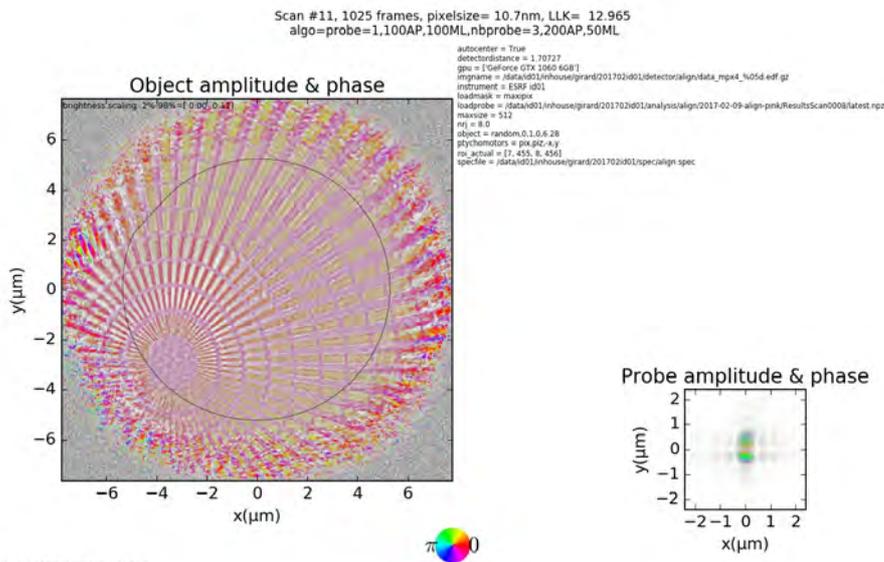


Figure 2: Object and probe reconstruction from a ptychography measurement on ID01 beamline

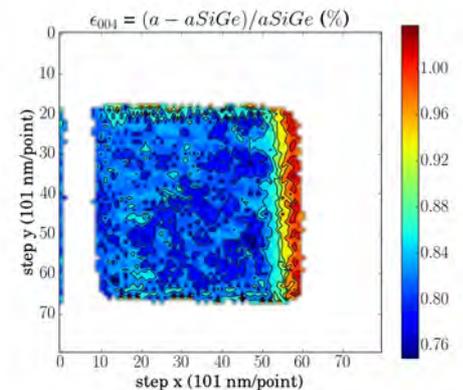


Figure 1: Map of the out-of-plane strain relative to the SiGe (24% Germanium) lattice parameter, on a 2umx2um island

References

- [1] Holt et al., Physical Review Letters **112**, (2014) ; Hruszkewycz et al., Opt. Lett., **40**, 3241 (2015).
- [2] I. Robinson and R. Harder, Nat. Mater **8**, 291 (2009).
- [3] G. Chahine et al., J. Appl. Cryst. **47**, 762-769 (2014).

Etude structurale et microstructurale du système thorium-oxalate-tétraéthyleglycolamide

Pierre Farger¹, Blaise Haidon^{1,2}, Pascal Roussel¹, Bénédicte Arab-Chapelet² et Murielle Rivenet¹.

¹ Université Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Université d'Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

² DMRC/SFMA/LPCA, Bât.399, CEA Marcoule, BP 17171, 30207 Bagnols/Cèze, France

Courriel : Murielle.Rivenet@ensc-lille.fr

Cette étude s'inscrit dans le cadre des recherches menées sur le retraitement des combustibles nucléaires usés. Ainsi, l'une des étapes clé du traitement-recyclage du combustible nucléaire usé consiste à extraire les éléments valorisables (U, Pu) par extraction liquide-liquide à partir d'une solution nitrique contenant le combustible dissous afin de les recycler. Le développement de nouvelles molécules adaptées à ce système complexe fait l'objet de nombreuses recherches. Bon nombre de ces molécules, telle la famille des diglycolamides, font intervenir les éléments donneurs O et N et possèdent de longues chaînes alkyles.^[1,2] La présence de ces chaînes complique la cristallisation des complexes pourtant indispensable à la compréhension des mécanismes impliqués. A l'inverse, les diglycolamides à chaînes courtes favorisent la cristallisation des complexes. Plusieurs structures à base de lanthanides, d'uranyle ou de plutonium (IV) ont ainsi été reportées.^[3-5] Dans le cadre de nos travaux le plutonium (IV) est simulé par le thorium (IV), moins radioactif et donc plus aisément manipulable. La complexation du thorium (IV) par la tétraéthylediglycolamide (TEDGA) a, ici, été étudiée en présence d'acide oxalique, agent de précipitation utilisé dans le procédé industriel afin de récupérer le plutonium à l'état solide à l'issue de sa séparation du milieu réactionnel.

Des solutions ont été préparées par mélange de TEDGA, de nitrate de thorium et d'acide oxalique. L'évaporation lente permet la cristallisation d'un premier composé $[\text{Th}(\text{TEDGA})_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{NO}_3]_2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4].6\text{H}_2\text{O}$ (**1**). Après plusieurs semaines dans la solution mère, ce composé subit ensuite une transition cristal-cristal qui mène à la formation de deux nouvelles phases, $[\text{Th}(\text{TEDGA})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2][\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4].2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) et $[\text{Th}(\text{TEDGA})_4][\text{NO}_3]_4.4\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Les structures de ces trois composés ont été résolues par diffraction des rayons X sur monocristal. Le composé **1** présente un réseau 1D constitué de chaînes linéaires d'oxalate de thorium ($[\text{Th}(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)_2]_\infty$), au sein desquelles les atomes de thorium sont également coordonnés par deux TEDGA. Le composé **2** est constitué de monomères de thorium dont l'environnement est similaire à ceux du composé **1**. Le composé **3** est formé d'entités isolées de thorium uniquement coordonné par quatre molécules de TEDGA. Ce dernier composé est le premier exemple de complexe de thorium possédant un nombre de coordination de 12 et ne présentant pas d'anions nitrate dans la sphère de coordination.

Parallèlement à ces études structurales, des essais de précipitation oxalique du thorium en présence de TEDGA ont été menés afin d'évaluer l'influence de la complexation du Th par la TEDGA sur le précipité formé. Un ajout de TEDGA au milieu réactionnel lors de la précipitation oxalique du thorium (IV) modifie la morphologie de l'oxalate de thorium précipité. Tandis que des plaquettes carrées époinçonnées sont obtenues dans les conditions de

référence (absence de TEDGA), des particules cylindriques précipitent en présence du complexant. Une modification du diffractogramme de rayons X sur poudre est également mise en évidence par rapport à celui de l'oxalate de thorium de référence. En effet, le diffractogramme de l'oxalate de référence présente des massifs de pics qui imposent d'affiner les paramètres de maille en symétrie triclinique. Le diffractogramme de l'oxalate de thorium obtenu en présence de TEDGA présente une symétrie plus élevée et l'affinement des paramètres de maille peut être réalisé en symétrie C2/m (Figure 1). Les études microstructurales, en utilisant le modèle d'harmoniques sphériques tel qu'implémenté sur le logiciel MAUD,^[6,7] réalisées à partir de ces deux diagrammes montrent que les distributions anisotropes des tailles de domaines cohérents ne dépendent pas de la symétrie. En revanche, les taux de microcontrainte augmentent avec la symétrie et seraient donc à l'origine des modifications observées sur les diffractogrammes.

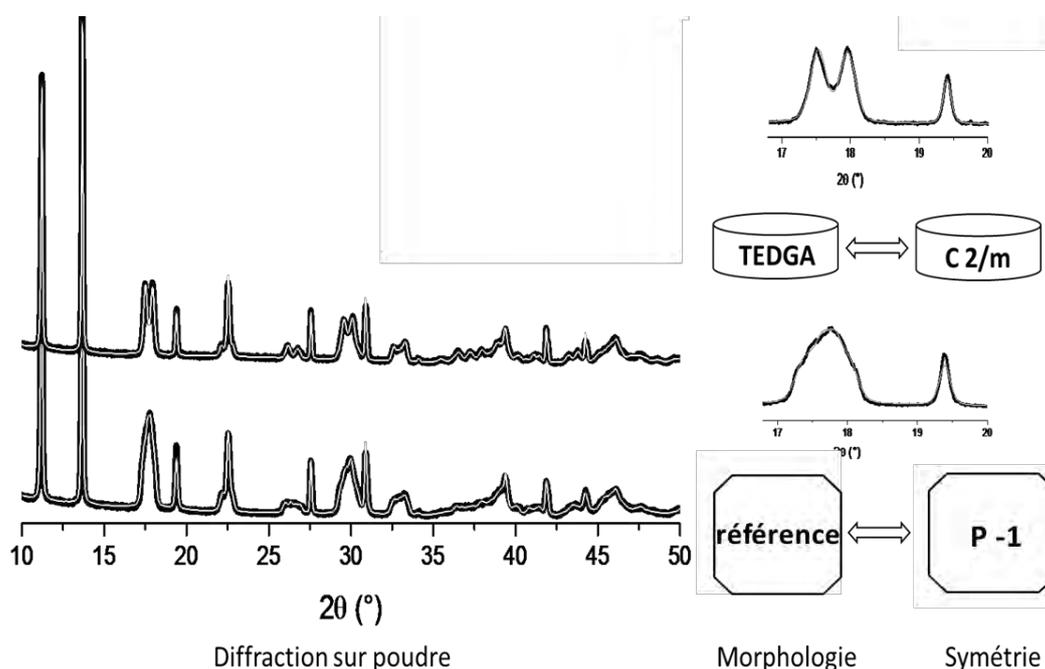


Figure 1: Diagrammes de rayons X sur poudre expérimentaux (noir) et simulés (blanc) des oxalates de thorium obtenus avec ou sans TEDGA et relation entre la morphologie et la symétrie (zoom entre 17 et 20°).

Bibliographie

- [1] S. A. Ansari, P. Pathak, P. K. Mohapatra, V. K. Manchanda, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1751.
- [2] J. Brown, F. McLachlan, M. Sarsfield, R. Taylor, G. Modolo, A. Wilden, *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2012**, *30*, 127.
- [3] G. Tian, L. Rao, S. J. Teat, G. Liu, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4172.
- [4] G. Tian, J. Xu, L. Rao, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 6200.
- [5] S. D. Reilly, A. J. Gaunt, B. L. Scott, G. Modolo, M. Iqbal, W. Verboom, M. J. Sarsfield, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9732.
- [6] N. C. Popa, *Journal of Applied Crystallography* **1998**, *31*, 176.
- [7] L. Lutterotti, S. Matthies, H. R. Wenk, "Article 17 - CPD Newsletters - No. 21, May 1999 - IUCR-CPD Commission for Powder Diffraction,"

Remerciements

Les auteurs remercient l'ANR ASTUTE, projet ANR-15-CE08-0011-01, pour le soutien financier.

Comportement mécanique de films minces d'ITO déposés sur substrats flexibles sous sollicitations équi-biaxiales

D. Thiaudière¹, N.E.H Djezzar¹, P.-O. Renault², E. Le Bourhis², C. Mocuta¹, P. Goudeau²

¹Synchrotron SOLEIL, Gif sur Yvette, France

²Institut PPRIME – CNRS/Université de Poitiers/ENSMA, Futuroscope, France

L'étude qui sera présentée s'inscrit dans une thématique qui a pour objectif une mise en évidence du comportement mécanique de systèmes composites comprenant un substrat en polymère revêtu de films minces nanostructurés et dont l'ensemble est soumis à différents types de sollicitations biaxiales (équi et/ou non équi-biaxiales pour des essais monotones, cycliques ou bien en palier). Par ce type d'étude, il est possible de se rapprocher des conditions réelles de sollicitation en fonctionnement dans les dispositifs qui utilisent ces matériaux en couches minces, en très fort développement actuellement dans le domaine de la microélectronique flexible. Ces travaux visent aussi à mieux préciser la tenue dans le temps des fonctionnalisations de surface et d'analyser les processus de fatigue-endommagement des revêtements déposés ; ces processus de vieillissement étant essentiels pour la mise en œuvre de polymères fonctionnalisés.

Les couches minces qui ont été soumises à ces sollicitations complexes sont des couches minces d'oxydes conducteurs transparents (TCO – Transparent Conductor Oxides). Les TCO sont des matériaux remarquables du fait de la coexistence de leur double propriété : la conduction électrique et la transparence dans le domaine du visible. Parmi cette classe de matériaux, les oxydes d'indium dopés étain (ITO – Indium Tin Oxides) sont les plus utilisés d'un point de vue industriel ^[1]. Ces couches minces ITO ont été élaborées par pulvérisation ionique à l'Institut Pprime de Poitiers. Elles ont été déposées sur substrats souples de polyimide (kapton). Pour cette étude, différents paramètres de dépôts ont été étudiés, en particulier l'épaisseur de la couche ou bien encore la température au cours du dépôt. Des recuits ex-situ à température inférieure à la Tg du Kapton ($\approx 360^\circ\text{C}$) ont aussi été réalisés. En diminuant l'épaisseur et donc la taille des domaines cristallisés, il est alors possible d'atteindre des déformations élastiques élevées dans les cristaux. En ce qui concerne la température, elle agira sur la cristallinité des couches (taille et défauts par exemple).

Des mesures combinées de diffraction de rayons X (DRX) et de corrélation d'images numériques (CIN) ont permis de faire le lien entre microstructure et propriétés & comportements mécaniques en analysant finement les effets de taille, la transmission de la déformation au travers de l'interface film / substrat, la déformation jusqu'à l'endommagement irréversible du revêtement. Etant donné la faible taille des domaines cohérents de diffraction, l'utilisation d'un faisceau synchrotron a été nécessaire pour les mesures DRX. Toutes les expériences ont été menées sur la ligne de lumière DiffAbs. De plus, les essais mécaniques sur les couches minces d'ITO ont été réalisés à l'aide d'une machine de traction biaxiale ^[2], dispositif qui permet de combiner simultanément les mesures DRX à des mesures CIN. De ces deux techniques, il est alors possible d'étudier les déformations élastiques intra granulaires en fonction des déformations macroscopiques du substrat.

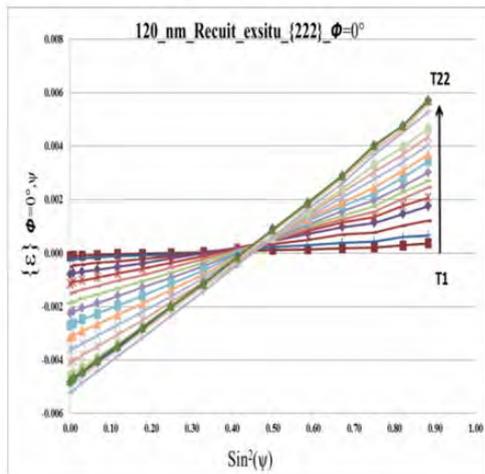


Figure 1

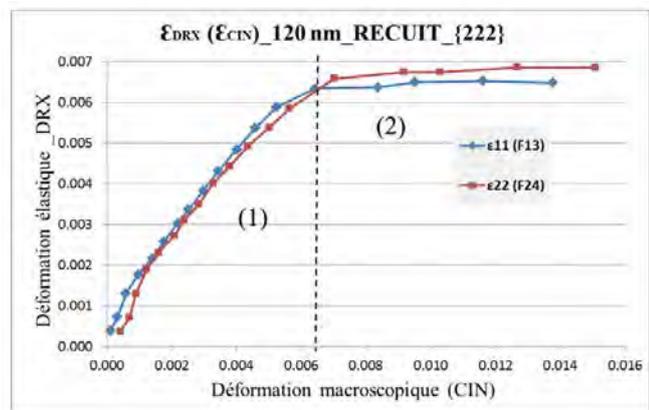


Figure 2

Légendes des figures :

Figure 1 : Courbes $\varepsilon - \sin^2\psi$ de la famille de plans $\{222\}$ d'une couche mince d'ITO d'une épaisseur de 120 nm et ayant subi un recuit ex-situ, pour différents états de chargements et pour une direction $\phi = 0^\circ$.

Figure 2 : Déformations intra-granulaires selon les deux axes de traction (F13 et F24) des familles de plans $\{222\}$ en fonction des déformations macroscopiques mesurées par corrélation d'image numérique, pour une couche mince ITO d'une épaisseur de 120 nm et ayant subi un recuit ex-situ.

Références :

[1] Rapport de Stage M2 de Mlle Nor El Houda Djeddar. Intitulé : « Comportement mécanique de films minces d'ITO déposés sur substrats flexibles sous sollicitations équi-biaxiales ».

Soutenu le 21 juin 2017, à l'université d'Oran 1.

[2] Geandier. G, Thiaudière. D, Randriamazaoro .R. N., Chiron. R, Djaziri. S, Lamongie. B, Diot. Y, Le Bourhis .E, Renault .P. O., Goudeau .P, Bouaffad .A, Castelnau .O, Faurie .D, Hild .F, *Development of a synchrotron biaxial tensile device for in situ characterization of thin films mechanical response*, Review of Scientific Instruments (2010) **81**, 103903

Guillaume Geandier¹, Sébastien Allain¹, Mohamed Gouné², Samy Aoued², Frédéric Danoix³, Jean-Christophe Hell⁴, Michel Soler⁴

¹Institut Jean Lamour, CNRS UMR 7198. 2 allée André Guinier 54000 Nancy, France

²Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UPR 9048, 33608 Pessac, France

³Groupe de Physique des Matériaux, UMR 6634, Université de Normandie, UNIVROUEN, INSA Rouen, CNRS,
76801 Rouen, France

⁴Automotive Products, ArcelorMittal Maizières Research, Voie Romaine, BP 30320, 57283 Maizières-lès-Metz, France

Courriel : guillaume.geandier@univ-lorraine.fr

Les traitements Q&P (Quenching & Partionning) (fig. 1) sur des aciers TRIP (Fe-0.3C-2.5 Mn-1.5 Si- avec ou sans Cr en wt.%) à haut carbone ont été analysés en utilisant la diffraction à haute énergie in situ sur synchrotron. Les expériences ont été réalisées à l'ESRF (Grenoble) sur la ligne Id15B et à PETRA III (DESY, Hambourg) sur la ligne P07. L'utilisation de la haute énergie et d'un détecteur 2D rapide a permis d'étudier les évolutions en temps réel des phénomènes dans des échantillons massifs.

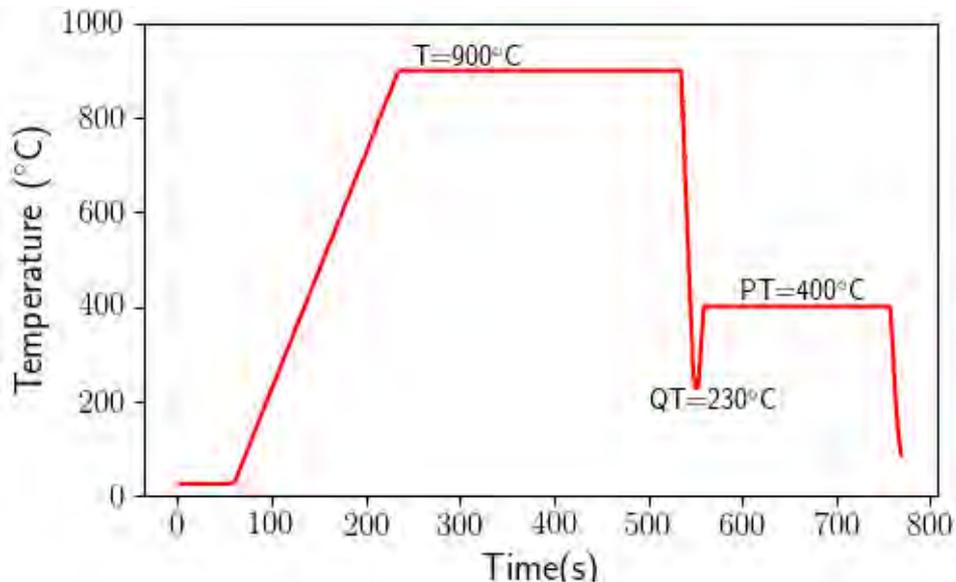


Figure 1 : traitement thermique Q&T défini par les températures QT = 200°C et PT = 400°C.

Les diffractogrammes 2D produits lors des expériences ont été intégrés circulairement. Les diffractogrammes 1D résultants (intensité vs 2θ) ont été analysés par la méthode de Rietveld, les diffractogrammes calculés ont été modélisés avec des fonctions Pseudo-Voigt en utilisant 16 degrés de liberté pour l'affinement (fond continu, fraction de phase, paramètres de mailles, forme des pics et effets de la température).

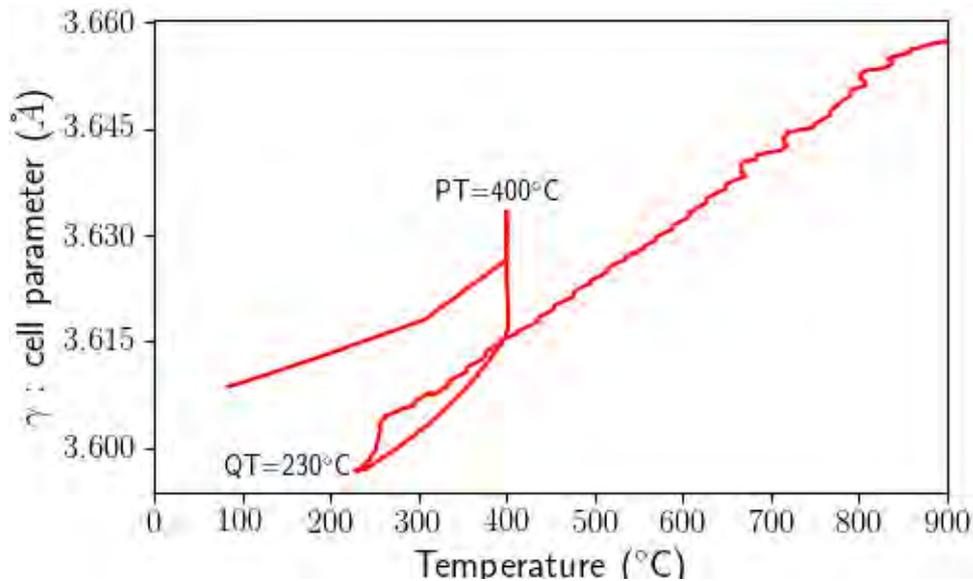


Figure 2 : évolution du paramètre de maille de l'austénite en fonction de la température mesurée au cours du cycle défini par QT = 200°C et PT = 400°C.

Les résultats (voir figure 2) montrent la concurrence entre la transformation bainitique et la diffusion du carbone de la martensite vers l'austénite comme étant le mécanisme majeur d'enrichissement de l'austénite pendant l'étape de partitionnement. Néanmoins, les bilans massiques montrent qu'une large proportion de carbone reste prisonnier dans les lattes de martensite (ségrégations sur les dislocations, présence de carbures) dans la microstructure finale. Les expériences in situ permettent également de déterminer les contraintes internes et de suivre les évolutions de la plasticité des phases notamment dans l'austénite résiduelle [1-2].

Remerciements : ce travail est supporté par le gouvernement Français via le projet ANR CAPNANO (ANR-14-CE07-0029). Les expériences sur synchrotron ont été réalisées en décembre 2014 sous le projet MA3105 à l'ESRF à Grenoble qui est remercié pour la mise à disposition de faisceau et des équipements. Les auteurs remercient également le pôle MATERIALIA et le LabEx DAMS (ANR-11-LABX-0008-01) pour leurs supports,

[1] Allain, S. Y. P.; Geandier, G.; Hell, J.-C.; Soler, M.; Danoix, F. & Gouné, M. Effects of Q&P Processing Conditions on Austenite Carbon Enrichment Studied by In Situ High-Energy X-ray Diffraction Experiments *Metals*, 2017, 7, 1-13

[2] Allain, S.; Geandier, G.; Hell, J.; Soler, M.; Danoix, F. & Gouné, M. In-situ investigation of quenching and partitioning by High Energy X-Ray Diffraction experiments *Scripta Materialia*, Elsevier BV, 2017, 131, 15-18

Étude SAXS-WAXS de l'influence du type de nanocharge sur la structure cristalline de nanocomposites à matrice PLA

G. Stoclet¹, S. Ouchiar¹ et V. Gloaguen²

¹ Univ. Lille, UMR 8207 - UMET - Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France

² Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, Université de Limoges, 87060 Limoges, France

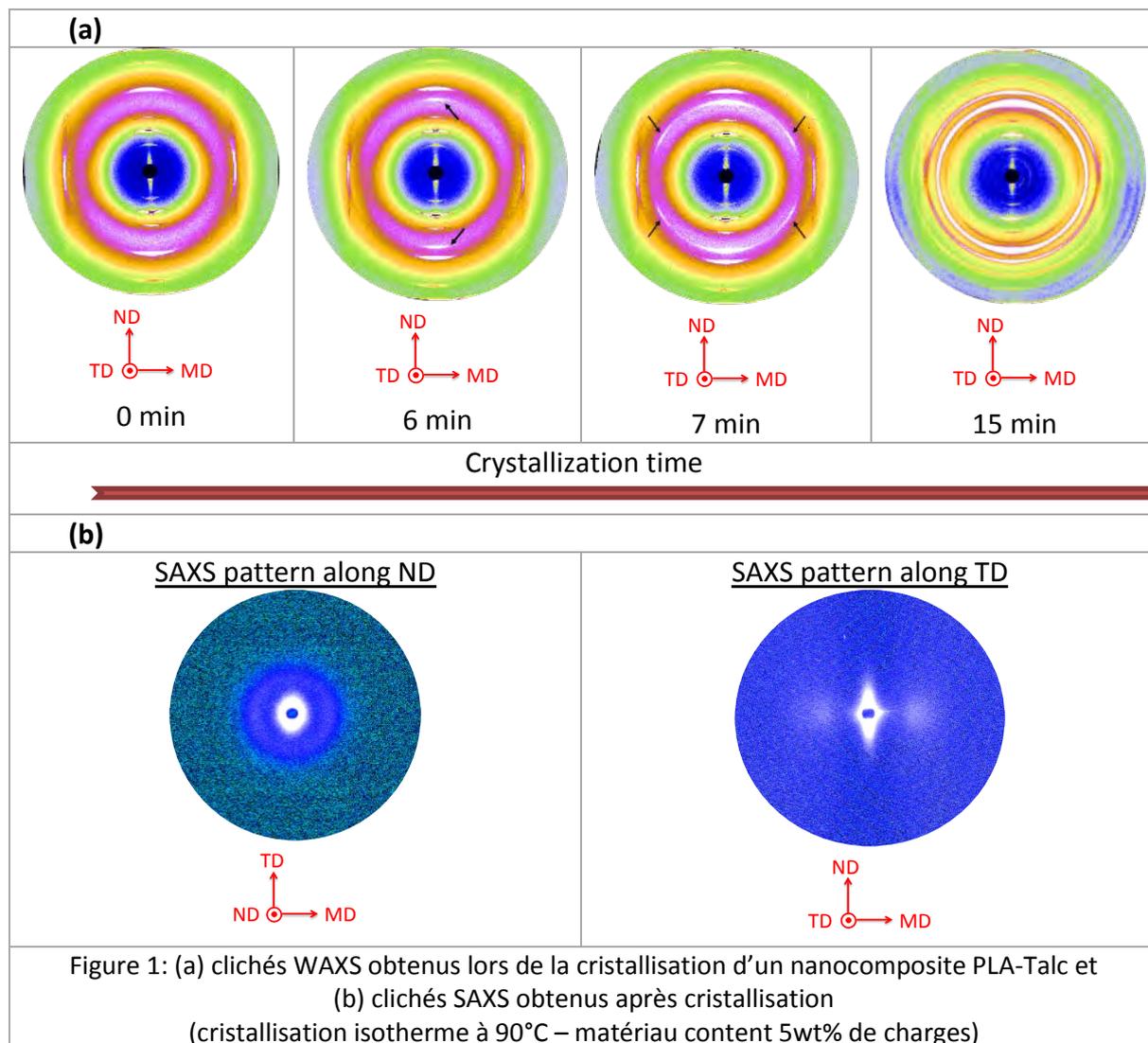
Courriel : gregory.stoclet@univ-lille1.fr

Avec la raréfaction des ressources pétrolières, les biopolymères, polymères naturels issus de ressources renouvelables connaissent actuellement un fort développement. En effet, durant ces dernières années, un effort de recherche considérable a été porté au développement de ces nouveaux matériaux tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué. Ainsi certains polymères issus d'agroressources, tel que le Poly(acide lactique) (PLA), polymère pouvant être synthétisé à partir de sucres de betteraves ou de maïs, sont maintenant largement utilisés dans l'industrie du packaging. Néanmoins leurs propriétés d'usage demeurent insuffisantes pour une utilisation dans le domaine du packaging ou en tant que polymère technique. Une solution pour remédier à ces faibles performances consiste en l'incorporation de charges naturelles (minérales ou végétales) dans ces biopolymères. Il en résulte des biocomposites dits « verts » aux propriétés physiques renforcées.

L'objectif de cette étude est de mettre en évidence l'influence que peut avoir la nature chimique de la charge minérale sur la structure cristalline et donc les propriétés du matériau. Pour cela des nanocomposites à matrice PLA avec comme type de charge du Talc et du Kaolin ont été étudiés. En effet, le Talc et le Kaolin sont deux charges minérales plaquettaires de dimensions semblables mais de natures chimiques différentes.

Ainsi, la cristallisation depuis l'état fondu de ces matériaux a été suivie in situ par diffraction et diffusion des rayons X (SAXS & WAXS) sur la ligne BM02 (ESRF, France). Les résultats obtenus indiquent que l'évolution structurale durant la cristallisation est identique dans le cas des nanocomposites à base de Kaolin et du matériau vierge (PLA non chargé). Par contre, dans le cas des nanocomposites à base de Talc, des différences ont été observées avec en particulier la formation d'une structure cristalline orientée durant les premiers stades de la cristallisation comme l'illustre la figure 1.

L'analyse des résultats obtenus, mise en parallèle avec les données structurales des différents matériaux, a permis de mettre en évidence un phénomène de cristallisation épitaxiale dans le cas des nanocomposites PLA-Talc lors des premiers stades de la cristallisation [1]. De manière plus générale ces résultats montrent l'influence de la nature chimique de la charge ainsi que de sa structure cristalline sur la structure finale du nanocomposite et donc sur ses propriétés.



Remerciements : Les auteurs remercient l'ESRF pour l'allocation du temps de faisceau et C. Rochas pour son aide lors des expériences sur BM02.

[1] Ouchiar, S., Stoclet, G., Cabaret, C., & Gloaguen, V. (2016). *Macromolecules*, 49(7), 2782-2790.

DxTools : un logiciel libre de traitement des données issues des diffractomètres Bruker D8

A. Boulle¹

¹Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, CNRS UMR 7315, Limoges, France

Courriel : alexandre.boulle@unilim.fr

Les progrès réalisés ces vingt dernières années en matière d'éléments optiques et de systèmes de détection ont décuplés les performances des diffractomètres à rayons X de laboratoire. L'augmentation des vitesses d'acquisition a tout naturellement conduit à une forte augmentation du volume de données à traiter. Bien évidemment, tous les constructeurs de diffractomètres fournissent des logiciels capables de lire et de traiter les données issues de leurs appareils. Ces programmes ont cependant un coût non-négligeable, de plus, l'utilisateur n'ayant pas accès au code source du programme, il lui est impossible de savoir comment sont manipulées ses données. Cette difficulté peut être contournée en convertissant les données dans un format de type ASCII (ou apparenté). Cependant, le formatage de ces données est souvent peu convivial, ce qui conduit nombre de cristallographes à développer des programmes sur mesure pour extraire les données pertinentes de ces fichiers.

Le programme DxTools (Data eXtraction Tools) vise à pallier ces difficultés [1]. Ce programme est disponible gratuitement, et est distribué sous licence libre CeCILL (CEA-CNRS-INRIA logiciel libre) ce qui implique que tout un chacun peut accéder au code source, le modifier et le redistribuer (dans les termes de la licence). DxTools est simple d'utilisation et ne nécessite pas de connaissances particulières en programmation ou en traitement de données. De ce point de vue, il est bien adapté à un public d'étudiants ou de non-experts en cristallographie. Pour l'heure, DxTools est compatible avec les données issues des diffractomètres D8 de Bruker (format brml et uxd) mais peut être aisément étendu à d'autres formats. DxTools, dont une capture d'écran est donnée en figure 1, permet d'automatiser l'extraction et la sauvegarde des données pour les expériences suivantes :

- cartographie de l'espace réciproque (dans les plans (Q_x,Q_z) et (Q_x,Q_y)),
- balayages angulaires résolus en température
- balayages angulaires résolus en position (X,Y)
- balayages angulaires résolus en temps
- mesures de contraintes (méthode sin²-ψ)
- figures de pôles

Techniquement, DxTools est écrit en langage Python (3.5 et supérieur) et nécessite les bibliothèques SciPy (pour le calcul scientifique) et Matplotlib (pour le tracé de graphiques). Ces bibliothèques sont souvent fournies avec des distributions scientifiques de Python (Anaconda, Canopy, etc.). Le poster présentera un certain nombre d'exemples d'application du programme à des données réelles et détaillera certains aspects de son fonctionnement. DxTools fonctionne sous Windows (testé sous Windows 7) et Linux (testé sous Debian et Ubuntu).

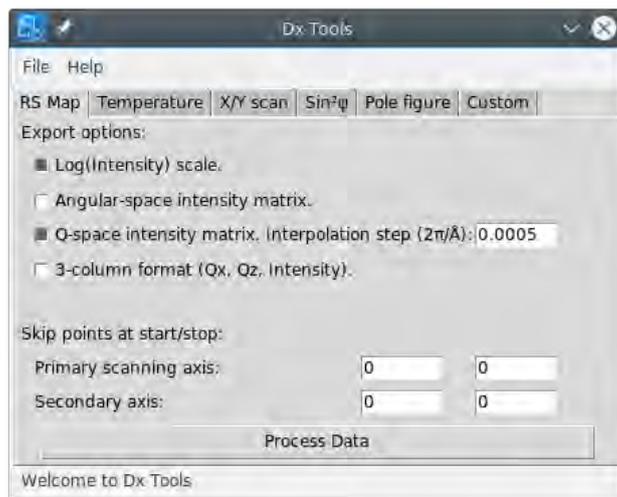


Figure 1. Capture d'écran de DxTools.

[1] Boulle, A. (2017). *J. Appl. Cryst.*, 50, 967-974.

Evaluation in-situ par rayonnement X synchrotron du partitionnement des contraintes lors de la déformation sous haute pression et haute température d'agrégats minéralogiques biphasés 7

N. Hilairet¹, T. Ferrand², P. Raterron¹, S. Merkel¹, A. Schubnel², J. Guignard³, C. Langrand¹, W. Crichton³

¹Unité Matériaux et Transformations, Université de Lille, CNRS, ENSCL, INRA, F-59000 Lille, France

²Laboratoire de Géologie, ENS, CNRS, F-75005 Paris, France

³European Synchrotron Radiation Facility, F38000, Grenoble, France

Courriel : nadege.hilairet@univ-lille1.fr

La diffraction des rayons X issus de rayonnement synchrotron permet de mesurer in-situ les contraintes macroscopiques et microscopiques lors de la déformation de matériaux, l'évolution des orientations préférentielles, et d'étudier les mécanismes de déformation à l'œuvre. Cette technique peut être couplée aux expériences de déformations en conditions extrêmes pour établir l'influence des paramètres pression et température sur la contrainte de fluage. Elle a par exemple été largement utilisée pour étudier les mécanismes de déformation de polycristaux monophasés de minéraux du manteau terrestre. Dans des assemblages biphasés, plus proches d'une roche terrestre, l'ajout d'une phase ayant un contraste mécanique important avec la première peut modifier les mécanismes de déformation. La déformation du polycristal peut être contrôlée soit par la phase la plus résistante, soit par la phase faible mécaniquement si celle-ci est connectée spatialement et/ou en proportions suffisantes.

Cette étude porte sur le comportement mécanique d'assemblages biphasés de minéraux serpentine, un phyllosilicate très déformable, et d'olivine, silicate plus rigide. La variabilité des espacements interplanaires (ou "lattice strains"), mesurés in-situ pendant la déformation sous pression de confinement et sous température, sont utilisés comme proxy de la contrainte supportée par chaque phase. Les résultats montrent l'influence de la quantité du minéral serpentine dans des polycristaux d'olivine + serpentine, sur le comportement mécanique global des échantillons.

Influence de la microstructure d'une cible d'UCx sur les propriétés de relâchement des produits de fission

J. Guillot¹, S. Tusseau-Nenez^{1,2}, N. Barré-Boscher¹, B. Roussière¹

¹ Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, CNRS-IN2P3, Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 15 rue Georges Clémenceau, 91406, Orsay, France

² Physique de la Matière Condensée, CNRS UMR 7643, Ecole Polytechnique, Université Paris-Saclay, Route de Saclay, 91128, Palaiseau, France
Courriel : sandrine.tusseau-nenez@polytechnique.edu

Un programme de recherche et développement est actuellement en cours auprès de l'installation européenne ALTO (Accélérateur Linéaire et Tandem d'Orsay) à l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay afin de fournir des faisceaux de noyaux exotiques riches en neutrons, les plus intenses possibles. La production de tels faisceaux permettra de réaliser des expériences cruciales pour l'avancement des connaissances dans le domaine de la physique nucléaire. A ALTO, les noyaux riches en neutrons sont produits par photofission dans des cibles épaisses de carbure d'uranium [1]. Afin d'améliorer les intensités des faisceaux radioactifs, et notamment ceux constitués d'isotopes de vie courte, il est nécessaire de maîtriser la fabrication des cibles, pour permettre une production importante de noyaux et favoriser leur relâchement. Ces deux propriétés sont a priori contradictoires, puisque la première suppose une forte teneur en uranium et la seconde une forte porosité. Depuis quelques années, la R&D a pour objectif d'obtenir une taille de grains nanométrique et une forte porosité dans la cible [2-4] conduisant au meilleur compromis production-relâchement. Le but de cette étude est d'établir de manière indubitable les corrélations entre les propriétés physico-chimiques des échantillons obtenus et leurs propriétés de relâchement.

Pour cela, une étude systématique des paramètres intervenant dans la préparation d'une cible (broyage et mélange des poudres précurseurs, pressage, contrôle de l'épaisseur, carburation) a conduit à la mise au point de protocoles de fabrication de cibles nanostructurées. Quatorze échantillons différents ont ainsi été élaborés. Les cibles de carbure d'uranium sont réalisées par carboréduction. Des précurseurs de taille de grains nanométriques sont nécessaires à l'obtention de carbures nanostructurés. Pour cela, une étude a été menée sur le broyage des sources d'uranium utilisées, dioxyde d'uranium UO_2 ou oxalate d'uranium $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La diffraction des rayons X (DRX) couplée à des mesures de BET a permis de mettre en évidence une sur-stœchiométrie en oxygène à la surface des grains d' UO_2 [5]. Un protocole a été mis au point pour obtenir les mélanges les plus homogènes possibles de ces deux sources d'uranium avec différentes sources de carbone : le graphite conventionnellement utilisé dans les installations ISOL à ce jour, des nanotubes de carbone ou du graphite exfolié. Des pastilles crues des mélanges ont été obtenues par pressage uniaxial : un temps de maintien minimum et une pression faible (220 MPa) sont favorables à une plus grande porosité ouverte. Les pastilles crues ont été frittées par carboréduction à 1780°C, il a été démontré qu'une rampe en température rapide (tout en contrôlant les forts dégazages occasionnés) favorise la formation de porosité ouverte. Certains échantillons ont été chauffés 12 jours à 1780°C après carburation pour étudier la stabilité de la microstructure en température avec le temps, 12 jours étant la durée moyenne d'une expérience en ligne. Ainsi, cinq variables qualitatives ont été définies, liées au processus de synthèse des pastilles (rapport molaire C/U, efficacité du mélange, sources de carbone et d'uranium, chauffage longue durée de 12 jours après carburation). De plus, douze variables quantitatives liées aux propriétés physico-chimiques des pastilles étudiées ont été prises en compte : quantités d'UC, UC_2 et C (obtenues par analyse de Rietveld), taille des grains (comparaison des données obtenues par DRX, microscopie électronique à balayage MEB et mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET), tailles des agrégats (MEB), quantités de porosités ouverte et fermée

(obtenues par pycnométrie à hélium), distribution de la taille des pores (définition de cinq tailles caractéristiques, déduites des mesures par porosimétrie à mercure).

Les échantillons ont ensuite été irradiés avec un faisceau de deutons délivré par l'accélérateur Tandem selon un protocole mis au point au laboratoire [6]. Alors quatorze variables quantitatives liées au relâchement des produits de fission ont été étudiées : relâchement de treize éléments (Kr, Sr, Y, Ru, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Ce) et la moyenne de ces valeurs.

Établir une corrélation entre les propriétés physico-chimiques des cibles et leur capacité de relâchement des produits de fission implique donc la prise en compte de 31 variables. Une analyse statistique des résultats effectuée dans un cadre multidimensionnel en appliquant la méthode des composantes principales (à l'image des méthodes de « cluster analysis » dans les logiciels de traitement des diffractogrammes) a permis d'établir des corrélations fortes entre les propriétés de relâchement et certaines propriétés structurales, notamment la porosité (quantité et répartition sur des pores de faible dimension), la taille des grains et des agrégats. Ces nouvelles cibles synthétisées à partir d' UO_2 broyé et de nanotubes de carbone ont montré une amélioration de l'efficacité de relâchement de certains produits de fission, notamment ceux à vie courte, en comparaison aux pastilles conventionnelles à base d' UO_2 et de graphite (Figures 1 et 2).

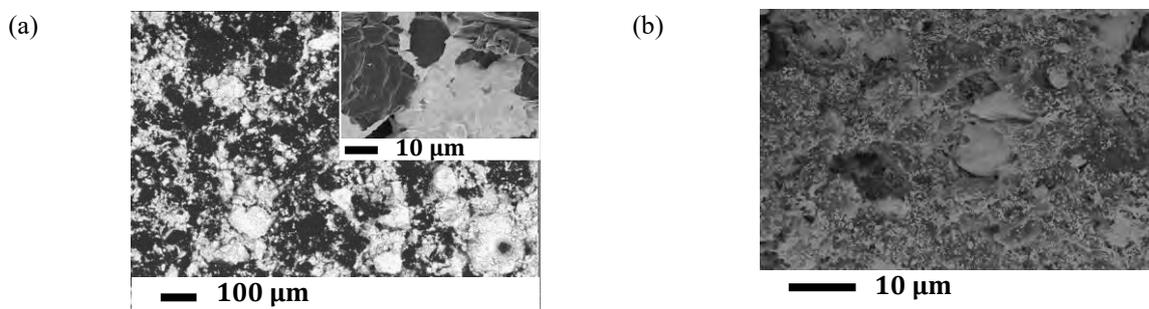


Figure 1. Microstructure d'une pastille (a) conventionnelle de taille de grains micrométrique, (b) optimisée de grains de taille nanométrique et répartis de façon homogène.

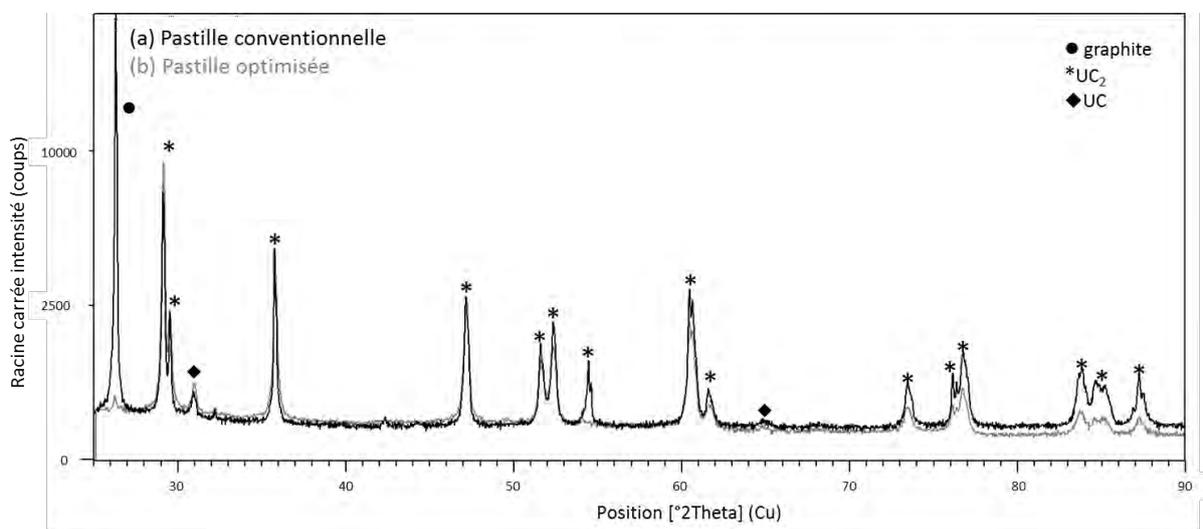


Figure 2. Diffractogramme de pastille carburée (a) de façon conventionnelle, (b) suite à l'optimisation des protocoles

- [1] Essabaa, S., *et al.*, (2013) Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 317, 218-222
- [2] Biassetto, S. *et al.* (2010) J. Nucl. Mater., 404, 68-76
- [3] Gottberg, A., (2016) Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 376, 8-15
- [4] Guillot, J., (2017) Thèse de Doctorat Université Paris-Sud, Paris-Saclay
- [5] Guillot, J. *et al.*, (2016) Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 374, 116-120
- [6] Tusseau-Nenez *et al.*, S. (2016). Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 370, 19-31

Synthèse et caractérisation de co-cristaux à intérêt pharmaceutique

L. Roca-Paixão¹, F. Danède¹, M. Guerain¹, N.T. Correia¹ et F. Affouard¹

¹Unité Matériaux Et Transformations, Université de Lille, Bâtiment P5, 59655, Villeneuve d'Ascq, France

Courriel : lv.rocapaixao@etudiant.univ-lille1.fr, florence.danede@univ-lille1.fr

Depuis quelques années, la conception de matériaux moléculaires pharmaceutiques fonctionnels par la technique de co-cristallisation a attiré un intérêt croissant. Il s'agit de construire un assemblage d'espèces chimiques multiples neutres dans le même réseau cristallin via des interactions supramoléculaires faibles comme les liaisons van der Waals, hydrogène, halogène ou π - π [1,2]. Les co-cristaux pharmaceutiques sont en général constitués d'un ingrédient pharmaceutique actif et d'un co-formateur présents dans le même réseau cristallin dans un certain ratio stœchiométrique comme par exemple : paracétamol-acide citrique [3], ibuprofène-nicotinamide [4], etc... Ces matériaux multi-composants à l'état solide cristallin, présentent un intérêt évident en termes de stabilité et permettent aussi d'améliorer de nombreuses propriétés physico-chimiques d'un actif pharmaceutique comme la solubilité aqueuse, la dissolution, l'hygroscopicité ou la biodisponibilité [2].

La co-cristallisation peut être obtenue par de nombreuses techniques plus ou moins « vertes » et « maitrisables » comme par exemple la cristallisation en solution, le broyage, le broyage assisté par solvant, l'utilisation de fluides supercritiques entre autres.

Dans cette investigation nous avons expérimenté la synthèse par cristallisation en solution de co-cristaux de carbamazépine (CBZ) avec le co-formateur DL-acide tartrique (DL-AT), à différents rapports molaires. La CBZ, une molécule pharmaceutique ayant une faible solubilité dans l'eau, est souvent utilisée dans la littérature comme modèle pour tester différentes méthodes de synthèse et caractérisation de co-cristaux [5,6].

Les produits obtenus ont été caractérisés par analyse thermique (analyse thermogravimétrique (TGA) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC)) et par diffraction de rayons X sur poudres (PXRD).

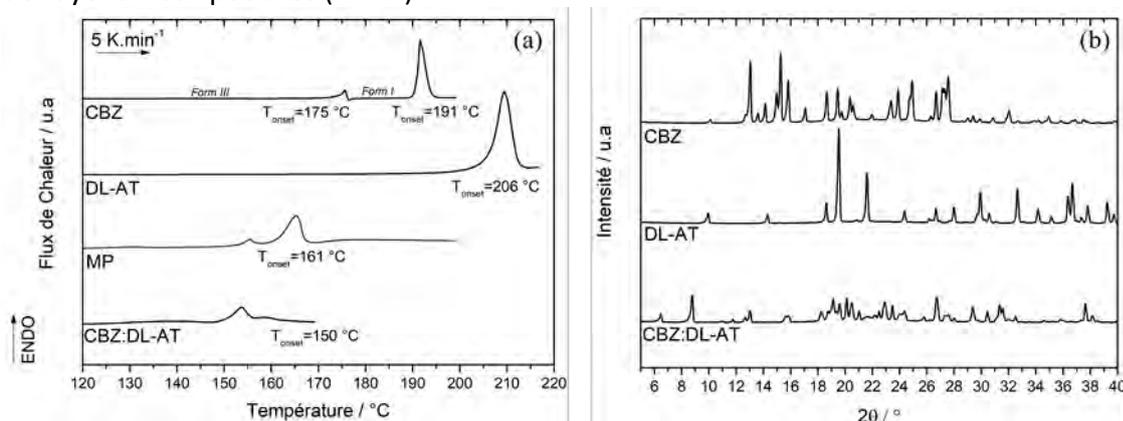


Figure 1 –(a) Comparaison des thermogrammes du co-cristal CBZ:DL-AT avec les composés purs montrant une diminution de la température de fusion. Le thermogramme du mélange physique CBZ+DL-AT (MP) est aussi inclus. (b) Diagrammes de diffraction du co-cristal en comparaison avec les composés purs.

La comparaison du comportement thermique et structural du produit synthétisé avec ceux des composés purs (voir *Figure 1*) permet de conclure sur l'obtention d'une nouvelle entité ayant de nouvelles propriétés physiques et structurales : un co-cristal.

Remerciements : Cette étude a été financée par le programme Interreg 2 Mers 2014-2020 cofinancé par les Fonds Européens de Développement Régional sous le projet « Innovative Multicomponent Drug Design » (IMODE). L'Institut Chevreul (FR 2638), le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, la Région Nord – Pas de Calais et le FEDER sont aussi remerciés pour le support et financement partiel de ce travail.

Références

- [1] Friščić, T., & Jones, W. (2007). *Faraday Discussions*, 136, 167-178.
- [2] Qiao, N., Li, M., Schlindwein, W., Malek, N., Davies, A., & Trappitt, G. (2011). *International Journal of Pharmaceutics*, 419, 1-11.
- [3] Elbargema, M. A., Edwards, H. M., Munshi, T., & Scowen, I. J. (2011). *CrystEngComm*, 13, 1877-1884.
- [4] Soares, F. L. F., & Carneiro, R. L. (2013). *Crystal Growth & Design*, 13, 1510-1517.
- [5] Porter, W. W., Elie, S. C., & Matzger, A. J. (2008). *Crystal Growth & Design*, 8, 14-16.
- [6] Childs, S. L., Rodríguez-Hornedo, N., Reddy, L. S., Jayasankar, A., Maheshwari, C., McCausland, L., Shipplett, R., & Stahly, B. C. (2008). *CrystEngComm*, 10, 856-864.
- [7] Shan, N., & Zaworotko, M. J. (2008). *Drug Discovery Today*, 13, 440-446.

Development of cobalt promoted hydrotreating catalysts: An *in-situ* XAS experiment for investigating the active phase formation.

L. Plais^{1,2}, Christine Lancelot¹, Valérie Briois², Carole Lamonier¹

1 Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Université de Lille 1, UMR 8181, 59650 Villeneuve d'Ascq
2 Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, 91190 Saint-Aubin

Courriel : briois@synchrotron-soleil.fr

The role of the hydrotreating catalyst is to enhance the removal of sulfur and nitrogen in heavy petroleum feedstock in agreement with the strengthened EU environmental regulations which limit for instance sulfur emission to 10ppm. Active phase of sulfide catalysts for hydrodesulfurization (HDS) processes can be described as supported MoS₂ slabs decorated at the corners and edges by cobalt atoms. This phase is commonly named "CoMoS" phase and typically supported on γ alumina. Catalysts based on heteropolyanions (HPA) in which promoter (Co or Ni) and molybdenum are introduced at the oxidic level in the same molecular entity have shown in the past a better HDS activity compared to catalysts prepared using co-impregnation of ammonium heptamolybdate and cobalt(II) nitrate.^{1,2} In this work, catalysts were prepared using the wet impregnation from a solution containing the dimeric Anderson Co₃Co₂Mo₁₀ HPA precursor shown in Figure 1 a). The influence of different pre-treatments (drying stage or drying and calcination) on the formation of the CoMoS active species was studied.

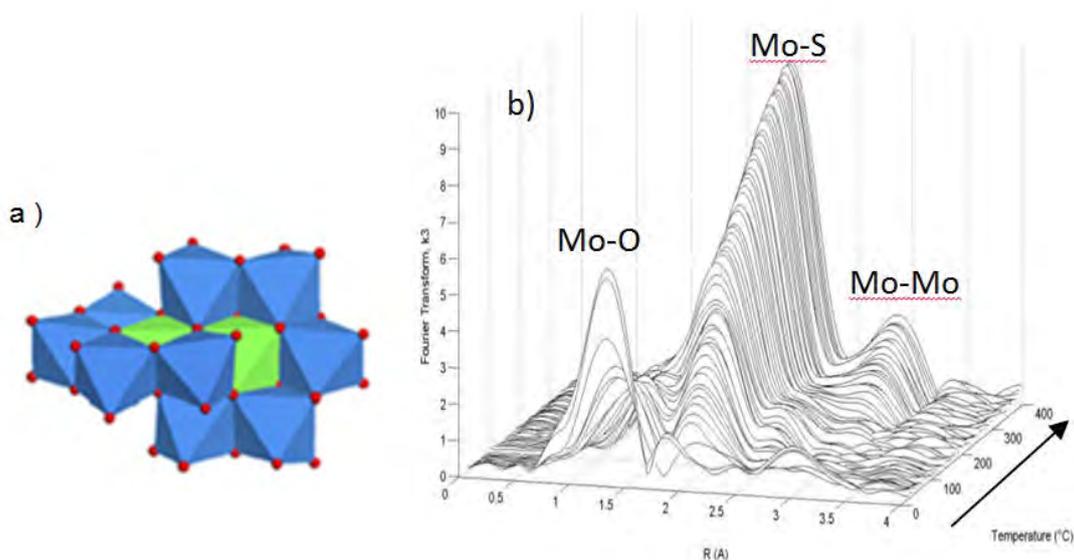


Figure 1. a) structure of the Co₃Co₂Mo₁₀ HPA used for preparing the supported catalysts (blue polydra are MoO₆ octahedra, whereas green ones are CoO₆ octahedra). b) In situ monitoring of the activation of the only-dried Co₃Co₂Mo₁₀ supported HPA catalyst at the Mo K edge .

This work reports the sulfidation of promoted hydrotreating catalysts followed by time resolved X-ray absorption spectroscopy (Quick-XAS) at the ROCK beamline at SOLEIL synchrotron allowing to study in a same experiment Co and Mo local orders.³ Activation is carried out under 10% H₂S/H₂ at atmospheric pressure increasing the temperature from RT

to 400°C followed by a 2h-plateau at 400°C. The high time resolution available at the ROCK beamline allows a fine description of the reaction kinetics, as illustrated in Figure 1 b) for the monitoring of the sulfidation of the dried catalyst by quick-XAS at the Mo K edge.

Chemometric method based on multivariate curve regression with alternative least squares (MCR-ALS)^{4,5} has been used to obtain the concentration profile and the XAS spectra of the pure species involved during the genesis of the active phase. The use of a new XAS data processing method has made it possible to determine and separate the various intermediate species involved in the sulfidation of molybdenum and cobalt. The sulfidation of molybdenum involves a 4-stepped mechanism where the oxidic HPA is first transformed into Mo(V) oxysulfide species, then into MoS₃, and finally into MoS₂. The sulfidation of cobalt forms CoS₂, Co₉S₈ as well as the active phase CoMoS. For the first time, it was thus possible to determine the percentage of active phase and the kinetics of the active phase formation depending on the pre-treatment of the catalyst as presented in Figure 2.

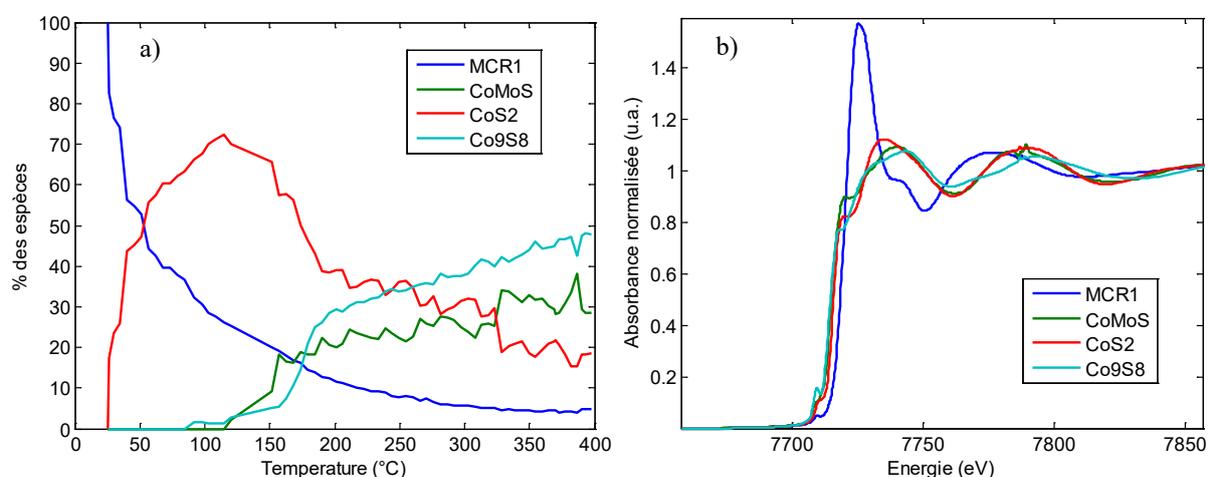


Figure 2. a) concentration profiles and b) XANES spectra obtained by MCR-ALS during the sulfidation of calcined Co₃Co₂Mo₁₀ supported HPA at Co K-edge

Acknowledgements : This work was supported by a public grant overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the "Investissements d'Avenir" program (reference: ANR-10-EQPX-45).

- [1] J. Mazurelle, C. Lamonier, C. Lancelot, E. Payen, C. Pichon and D. Guillaume, *Catalysis Today*, **130**, 41-49 (2008).
- [2] C.I. Cabello, F.M. Cabrerizo, A. Alvarez, and H.J. Thomas, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, **186**, 89-100 (2002).
- [3] C. La Fontaine, L. Barthe, A. Rochet, V. Briois, *Catalysis Today*, **205**, 148-158 (2013).
- [4] R. Tauler, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **30**, 133-146 (1995).
- [5] C. Ruckebush, L. Blanchet, *Analytica Chimica Acta*, **765**, 28-36 (2013).

Analyse d'images tomographiques de matériaux fibreux pour extraire les caractéristiques géométriques

E. Plougonven¹, et A. Léonard¹

¹Chemical Engineering, Université de Liège, Quartier Agora, Bâtiment 6 rue du six Août 13, 4000, Liège, Belgique

Courriel : eplougonven@ulg.ac.be

Les matériaux de type fibreux sont une classe spécifique en termes de structure géométrique. Contrairement à des structures plus difficiles à cerner comme des matériaux poreux naturels, la forme de base des constituents d'un matériau fibreux est connue : des éléments tubulaires de section habituellement ronde, bien plus longs qu'épais. Cette structure géométrique se retrouve dans de nombreux matériaux : les réseaux trabéculaires dans les os, les plantes, les productions de l'homme comme les laines d'acier, les textiles, les composites à fibres de carbone. Il est souvent utile d'avoir des informations géométriques sur ces éléments tubulaires dans ces matériaux et lorsqu'ils sont compatibles avec cette technique, la microtomographie à rayons X est un outil très efficace [1].

Les avantages de techniques d'imagerie 3D non-destructives sont bien connues. La tomographie à rayons X permet de générer des images volumiques dans lesquelles les fibres, leurs tailles, et leur enchevêtrement sont apparents. Cependant la structure complexe de matériaux réels ne permet pas directement d'identifier chaque fibre individuellement et clairement, du fait de nombreux contacts ou de la difficulté de distinguer les fibres des éléments non-fibreux. Certaines méthodes d'analyse d'image peuvent néanmoins apporter des informations pertinentes, et nous en proposons une ici.

La segmentation d'objets élémentaires connectés dans une images 3D se base le plus souvent sur l'information topologique, représenté efficacement par le squelette. Un exemple est présenté dans la figure 1, où a) montre la phase solide dans une très petite partie d'une image tomographique d'un matériau de type fibreux. On peut clairement noter deux petites fibres ou canaux verticaux en contact avec un long horizontal plus épais. La figure 1b) montre le squelette associé. Un squelette filaire peut être converti en un graphe, comprenant sommets et segments en connectant deux, comme dans 1c). On retrouve souvent l'utilisation des sommets comme base pour segmenter des objets plus sphériques [2], comme dans des milieux granulaires, mais dans notre cas il faut plutôt s'intéresser aux branches. Ces branches peuvent reprendre toutes les informations contenues dans le squelette, comme le chemin qu'elles prennent, montrée dans la figure 1d), et la distance à la phase poreuse, comme dans 1e). Les branches dans la figure 1d) ne sont que des parties d'un canal complet, entre deux sommets. Il est donc nécessaire de fusionner les branches suivant des critères d'alignement, et c'est cette étape qui demande des choix arbitraires.

On peut distinguer deux extrêmes en termes de mesure d'alignement entre deux branches : une locale et une globale. La première ne regarde la tangente qu'au niveau du point de contact entre les deux branches, alors qu'une globale ne regarde que les extrémités de la branche, comme dans la figure 1c). Le support discret qui définit l'information d'origine, i.e. la grille cubique, et propice aux artéfacts d'escalier, des sortes de discontinuités en dents de scie, bien visibles dans la figure 1d). Ces artéfacts ont besoin d'être lissés avant une quelconque mesure d'alignement. Cette quantité de lissage ne doit pas être tellement grande que les courbures locales des fibres soient perdues. C'est d'ailleurs parce que les fibres sont généralement courbes qu'une mesure globale de l'alignement n'est pas raisonnable. Ce lissage est donc un premier choix arbitraire à faire. Le deuxième est le seuil angulaire : on dit que deux branches sont alignées si l'angle entre leurs tangentes au point de contact n'excède pas une certaine valeur. La figure 1e) montre le résultat du lissage et quelles fusions ont été effectuées.

Cet exemple illustre bien la complexité du problème, alors même que c'est un cas apparemment simple. L'épais canal horizontal n'est pas complètement identifié : la branche du graphe en haut à

gauche dans 1c) a été fusionnée avec le canal vertical (la branche entre les points vert et jaune). Vu la forme locale du squelette, ceci paraît tout à fait justifié, et à posteriori en voyant la forme d'origine dans la figure 1a), avec ces arrondis dans la zone de contact, il devient plus difficile de justifier que cette branche fait partie d'un canal.

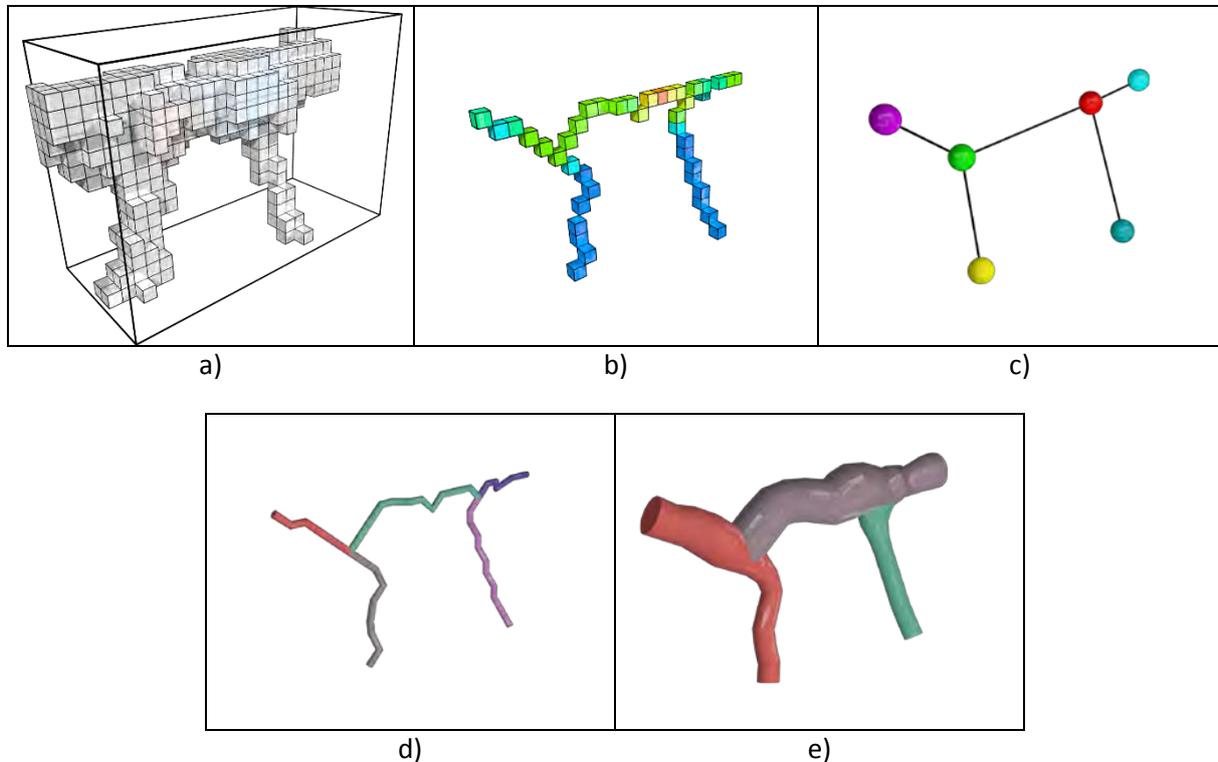


Figure 1. Illustration de la méthode sur un petit sous-ensemble d'une acquisition microtomographique d'un réseau trabéculaire d'os. a) montre les pixels segmentés appartenant à la phase osseuse dans l'image, b) montre le squelette associé, les couleurs dépendant de leur distance à la phase poreuse, c) montre la conversion en graphe suivant des critères topologiques, d) montre la nouvelle structure de données en éléments de canaux, chacun colorié différemment, et e) montre trois choses : le lissage des discontinuités due à la nature discrète du domaine de définition, le résultat de la fusion des éléments adjacents respectant le critère d'alignement, et enfin l'information de distance locale à la phase poreuse associée à chaque portion des canaux, permettant les mesures d'épaisseur souhaitées.

D'autres critères prenant en compte les variations d'épaisseur locales peuvent aider à remédier au problème. Evidemment, nous illustrons un cas pathologique où une telle méthode montre ses limites, de nombreuses structures ne présentent pas ces cas de figure. La structure de données ainsi générée, figure 1e), a mis en forme les informations de telle sorte que chaque fibre peut être caractérisé individuellement, avec ces courbures, nombres de contact, variations d'épaisseur, longueurs, etc.

[1] Bensadoun F., Barburski M., Straumit I., le Quan Tran N., Fuentes C., Zenina J., Shishkina O., Pyka O., Verpoest I., van Vuure A., Wevers M., Lomov S. (2014). *11th European Conference on Non-Destructive Testing. Challenges of X-Ray Tomography Technique on Natural Fibre-Based Composites*. October 6-10, 2014, Prague, Czech Republic.

[2] Arns, J.-Y. and Robins, V. and Sheppard, A.P. and Sok, R.M. and Pinczewski, W.V. and Knackstedt, M.A. (2004). *Effect of network topology on relative permeability. Transport in Porous Media: 55-1, p. 21-46.*

Analyse structurale et propriétés NLO d'un matériau organique

I.H.BENAISSI, I.A. Chouaih

Laboratoire LTPS, Département de Génie de Procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Algérie

Résumé

Au cours des dernières années, les matériaux présentant des activités (NLO) optiques non-linéaires élevées sont utiles pour les télécommunications et le traitement d'informations optiques et le photovoltaïque [1] à base de matériaux organiques conjugués avec de grandes propriétés optiques non-linéaires. Nous présentons ici une étude comparative concernant la molécule 4-{4-[(E)-(2-Hydroxyphenyl)iminométhyl]phénoxy}benzène-1,2-dicarbonitrile $C_{21}H_{13}N_3O_2$ [2] de rayons X, étude de diffraction d'une structure de matériau optique non linéaire et une étude théorique de telle sorte que les calculs théoriques ont été effectués en utilisant l'approximation de Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (B3LYP) avec la base de calcul 6-31G(d).

Il est à remarquer que, l'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques a été satisfaisant. Le moment électrique dipolaire μ , la polarisabilité α et l'hyperpolarisabilité β ont été calculées à l'aide de HF et méthodes DFT. Les calculs d'orbitales moléculaires frontières montrent clairement la relation inverse de l'écart HOMO-LUMO avec l'hyperpolarisabilité statique totale.

Le raffinement multipolaire a été réalisé en utilisant le modèle Hansen - Coppens mis en œuvre dans le programme Mopro [3]. La distribution de la densité de charge de l'électron moléculaire est décrite avec précision pour mettre en évidence le transfert de charge au sein de la molécule.

Mots clés : la densité électronique, potentiel électrostatique, la densité de charge, optique non linéaire.

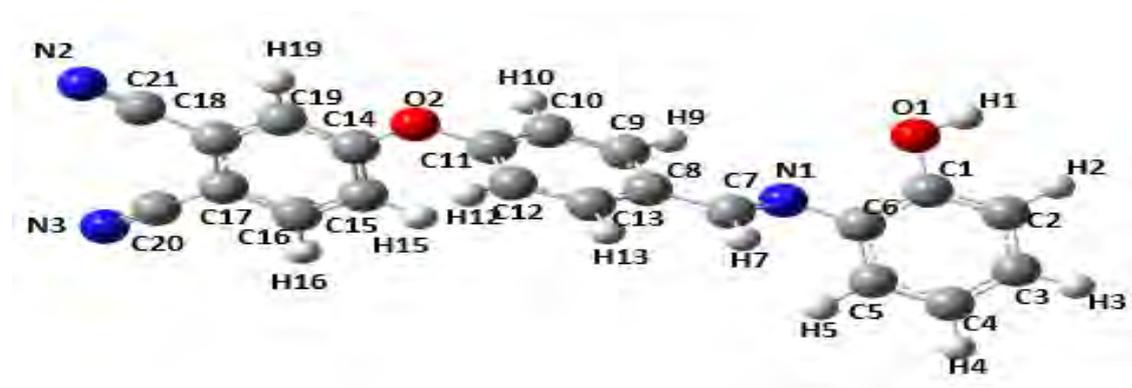


Fig.1. la structure optimisée de la molécule

Références :

1. Kartal et al., 2006; Tüfekçi et al., 2009
2. Hulya Tuncer, Ahmet Orhan Gorgulu and Tuncer Ho'kelek. 4-{4-[(E)-(2-Hydroxyphenyl)iminométhyl]phénoxy}benzène-1,2-dicarbonitrile
3. Hansen N. K., Coppens P, Acta Cryst. A34, 909-921, (1978)

BIOMINERALISATION DU CARBONATE DE CALCIUM: EFFET DE L'ACIDE ETHYLENE DIAMINE TETRA-ACETIQUE

S. Ouhenia¹, D. Chateigner²

¹Laboratoire de physique des matériaux et catalyse, Université de Bejaia, Bejaia 06000, Algérie

²Laboratoire CRISMAT-ENSICAEN, Université de Caen Basse-Normandie, 6 Bd. M. Juin, 14050 Caen, France.

Courriel : salim.ouhenia@gmail.com

La biominéralisation est un processus génétiquement contrôlé par lequel les organismes vivants créent des minéraux, souvent pour renforcer certains de leurs tissus organiques. Parmi ces minéraux on peut citer : le phosphate et le carbonate de calcium créés par les vertébrés, ainsi que des oxydes magnétiques à base de Fer créés par certaines bactéries. La biominéralisation du carbonate de calcium (CaCO_3) est le processus par lequel, entre autres, les mollusques fabriquent leurs coquilles. Celles-ci constituent un matériau composite biogénique formé de 99 à 95%, en poids, de carbonate de calcium et de 1 à 5% de matière organique. C'est cette combinaison particulière de matière organique et de matière inorganique qui confère aux coquilles de mollusques leurs propriétés mécaniques remarquables. En effet, les coquilles de mollusque présentent une résistance à la fatigue environ 3000 fois supérieure à celle du carbonate de calcium géologique [1]. De là ressort l'intérêt de la compréhension du processus de biominéralisation du carbonate de calcium employé par les mollusques. La rationalisation d'un tel processus permettra d'ouvrir de nouvelles perspectives dans la fabrication de nouvelles générations de prothèses dentaires ou osseuses et d'implants biocompatibles de qualité supérieure.

Beaucoup d'études ont été menées pour comprendre l'influence des molécules organiques sur la croissance des particules de CaCO_3 . Ces études montrent l'existence d'une corrélation entre la modification de la croissance des grains de CaCO_3 et la structure des additifs [2,3]. Néanmoins, des difficultés surgissent dans la compréhension de leurs rôles à cause de la complexité des mécanismes mis en jeu [4]. Dans ce travail, nous avons étudié par analyse quantitative de Rietveld et la microscopie électronique la cristallisation de CaCO_3 à partir d'une solution aqueuse, en présence ou absence de l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA). L'effet de l'EDTA sur la morphologie des cristaux, la taille moyenne des cristallites et la fraction volumique des polymorphes de CaCO_3 sont étudiés en fonction de la température entre 25°C 50° et 80°C. Nos résultats indiquent que le l'EDTA peut changer l'équilibre chimique entre les formes allotropiques de CaCO_3 en augmentant les fractions volumiques de la vaterite et de l'aragonite selon la température utilisée (figure 1). L'EDTA peut aussi contrôler la taille des cristaux, leurs qualités et leurs formes, par un processus qui modifie les paramètres de maille des phases respectives.

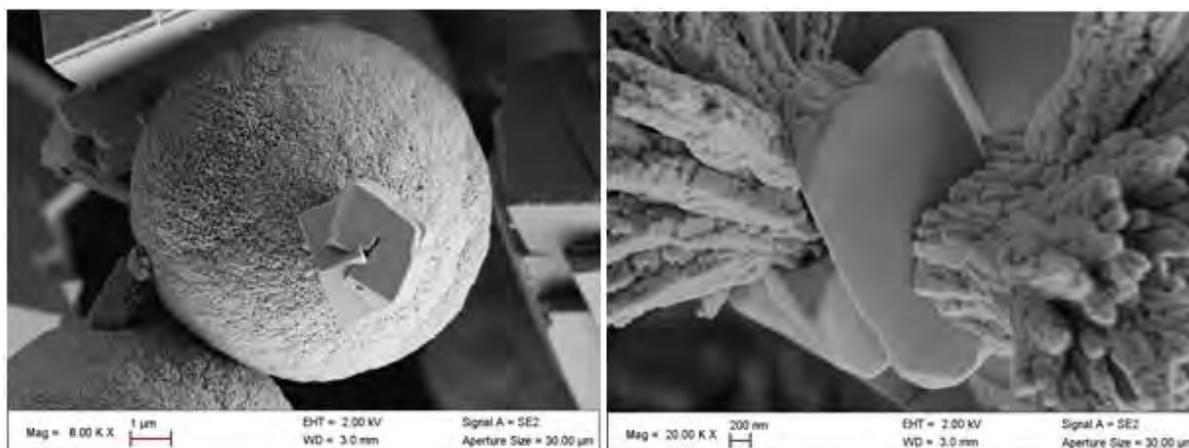


Figure 1. Images meb montrant une particule de vaterite sous forme de boule et des particules d'aragonite sous forme de dendrites.

- [1] Currey, J. D. (1977). Mechanical properties of mother of pearl in tension. *Proceedings of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, 196(1125), 443-463.
- [2] Hosoda, N. , Sugawara, A., Kato, T. (2003). Template Effect of Crystalline Poly(vinyl alcohol) for Selective Formation of Aragonite and Vaterite CaCO_3 , *Thin Films Macromolecules* , **36**, 6449-6452.
- [3] Chen, B., et al. "Investigation to interlaced microstructure of aragonite sheets of Chamidae shell." *Computational Materials Science* 44.1 (2008): 201-205.
- [4] Canselier, J. P. (1993). The effects of surfactants on crystallization phenomena. *Journal of dispersion science and technology*, 14(6), 625-644.

Molecular structure, vibrational assignments and Non Linear Optical properties of 4, 4'dimethylaminocyanobiphenyl (DMACB) by X-ray method, DFT and ab initio HF calculations.

TABTI Charef and BENHALIMA Nadia

Laboratory of technology and properties of solid (LTPS), faculty of sciences and technology,
university of mostaganem, box 27000, algeria

Email: tabti_ltps@yahoo.fr

Abstract

In the present study, structural properties of 4, 4'dimethylaminocyanobiphenyl (DMACB) have been studied extensively using Ab initio Hartree Fock (HF) and density functional theory (DFT) employing B3LYP/ B3PW91 exchange correlation levels of theory. The vibrational frequencies of DMACB in the ground state have been calculated by using Hartree Fock level and density functional method (B3LYP/ B3PW91) with 6-31G (d,p), basis set. Nonlinear optical (NLO) behavior of the examined molecule was investigated by the determination of the electric dipole moment μ , the polarizability α , and the hyperpolarizability β using the B3LYP/B3PW91 methods.

Keywords

Ab initio; 4,4'dimethylaminocyanobiphenyl (DMACB); dipole moment; Polarizability; Hyperpolarizability; Non-linear optics (NLO); Vibrational spectra; Density functional calculations;

Development and characterization of UFG in an aluminium alloy deformed by ARB

Fadi Abouhilou¹, Kamel Tersatine¹, Amel Abbas¹, Baya Alili¹ & Djamel Bradai¹

laboratoire physique des matériaux

faculty of physics, university of Sciences and Technology Houari Boumediene Bp 32 El-Alia, Algiers,

Algeria, Tel-Fax:0021321247344

E-mail: abouhiloufadi@gmail.com

Aluminium is widely used in industrial and technological applications.

Its importance in the world economy resides in its characteristics properties such as its low density which is 3 lower than that of steels, its resistance to corrosion due to its natural protective layer of oxide which spontaneously forms on its surface its ease of shaping and electrical conductivity.

During the last decade the nanocrystalline materials and ultrafine grains (UFG) (materials with a grain size of less than 1 μ m) have aroused considerable interest due to their superior mechanical properties as to strength and/or ductility by comparing with the traditional method. They have a strong potential for future application in automotive, aerospace and medical industry. In this work we were interested in aluminium of commercial purity (AA1050). The alloy was severely deformed (SPD) by the so-called coming welding technique (Accumulative Roll Bonding) in order to produce a fine microstructure in order to improve the mechanical properties.

One of the greatest advantages of ARB over other SPD methods such as Angular Pressed Equal (ECAP) or high pressure torsion (HPT) channel is that it is a continuous process that incorporated into the industry for large-scale production.

In this study, we were interested in hyper-deformation and characterization of some aspects related to the morphology of deformed and crystallized state in aluminium alloy (AA1050). This is done by characterizing the physical, metallurgical and mechanical properties of the aluminium alloy (AA1050).

From the fundamental point of view, we are interested in the physical and metallurgical phenomena which react the change of the microstructure after hyper-deformation by the ARB method. We considered the evolution, in the plane of the sheet, of the microstructural and mechanical characteristics (size, distribution of the grains) [1-4].

References

- [1] A. Uenishi, C. Teodosiu, E.V. Nesterova, Materials Science and Engineering A400-401 499-50(2005).
- [2] A.Adrian, Elaboration de Matériaux multicauches par "Laminage cumuli Controlé" .THESE DE DOCTORAT.Lille.(2012).
- [3]I.Topic, These de doctorat."Ultrafine-grained Metal Sheets produced using the Accumulative Roll Bonding Process for Light-Weight Structures. University Erlangen Nurnberg (2008).
- [4]J.I.Langford, D.Loueir,P.Scardi, J Appl Cryst., 964,33 (2000).

Structure Moléculaire, hyper polarisabilité et analyse HOMO–LUMO du composé (Z)-5-(4-chlorobenzylidène)-3-(2-éthylphényl)-2-thiothiazolidine-4-one

N. Khelloul, N. Benhalima, A. Chouaih et F. Hazaoui
LTPS, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algérie.

nawelkhelloul@yahoo.fr

Résumé:

Dans ce travail, nous présentons une étude expérimentale et théorique sur la structure moléculaire du composé CBBTZ. Ce composé se cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace (P-1) et des paramètres de maille: $a=9.2171(19)$ Å, $b=8.4612(7)$ Å $c = 11.935(3)$ Å, $V = 797.3(3)$ Å³, $Z = 2$. La géométrie moléculaire de ce composé a été calculée en utilisant la méthode de densité fonctionnelle de la théorie (DFT) et HF avec la base de calcul 6-31G et 6-311G (d, p). Tous les calculs ont été effectués par le programme GAUSSIAN 09 [1]. La même méthode a été utilisée pour calculer le potentiel électrostatique ainsi les propriétés optiquement non linéaires Les énergies HOMO et LUMO calculées montrent que le transfert de charge se produit au sein de la molécule. La molécule présente des contacts intra et intermoléculaires de type C–H ... O et C–H ... S [2].

Mots clefs : DFT, HOMO et LUMO, potentiel électrostatique.

Etude par diffraction des rayons X et par spectrométrie Mössbauer des alliages $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($0 \leq x \leq 10$)

A. El-Boubekri¹, M. Sajieddine¹, H. Lassri², M. Sahlaoui¹, A. Essoumhi^{1,3}, A. Razouk¹, E. Agouriane¹

¹LPM, FST, Université Sultan Moulay Slimane, Béni-Mellal, Maroc

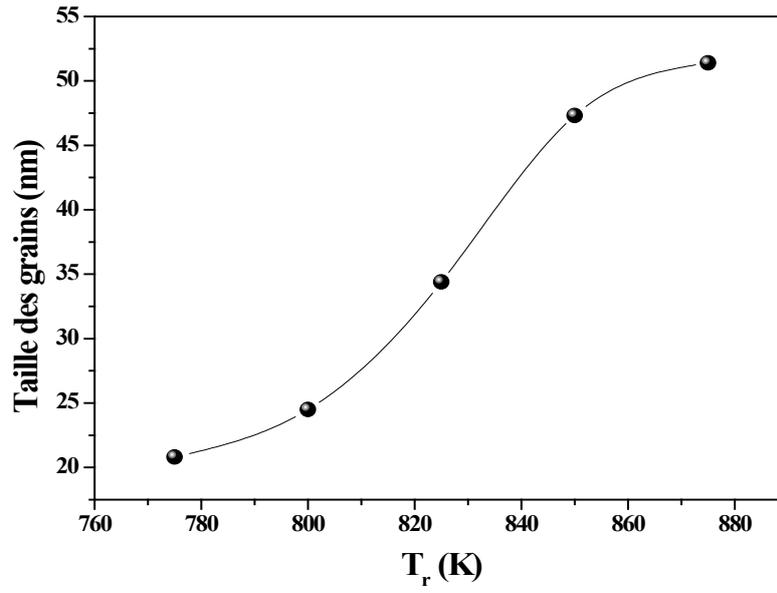
²LPMMAT, Faculté des Sciences Aïn Chock, Université Hassan II, Casablanca, Maroc

³Laboratoire Interdisciplinaire de Recherche en Sciences et Techniques, Université Sultan Moulay Slimane, FP, Béni-Mellal (Maroc)

Courriel : elboubekri1989@gmail.com

L'alliage amorphe à base de fer $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($0 \leq x \leq 10$) sous forme de ruban a été préparé par la méthode de trempe ultra rapide. Afin d'étudier l'effet de la teneur en chrome sur les propriétés structurales et magnétiques de cet alliage, nous avons utilisé des techniques de caractérisation complémentaires à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie Mössbauer en transmission et les mesures magnétique au VSM.

Il en ressort que pour ces échantillons, la structure est entièrement amorphe comme l'ont démontré les mesures par diffraction des rayons et confirmée par spectrométrie Mössbauer. En effet, pour toutes les concentrations x , les spectres DRX se présentent sous forme d'un pic très large indiquant le caractère amorphe de ces échantillons. De leurs côtés, les spectres Mössbauer, enregistrés à 300K, montrent la présence d'une distribution de champ hyperfin et confirment les résultats obtenus par DRX. Afin d'améliorer les propriétés structurales et magnétiques de ces alliages amorphes et en s'appuyant sur les mesures d'analyses thermiques réalisées sur ces échantillons, nous avons soumis ces derniers à des recuits sous vide. Dans cette communication, nous présentons les résultats obtenus pour l'échantillon correspondant à $x = 4$ recuit à différentes températures T_r pendant 2h. Il ressort de cette étude, qu'au-dessus de $T_r = 550^\circ\text{C}$, les spectres de diffraction X ainsi que les spectres Mössbauer font apparaître des pics fins signature d'une cristallisation de l'échantillon. Les évolutions, en fonction de T_r , des spectres DRX ainsi que ceux obtenus par spectrométrie Mössbauer seront présentées ainsi que les paramètres déduits de leurs ajustements (taille des grains, champ hyperfin, phases formées, ...). La figure ci-dessous montre l'évolution de la taille des grains en fonction de T_r .



The very nature of “glacial state” of *n*-butanol:

Structural and thermodynamic studies

Merzak Hassaine

Département de physique faculté des sciences M'hamed Bougara Boumerdes Algeria.

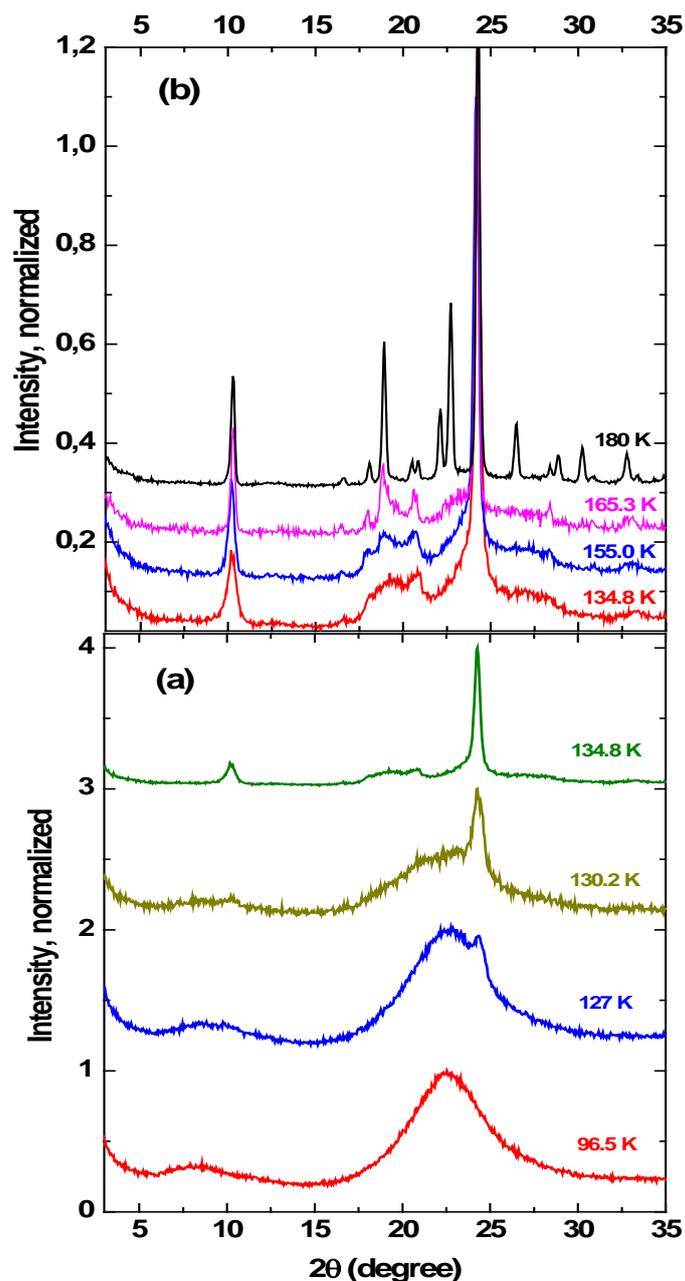
Email : hassaine_merzak@yahoo.fr

Abstract :

In a previous work, we have investigated [1] through calorimetric and elasto-acoustic Brillouin experiments the phase diagram of *n*-butanol, and measured the specific heat and the thermal conductivity in a wide low-temperature range for its three different states, namely glass, crystal and so-called “glacial” states. Our experimental results showed that the obtained “glacial state” in *n*-butanol was not an homogenous, amorphous state, but rather a mixture of two different coexisting phases, very likely a collection of (frustrated) crystallites embedded in a disordered phase. [1, 2, 3].

In the present work, we have extended this investigation by conducting X-ray diffraction experiments on *n*-butanol, so that the amorphous or crystalline character of this “glacial state” could be properly addressed. Complementary new results obtained by calorimetry and Brillouin scattering will also be presented and jointly discussed. The concurrent use of these three experimental techniques has already shown itself as very useful to unravel the puzzling phase diagram of other molecular glass-forming liquids such as ethanol [4].

Our X-ray diffraction experiments on *n*-butanol, together with earlier and new calorimetric and Brillouin-scattering ones, support the conclusion that the so-called “glacial phase” is not a second amorphous state, but rather the result of a frustrated crystallization process that produces many nanocrystallites embedded in a more or less disordered matrix. This is evidenced by the emergence of the crystalline Bragg peaks onto the amorphous diffraction pattern. We have estimated that the size of these nanocrystallites is of several tens of nm. Then, by further heating this intermediate, metastable phase, the fully-crystallized state is obtained: the diffraction pattern exhibits a fully-crystalline pattern (ascribed to a triclinic symmetry), but with crystallite size in the micrometer range rather than in the nanometric one as in the “glacial” phase. The same crystalline phase is obtained by slowly cooling or isothermal crystallization of the liquid at high enough temperatures. Hence the concept of *polyamorphism* does not apply to the case of *n*-butanol, at least.



Evolution with temperature of x-ray diffraction spectra at slow heating, starting from the glassy state: (a) emergence of crystalline peaks superimposed on the amorphous pattern for the so-called 'glacial phase' at 127 K; (b) full crystallization of n-butanol above 155 K. All spectra have been shifted vertically for clarity.

- [1] M. Hassaine, R. J. Jiménez-Riobóo, I. V. Sharapova, O. A. Korolyuk, A. I. Krivchikov and M. A. Ramos, *J. Chem. Phys.* **131**, 174508 (2009).
- [2] A. Wypych, Y. Guinet and A. Hédoux, *Phys. Rev. B* **76**, 144202 (2007).
- [3] A. Hédoux, Y. Guinet, M. Foulon and M. Descamps, *J. Chem. Phys.* **116**, 9374 (2002).
- [4] M. A. Ramos, I. M. Shmyt'ko, E. A. Arnautova, R. J. Jiménez-Riobóo, V. Rodríguez-Mora, S. Vieira and M. J. Capitán, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 4769 (2006).

Liste des contributions orales

S1-I : Apport des rayons X pour l'étude des combustibles nucléaires, R. BELIN.....	3
S1-O1 : Apport de la diffraction des rayons X à l'étude du comportement sous irradiation γ et électronique de matériaux cimentaires, L. ACHER.....	5
S1-O2 : Complémentarité entre Absorption et Diffraction X pour la compréhension des phénomènes de précipitation intervenant au cours du recyclage du combustible nucléaire, M. NADOLNY.....	7
S1-O3 : Evolution des contraintes internes générées au sein d'un alliage de Zr oxydé à haute température puis refroidi, R. GUILLOU.....	9
S1-O4 : Etude de la précipitation quantitative de l'ion uranyle par des ligands organiques : Cas de l'adamantane acétamide, G. LOUBERT.....	11
S1-O5 : Développements de la ligne MARS dédiée à l'étude des propriétés structurales des solides et des liquides radioactifs, D. MENUT.....	13
S2-I : Combiner spectroscopie et techniques photon-photon dans le domaine des rayons X mous pour l'étude de nanomatériaux, J.M. TONNERRE.....	17
S2-O1 : Microspectroscopie de rayons X de basse énergie pour l'étude des photoanodes de hématite, S. STANESCU.....	19
S3-I : Les rayons X appliqués à la caractérisation in-situ/operando de catalyseurs hétérogènes, C. LEGENS.....	23
S3-O1 : Apport de la Nano-diffraction X In-situ à la compréhension des Domaines dans les Films Ferroélectriques, N. VAXELAIRE.....	25
S3-O2 : Etude des transitions de phase en température des structures incommensurables du système η -Cu _{3+x} Si, M. POUPON.....	27
S3-O3 : Elaboration in-situ de FeCr nanoporeux préparé par désalliage dans un bain de Mg liquide suivi par tomographie et diffraction aux rayons X, M. MOKHTARI.....	29
S3-O4 : Matériaux à changement de phase : mécanisme de transition amorphe – cristalline et influence de la taille, l'exemple du GeTe, M. GALLARD.....	31
S3-O5 : In situ X-ray studies during the early stage of ZnO Atomic Layer Deposition on InGaAs, H. RENEVIER.....	33
S3-O6 : In situ RIXS 1s2p et HERPFD-XAS pour l'étude des catalyseurs HDS, A. TOUGERTI.....	35
S4-I : Réflectométrie de rayons X combinée avec la Fluorescence des rayons X en Incidence Rasante pour l'analyse des empilements des couches nanométriques, B. DETLEFS.....	39

S6-I : La diffusion aux petits angles : applications en métallurgie,	
A. DESCHAMPS.....	43
S6-O1 : Caractérisation par diffusion anormale des rayons X de catalyseurs d'hydrotraitement Ni / MoS ₂ : Influence des conditions de synthèse sur l'organisation des feuillets sulfures, S. HUMBERT.	45
S6-O2 : Résolution quantitative de la structure de nanotubes d'oxydes métalliques : mise en évidence d'une nouvelle chiralité, G. MONET.....	47
S6-O3 : Evolution structurale d'une éprouvette de polymère semi-cristallin déformée en traction : analyse par Diffusion Aux Petits Angles des Rayons X résolue en temps, I. BIHANNIC.....	49
S7-I : Structure-properties relationships in the chalcogenide Mott insulators AM₄Q₈,	
L. CARIO.....	53
S7-O1 : Growing Skyrmionic Cu ₂ OSeO ₃ Crystals: From Macro to Nanostructures, A. MAGREZ.....	55
S7-O2 : Nouvelle approche de caractérisation de nanomatériaux fonctionnels à partir des analyses PDF in situ, E.E. BENDEIF.....	57
S7-O3 : Relation structure – propriétés photophysiques de polymères de coordination de thiolates d'or cristallins et amorphes, O. VESELSKA.....	59
S7-O4 : Z-modules dans les alliages intermétalliques: exemple de NiZr, D. GRATIAS.....	61
S8-I : Comportement mécanique aux échelles sub-micrométriques : développements récents utilisant des faisceaux de rayons X focalisés, O. THOMAS.....	65
S8-O1 : Détermination des constantes d'élasticité radiocristallographiques et des contraintes résiduelles dans le TA6V mis en forme par fabrication additive, N. DUMONTET.....	67
S8-O2 : Etude Du Mécanisme De Transformation De Phase Perovskite / Post-Perovskite Grâce À La Cristallographie Multigrains, C. LANGRAND.....	69
S8-O3 : Mesures par microdiffraction Laue de distributions de déformations élastiques au sein de briques de zircon, T. ORS.....	71
S8-O4 : Ti élaboré par frittage flash : étude in situ d'un essai cyclique par Diffraction des Rayons X, T. SADAT.....	73
S9-I : Etude des domaines ferroélectriques dans des super-réseaux : Apport de la diffraction de rayons X, N. LEMEE.....	77
S9-O1 : Potentialities offered by the Resonant X-ray Scattering to the crystallographic study of oxide thin films, C. LEFEVRE.....	79
S9-O2 : Influence des déformations épitaxiales et thermiques sur la transition métal-isolant de couches minces de VO ₂ , V. THERY.....	81

S9-O3 : Diffraction rayons X cohérents pour l'observation de plasticité au sein de film d'or, J. DRIEU LA ROCHELLE.....	83
S9-O4 : Elaboration de films minces de Nb ₂ O ₅ par pulvérisation cathodique pour micro-supercondensateurs à haute densité d'énergie, C. ARICO.....	85
S10-I : Statut et tendances en tomographie par rayons X en laboratoire, P. BLEUET.....	89
S10-O1 : Application de la tomographie à rayons X à la caractérisation de la microstructure et des mécanismes d'endommagement d'un alliage AlSi7Cu3, N. LIMODIN.....	91
S10-O2 : Etude de la morphologie interne des chars intumescents issus des tests au feu par la tomographie aux rayons X et des analyses numériques, G. OKYAY.....	93
S10-O3 : Caractérisation des mécanismes de déformation de polymère et de matériau composite par imagerie 3D et diffraction – Application au PEKK, M. PELERIN.....	95
S11-I : Quel détecteur pour quelle imagerie X, K. MEDJOUBI.....	99
S11-O1 : Ultracompact X-ray sensor based on scintillators coupled to an optical antenna, T. GROSJEAN.....	101
S11-O2 : Implémentation d'un détecteur à pixels hybrides XPAD sur un diffractomètre de laboratoire pour la cristallographie résolue en temps, S. PILLET.....	103
S11-O3 : Création de dispositifs par impression nanométrique de rayons X synchrotron et étude nanostructurale, C. PRESTIPINO.....	105
S11-O4 : Mesures de texture via les figures de pôles rapides en utilisant des détecteurs bidimensionnels sur la ligne de lumière DiffAbs (Synchrotron SOLEIL), C. MOCUTA.....	107
S12-O1 : Facteur de forme d'un polyèdre quelconque : comment éviter les découpages et pouvoir discuter les singularités de façon générale, B. CROSET.....	111
S12-O2 : Histoire du X, avec de gros grains de sel et de calcite, O. HARDOUIN DUPARC.....	113

Listes des contributions par affiches

Session A :

- SA-A1 : Concernant la nature des isomères photoinduits dans les complexes de ruthenium dinitrosyl, D. SCHANIEL.....117
Relations structure-propriétés
- SA-A2 : Caractérisation 3D de la microstructure d'échantillons polycristallins par DAXM, O. CASTELNAU..... 119
Microstructure / Texture / Contraintes
- SA-A3 : PSICHÉ: une ligne de lumière dédiée aux mesures in situ de diffraction des rayons X et de tomographie, J.P. ITIE..... 121
In situ / Operando
- SA-A4 : Détecteurs CPAD, HPAD CdTe et source de rayons X microfoyer à l'argent : utilisation pour les mesures à haute résolution, E. WENGER..... 123
Instrumentation : nouveaux détecteurs, nouvelles pratiques
- SA-A5 : Utilisation conjointe de la diffraction des rayons X et de simulations numériques pour l'étude de matériaux irradiés : application à SiC et ZrC, A. BOULLE.....125
RX et matériaux du nucléaire
- SA-A6 : Etude par diffusion des rayons X de l'eau intercalée dans un papier multi-feuillets d'oxyde de graphène, S. ROUZIERE..... 127
Diffusion aux petits et aux grands angles
- SA-A7 : Développement d'une cellule liquide avec contrôle hydrodynamique pour la microscopie des rayons X en transmission, S. STANESCU..... 129
In situ / Operando
- SA-A8 : Etude d'une phase originale $\text{Bi}_3\text{Te}_3\text{O}_{9,5}(\text{NO}_3)_2$ à structure non-centrosymétrique, A. HOEZ..... 131
Relations structure-propriétés
- SA-A9 : Localisation et déconvolution du champ de contrainte analysé par diffraction des rayons X, C. KAHLOUN.....133
Microstructure / Texture / Contraintes
- SA-A10 : Synthèse et caractérisation de MOFs fluorescents à base de Zr(IV) et de ligands à transferts de proton intramoléculaires (ESIPT), N. GUILLOU.....135
Relations structure-propriétés
- SA-A11 : Apport de la DRX operando à la compréhension des propriétés électrochimiques de $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,67}\text{N}$ comme électrode négative de batterie Li-ion, N. EMERY.....137
In situ / Operando

SA-A12 : Polymères de coordination d'actinides tétravalents (An = Th, U, Np) avec des ligands aromatiques polycarboxylates, N. MARTIN.....	139
<i>RX et matériaux du nucléaire</i>	
SA-A13 : Valorisation de sables de béton concassé pour la production de ciment : suivi par analyse Rietveld de la formation des phases cimentaires en fonction de la température, S. DILIBERTO.....	141
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SA-A14 : Approche quantitative de la composition moléculaire en XANES, C. Le GUILLOU.....	143
<i>Basse énergie /spectroscopie</i>	
SA-A15 : Les macles androgynes du zinc, S. MERKEL.....	145
<i>Microstructure / Texture / Contraintes</i>	
SA-A16 : Etude de la réactivité de zéolithes RhO et CHA sous CO ₂ pour la réalisation de membranes à sélectivité moléculaire ajustable pour la capture du CO ₂ , N. BARRIER.....	147
<i>In situ / Operando</i>	
SA-A17 : Etude de couches minces ferroélectriques α -La ₂ WO ₆ , M.H. CHAMBRIER.....	149
<i>Couches minces et interfaces</i>	
SA-A18 : Microscopie Rayons X 4D: une approche alternative à la tomographie rayons X conventionnelle en laboratoire, M. TREMBLAY.....	151
<i>Tomographie</i>	
SA-A19 : Structural determination of pure tricalcium aluminate and for alite, D. TLAMSAMANI.....	153
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SA-A20 : Vadim Gorskii, pionnier des rayons X appliqués à la physique des alliages, assassiné par la police stalinienne en novembre 1937, O. HARDOUIN DUPARC.....	155
<i>Communication d'intérêt général</i>	
SA-A21 : Développement d'un banc de mesures électriques In-Situ adapté aux caractérisations par diffraction des Rayons X., N. VAXELAIRE.....	157
<i>Instrumentation : nouveaux détecteurs, nouvelles pratiques</i>	
SA-A22 : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de Co _{1-x} Mg _x Fe ₂ O ₄ (0<x<1), M. OUNACER.....	159
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SA-A23 : Elaboration and characterization of porous hydroxyapatite materials via the reaction-sintering of phosphate/aluminum powder, H. BELHOUCHE.....	161
<i>In situ / Operando</i>	

SA-A24 : Analyse structurale par diffraction x et modélisation moléculaire d'un composé organique de la famille des pyrethroides, S. YAHIAOUI.....	163
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SA-A25 : The valorization of phosphogypsum in the development of new composite materials and modeling of mechanical stress., Y. RAKHILA.....	165
<i>Microstructure / Texture / Contraintes</i>	
SA-A26 : Résolution structurale d'un nouveau matériau fonctionnel par diffraction de rayons x sur poudre, N.E.H. BELKAFOUF.....	167
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SA-A27 : Electron density investigation of the M-Nitroacetanilide compound via Accurate X-ray Diffraction Data, N. BOUKABCHA.....	169
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SA-A28 : Charge density study of thiazole derivative compound (z)-3-n-(ethyl)-2-n'-(3-methoxyphenyl imino) thiazolidine-4-one., Y. MEGROUSS.....	171
<i>Relations structure-propriétés</i>	
<u>Session B :</u>	
SB-A1 : Contrôle d'orientation cristalline de pièces industrielles par diffraction de Laue en transmission, A. ARNAUD.....	175
<i>Microstructure / Texture / Contraintes</i>	
SB-A2 : Détermination de la structure cristalline du composé inorganique La ₄ MoO ₉ par diffraction des rayons X sur poudre, F. GOUTENOIRE.....	177
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SB-A3 : ODE: a beam line for High Pressure and time resolved XAS and XMCD studies at SOLEIL, F. BAUDELET.....	179
<i>Instrumentation : nouveaux détecteurs, nouvelles pratiques</i>	
SB-A4 : Influence d'éléments réactifs sur la relaxation de contraintes dans des films de Cr ₂ O ₃ . Apport de la diffraction synchrotron in-situ à hautes températures, J.L. GROSSEAU-POUSSARD.....	181
<i>In situ / Operando</i>	
SB-A5 : Nouvelle voie de synthèse d'oxyde mixte U _{1-x} Pu _x O ₂ et caractérisations par DRX, M. LEBLANC.....	183
<i>RX et matériaux du nucléaire</i>	
SB-A6 : Synthèse hydrothermale et étude du couplage magnéto-électrique des composés Co ₃ (H ₂ O)(SeO ₃) ₃ et Co ₄ (H ₂ O) ₃ (SeO ₃) ₄ , M. POUPON.....	185
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SB-A7 : Time resolved X-ray diffraction for stress measurements during fatigue tests at 20kHz, O. CASTELNAU.....	187
<i>Microstructure / Texture / Contraintes</i>	

SB-A8 : Etude PDF de structures inusuelles dans des nanoparticules métalliques, P. LECANTE.....	189
<i>Diffusion aux petits et aux grands angles</i>	
SB-A9 : Equation d'état de Fe-P liquide dans les conditions de noyaux planétaires, J. CHANTEL.....	191
<i>In situ / Operando</i>	
SB-A10 : Novel dimethylglyoxime complexes with Ni(III), Ni(IV): synthesis, Spectroscopic, DFT characterization, N. GUECHTOULI.....	193
<i>Basse énergie /spectroscopie</i>	
SB-A11 : Contrôle du démouillage du catalyseur dans la croissance VSS de nanofils, E. BELLET-AMALRIC.....	195
<i>Couches minces et interfaces</i>	
SB-A12 : Propriétés ferroélectriques et relation structurale dans des compositions sans plomb de formule $Ba(Ti_{1-x}Sc_{x/2}Nb_{x/2})O_3$, K. TAÏBI.....	197
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SB-A13 : Al_4Ir : un nouveau binaire dans le système Al-Ir, P. BOULET.....	199
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SB-A14 : Présentation de la plateforme d'imagerie ISIS4D et exemple d'application sur la compression d'une éprouvette d'argilite, G. HAUSS.....	201
<i>Tomographie</i>	
SB-A15 : Du diamant qui brûle aux recherches sur le diamant : l'histoire de la découverte des multiples facettes du carbone, J.L. HODEAU.....	203
<i>Communication d'intérêt général</i>	
SB-A16 : Plateforme de Diffusion-Diffraction des rayons X de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), F. GOUTENOIRE.....	205
<i>Instrumentation : nouveaux détecteurs, nouvelles pratiques</i>	
SB-A17 : Suivi in-situ par diffraction des rayons X de la décomposition thermique sous différentes atmosphères de peroxydes d'uranyle précurseurs d'oxydes mixtes, P.H. IMBERT.....	207
<i>RX et matériaux du nucléaire</i>	
SB-A18 : Analyse des nanomatériaux : Comment mesurer cinq décades de q sur un seul instrument, B. SCHIERBEEK	209
<i>Diffusion aux petits et aux grands angles</i>	
SB-A19 : Etude d'une batterie sodium-ion en fonctionnement: mesures SAXS in situ, A. DE GEYER.....	211
<i>In situ / Operando</i>	

SB-A20 : La cristallographie multigrains appliquée à l'étude des transformations de phase sous pression, S. MERKEL.....	213
<i>Microstructure / Texture / Contraintes</i>	
SB-A21 : Polymères de coordination à base de ligand acide imidazole-4-acrylique, N. AUDEBRAND.....	215
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SB-A22 : Development of photonic materials by Sol-Gel, S. BELHAIT.....	217
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SB-A23 : X-ray diffraction study of the nanostructured Ni60-Cr40 alloy obtained by mechanical alloying, L. DEKHIL.....	219
<i>Microstructure / Texture / Contraintes</i>	
SB-A24 : Properties of fluoro-perovskite CsMnCl ₃ as predicted from first-principles calculations, Y. SEFIR.....	221
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SB-A25 : Caractérisation cristallographique de la dolomie, F. BOUCIF.....	223
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SB-A26 : Comparison of the electronic band profiles and optical Properties of cubic and orthorhombic BaTbO ₃ , Y. BENAÏSSA CHERIF.....	225
<i>Couches minces et interfaces</i>	
SB-A27 : Impact des traitements alcalin des fibres de palmier dattier sur les résultats de DRX, S. AMROUNE.....	227
<i>Relations structure-propriétés</i>	
<u>Session C :</u>	
SC-A1 : Abaissement de la température d'accroche de cathodes innovantes pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC) par greffage chimique, M. PAJOT.....	231
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SC-A2 : Développement de la micro-Laue 3D sur la ligne CRG IF-BM32 / ESRF, L. RENVERSADE.....	233
<i>Instrumentation : nouveaux détecteurs, nouvelles pratiques</i>	
SC-A3 : Hydroxydes doubles lamellaires à base de Ni et Cu pour la production d'hydrogène à partir de l'éthanol, V. BRIOIS.....	235
<i>In situ / Operando</i>	
SC-A4 : Relations structure-dynamique dans un cristal à intérêt pharmaceutique : couplage RX, techniques de relaxation diélectrique et simulation moléculaire, N. CORREIA.....	237
<i>Relations structure-propriétés</i>	

SC-A5 : Etude et identification des mécanismes de rupture de membranes poreuses par tomographie RX, O. FERRY.....	239
<i>Tomographie</i>	
SC-A6 : Observation de défauts par diffraction de rayons X cohérents : application à la plasticité de micro-pilliers monocristallin d'InSb, T. SADAT.....	241
<i>Instrumentation : nouveaux détecteurs, nouvelles pratiques</i>	
SC-A7 : Characterization of self-assembled structures using GISAXS/GIWAXS laboratory instruments, J. BOUTANT.....	243
<i>Diffusion aux petits et aux grands angles</i>	
SC-A8 : Nouvelles possibilités sur la ligne D2AM, N. BOUDET.....	245
<i>In situ / Operando</i>	
SC-A9 : High-resolution imaging of strained semiconductor nanostructures, G. GIRARD.....	247
<i>Microstructure / Texture / Contraintes</i>	
SC-A10 : Etude structurale et microstructurale du système thorium-oxalate-tétraéthyleglycolamide, P. FARGER.....	249
<i>RX et matériaux du nucléaire</i>	
SC-A11 : Comportement mécanique de films minces d'ITO déposés sur substrats flexibles sous solicitations équi-biaxiales, D. THIAUDIERE.....	251
<i>Couches minces et interfaces</i>	
SC-A12 : Analyses in situ du mécanisme de partitionnement dans des aciers Q&P par diffraction synchrotron, G. GEANDIER.....	253
<i>In situ / Operando</i>	
SC-A13 : Etude SAXS-WAXS de l'influence du type de nanocharge sur la structure cristalline de nanocomposites à matrice PLA, G. STOCLET.....	255
<i>Diffusion aux petits et aux grands angles</i>	
SC-A14 : DxTools : un logiciel libre de traitement des données issues des diffractomètres Bruker D8, A. BOULLE.....	257
<i>Instrumentation : nouveaux détecteurs, nouvelles pratiques</i>	
SC-A15 : Evaluation in-situ par rayonnement X synchrotron du partitionnement des contraintes lors de la déformation sous haute pression et haute température d'agrégats minéralogiques biphasés, N. HILAIRET.....	259
<i>Microstructure / Texture / Contraintes</i>	
SC-A16 : Influence de la microstructure d'une cible d'UC _x sur les propriétés de relâchement des produits de fission, S. TUSSEAU NENEZ.....	261
<i>RX et matériaux du nucléaire</i>	

SC-A17 : Synthèse et caractérisation de co-cristaux à intérêt pharmaceutique, F. DANEDE.....	263
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SC-A18 : Development of cobalt promoted hydrotreating catalysts: An in-situ XAS experiment for investigating the active phase formation, V. BRIOIS.....	265
<i>In situ / Operando</i>	
SC-A19 : Analyse d'images tomographiques de matériaux fibreux pour extraire les caractéristiques géométriques, E. PLOUGONVEN.....	267
<i>Tomographie</i>	
SC-A20 : Analyse structurale et propriétés NLO d'un matériau organique, H. BENAÏSSI.....	269
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SC-A21 : Biominéralisation du carbonate de calcium: effet de l'acide ethylene diamine tetra-acétique, S. OUHENIA.....	271
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SC-A22 : Molecular structure, vibrational assignments and Non Linear Optical properties of 4, 4'dimethylaminocyanobiphenyl (DMACB) by X-ray method, DFT and ab initio HF calculations, C. TABTI...273	273
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SC-A23 : Développement et caractérisation d'UFG dans un alliage d'aluminium déformé par ARB, F. ABOUHILOU.....	275
<i>Microstructure / Texture / Contraintes</i>	
SC-A24 : Structure Moléculaire, hyper polarisabilité et analyse HOMO - LUMO du composé (Z)-5-(4-chlorobenzylidène)-3-(2-éthylphényl)-2-thioxo thiazolidine-4-one, N. KHELLOUL.....	279
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SC-A25 : Etude par diffraction des rayons X et par spectrométrie Mössbauer des alliages $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($0 < x < 10$), A. ELBOUBEKRI.....	281
<i>Relations structure-propriétés</i>	
SC-A26 : The very nature of "glacial state" of n-butanol: Structural and thermodynamic studies, M. HASSAINE.....	283
<i>Relations structure-propriétés</i>	

Présentations orales

S1-I	Apport des rayons X pour l'étude des combustibles nucléaires
S1-01	Apport de la diffraction des rayons X à l'étude du comportement sous irradiation γ et électronique de matériaux cimentaires
S1-02	Complémentarité entre Absorption et Diffraction X pour la compréhension des phénomènes de précipitation intervenant au cours du recyclage du combustible nucléaire
S1-03	Evolution des contraintes internes générées au sein d'un alliage de Zr oxydé à haute température puis refroidi
S1-04	Etude de la précipitation quantitative de l'ion uranyle par des ligands organiques : Cas de l'adamantane acétamide
S2-I	Combiner spectroscopie et techniques photon-photon dans le domaine des rayons X mous pour l'étude de nanomatériaux.
S2-01	Microspectroscopie de rayons X de basse énergie pour l'étude des photoanodes de hématite
S1-05	Développements de la ligne MARS dédiée à l'étude des propriétés structurales des solides et des liquides radioactifs
S12-01	Facteur de forme d'un polyèdre quelconque : comment éviter les découpages et pouvoir discuter les singularités de façon générale.
S3-I	Les rayons X appliqués à la caractérisation in-situ/operando de catalyseurs hétérogènes
S3-01	Apport de la Nano-diffraction X In-situ à la compréhension des Domaines dans les Films Ferroélectriques
S3-02	Etude des transitions de phase en température des structures incommensurables du système α -Cu _{3+x} Si
S3-03	Elaboration in-situ de FeCr nanoporeux préparé par désalliage dans un bain de Mg liquide suivi par tomographie et diffraction aux rayons X
S4-I	Réflectométrie de rayons X (XRR) combinée avec la Fluorescence des rayons X en Incidence Rasante (GIXRF) pour l'analyse des empilements des couches nanométriques
S3-04	Matériaux à changement de phase : mécanisme de transition amorphe – cristalline et influence de la taille, l'exemple du GeTe
S3-05	In situ X-ray studies during the early stage of ZnO Atomic Layer Deposition on InGaAs
S3-06	In situ RIXS 1s2p et HERPFD-XAS pour l'étude des catalyseurs HDS
S5	Conférences exposant
S6-I	La diffusion aux petits angles : applications en métallurgie
S6-01	Caractérisation par diffusion anormale des rayons X de catalyseurs d'hydrotraitement Ni / MoS ₂ : Influence des conditions de synthèse sur l'organisation des feuillettes sulfures.
S6-02	Résolution quantitative de la structure de nanotubes d'oxydes métalliques : mise en évidence d'une nouvelle chiralité.
S6-03	Evolution structurale d'une éprouvette de polymère semi-cristallin déformée en traction : analyse par Diffusion Aux Petits Angles des Rayons X résolue en temps.
S7-I	Structure-properties relationships in the chalcogenide Mott insulators AM₄Q₈
S7-01	Exploration du comportement sous pression mécanique de matériaux hybrides poreux de la famille des MIL-53 par couplage expérience-simulation
S7-02	Growing Skyrmonic Cu ₂ OSeO ₃ Crystals: From Macro to Nanostructures
S7-03	Nouvelle approche de caractérisation de nanomatériaux fonctionnels à partir des analyses PDF in situ
S8-I	Comportement mécanique aux échelles sub-micrométriques : développements récents utilisant des faisceaux de rayons X focalisés
S8-01	Détermination des constantes d'élasticité radiocristallographiques et des contraintes résiduelles dans le TA6V mis en forme par fabrication additive
S8-02	Etude du mécanisme de transformation de phase Perovskite / Post-Perovskite grâce à la cristallographie multigrains
S8-03	Mesures par microdiffraction Laue de distributions de déformations élastiques au sein de briques de zircon
S7-04	Relation structure – propriétés photophysiques de polymères de coordination de thiolates d'or cristallins et amorphes
S7-05	Z-modules dans les alliages intermétalliques: exemple de NiZr
S8-04	Ti élaboré par frittage flash : étude in situ d'un essai cyclique par Diffraction des Rayons X
S12-02	Histoire du X, avec de gros grains de sel et de calcite
S9-I	Etude des domaines ferroélectriques dans des super-réseaux : Apport de la diffraction de rayons X
S9-01	Potentialities offered by the Resonant X-ray Scattering to the crystallographic study of oxide thin films
S9-02	Influence des déformations épitaxiales et thermiques sur la transition métal-isolant de couches minces de VO ₂
S9-03	Diffraction rayons X cohérents pour l'observation de plasticité au sein de film d'or
S9-04	Elaboration de films minces de Nb ₂ O ₅ par pulvérisation cathodique pour micro-supercondensateurs à haute densité d'énergie
S10-I	Statut et tendances en tomographie par rayons X en laboratoire
S10-01	Application de la tomographie à rayons X à la caractérisation de la microstructure et des mécanismes d'endommagement d'un alliage AlSi ₇ Cu ₃
S10-02	Etude de la morphologie interne des chars intumescents issus des tests au feu par la tomographie aux rayons X et des analyses numériques
S10-03	Caractérisation des mécanismes de déformation de polymère et de matériau composite par imagerie 3D et diffraction – Application au PEKK.
S11-1	Quel détecteur pour quelle imagerie X
S11-01	Ultracompact X-ray sensor based on scintillators coupled to an optical antenna
S11-02	Implémentation d'un détecteur à pixels hybrides XPAD sur un diffractomètre de laboratoire pour la cristallographie résolue en temps
S11-03	Création de dispositifs par impression nanométrique de rayons X synchrotron et étude nanostructurale
S11-04	Mesures de texture via les figures de pôles rapides en utilisant des détecteurs bidimensionnels sur la ligne de lumière DiffAbs (Synchrotron SOLEIL)

XII^e Colloque Rayons X et Matière

LILLIAD, LILLE
14 au 17 novembre 2017

- Mardi 14**
- S1 : RX et matériaux du nucléaire
 - S2 : Basse énergie /spectroscopie
 - S3 : In situ / Operando
 - S4 : Fluorescence X / Profilométrie chimique
 - S5 : Instrumentation : présentation des constructeurs
 - S6 : Diffusion aux petits et aux grands angles
 - S7 : Relations structure-propriétés
 - S8 : Microstructure / Texture / Contraintes
 - S9 : Couches minces et interfaces
 - S10 : Tomographie
 - S11 : Instrumentation : nouveaux détecteurs, nouvelles pratiques
 - S12 : Communications d'intérêt général

9	Accueil
14	Discours ouverture
15	S1-I- R. Belin
15	S1-O1- L. Acher
15	S1-O2- M. Nadolny
16	S1-O3- R. Guillou
16	S1-O4- G. Loubert
16	Pause
17	S2-I- J.M. Tonnerre
17	S2-O1- S. Stanescu
18	S1-O5- D. Menut
18	S12-O1- B. Croset
19	Affiche session A Exposition constructeurs
20	Ch'ti Soirée Lilliad

Mercredi 15

9	S3-I- C. Legens
9	S3-O1- N. Vaxelaire
9	S3-O2- M. Poupon
10	S3-O3- M. Mokhtari
10	Pause
11	S4-I- B. Detlefs
11	S3-O4 – M. Gallard
11	S3-O5- H. Renevier
12	S3-O6- A. Tougerti
13	Repas
15	S5- Conférences constructeurs
16	Affiche session B Exposition constructeurs
17	S6-I- A. Deschamps
17	S6-O1- S. Humbert
17	S6-O2- G. Monet
17	S6-O3- I. Bihannic
18	Hommage à G. Ferey/T. Janssen
19	
20	Conférence grand public F. Farges Polytech-Amphi P. Migeon

Jeudi 16

9	S7-I- L. Cario
9	S7-O1- A. Magrez
9	S7-O2- E. Bendeif
10	S7-O3- O. Veselska
10	Pause
11	S8-I- O. Thomas
11	S8-O1- N. Dumontet
11	S8-O2- C. Langrand
12	S8-O3- T. Ors
13	Repas
14	S7-O4- D. Gratiat
15	S8-O4- T. Sadat
15	S12-O2- O. Hardouin
16	Affiche session C Exposition constructeurs
17	S9-I- N. Lemée
17	S9-O1- C. Lefevre
17	S9-O2- V. Thery
17	S9-O3- J. Drieu la R
18	S9-O4- C. Arico
19	
20	Dîner de gala Hotel Carlton

Vendredi 17

9	S10-I- P. Bleuet
9	S10-O1- N. Limodin
9	S10-O2- G. Okyay
10	S10-O3- M. Pelerin
10	Pause
11	S11-I- K. Medjoubi
11	S11-O1- T. Grosjean
11	S11-O2- S. Pillet
12	S11-O3- C. Prestipino
12	S11-O4- C. Mocuta
13	Repas
14	

Parrains industriels



CEGITEK INNOVATION



REDEFINING THE X-RAY TUBE



INTEGRITY OF YOUR IMAGING



Leading With Innovation

