

PSICHÉ

Le dispositif d'acquisition CAESAR sur la ligne PSICHE

diffraction X sous conditions extrêmes en cellule gros volume

Le nom de PSICHÉ, Pression Structure et Imagerie par Contraste à Haute Énergie, résume les thèmes de la ligne : la diffraction des rayons X sous conditions extrêmes de pression (couplées ou non à la température) et la tomographie plein champ par absorption des rayons X (imagerie 3D). Ici sera présentée uniquement la première application.

La Diffraction X en dispersion d'énergie

La loi de Bragg permet de relier la distance entre les plans réticulaires, l'angle de diffraction et la longueur d'onde des photons diffractés : $2d \sin\theta = \lambda$ que l'on peut réécrire en introduisant l'énergie E des photons (en keV) $d = 6.199/(E \sin\theta)$.

On voit ici que l'énergie et le sinus de l'angle de diffraction jouent un rôle similaire. La diffraction classique (dispersion angulaire) fixe E et fait varier θ . La diffraction en dispersion d'énergie fixe θ et fait varier E . Pour

cela il faut que toutes les énergies soient présentes dans le faisceau diffracté (c'est le cas pour un faisceau blanc) et que le détecteur puisse analyser l'énergie des photons diffractés à un angle fixé (c'est le cas pour le détecteur Germanium (Ge) employé sur PSICHÉ qui, couplé à un analyseur multicanal, permet de compter le nombre d'événements à une énergie donnée).

La figure 2 représente le montage de diffraction en dispersion d'énergie monté sur le système CAESAR. On y voit les fentes d'entrée et de sortie qui définissent le faisceau incident et l'angle de diffraction, la cellule haute pression

de type Paris-Edinburgh et le détecteur Ge qui analyse l'énergie des photons et les compte. Le système CAESAR permet de changer l'angle de diffraction entre 0 et 30° avec un cercle de confusion inférieur à 20 μm . En effectuant une acquisition en dispersion d'énergie pour chaque pas angulaire, on obtient un diagramme à trois dimensions dont les axes sont l'angle de diffraction, l'énergie des photons et l'intensité de la diffraction (figure 3 haut). On peut le lire en le coupant à un angle donné (dispersion d'énergie), à une énergie donnée (dispersion angulaire) ou, en utilisant la loi de



Figure 1. Wiggler multi-pôles WS50.

La ligne PSICHÉ de SOLEIL a pour originalité d'avoir comme source un wiggler multi-pôles sous vide (ci-contre), développé par le groupe Insertions de la Division Sources et Accélérateurs¹. Les propriétés intrinsèques du wiggler comme élément d'insertion donnent à la ligne des caractéristiques spécifiques en termes de bande passante, de flux et d'énergie critique. En particulier la possibilité d'utiliser un faisceau blanc avec des photons jusqu'à 80 keV ouvre des perspectives uniques à ce jour à SOLEIL, aussi bien en diffraction des rayons X qu'en tomographie. Par ailleurs la ligne peut aussi produire un faisceau monochromatique jusqu'à des énergies dépassant les 50 keV, ce qui offre, là aussi, des propriétés spécifiques à la ligne.

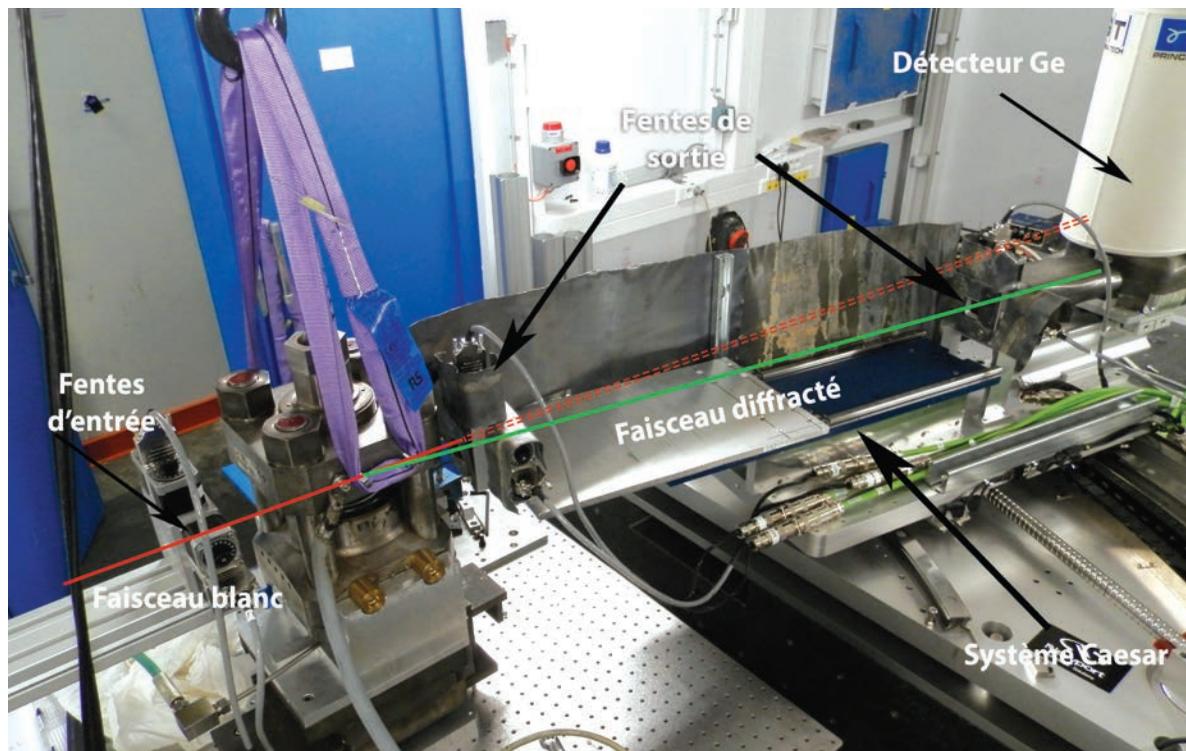


Figure 2. Montage de diffraction en dispersion d'énergie monté sur son système CAESAR.

Bragg, en fonction de d (figure 3, milieu, en coordonnées logarithmiques). Finalement on obtient un spectre de diffraction classique en fonction de la distance inter-réticulaire qui rassemble l'ensemble des données obtenues à tout angle et toute énergie (figure 3 bas).

On voit donc que l'on peut enregistrer les spectres soit en utilisant le système CAESAR, soit simplement en dispersion d'énergie, ce dernier mode étant beaucoup plus rapide (quelques secondes peuvent suffire dans certains cas). Lors d'une expérience sous pression, les spectres en dispersion d'énergie sont suffisants pour déterminer l'évolution des paramètres de maille du matériau comprimé, ceux-ci ne dépendant que de la position des pics de diffraction. Par contre si une nouvelle structure apparaît (modification des pics de diffraction) alors la dispersion d'énergie n'est plus adaptée car peu compatible avec les affinements de Rietveld qui utilisent les intensités de pics de diffraction. Dans ce cas on peut comme

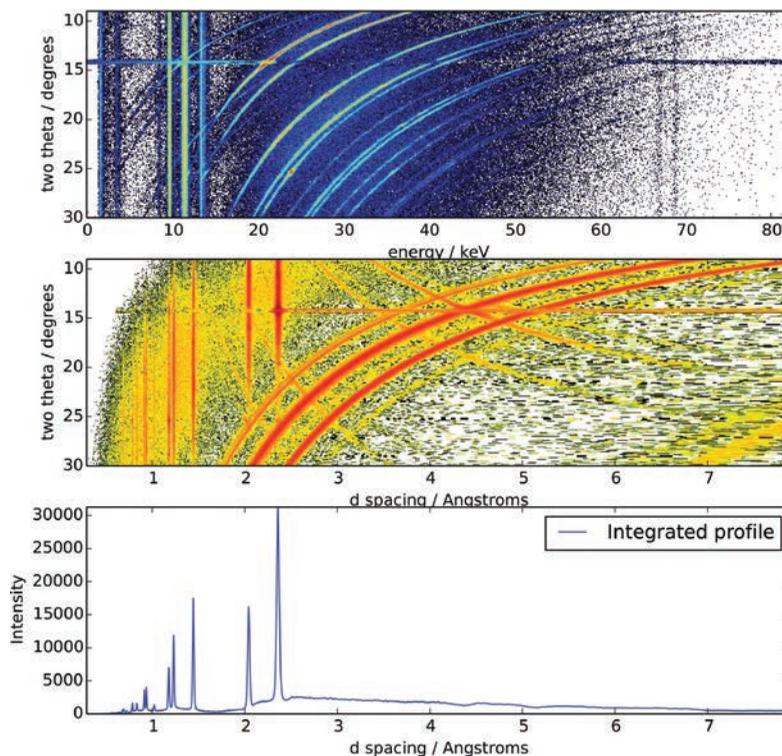


Figure 3. Acquisition « CAESAR » d'une feuille d'or entre 4 et 14°.

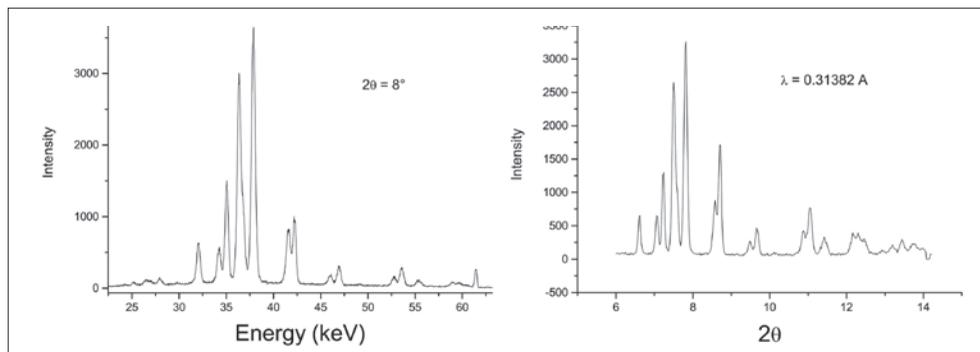


Figure 4. Spectre de diffraction X en dispersion d'énergie et en dispersion angulaire d'un échantillon de carbure de magnésium synthétisé sous haute pression et haute température (O. Kurakevych et Y. Le Godec).

nous le verrons plus loin utiliser le système CAESAR pour obtenir un spectre en dispersion angulaire et faire un affinement de Rietveld pour trouver la nouvelle structure.

Synthèse d'un nouveau carbure de magnésium

Les carbures de magnésium sont des composés intéressants, tant du point de vue fondamental qu'appliqué. Du point de vue de la recherche de nouveaux matériaux avancés, le système Mg-C apparaît prometteur (chaîne de carbone polymérisé, graphite intercalé par du magnésium, clathrate de carbone...). Cependant à pression ambiante les réactions entre le carbone et le magnésium ne sont pas favorables. C'est pourquoi l'équipe de l'IMPMC, UPMC (O. Kurakevych, Y. Le Godec) en collaboration avec l'équipe de PSICHÉ, a développé des méthodes de synthèse sous haute pression de carbure de magnésium dans une cellule Paris-Edinburgh en suivant *in situ* par diffraction X les réactions entre les matériaux. La figure 4 montre le même spectre en dispersion d'énergie (à $2\theta = 8^\circ$) et en dispersion angulaire (à $\lambda = 0.313 \text{ \AA}$) d'un échantillon synthétisé sous pression dans une cellule Paris-Edinburgh et mesuré avec le système CAESAR sur la ligne PSICHÉ. On peut remarquer la ressemblance des spectres mais on observe également que le fond est plat pour le spectre en dispersion angulaire. Ce dernier peut être utilisé pour effectuer un affinement de Rietveld ce qui a été fait, montrant l'existence d'un nouveau type de carbure de magnésium (figure 5).

Ceci montre que le système CAESAR est très bien adapté pour suivre *in situ* les modifications de structure et les synthèses de nouveaux matériaux. Le fait de pouvoir effectuer des mesures à différentes pressions et températures est un point essentiel pour optimiser le chemin thermodynamique le plus efficace pour arriver au produit final, récupérable dans les conditions ambiantes. Le gain de temps par rapport à une analyse post-mortem est considérable, ce qui permet d'envisager des synthèses nécessitant l'utilisation de 3 paramètres : composition, température et pression.

On voit que le système d'acquisition CAESAR développé sur la ligne PSICHÉ en faisceau blanc est parfaitement adapté aux mesures de diffraction à haute pression et haute température en cellules dites gros volume. L'exemple montré ici a été fait en cellule Paris-Edinburgh. D'autres expériences ont été réalisées dans une cellule multi-enclumes, spécialement dessinée pour la ligne, et qui permet d'effectuer des mesures à plus haute pression. Récemment une équipe du laboratoire de Magmas et Volcans de l'université de Clermont-Ferrand a pu atteindre des pressions de 25 GPa à 2300 °C et observer la fusion d'un composé du manteau terrestre dans ces conditions thermodynamiques.

→ **Contacts :**
jean-paul.itie@synchrotron-soleil.fr
nicolas.guignot@synchrotron-soleil.fr

Références :

- O. Marcouille et al.**
Phys. Rev. ST Accel. Beams 16, art. 050702 (2013).
- T.A. Strobel et al.**
Inorg. Chem 53 (13), 7020 (2014).

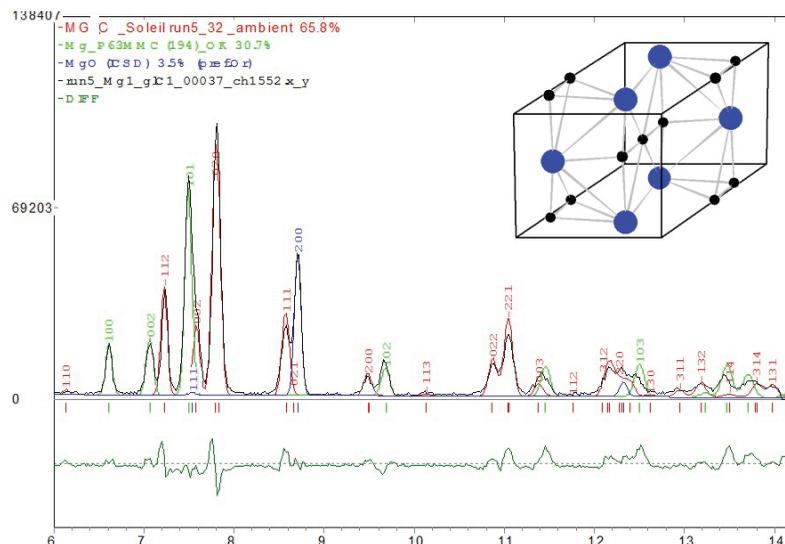


Figure 5. Affinement de Rietveld de la phase monoclinique du carbure de magnésium dans la cellule HP².