

La cristallographie à SOLEIL

DOSSIER



Sur leur ligne SIXS, Alina Vlad et Alessandro Coati règlent le diffractomètre couplé à une chambre ultra-vide.

2014 est l'Année Internationale de la Cristallographie. Une date choisie car elle correspond au centenaire de l'obtention du Prix Nobel de Physique par Max von Laue, pour « la découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux ». Petit retour sur l'histoire de la cristallographie, de l'Antiquité aux synchrotrons.



La cristallographie à SOLEIL

Érik Elkaïm,
chercheur sur
CRISTAL, et
l'un des trois
diffractomètres
de la ligne, dédié
à la diffraction
de poudres.



Si la cristallographie en tant qu'« étude des substances cristallines à l'échelle atomique » a connu une évolution sans précédent grâce à la technique de diffraction des rayons X, l'intérêt de l'Homme pour les cristaux n'a bien sûr pas commencé il y a un siècle.

La cristallographie avant les rayons X

Dès l'Antiquité les cristaux et les gemmes ont fasciné et fait réfléchir. Le mot « krystallos » - « glace », en grec- est utilisé pour la première fois au premier siècle avant JC, pour désigner le quartz. Leurs formes géométriques, leurs facettes et leur aspect translucide évoquant la pureté intriguent tout observateur, et ces minéraux ont été rapidement des sujets d'étude. On doit ainsi à Platon la définition des cinq types de « solides platoniciens », classés en fonction de la forme des polygones réguliers qui constituent leurs faces, convexes.

Passons ensuite à la fin du 18^e siècle. Jean-Baptiste Romé

de l'Isle et son assistant Arnould Carangeot remarquent que, quelle que soit la taille ou la forme d'un cristal, deux de ses faces déterminées présentent toujours le même angle. Il énonce ainsi la loi de constance des angles, ouvrant la voie à l'étude scientifique des cristaux.

À la même époque l'Abbé Haüy a le premier l'idée (l'histoire prétend que c'est en laissant échapper un cristal de calcite, puis en continuant à casser les morceaux déjà brisés) qu'un cristal est un empilement périodique de petites entités, donnant à grande échelle les facettes puis les faces. De cette découverte fondamentale naît le concept de « molécule intégrante » - appelée plus tard la maille - correspondant à l'unité de base dont l'assemblage périodique donne les cristaux.

Vers 1840 Auguste Bravais, repartant de la molécule intégrante, traduit en fonctions mathématiques cette notion de périodicité. En utilisant le concept de symétrie, il conclut qu'il n'existe que 14 façons d'assembler de façon périodique des ensembles de points virtuels, les réseaux

DIFFABS

Acquisition ultra-rapide de figures de pôle : une évolution remarquable de la texture lors de la siliciuration

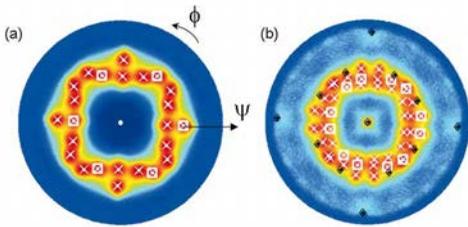


Figure 1 : (a)-(b) Figures de pôles mesurées pour un film de Pd_2Si sur $\text{Si}(001)$ autour des réflexions $111\text{Pd}_2\text{Si}$ et $212\text{Pd}_2\text{Si}$ respectivement. $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ et $2^\circ \leq \psi \leq 88^\circ$. Les croix blanches (diamants noirs) indiquent la position simulée des pics du film de Pd_2Si (du substrat).

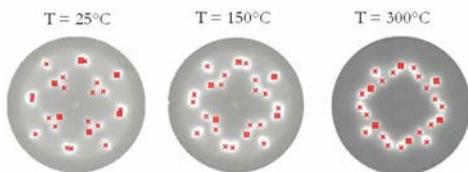


Figure 2 : Figures de pôles mesurées *in situ* pour un film de Pd_2Si sur $\text{Si}(001)$ autour de la réflexion $111\text{Pd}_2\text{Si}$ à différentes températures.

De nombreuses propriétés physiques des matériaux sont étroitement reliées à leur microstructure. La structure cristalline d'un matériau et son degré d'ordre cristallin sont des paramètres significatifs. La texture peut être décrite comme l'orientation préférentielle des cristallites dans le matériau. Dans les films minces, la texture influence notamment leurs propriétés mécaniques, thermo-électriques et magnétiques.

L'acquisition de figures de pôles par diffraction X est une méthode bien établie pour caractériser la texture. Récemment, l'utilisation d'un détecteur bi-dimensionnel (XPAD) combinée avec un balayage continu des moteurs du diffractomètre de la ligne DiffAbs, permet de collecter des figures de pôles complètes en moins d'une minute.

Pour valider cette nouvelle approche expérimentale originale, la texture de la phase Pd_2Si a été caractérisée *in situ* durant sa formation lors du recuit d'un film mince (< 100 nm) de palladium (Pd) déposé sur un substrat de silicium

(Si). La Figure 1 représente deux figures de pôles autour des pics $111\text{Pd}_2\text{Si}$ et $212\text{Pd}_2\text{Si}$ obtenues après recuit à 200°C . Elles permettent de déterminer l'orientation des plans (111) et (212) et la texture du Pd_2Si . Ces figures mettent en évidence une texture remarquable de la phase Pd_2Si caractérisée par quatre variants d'orientation cristallographique. La figure 2 montre l'évolution de la figure de pôles autour du pic $111\text{Pd}_2\text{Si}$ en fonction de la température. Les figures révèlent une rotation continue des grains de Pd_2Si autour d'un axe cristallographique durant le recuit. Cette évolution remarquable de la texture s'expliquerait par un mécanisme diffusif lors de la formation de la phase Pd_2Si . L'acquisition ultra-rapide de figures de pôles ouvre la voie au suivi et à l'analyse *in situ* de la cristallographie et de la formation de la texture dans les films (ultra-) minces.

→ **Contacts :** marie-ingrid.richard@im2np.fr; cristian.mocuta@synchrotron-soleil.fr

« BIEN QUE LE POUVOIR DE SÉDUCTION DE LA MATIÈRE SOLIDE AIT LONGTEMPS REPOSÉ SUR SON ORDRE ATOMIQUE PARFAIT, DÉSORMAIS L'ÉCART À CETTE PERFECTION DOIT TOUT AUTANT ÊTRE VALORISÉ... »

HUBERT CURIEN, CONGRÈS IUCR DE BORDEAUX, 1990.

– ces points virtuels ne sont alors pas identifiés plus précisément. Et il apparaît déjà que la symétrie d'ordre 5 pose problème...

Cette première « mathématisation » des cristaux est complétée à la fin du 19^e siècle par plusieurs scientifiques. Ils montrent que, si l'on décore chaque point de ces réseaux par un « motif », les contraintes dictées par la symétrie limitent le nombre d'assemblages, et donc de types de cristaux possibles, à 230. C'est la naissance de la théorie des groupes d'espace, toujours utilisée.

Il faudra attendre le 20^e siècle pour définir le motif comme étant un ensemble d'atomes, puisque l'existence des atomes n'est à l'époque pas encore admise par tous les physiciens.

De la théorie à la pratique

La découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux au début du 20^e siècle a été rendue possible par la convergence de plusieurs courants de recherche et un

environnement scientifique propice, au sein de l'Université de Munich. D'un côté des chercheurs travaillant sur les rayons X, ces ondes électromagnétiques d'une longueur d'onde si courte qu'aucune fente n'est alors assez mince pour les faire diffracter. De l'autre, des scientifiques cherchant à démontrer qu'un cristal est bien un assemblage d'atomes – cette fois, la notion d'atomes est acquise – distants de fractions de nanomètres. Et Max von Laue, spécialiste des phénomènes d'interférences,

PSICHE

Étudier la matière en conditions extrêmes

Figure 1 (en haut) :
presse Paris-Edimbourg

Figure 2 : presse multi-enclumes

Dans l'univers, la matière se trouve beaucoup plus rarement à pression et température « ambiantes » que dans des conditions thermodynamiques extrêmes : très élevées dans les étoiles et les planètes (y compris dans les profondeurs de la Terre) et très basses voire nulles dans l'espace. Pouvoir reproduire de telles conditions est donc d'une importance majeure pour les géophysiciens et géochimistes afin de mieux comprendre ces milieux extrêmes.

Il est par ailleurs maintenant acquis que la forme et la fonction des matériaux sont associées, et modifier l'une va permettre de modifier l'autre. C'est vrai en biologie – une protéine acquiert sa fonction en se repliant – mais aussi en physique, puisqu'un changement de la structure intime du matériau influe sur ses propriétés (mécaniques, électriques, électroniques, magnétiques...). Dans le premier cas, en appliquant des pressions modérées on peut forcer la molécule à prendre telle ou telle forme, qu'elle adopte naturellement dans des conditions biologiques données, et étudier le domaine de stabilité de ces formes, sont souvent associées à des fonctions différentes. En physique, grâce à des pressions beaucoup plus élevées les distances interatomiques de l'échantillon sont modifiées. De très nombreuses possibilités de « jouer » avec les propriétés du matériau s'offrent alors à l'expérimentateur.

Enfin, en chimie, ajouter aux classiques « composition initiale » et « température » le 3^e paramètre « pression » pour synthétiser de nouveaux matériaux ouvre également d'innombrables perspectives. Explorer toutes les conditions de cette matrice à trois dimensions n'est plus envisageable par l'approche d'essai-erreur. La solution réside dans l'analyse in situ : à une

composition donnée on fait varier pression et température, et la diffraction permet de suivre la création des nouvelles phases jusqu'à l'obtention du matériau d'intérêt. Ensuite le but sera d'optimiser le chemin thermodynamique qui a été suivi. Plusieurs équipements sont disponibles sur PSICHE pour traiter ces thématiques :

- cellules à enclume diamant, pour atteindre les pressions les plus élevées (300 GPa), à des températures très basses (10 K, cryostat) ou hautes (3000 K, chauffage laser). Les volumes sont cependant limités à quelques μl , empêchant ensuite de réutiliser l'échantillon ;
- cellules Paris-Edimbourg, pour de plus grands volumes (quelques ml) et des températures élevées (2000 K) ; la pression est limitée à 15 GPa (collaboration IMPMC, Université P. et M. Curie) ;
- cellules multi-enclumes qui, grâce à une presse pesant plus de 2 tonnes, permettent de monter ces mêmes volumes à 40 GPa (collaboration avec le Laboratoire des Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand et l'Institut Néel, Grenoble).

Pour finir, citons quelques résultats déjà obtenus sur cette ligne, ouverte aux utilisateurs en 2013 : synthèse de carbure de Mg (cellule Paris-Edimbourg, collaboration IMPMC, Université P. et M. Curie) et détermination de sa forme cristallologique par diffraction ; étude sous pression du transfert de charge dans des analogues du Bleu de Prusse, afin d'optimiser leur réponse à un stimulus lumineux (collaboration ICMO, Université Paris-Sud) ; suivi de la compressibilité de nanoparticules, également analogues du Bleu de Prusse, en fonction de leur taille (Laboratoire de Chimie de Coordination Toulouse).

➔ **Contact :** jean-paul.itie@synchrotron-soleil.fr

... Suite de la page 17

présentent alors qu'un tel rayonnement doit diffracter sur de tels objets.

Au vu des résultats obtenus en 1912 sur un cristal de sulfate de cuivre on comprend que toute la motivation de ces scientifiques a été nécessaire pour persévérer et finir par enregistrer des taches prouvant la diffraction. Pour cette découverte, Von Laue reçut deux ans plus tard le Prix Nobel de Physique.

Puis les Bragg père et fils reprirent et améliorèrent les montages expérimentaux, mettant au point les premiers spectromètres X et déterminant les premières structures (KCl, NaCl, puis ZnS, FeS₂...). Ils reçurent en 1915 le Nobel de Physique pour « leurs travaux d'analyse des structures cristallines à l'aide des rayons X » et fondèrent une école qui formera pendant des décennies de prestigieuses cristallographes, dont notamment Watson et Crick, co-

découvreurs de la structure en double hélice de l'ADN (Prix Nobel de Médecine 1962), avec Maurice Wilkins et Rosalind Franklin, injustement oubliée à l'époque.

Rayons X, électrons et neutrons ; cristaux et quasi-cristaux...

La cristallographie va ensuite bénéficier de l'évolution des connaissances et des théories en mécanique quantique, qui ont permis de montrer dans les années 1930 que la diffraction ne se limitait pas aux rayons X, d'autres particules pouvant être utilisées comme sondes, complémentaires des RX : les électrons puis les neutrons.

Plus récemment, en 1982, la découverte des quasi-cristaux a représenté la dernière grande révolution conceptuelle en cristallographie, avec la remise en cause d'un des fondamentaux de cette science : dans ces matériaux

PROXIMA1

Biocristallographie des macromolécules

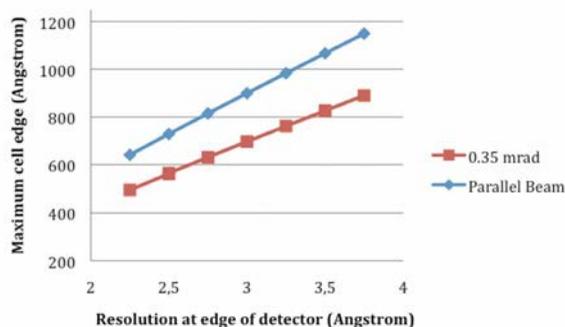


Figure 1 :
Résolution de la maille élémentaire sur PROXIMA1, pour des faisceaux parallèle et divergent.

La ligne de lumière PROXIMA1 est utilisée pour collecter des données de diffraction de rayons X sur des cristaux de macromolécules biologiques (protéines, acides nucléiques et leurs complexes). En particulier, les propriétés avancées de la source SOLEIL permettent à la ligne de lumière de fournir un faisceau X intense et de petite taille tout en préservant le parallélisme du faisceau (divergence du faisceau d'environ 0,35 milliradian au niveau de l'échantillon). Ainsi, le faisceau produit par PROXIMA1 est très bien adapté à la taille, aux dimensions de la maille élémentaire, à la limite de résolution et à la mosaïcité des échantillons des grands complexes moléculaires tels que les ribosomes. Ce point est illustré dans la figure 1, qui présente la dimension maximale de maille

élémentaire qui peut être résolue sur PROXIMA 1 en fonction de la résolution de la figure de diffraction, pour deux divergences différentes du faisceau : d'abord avec une divergence de faisceau de 0,3 mrad sur la position de l'échantillon, ce qui correspond aux conditions normales de focalisation, et ensuite avec un faisceau rendu quasiment parallèle après les miroirs, avec une divergence nette de 0,05 mrad.

PROXIMA 1 utilise un système de miroirs « bimorphe » à focale variable, couplé à un filtrage spatial, pour adapter la taille et la divergence du faisceau X à la taille et à la divergence convenant aux échantillons cristallins étudiés. En outre, le goniostat à géométrie « kappa » à trois cercles permet d'orienter le cristal de manière à positionner un axe cristallin spécifique suivant le faisceau X (par exemple pour orienter un grand axe dans une direction facilitant le contrôle de la divergence du faisceau). Cette technologie a permis d'étudier un grand nombre de complexes macromoléculaires sur la ligne de lumière. Un exemple de collecte de données ayant nécessité une optimisation soignée du faisceau X est donné dans la figure 2.

La diffraction des rayons X produit une figure de diffraction dans « l'espace réciproque » où de grandes distances dans l'espace réel correspondent à de faibles distances sur la figure de diffraction. Ainsi, les taches de diffraction provenant de grandes molécules ont tendance à être beaucoup plus rapprochées sur la figure de diffraction que celles des petites molécules.

Pour « résoudre » une structure aux rayons X, l'intensité d'un maximum de taches de diffraction doit être mesurée avec précision. Lorsque les taches de diffraction sont trop proches, des mesures précises deviennent difficiles (ou même impossibles).

Pour cette raison, la taille du faisceau X, la distance entre le cristal et le détecteur, et d'autre part la divergence de ce faisceau doivent être ajustés pour correspondre aux propriétés de diffraction du cristal.

→ **Contact :**
andrew.thompson@synchrotron-soleil.fr

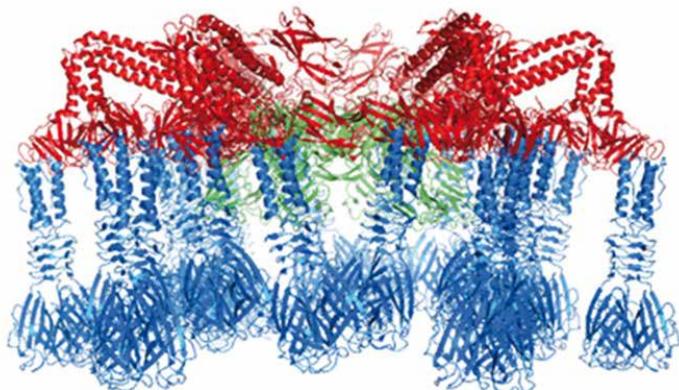
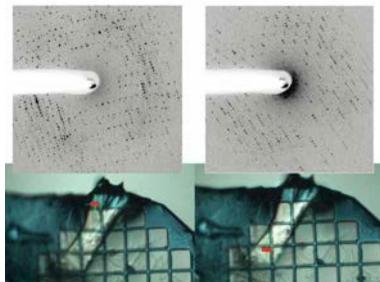


Figure 2 : La structure de la plaque de base de 1,8 mégadaltons du virus TP901-1, composée de 78 protéines auto-assemblées spontanément, a révélé un résultat inattendu : un mécanisme alternatif d'adhésion à l'hôte. Contrairement à la stratégie d'infection connue pour les autres phages des bactéries lactiques, les ions calcium (très présents dans le lait) ne jouent aucun rôle dans le cas du TP901-1. En outre, la manière dont les 78 protéines formant cet énorme complexe s'articulent les unes avec les autres après l'auto-assemblage s'avère aussi originale. Ces résultats sont publiés dans PNAS (Veesler, D. et al. PNAS, 2012, 109(23): 8954).

PROXIMA 2

Rayons X micro-focalisés pour les bons, les brutes et les truands de la biocristallographie

Deux images de diffraction des rayons X obtenues d'un cristal « brute » sur PROXIMA 2 : Dans l'image de gauche, une zone en haut du cristal a été exposée et la figure de diffraction est désordonnée avec des taches à des positions irrégulières. Dans l'image de droite, une zone en bas du cristal a été exposée et la figure de diffraction est propre avec des taches régulièrement espacées. Le rectangle rouge indique la position et la taille du faisceau de rayons X. L'échantillon est monté sur un support en plastique avec une grille de 25 microns.

La structure 3D d'une macromolécule biologique (protéine, ADN, ARN, assemblage complexe, virus, etc.) peut souvent expliquer sa fonction et même aider l'industrie pharmaceutique à créer sur mesure de nouveaux médicaments plus puissants. La cristallographie aux rayons X est la méthode la plus courante pour déterminer la structure d'une molécule biologique, mais l'un des plus grands défis auxquels les chercheurs font face est de faire croître des cristaux uniques avec une taille et une qualité suffisantes. Typiquement, des centaines de conditions de cristallisation sont testées avant d'en trouver une qui produit des cristaux « laids » -les « brutes », en d'autres termes agrégés, craquelés et/ou très petits (à peine quelques microns de diamètre). Ces premiers cristaux sont rarement « bons », c'est-à-dire uniques, de forme régulière et de grande taille mais surtout diffractant correctement les rayons X. Ils sont même parfois des « truands », à savoir des cristaux de forme régulière et de grande taille mais qui ne diffractent PAS les rayons X du tout. Le bio-cristallographe doit savoir si ses cristaux sont dans la catégorie « bons, brutes ou truands » afin de pouvoir optimiser les conditions de cristallisation pour produire des « bons » cristaux qui permettront d'obtenir un modèle 3D de la macromolécule biologique étudiée.

Sur PROXIMA 2, inaugurée en mars 2013, le flux puissant de rayons X est focalisé sur moins de 10 x 5 microns (HxV, largeur à mi-hauteur) pour permettre aux utilisateurs de collecter un signal provenant de très petits cristaux, ou de

localiser la meilleure zone d'un cristal « brute ». Cette focalisation intense améliore le rapport signal sur bruit de la figure de diffraction des rayons X provenant de petits cristaux, mais surtout permet d'éviter les figures de diffraction X parasites provenant de matériaux indésirables (précipités, craquelures ou cristaux voisins). Avec les grands faisceaux X, l'éclairage de ces matériaux supplémentaires indésirables ajoute du bruit et/ou complique la figure de diffraction, qui devient alors impossible à traiter. La micro-focalisation des rayons X est cruciale pour le succès des projets de résolution structurale les plus importants et difficiles. Pour les scientifiques souhaitant obtenir une bonne diffraction, cette méthode peut faire économiser des mois de travail de préparation de meilleurs cristaux. La procédure d'identification de la zone optimale d'un cristal est en cours d'automatisation sur PROXIMA 2 avec des balayages « en grille » bidimensionnels. Les images de diffraction provenant de ces balayages seront traitées à la volée pour attribuer des scores aux zones et ainsi permettre aux chercheurs de choisir la portion optimale du cristal depuis laquelle collecter le signal. De ce point de vue, PROXIMA 2 complète son homologue PROXIMA 1, PROXIMA2 permettant aux chercheurs de balayer des cristaux « brutes » tandis que PROXIMA1 utilise des méthodes plus spécialisées de détermination de la structures.

➔ **Contact :**
William.shepard@synchrotron-soleil.fr

... Suite de la page 18

à structure atomique ordonnée à grande distance (prouvée par la diffraction de RX) existe une symétrie d'ordre 5. Les quasi-cristaux demeurent un sujet de recherche toujours d'actualité.

Dans un synchrotron la cristallographie occupe naturellement une place de choix. Mais la détermination de structure ne se limite pas aux seules études menées en utilisant la diffraction des rayons X.

Treize lignes de lumière de SOLEIL

Si cristallographie et diffraction X sont historiquement liées depuis un siècle, l'Union Internationale de Cristallographie a élargi le cercle en ajoutant l'absorption X dans les techniques d'étude. À SOLEIL, treize lignes de lumière sont des lignes de diffraction ou diffusion, et deux d'entre elles permettent de coupler diffraction et

absorption X. Cinq points forts ressortent des sujets d'étude conduits sur ces lignes.

■ La biologie structurale

PROXIMA1, la première ligne de biocristallographie de SOLEIL, a à son actif depuis son ouverture aux utilisateurs en 2008 plus de 300 articles scientifiques, reflet des qualités et de l'efficacité de la ligne et de son équipe notamment pour résoudre des structures de complexes de macromolécules, comme l'explique plus en détails l'encadré page 19. PROXIMA2 vient depuis mars 2013 compléter les apports de PROXIMA1, ouvrant des perspectives en termes de screening des cristaux (cf encadré ci-dessus) et de collectes de données *in situ*, par exemples dans des puces microfluidiques. La diffusion des RX aux petits angles (SAXS) fait également partie intégrante des techniques d'étude en

CRISTAL

Distribution de cations dans des matériaux pour cellules photovoltaïques - diffraction résonante sur monocristal de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

L'élaboration de cellules photovoltaïques en couches minces sans Si ayant un haut rendement de conversion est un domaine de recherche très actif dans le contexte économique actuel. Si les cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) ont déjà fait leurs preuves, la recherche de nouveaux matériaux non toxiques contenant des éléments abondants sur Terre est déterminante en vue de la production de cellules photovoltaïques à grande échelle. Les composés dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) apparaissent ainsi comme de très bons candidats en tant que matériaux

absorbants dans de telles cellules solaires [réf.1].

Une connaissance détaillée de la structure cristalline est cruciale en vue de l'amélioration des performances. Le Cu et Zn pouvant occuper un même site cristallographique [réfs. 2,3], la nature de la distribution de ces atomes (ordonnée ou aléatoire, conduisant dans ce cas à une structure plus symétrique - cf fig.2) est déterminante pour faire le lien avec leurs propriétés électroniques. Néanmoins, les facteurs atomiques de diffusion de ces atomes étant trop semblables, une expérience conventionnelle de diffraction des rayons X ne permet pas de

trancher dans ce cas. La technique dite de « diffraction résonante » (ou diffraction anormale) est alors incontournable pour différencier ces atomes de numéros atomiques voisins pouvant occuper un même site cristallographique. L'énergie du faisceau de rayons X doit être ajustée précisément, de telle sorte qu'elle soit proche du seuil d'absorption de l'un des éléments. Alors, pour cet élément, le nombre d'électrons contribuant à la diffraction des rayons X est artificiellement réduit (figure 1), augmentant le contraste avec l'élément voisin. L'utilisation du rayonnement synchrotron est donc incontournable puisque seule cette source de rayons X permet un ajustement précis de l'énergie du faisceau. La précision requise sur l'énergie du faisceau est sévère ($\Delta E/E \sim 0.01\%$) et doit être maintenue sur la durée totale de l'expérience (de quelques heures à quelques jours). Une expérience de diffraction résonante au seuil K du Cu sur un monocristal de CZTS a été réalisée pour la première fois sur la ligne CRISTAL. Les résultats obtenus ont permis de clairement distinguer les atomes de Cu et de Zn et de préciser ainsi la nature de la distribution dans les plans cationiques de cette structure de type kèsterite désordonnée (figure 2b). L'étude va maintenant se poursuivre afin de tenter de comprendre pourquoi un écart à la stœchiométrie 2 : 1 : 1 : 4 semble améliorer les rendements de conversion.

Figure 1 : Évolution de la composante f' du facteur de diffusion des RX en fonction de l'énergie. Le contraste Cu/Zn est nettement augmenté proche du seuil d'absorption du cuivre.

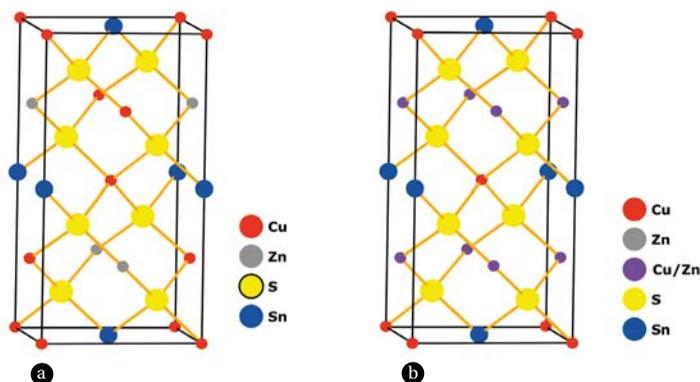
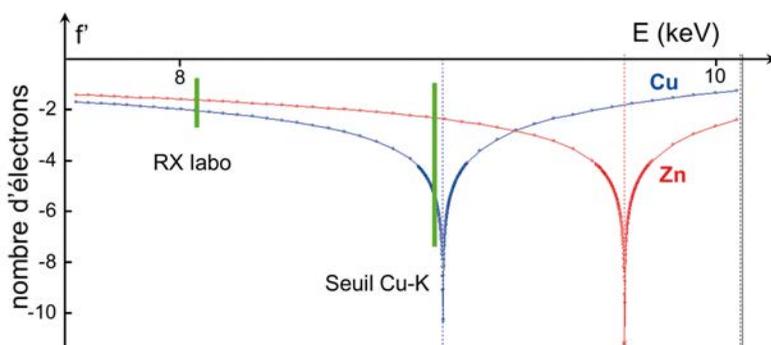


Figure 2 : structure de type kèsterite de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
a) ordonnée (groupe d'espace $I 4$) ou b) désordonnée (groupe d'espace $I 42m$)

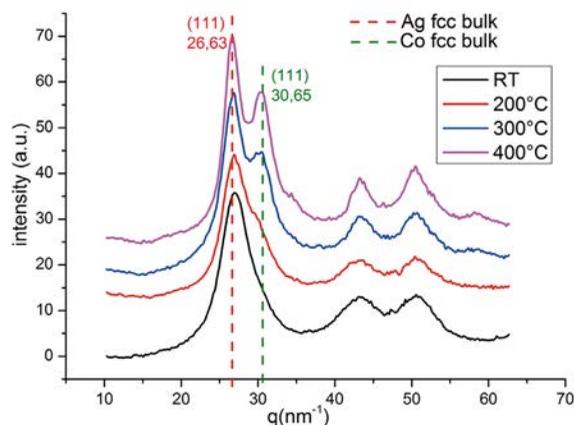
→ **Contacts :**
pierre.ferrey@synchrotron-soleil.fr ;
Alain.Lafond@cnsr-immn.fr

Références :

- [1] Todorov, T. K. et al. Adv. Energy Mater. 3, 34 (2013).
- [2] Fontané, X. et al. Alloys Compd. 539, 190 (2012).
- [3] Choubac, L. et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 10722 (2013).

SIXS

Nanoalliages : structure cristalline et évolution



Les propriétés physico-chimiques des matériaux changent profondément en fonction de la quantité de matière considérée. Ainsi, en ajustant la taille d'objets notamment vers les échelles nanométriques, il est possible d'exalter voire de révéler de nouvelles propriétés. Un exemple très significatif est celui des nanoparticules métalliques, potentiellement très intéressantes pour des applications dans les domaines de la catalyse ou des mémoires magnétiques.

Leurs propriétés peuvent être modulées à la fois par les effets de réduction de taille et par les effets synergétiques d'alliages à l'échelle nanométrique. Ces « nanoalliages » dont on peut contrôler la composition sont obtenus par diverses méthodes : voie chimique en solution, voie physique via un dépôt sur des surfaces,...

Sur SixS sont étudiés des nanoalliages préparés soit par dépôt simultané des différents éléments (co-dépôt) soit par dépôts séquentiels. Les propriétés des nanoalliages dépendent de leur taille, de leur structure cristallologique et de

l'organisation des espèces chimiques. Le dispositif expérimental permet de préparer les nanoalliages *in situ* et d'étudier l'évolution de leur structure, organisation et morphologie pendant la croissance et/ou un traitement thermique ou encore une réaction chimique. De plus, en utilisant la diffusion anormale des rayons X (énergie de mesure proche d'un seuil d'absorption d'un des éléments), les mesures peuvent être sélectives à un élément de l'alliage.

L'exemple montré en figure 1 est celui d'un nanoalliage Ag@Co obtenu par co-dépôt sous ultraviolet. Il s'agit du spectre de diffraction aux grands angles, qui permet de suivre l'évolution de la structure atomique lors d'un recuit thermique. À température ambiante le signal de Co n'est pas présent, on peut en déduire que la nanoparticule est composée d'un coeur d'atomes d'Ag entouré d'une coquille ultra-mince de Co stabilisée en surface par une oxydation partielle, une configuration métastable comme montré en figure 2.a. En recuisant sous ultraviolet l'échantillon, on observe l'apparition d'une

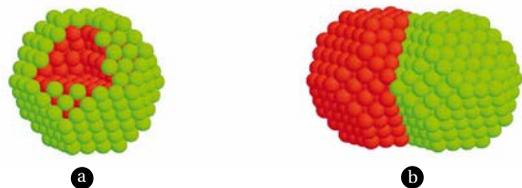


Figure 1 : Spectres de diffraction X d'un nanoalliage Ag@Co au cours du recuit.

Figure 2 : Représentations schématiques d'une nanoparticule, à température ambiante (a) et après recuit (b)

... Suite de la page 20

biologie structurale. La ligne SWING met depuis 2009 à disposition des utilisateurs un environnement échantillons polyvalent (cf Rayon de SOLEIL 18, p.9) permettant d'injecter automatiquement et/ou de purifier les échantillons biologiques avant analyse SAXS – dispositif optimisé depuis février 2013 afin de gagner encore du temps supplémentaire dans l'étude des échantillons.

■ Expériences *in situ* et *operando*

Les expériences réalisées à SOLEIL tendent de plus en plus à étudier un processus au cours du temps, et pas seulement à caractériser un échantillon « figé ». De très beaux exemples ont ainsi été obtenus sur CRISTAL, pour le suivi de la composition de batteries au lithium en fonctionnement (cf Rayon de SOLEIL 20, p.4) ou de la croissance de nanotubes de carbone ; l'encadré p. 17 décrit comment

DIFFABS donne accès à l'analyse *in situ* de la cristallographie et de la formation de la texture dans les films minces. De son côté, la ligne SIXS permet d'étudier *in situ* la formation de couches minces ou l'évolution d'une surface, d'une interface ou de nano-objets en cours de dépôt, de traitement thermique ou de réaction (cf. exemple ci-dessus). Dans ce cas, le couplage de la diffraction et de la diffusion (GISAXS) permet de suivre les évolutions des échantillons sur plusieurs échelles, de la structure atomique à la morphologie des nano-objets. La ligne SIRIUS, complémentaire de SIXS avec des rayons X de plus basse énergie, viendra bientôt amplifier cette dynamique.

■ Conditions extrêmes

Sur les lignes PSICHE, CRISTAL et DIFFABS sont disponibles des techniques d'analyse en conditions de haute

contribution correspondant au Co métallique de plus en plus importante, qui révèle une démixtion du Co et de l'Ag; dans ce cas, la configuration des nanoparticules pourrait celle montrée en figure 2.b, dite «Janus». Parallèlement aux mesures de diffraction aux grands angles, sensibles à la structure atomique, SixS permet d'effectuer des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante, qui donnent des informations sur la forme, la taille et la dispersion des nanoparticules présentes sur le substrat. Pour l'exemple Ag@Co, on observe que la taille moyenne des particules augmente en cours du recuit, et passe de 2,6 nm (800 atomes environ), à 4,1 nm et leur distance moyenne passe de 3,4 nm à 5,7 nm. Ces informations sont indispensables pour interpréter le lien entre réorganisation structurale, chimique et morphologique.

→ **Contacts :**

**pascal.andreazza@univ-orleans.fr ;
alessandro.coati@synchrotron-soleil.fr;
yves.garreau@synchrotron-soleil.fr**

pression, par l'emploi de différents systèmes de presse (voir encadré PSICHE p. 18), qui permettent des études complémentaires sur un même échantillon : diffraction sur poudre en dispersion angulaire ou d'énergie et diffraction sur monocristaux en dispersion angulaire, couplées à des mesures par spectroscopie d'absorption – un couplage encore plus important dans ce domaine que dans d'autres champs d'étude, afin d'obtenir une caractérisation structurale complète.

Ces études sont souvent réalisées en fonction de la température, qui dans certains cas est également extrême, basse ou haute.

Mais à SOLEIL « conditions extrêmes » recouvre aussi la problématique « radioactivité ». La ligne MARS est désormais autorisée par l'ASN à recevoir des échantillons dont la radioactivité est équivalente à 15 kg de l'isotope

238 de l'Uranium ; les premières expériences ont eu lieu le 20 septembre 2013. MARS possède un équipement unique permettant de combiner mesures de diffraction et absorption X sur un même échantillon radioactif, avec de plus une possibilité de microfocaliser le faisceau particulièrement adaptée à l'étude de matériel hétérogène.

■ « **Jouer** » avec les caractéristiques du faisceau X

Distinguer deux éléments possédant des numéros atomiques voisins et susceptibles d'occuper un même site cristallographique est aisé par la technique de diffraction des neutrons. Avec les rayons X la mise en œuvre de la technique dite de diffraction résonante ou anormale, nécessitant l'accordabilité fine du faisceau disponible sur les synchrotrons, est souvent la seule solution (cf encadré CRISTAL p. 19). Les lignes CRISTAL, SIXS, DIFFABS, SIRIUS, PROXIMA1 et PROXIMA2 utilisent la diffraction résonante.

Autre caractéristique du faisceau X : la cohérence, dont l'utilisation s'est beaucoup développée avec l'essor des synchrotrons de troisième génération. Cela donne à la fois accès aux dynamiques lentes de la matière via les fluctuations du speckle –comme pour un laser– et à l'imagerie, en résolvant le problème de détermination de phase rencontré dans les techniques de diffraction classiques.

Dans le domaine des X durs on peut citer d'impressionnants résultats obtenus sur CRISTAL (cf Rayon de SOLEIL 22, p.24) et, dans une gamme d'énergie plus faible, l'imagerie de domaines magnétiques, basée sur des techniques d'holographie, qui permet d'obtenir des images à une résolution quasi nanométrique (cf www.synchrotron-soleil.fr/Soleil/ToutesActualites/2012/SEXTANTS-IMAGERIE).

Et dès 2014 des expériences de tomographie à l'échelle nanométrique utilisant les propriétés de cohérence du faisceau de rayons X durs seront réalisées sur la ligne Nanoscopium (cf Rayon de SOLEIL 21, p.9).

■ **Temps résolu et femtoslicing**

Les expériences en temps résolu sont au cœur même de la stratégie de la recherche menée à SOLEIL afin de « voir » des processus à différentes échelles temporelles. Parmi les développements les plus récents, citons le mode de remplissage de l'anneau de stockage dit « low alpha » (cf Rayon de SOLEIL 22, p.14) qui permet de descendre à des résolutions temporelles de quelques picosecondes ; sur CRISTAL, ce type de mode est utilisé pour étudier les phénomènes ultra-rapides.

Dès fin 2013 seront effectués les premiers tests avec la technique de slicing (cf Rayon de SOLEIL 20, p.11) : on atteindra alors des résolutions de l'ordre de la centaine de femtosecondes. SOLEIL fera en sorte de développer toutes les complémentarités possibles de ces techniques avec les expériences utilisant des lasers X (European XFEL, LCLS).