

Rayonnement synchrotron et étude des matériaux

Hervé Dexpert* directeur du CEMES, **Denis Raoux**** directeur du Laboratoire de cristallographie

Summary : *Materials science in synchrotron radiation*

In the field of structural and electronic investigation of materials, synchrotron radiation offers today a large range of possibilities for the different interactions between photons and matter. Useable wavelengths stretch over infrared to X-rays photon beams coming out storage rings. They are weakly divergent, highly brilliant, polarised and pulsed. New opportunities are therefore overcoming the limitations of in-lab techniques and, moreover new kinds of experiments are opened to many very different users communities. The basic principles and the current state of some of these techniques are illustrated by typical examples which show in fact that huge improvements of their applications are still expected with the machines and instruments of the last generation.

Mots clés : *Rayonnement synchrotron, science des matériaux, état des possibilités, développements futurs.*

Key-words : *Synchrotron radiation, materials science, state of the art, future developments.*

Il est maintenant bien reconnu que, dans le domaine de la caractérisation structurale et électronique des matériaux, le rayonnement synchrotron offre une large gamme de possibilités dues aux divers processus d'interactions photon-matière. Avec des longueurs d'onde qui s'étendent de l'infrarouge aux rayons X, ces sources présentent de nombreuses particularités intéressantes comme leur faible divergence verticale, leur flux et leur brillance mais également leur polarisation, leur cohérence partielle et leur caractère pulsé. Elles ont par suite :

- d'une part, ouvert de nouvelles perspectives à nombre de méthodes d'investigation déjà pratiquées en laboratoire,
- et, d'autre part, fait naître des expériences spécifiques qu'il est difficile de concevoir par ailleurs.

Dans le premier cas, c'est par exemple l'effet anomal et la résolution angulaire qui ont étendu le potentiel d'utilisation de la diffusion-diffraction. C'est aussi la possibilité de focaliser le faisceau sur quelques micromètres qui a ouvert la voie à l'obtention de spectres de diffraction à l'échelle du micron et, par suite, permis d'observer la diffraction de minéraux dans des conditions extrêmes de pression et température proches de celles qui règnent au centre de la terre. Dans le second cas, c'est l'important flux utile sur une large gamme de longueurs d'onde qui a permis le développement impressionnant de la spectroscopie d'absorption. C'est l'aspect polarisé du rayonnement qui permet aujourd'hui d'atteindre l'organisation magnétique du matériau tant en diffraction magnétique des rayons X qu'en dichroïsme d'absorption ou de photoémission. C'est aussi le développement en cours des méthodes d'imagerie à contraste de phase

qui exploitent les propriétés de cohérence des faisceaux synchrotron dans le domaine des X-mous d'abord, puis plus récemment des X-durs.

Il en résulte que tous les grands domaines de la science des matériaux sont actifs en rayonnement synchrotron, de la matière organisée aux amorphes ou agrégats nanométriques, des protéines et complexes moléculaires aux multicouches métalliques, etc.

Dans cet article, nous nous limiterons aux deux techniques majeures que sont l'absorption X et la diffraction. En spectroscopie d'absorption EXAFS-XANES (Extended X ray Absorption Fine Structure-X ray Absorption Near Edge Structure), la majeure partie des expériences visent à la connaissance de l'arrangement atomique local et de l'état électronique de l'atome excité. Elles sont d'une certaine façon en voie de banalisation. Ces dernières années, afin de mieux comprendre transformations de phases et mécanismes réactionnels, ce sont les études d'échantillons en évolution sous diverses contraintes qui ont été en pleine expansion, couvrant aussi bien la recherche de base que les applications industrielles. De nouvelles extensions progressent aujourd'hui rapidement. Par exemple, l'excitation d'orbitales de basse énergie fournit des spectres très bien résolus,

* CEMES, 29, rue Jeanne Marwig, 31055 Toulouse Cedex 4. Tél. : 05.62.25.78.01. Fax : 05.62.25.79.50.
E-mail : begue@cemes.fr

** Laboratoire de cristallographie, 25, avenue des Martyrs, 38072 Grenoble Cedex 9. Tél. : 04.76.88.10.44. Fax : 04.76.88.74.08.
E-mail : @labs.polycnrs-gr.fr
Les auteurs ont tous deux été directeurs adjoints du LURE, Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique.

ce qui stimule des efforts théoriques pour simuler la région du seuil d'absorption, région riche en informations multiples. C'est aussi l'utilisation de la polarisation qui donne actuellement accès aux mesures d'absorption X dépendantes du magnétisme dont les implications tant fondamentales qu'appliquées sont très prometteuses. D'autres aspects, plus techniques, au niveau de l'optique de monochromatisation comme de la détection des signaux, sont en plein renouveau et vont continuer à maintenir ce puissant moyen d'investigation à être parmi les plus recherchés.

Autres techniques structurales et morphologiques, les mesures de diffusion-diffraction en rayonnement synchrotron offrent plusieurs avantages par rapport à celles faites au laboratoire avec des générateurs conventionnels. On peut en retenir trois :

- l'intensité de la source permet, comme pour l'absorption X, de faire des mesures cinétiques, sa structure temporelle autorisant des études résolues dans le temps à l'échelle de la nanoseconde en utilisant la méthode de Laue en faisceau blanc ;

- on peut choisir en continu, dans le spectre blanc de la source, un jeu de longueurs d'onde particulier afin d'augmenter le contraste entre éléments de numéros atomiques voisins grâce à la diffusion anormale. Si on évite par ce moyen les phénomènes de fluorescence, on peut surtout obtenir plusieurs séries de données structurales indépendantes avec le même cristal. C'est donc une alternative intéressante aux méthodes de marquage par atomes lourds classiquement pratiquée en cristallographie des protéines ;

- la directionnalité et la taille de ces sources sont telles que, d'une part, le faisceau étant émis avec une ouverture angulaire faible, on peut réaliser des montages à haute résolution angulaire et que, d'autre part, on peut étudier des petits échantillons, des micromonocristaux dont les dimensions sont couramment inférieures à cent microns. Ces mesures sont possibles jusqu'au micron en utilisant les faisceaux émis par des onduleurs sur des sources de troisième génération.

Le dernier axe de développement récent des applications du rayonnement synchrotron est le domaine infrarouge où, à nouveau, ses caractéristiques, notamment lorsque la source est un onduleur, sont avantageuses par rapport aux expériences de laboratoire. La gamme spectrale disponible s'étend des ondes millimétriques à l'infrarouge très lointain (quelques microns à quelques milliers de microns) pour lequel aucune source intense n'est disponible actuellement. De nombreuses et nouvelles applications, notamment par couplage de fréquences avec des lasers émettant dans le visible, suscitent déjà un grand intérêt.

Les caractéristiques du rayonnement synchrotron et les possibilités offertes par son utilisation

Le rayonnement synchrotron n'est autre que le rayonnement dipolaire émis par une particule chargée relativiste soumise à une accélération perpendiculaire à sa vitesse. Toutes ses propriétés spécifiques viennent uniquement de ce que l'électron (ou le positron) qui rayonne a une vitesse très proche de la vitesse de la lumière. On en rend compte très

directement en électrodynamique classique relativiste à partir des équations de Maxwell qui montrent que :

- Le rayonnement est émis tangentiellement à la trajectoire de l'électron et, plus précisément, dans un cône d'ouverture angulaire de l'ordre de $1/\gamma$ radian où γ est l'énergie de l'électron exprimée en unité d'énergie de l'électron au repos $mc^2 = 0,511$ MeV. Donc, pour une machine d'énergie moyenne 2 GeV, tout le rayonnement est émis dans un cône d'ouverture égale à 0,25 milliradians. De cette très faible divergence d'émission, qui est comparable à celle d'un laser dans le visible, résulte la luminance exceptionnelle du rayonnement synchrotron qui surpasse les sources classiques dans le domaine du rayonnement X et ultraviolet par plus de dix ordres de grandeur (figure 1).

- Le rayonnement émis dans le plan de l'orbite est polarisé linéairement dans ce plan et perpendiculairement à la vitesse de l'électron. De part et d'autre du plan de l'orbite, la polarisation est elliptique et tend à devenir circulaire à des angles d'émission de l'ordre de $1/\gamma$. Les propriétés de polarisation sont de plus en plus exploitées que ce soit en absorption (dichroïsme magnétique circulaire) ou en diffraction.

- Le rayonnement est émis sur une très large gamme de longueurs d'onde depuis l'infrarouge lointain jusqu'à une longueur d'onde critique λ_c qui ne dépend que de l'énergie E des électrons et du rayon de courbure R de la trajectoire (figure 2). λ_c est donné en angströms par $\lambda_c = 0,56 R/E^3$ où R est en mètre et E en GeV ($1 \text{ GeV} = 10^9 \text{ eV}$).

Les machines d'énergie E modérée comme Super ACO au LURE ($E = 0,8 \text{ GeV}$, $\lambda_c = 19 \text{ \AA}$) sont optimisées de l'infrarouge aux X-mous mais ne permettent pas de travailler dans le domaine des X-durs. Il faut pour cela une énergie de l'ordre de 2 à 3 GeV. C'est le sens du projet d'une nouvelle machine nationale SOLEIL, qui permettra de couvrir le domaine des rayons X conventionnels ($\lambda > 1 \text{ \AA}$) comme celui des X-mous et de l'ultraviolet. Pour les X très durs (λ de l'ordre de quelques dixièmes d'angströms), il faut des machines de grande énergie comme l'ESRF ($E = 6 \text{ GeV}$). Les coûts de construction et d'exploitation impliquent alors une coopération à l'échelle européenne.

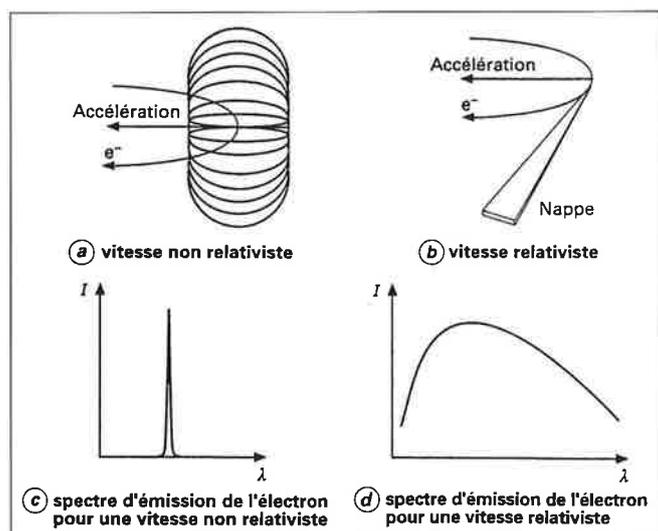


Figure 1 - Représentation spatiale (a, b) et spectrale (c, d) de l'émission de lumière par des électrons accélérés sur une orbite circulaire à faible (non relativiste) et forte (relativiste) vitesse.

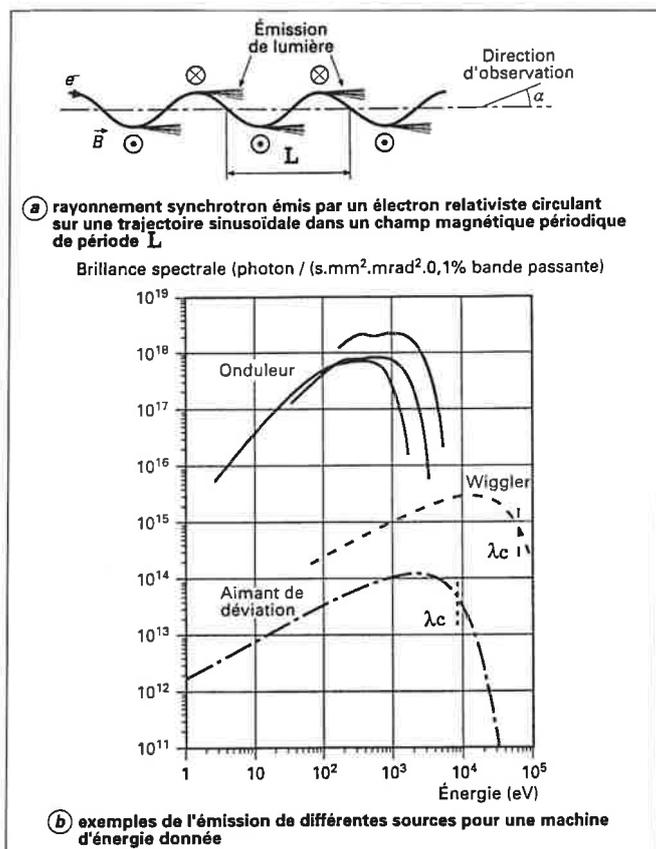


Figure 2 - Principe de l'amplification de l'émission lumineuse par un élément d'insertion type ondulateur (a) et distribution de l'intensité en fonction de l'énergie (b).

Pratiquement, pour minimiser les coûts d'exploitation, on fait recirculer les électrons (ou positrons) sur des anneaux de stockage circulaires pendant des dizaines d'heures. La courbure de la trajectoire est obtenue par des champs magnétiques perpendiculaires au plan de l'orbite qui sont de l'ordre de quelques dixièmes de teslas. Cette géométrie - qui correspond à l'émission de lumière dans les aimants de courbure - n'est pas optimisée pour la brillance de la source puisque le rayonnement est émis tout le long de la trajectoire sur 2π radians. Les propriétés de focalisation du faisceau sont conservées dans le plan vertical perpendiculaire au plan de l'orbite mais perdues dans son plan. Afin de conserver la focalisation du rayonnement dans les deux plans, on fait osciller l'électron sur une série de tout petits arcs de cercle autour de la direction moyenne (figure 2). Si l'angle de déviation est inférieur à l'angle d'émission de la lumière autour de la vitesse instantanée $1/\lambda$, alors la focalisation des faisceaux rayonnés est préservée dans les deux plans. C'est ce qu'on appelle un ondulateur. Les faisceaux rayonnés à chaque période de l'oscillation le long de l'ondulateur sont en phase pour certaines longueurs d'ondes qui sont les harmoniques d'une longueur d'onde fondamentale de l'ordre de $L/2\gamma^2$ où L est la période d'oscillation, typiquement quelques centimètres. A ces longueurs d'onde, un électron rayonne de manière cohérente tout le long de l'ondulateur et l'intensité du rayonnement varie comme le carré N^2 du nombre N de périodes le long de l'ondulateur (typiquement de 10 à 100). Ces deux caractéristiques intimement liées du rayonnement de l'ondulateur, focalisation du rayonnement le long de l'axe et émission cohérente, expliquent les gains de luminance fantastiques obtenus ces dernières

années. Ils sont illustrés pour le domaine des rayons X dans la figure 2 qui compare les luminances issues des différents dispositifs, des sources sur aimants de courbure des anneaux de première génération (avec des wigglers) comme le DCI au LURE, OU de deuxième génération comme NSLS à Brookhaven (États-Unis) avec celle des sources à ondulateurs comme ESRF. La luminance des ondulateurs de la machine SOLEIL sera du même ordre de grandeur, dans la gamme de longueur d'onde où elle est optimisée ($\lambda > 2 \text{ \AA}$). Ces progrès de près de huit ordres de grandeur par rapport aux anticathodes tournantes de laboratoires, en une quinzaine d'années, sont probablement uniques dans l'histoire de l'optique. Ils font du rayonnement synchrotron la meilleure source optique dans l'infrarouge lointain et proche, dans l'ultraviolet et pour les rayons X. Le rayonnement synchrotron ne rivalise cependant pas avec les lasers dans le domaine du visible, car les émissions des divers électrons sont incohérentes entre elles.

Un autre grand intérêt est que les électrons sont groupés en paquets dans la machine. Ils conduisent donc à une émission de lumière pulsée avec des largeurs d'impulsion dans le domaine de la nanoseconde à la picoseconde ainsi qu'à des taux de répétition de quelques mégahertz. Un autre avantage, et non des moindres, est la très grande stabilité spatiale et temporelle qui permet, après injection d'électrons et a fortiori de positrons dans l'anneau de stockage, une utilisation continue pour une dizaine d'heures ou plus.

On peut, par ailleurs, avec des ondulateurs produire une émission stimulée et obtenir un laser d'un nouveau type, le laser à électrons libres dont l'accordabilité en longueurs d'onde, notamment dans l'ultraviolet, commence à en faire un outil de choix dans plusieurs domaines.

Enfin, la lumière émise dans un ondulateur par un paquet d'électrons est normalement incohérente. On peut toutefois rendre ce faisceau de lumière cohérent transversalement en le collimatant et, longitudinalement, en utilisant un monochromateur, en profitant du fait que son intensité est concentrée sur l'axe de l'ondulateur avec seulement quelques milliradians de divergence. On réalise ainsi une cohérence spatiale dont les applications en imagerie, holographie par exemple, sont tout juste naissantes.

Toutes ces propriétés expliquent que ce rayonnement a apporté, depuis une vingtaine d'années, de nouvelles dimensions à la plupart des études scientifiques et technologiques qui mettent en œuvre l'interaction de la radiation électromagnétique avec la matière.

Les applications du rayonnement synchrotron sont donc extrêmement vastes. Schématiquement, les longueurs d'onde de quelques centaines de nanomètres (ultraviolet proche) à quelques nanomètres (rayons X-mous) correspondent à des énergies de transition électronique. Les longueurs d'onde plus courtes, dans la région de quelques dixièmes de nanomètre à quelques centièmes de nanomètre (rayons X-durs), sont de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. On voit donc que ce rayonnement permet à la fois l'étude des propriétés électroniques de la matière et celle de ses propriétés structurales. Le tableau 1 résume l'extrême diversité des applications depuis les aspects les plus fondamentaux en physique, chimie, biologie, sciences de la terre jusqu'à l'analyse élémentaire et l'imagerie en général.

Tableau I - Les différents types d'études en sciences des matériaux avec le rayonnement synchrotron.

Énergie des photons (en eV)	Rayonnement	Processus	Matériaux				
			Métaux et solides divers	Verres, céramiques, semi- et superconducteurs	Polymères	Colloïdes et agrégats	Espèces biologiques et pharmaceutiques
0,1	Infrarouge	- Vibrations moléculaires - Énergie de liaisons - Échanges électroniques	Surfaces et adsorbats				
1	Visible		Domaine des lasers				
10	Ultraviolet	- Photochimie - Propriétés électroniques	Propriétés électroniques et magnétiques de surfaces et interfaces			Dynamique des protéines	Protéines en solution (dénaturation/agglomération)
100	Ultraviolet sous vide						
1 000	Rayons X-mous	- Propriétés magnétiques - Absorption X		Propriétés structurales à l'échelle atomique États d'oxydation			
10 000	Rayons X-durs	- Diffraction, Diffusion - Fluorescence - Diffusions Compton et Raman - Microtomographie et imagerie	- Propriétés cristallines - Couches minces - Grains nanométriques	- Arrangements atomiques - Couches minces	- Morphologie - Évolution sous contrainte - Analyse élémentaire	- Structures microscopiques - Analyse de traces - Suivi de réactions	Structure des biomolécules

Les principaux moyens d'investigations

Les phénomènes d'interaction de la radiation électromagnétique avec la matière peuvent être rassemblés en deux grands groupes : l'absorption et la diffusion-diffraction. Bien qu'il n'y ait pas de limite stricte en longueur d'onde entre les deux classes de phénomène, on peut raisonnablement considérer que l'absorption domine pour les grandes longueurs d'onde tandis que la diffraction ou la diffusion domine pour les courtes.

L'absorption : des ondes microcentimétriques (spectroscopie infrarouge) aux ondes nanométriques (spectroscopie EXAFS-XANES)

Dans le phénomène d'absorption de photons par un matériau, l'énergie des photons nécessaire pour exciter un électron lié à un atome, ou participant à une liaison chimique, dépend de la nature des éléments qui constituent cette phase et de la couche électronique considérée. Il faut une énergie croissante lorsque l'électron excité passe d'une couche externe de l'atome (valence) à une couche plus proche du noyau (niveau de cœur).

L'infrarouge est le domaine spectral entre le micron et le centimètre pour lequel cette absorption renseigne sur :

- la dynamique atomique intramoléculaire (dans l'infrarouge proche et moyen) ;
- la dynamique intermoléculaire lorsque les milieux sont denses (dans l'infrarouge lointain).

Expérimenter dans l'infrarouge signifie prendre aussi bien en compte les déplacements atomiques et moléculaires que le couplage entre leurs dynamiques respectives. Ces mouvements s'étendent sur un très large domaine de fréquences depuis les vibrations internes des molécules simples jusqu'aux déplacements individuels ou collectifs par transla-

tion et par rotation moléculaire au sein des milieux denses, qu'ils soient liquides ou solides. C'est la composante électrique du rayonnement qui se couple avec les fluctuations de densité électronique qui accompagnent les vibrations moléculaires, ou avec les déplacements de rotation ou de translation des dipôles moléculaires du milieu. Le rayonnement synchrotron couvre tout le domaine spectral possible avec une brillance très supérieure à celle de toute autre source. Cela présente un double avantage puisqu'on peut étudier simultanément et dans deux domaines spectraux complémentaires le couplage direct (intermoléculaire : liaisons de van der Waals, liaisons dipolaires) et le couplage indirect (intramoléculaire : liaisons chimiques fortes, covalentes ou ioniques) entre les molécules et leur environnement physico-chimique.

Dans le domaine des rayons X, l'énergie du photon incident devient suffisante pour extraire un électron d'une orbitale interne. On peut suivre alors les interactions de cet électron éjecté avec les potentiels des atomes qui entourent cet élément, en fonction de l'énergie du photon incident. Celui-ci sert donc essentiellement de projectile pour créer une sonde, un photoélectron, dont le rayon d'action va dépendre de l'énergie du photon. C'est en quelque sorte une expérience de diffraction électronique qui fait intervenir un électron issu d'une source située au cœur même du matériau. Le spectre d'absorption est la résultante d'un processus de rétroaction continu qui renferme des forces et des directions de couplage différentes entre l'onde émise et les ondes réfléchies par les diverses couches d'atomes qui entourent l'atome émetteur.

En pratique, à l'énergie de photons permettant l'éjection de l'électron, le seuil d'absorption, il y a brusque variation du coefficient d'absorption des photons incidents. Ce coefficient, lorsqu'on fait croître l'énergie incidente au-delà du seuil, oscille par interférences entre l'onde extraite de

l'atome excité et les ondes rétrodiffusées par les potentiels que sont les atomes environnants (figure 3). Ces oscillations sont appelées EXAFS et elles permettent, par transformée de Fourier et simulation de la distribution radiale qui en résulte, de décrire la structure locale autour de l'élément excité. On observe parfois dans la région du saut d'absorption, avant donc ces oscillations, des discontinuités, appelées prépics, et des résonances au-delà du seuil. Elles proviennent de transitions entre orbitales au sein de l'atome source et reflètent en partie la symétrie du site comme l'illustre la figure 4 qui montre le décalage entre les états excités π^* de l'acétonitrile associés aux liaisons C-C et C-N [1]. Leurs énergies, ainsi que celle du seuil, dépendent de la structure électronique, notamment du degré d'oxydation. Les résonances sont présentes sur une assez large gamme d'énergie au-delà du seuil. L'électron éjecté, du fait de la faible énergie cinétique qui lui est initialement conférée, va interagir avec de nombreux atomes et son parcours sera alors complexe avant de revenir sur l'atome initial. L'ensemble de cette région du spectre, connue sous le nom de XANES est donc riche à la fois en informations électroniques et structurales au-delà des premiers voisins. Mais son interprétation en terme de diffusion multiple du photoélectron est difficile.

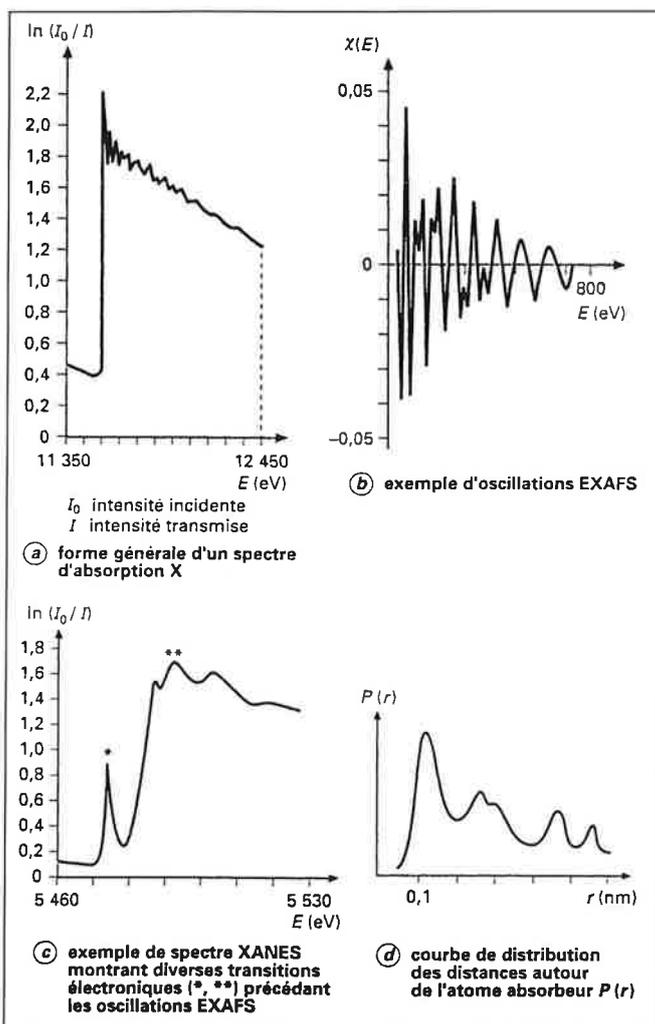


Figure 3 - Forme générale d'un spectre d'absorption X (a) d'où sont extraites les oscillations EXAFS (b), le seuil d'absorption XANES (c) et la répartition des distances séparant les atomes voisins de l'élément choisi comme absorbeur (d).

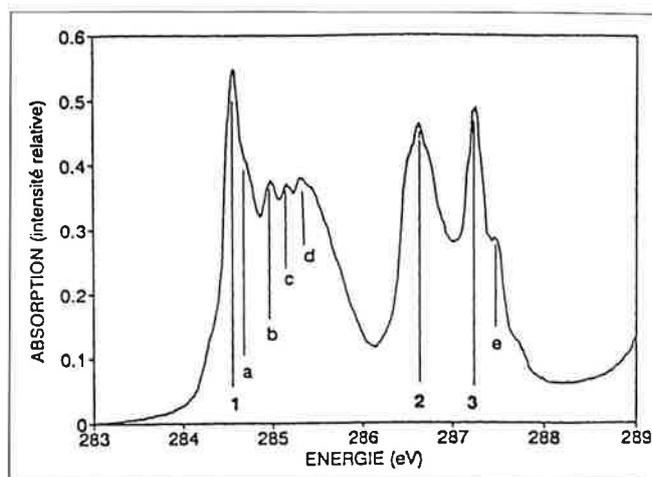


Figure 4 - Spectre d'absorption au seuil K du carbone d'une multicouche d'acrylonitrile condensée à 95 K sur Pt (111). Les différentes contributions 1, 2, 3 et a, b, c, d, e correspondent aux transitions suivantes :
 1 : $C_s \rightarrow \pi^*$ (C=C) 2 et 3 : $C_s \rightarrow \pi^*$ (C≡N)
 a et c : vibration C=C b et d : vibration C-H e : vibration C≡N

Au-delà de cette zone, au fur et à mesure que l'énergie cinétique du photoélectron s'accroît, on passe en régime EXAFS qui est un régime de diffusion simple se prêtant à une analyse quantitative relativement aisée. Pour les premiers voisins de l'atome photoexcité, la précision sur les distances interatomiques peut être meilleure que le centième d'angström. L'évaluation du nombre de coordinence est plus délicate, mais la précision relative peut être de l'ordre de 10 % ou mieux. L'information au-delà des premiers voisins est souvent beaucoup moins précise du fait du libre parcours moyen de l'électron qui est de quelques angströms dans le régime EXAFS. L'EXAFS est donc un outil structural dont le succès est rapidement devenu considérable en science des matériaux. Les raisons principales en sont :

- la spécificité en terme d'orbitale et d'élément émetteur : on peut reconstruire un arrangement atomique à partir des visions successivement données par les divers atomes formant le matériau ;

- le fait qu'il n'est pas nécessaire d'avoir un ordre atomique étendu autour de ces éléments, l'état sous lequel la matière observée se trouve étant indifférent. Cela ouvre considérablement les champs d'application : solides non cristallins, milieux très divisés, solutions, films minces, etc. ;

- la possibilité d'observer directement *in situ* des échantillons soumis à une contrainte quelconque : chimique, mécanique, etc. ou dans des conditions extrêmes de température ou de pression ;

- le pouvoir de faire ces mesures dans des échelles de temps très courtes, quelques dizaines de millisecondes actuellement et, par suite, d'accéder à des cinétiques de transformation de phases et des mécanismes réactionnels ;

- les limites de sensibilité qui peuvent être faibles grâce à des techniques de détection appropriées (quelques dizaines de ppm en détection de fluorescence) ;

- le fait que l'onde incidente soit polarisée, ce qui introduit la possibilité de faire de l'absorption magnétique et du dichroïsme, et donc de compléter les apports de la diffusion neutronique.

Les études structurales par diffusion-diffraction

Les avantages des techniques de diffusion et de diffraction en rayonnement synchrotron sont indéniables par rapport aux sources de laboratoire.

Rappelons d'abord que la diffraction et la diffusion sont le résultat des interférences d'une onde électromagnétique avec un réseau périodique (diffraction) ou non (diffusion) dont les dimensions sont de l'ordre de celles de la longueur d'onde. Le faisceau incident est redistribué, après interférence, dans tout l'espace avec une intensité variable selon la direction et qui dépend de la position et de la nature des atomes.

Pour un milieu parfaitement périodique et infini, la réponse dans le réseau réciproque est une série de réflexions de Bragg. Ces pics de diffraction sont élargis et affaiblis dès qu'apparaît un désordre dû, par exemple, à l'agitation thermique, à des dislocations ou à des joints de grains. Ce phénomène de diffraction est utilisé depuis fort longtemps pour déterminer la structure cristallographique de nombreux matériaux aussi bien solides que biologiques.

Lorsque le désordre dans le matériau devient important, nous entrons dans un régime de diffusion par perte de cohérence entre les interférences. Dans le cas intermédiaire, il est possible, en général, de définir un réseau moyen. À côté des réflexions de Bragg qui lui correspondent, il apparaît ainsi une diffusion localisée au voisinage ou entre ces réflexions. Cette diffusion diffuse peut aussi apparaître autour du pic central (faisceau transmis) et relève alors du domaine de la diffusion aux petits angles. Dans ce cas, la technique renseigne sur des inhomogénéités de grande taille (du nanomètre à la centaine de nanomètres) dans un matériau qui peut ne pas présenter d'ordre de grande distance.

L'intensité et le quasi-parallélisme du faisceau synchrotron dans le plan vertical (ou dans les deux plans pour des faisceaux émis par les onduleurs) contribuent à un gain important en résolution ainsi qu'à une réduction du temps d'irradiation par rapport à l'utilisation d'anticathodes de laboratoire. Ceci explique que le rayonnement synchrotron soit devenu l'outil principal des biocristallographes. En 1995, les 3/4 des structures de macromolécules biologiques obtenues par diffraction l'ont été à partir de données obtenues en rayonnement synchrotron. La collimation exceptionnelle des faisceaux émis par les onduleurs permet d'étudier des objets de taille de plus en plus grande comme les virus et les systèmes complexes qui impliquent plusieurs macromolécules différentes agissant de manière coordonnée. Ainsi, un cliché de diffraction d'un virus de maille cristalline de près de 1 000 Å dans les trois dimensions s'obtient en une vingtaine de secondes à l'ESRF et fournit de l'ordre de 50 000 réflexions pendant cette exposition. En quelques heures, ou dizaines d'heures, toute l'information nécessaire pour reconstruire la structure qui est de l'ordre du million de réflexions, peut être obtenue avant que le cristal ne se dégrade par l'effet de l'irradiation.

La haute résolution angulaire est aussi un atout précieux en diffraction de poudres, méthode d'importance en science des matériaux, où il n'est souvent pas possible d'obtenir des monocristaux de taille suffisante. Elle permet de résoudre les raies de diffraction issues de matériaux à grande maille et d'obtenir leur structure par affinement des spectres en utilisant la méthode Rietvelt.

La petite taille des faisceaux focalisés, qui peut atteindre le micron par l'utilisation de lentilles de Bragg-Fresnel pour condenser le faisceau d'un onduleur, ouvre la voie à la microanalyse à l'échelle micronique ou submicronique comme l'ont montré récemment des travaux effectués à l'ESRF dans des domaines aussi variés que la microstructure de pales d'hélices en superalliage à base nickel ou l'étude de l'état de contraintes le long de couches minces semiconductrices pour l'optoélectronique [2].

D'autre part, la possibilité de choisir de façon continue la longueur d'onde fait bénéficier des propriétés de la diffusion anormale qui se produit au voisinage des seuils d'absorption. C'est une des grandes richesses du rayonnement synchrotron : la possibilité de choisir la longueur d'onde au voisinage d'un seuil d'absorption d'un élément entraîne une modification importante du pouvoir diffusant de cet élément. Cet effet a été utilisé très tôt par les biologistes car il permet d'obtenir des effets semblables à ceux d'une substitution chimique, mais sans altération du matériau, pour identifier certains sites atomiques des macromolécules (méthode MAD). Elle l'est aussi de plus en plus en science des matériaux, par exemple pour déconvoluer les diverses fonctions de corrélations de paires dans des matériaux amorphes ou cristallins [3] en faisant varier leurs poids respectifs par des mesures à plusieurs énergies au voisinage de chacun des seuils d'absorption des éléments constitutifs du matériau. Une possibilité particulièrement intéressante est de pouvoir séparer les contributions aux spectres de diffraction d'un élément présent sous deux états chimiques différents, par exemple Fe^{2+} et Fe^{3+} . Les seuils d'absorption correspondant à ces deux états d'oxydation sont en effet décalés de quelques eV et, de ce fait, les résonances du facteur de diffusion qui leur sont associées le sont de la même manière, d'où des différences exploitables dans les intensités diffractées au voisinage des seuils. Une extension récente des méthodes de diffusion anormale, le DAFS pour Diffraction Anomalous Fine Structure, consiste à mesurer l'intensité diffractée d'une raie de Bragg en balayant continûment l'énergie des photons au voisinage du seuil d'absorption d'un constituant. Au-delà du seuil, on observe alors des modulations de l'intensité diffractée qui sont reliées aux oscillations EXAFS et permettent donc d'obtenir l'environnement local de l'atome anormal. C'est une variante de la spectroscopie EXAFS qui présente l'intérêt de la sélectivité de sites que permet la diffraction. En effet, les poids des divers sites dans une maille peuvent varier fortement d'une raie de Bragg à une autre, ce qui permet d'extraire sélectivement la contribution d'un site donné, alors que l'EXAFS moyenne toutes les contributions. Ainsi, il est possible par DAFS de déterminer, par exemple, la structure locale des plans d'interface dans des super réseaux en la séparant de la contribution des plans au cœur des couches [4].

Les applications en diffusion centrale anormale sont pour les mêmes raisons aussi nombreuses. Cette technique, utilisée principalement jusqu'à aujourd'hui en métallurgie, permet de déterminer la nature de nanoprecipités dans le cas d'alliages (solution solide ou amorphe) ou les volumes propres à chaque phase dans le cas par exemple de composés multicouches (J.-P. Simon et O. Lyon [3]).

Quelques illustrations récentes

Il est illusoire d'essayer de donner un aperçu des multiples possibilités et des remarquables résultats acquis récemment. Quelques points qui nous paraissent marquants et quelques indicateurs de tendances sont seulement présentés.

Les surfaces

La physico-chimie des surfaces et interfaces est un domaine de choix pour le rayonnement synchrotron puisque, à la fois la structure cristallographique (aménagement des atomes, ordre à courte et longue distance, reconstruction), les propriétés électroniques (niveau de Fermi, structures de bandes, liaisons adsorbat-substrats, conduction) et magnétiques de la matière peuvent être caractérisées sur une épaisseur de quelques angströms.

Pour exalter la contribution des couches de surface, on utilise souvent un faisceau X en incidence rasante en deçà de l'angle critique. Il ne pénètre dans le matériau que sur quelques dizaines d'angströms sous forme d'une onde évanescente. La faible ouverture verticale du faisceau et son intensité exceptionnelle sont évidemment un atout unique pour les expériences de diffraction et absorption de surface, et plus encore pour les mesures de réflectivité et de diffusion hors spéculaire pour lesquelles les taux de comptage décroissent sur plusieurs ordres de grandeur en fonction de l'angle d'incidence.

On s'intéresse aussi bien à décrire des mécanismes de croissance de couches minces épitaxiées que des processus dynamiques : transition de phases, réactions chimiques après interaction d'un rayonnement UV ou X-mou sur une surface (formation et destruction de liaisons chimiques à la surface, désorption de particules). C'est également le domaine privilégié d'excitation des niveaux de cœur des éléments légers et des niveaux peu profonds des métaux de transition.

Ces études concernent des matériaux très divers dont les applications sont nombreuses : micro-électronique, enregistrement magnétique à très haute densité, lithographie, corrosion, lubrification, catalyse, endommagement par radiation et effets induits à la surface de matériaux, etc.

Le premier exemple illustratif des possibilités des méthodes de diffraction de surface sous incidence rasante est le suivi d'une transition de phase à la surface de l'arséniure de gallium orientée (001) [5]. L'exemple de la transformation irréversible entre la surface dite « saturée arsenic » $c(4 \times 4)$ et la surface « stabilisée arsenic » (2×4) qui correspond au départ d'environ une monocouche d'arsenic, observée par chauffage sous ultraviolet dans le diffractomètre, est présentée sur les figures 5a et 5b. L'évolution, en fonction de la température, de l'intensité intégrée et de la largeur à mi-hauteur pour deux réflexions spécifiques de chacune des structures de reconstruction des surfaces permet d'interpréter la transition comme la succession de deux étapes : une transition ordre-désordre $c(4 \times 4) \rightarrow 1 \times 1$ induite par la désorption aléatoire de dimères d'arsenic chimisorbés suivie par la nucléation et croissance du nouvel ordre (2×4) . Dans cette deuxième phase qui implique la diffusion des atomes de surface, l'effet d'activation thermique a été clairement mis en évidence.

Il est intéressant de noter que cette expérience a pu être effectuée sur un anneau de première génération, le DCI du LURE à Orsay. Les deux exemples suivants nécessitent la brillance des sources de troisième génération comme l'ESRF, soit parce qu'il conjugue deux processus de faible efficacité - c'est le cas de la diffraction magnétique de surface qui est de 10 ordres de grandeur plus faible qu'une diffraction de Bragg pour un cristal tridimensionnel, soit parce qu'il implique de mesurer un spectre de réflectivité sur plus de huit ordres de grandeur.

Le premier exemple [6] a permis de mettre en évidence la contribution au magnétisme des atomes de platine du plan de surface d'un alliage Co_3Pt par diffraction résonante magnétique au seuil L_3 de Pt. L'astuce est de mesurer l'intensité diffractée en dehors des tâches de Bragg le long des bâtonnets perpendiculaires à la surface. Cette intensité diffuse de faible intensité résulte de la troncature de surface du cristal. La mesure des intensités le long de plusieurs bâtonnets permet d'obtenir la structure cristallographique de la surface. En utilisant le phénomène de la diffraction magnétique résonante, il a été possible de mesurer la différence des intensités diffusées obtenues en renversant le sens de l'aimantation. Elle est de l'ordre de quelques 10^{-3} de

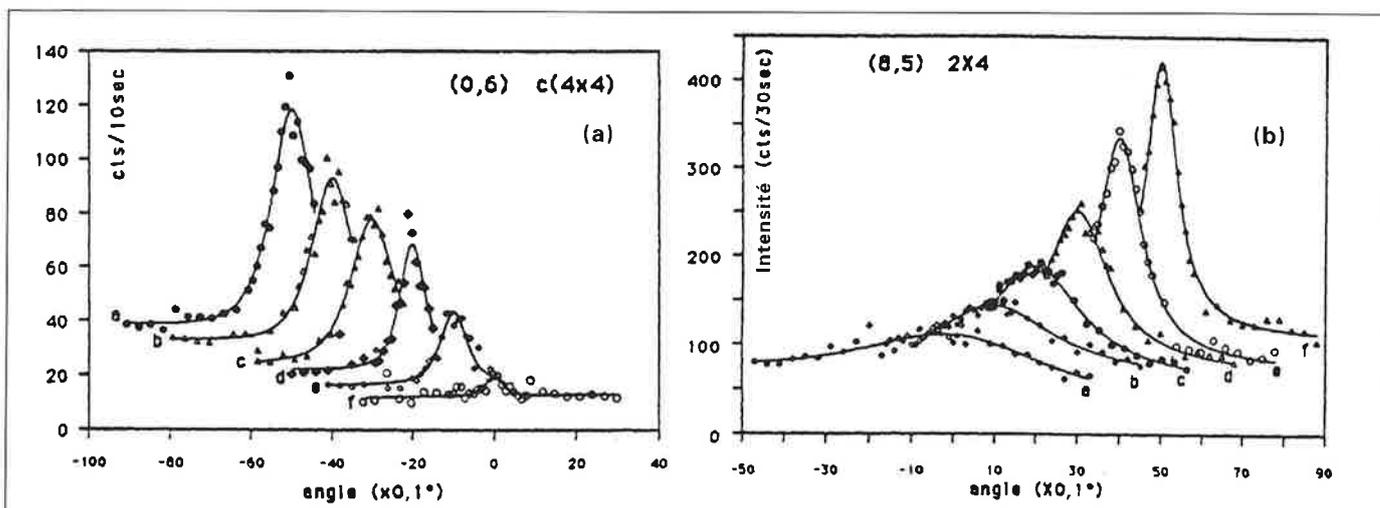


Figure 5 - Évolution des raies fractionnaires les plus intenses des phases $c(4 \times 4)$ (a) et 2×4 (b) à la surface de l'arséniure de gallium orientée (001) en fonction de la température. Le décalage des courbes est introduit arbitrairement pour clarifier la figure.

l'intensité diffusée le long du bâtonnet, qui est elle même de 7 à 8 ordres de grandeur plus faible que la réflexion de Bragg correspondante du cristal tridimensionnel. On obtient ainsi, par comparaison avec les intensités magnétiques de ces raies de Bragg de volume, une estimation du moment magnétique de la couche atomique de surface, qui dans le cas particulier de la face (111) de l'alliage Co_3Pt est trouvé fortement réduit.

Le second exemple illustre les possibilités de la réflectométrie X pour l'étude des interfaces [7]. En l'occurrence, il s'agit de la mise en évidence des mécanismes de fusion à la surface d'un échantillon, un film de quelques monocouches d'argon déposé sur un substrat de MgO . La mesure des modulations de l'intensité réfléchie en fonction de l'angle de réflexion spéculaire - en géométrie symétrique le vecteur de diffusion est perpendiculaire à la surface du film - donne les épaisseurs et densités des différentes couches présentes ainsi que les rugosités de leurs interfaces. La précision obtenue sur les épaisseurs est de l'ordre de la dixième de monocouche pourvu que le spectre de réflectivité ait été mesuré sur une large dynamique, en l'occurrence plus de huit ordres de grandeur. L'analyse des courbes permet d'obtenir l'épaisseur de la couche liquide à la surface du film d'argon et sa divergence à la température de fusion, $T_m = 83,8$ K, en puissance $1/3$ de la température réduite $(T - T_m)/T_m$. Elle a permis de tester les modèles théoriques pour la fusion d'un système van der Waals. Elle a en particulier montré, pour la première fois, que la fusion du premier plan à la surface se produit à 14 degrés en dessous de T_m à la température de la transition rugueuse de premier ordre, confirmant ainsi les théories liant l'apparition de la fusion à l'augmentation de mobilité des atomes de surface due à la transition de rugosité.

Si l'on peut préciser comment se construit une surface, on peut également comprendre comment des molécules s'y fixent, notamment par spectroscopie d'absorption X. Cette spectroscopie appliquée aux seuils des éléments légers (C, N, O...) est depuis plusieurs années largement utilisée pour remonter aux propriétés électroniques et structurales d'interfaces métal-molécule organique (type d'interaction, orientation). L'avènement d'une nouvelle génération de monochromateurs ayant une résolution (20 meV à 300 eV) inférieure à la largeur naturelle du trou profond créé après absorption du photon et éjection de l'électron, permet d'étudier comment ces molécules se réarrangent, modifient leur symétrie et relaxent autour de l'atome excité. Des résultats récents obtenus sur l'éthylène et le benzène condensé sur une surface (111) de platine ont montré que ces composés changent de symétrie dans l'état excité par allongement des liaisons C-C et raccourcissement des liaisons C-H. Le spectre XANES obtenu avec une résolution de l'ordre de 100 meV au seuil K du carbone de l'acrylonitrile ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CN})$) également condensé sur une surface de platine révèle, outre les transitions classiques du type $1s-\pi^*$, plusieurs structures vibrationnelles provenant des liaisons C=C, C-H, C \equiv N (figure 4). Leurs positions en énergie montrent clairement que les liaisons C=C et C \equiv N s'allongent dans l'état excité alors que les liaisons C-H sont plus courtes [1]. Des calculs théoriques ont permis de remonter au type de symétrie qu'adopte la molécule dans cet état excité.

A l'autre extrémité du domaine spectral, la spectroscopie infrarouge en rayonnement synchrotron offre aujourd'hui diverses opportunités appelées à d'importantes applications. Un des développements les plus récents dans l'étude de la surface est certainement la génération de somme de fréquences (SFG). Une démonstration vient d'être faite dans le domaine de la description des processus électrochimiques interfaciaux [8]. Des spectres de vibration du monoxyde de carbone se fixant sur une électrode de platine ont ainsi été obtenus *in situ* lors de l'adsorption dissociative du méthanol présent dans l'électrolyte. La sonde excitatrice combine le laser à électron libre CLIO, qui émet dans l'infrarouge de quelques microns, avec un laser YAG doublé, émettant lui dans le vert, pour donner l'effet SFG qui transmet alors des informations ne provenant que de milieux non centrosymétriques, donc issues de la seule interface entre deux milieux. Les spectres SFG des figures 6a et 6b montrent deux résonances associées aux molécules de monoxyde de carbone mono- et multiponté qui viennent perturber les propriétés initiales de la surface de l'électrode. Ils évoluent en fonction du potentiel de l'électrode (6a) et de la concentration en méthanol (6b). L'occupation relative des différents sites d'adsorption est ainsi précisée.

Une des illustrations des plus marquantes dans ce domaine de longueur d'onde et en fort développement actuellement est la microspectroscopie qui permet d'atteindre des résolutions spatiales à l'échelle du micron en couplant très simplement à la sortie d'une ligne de lumière infrarouge un

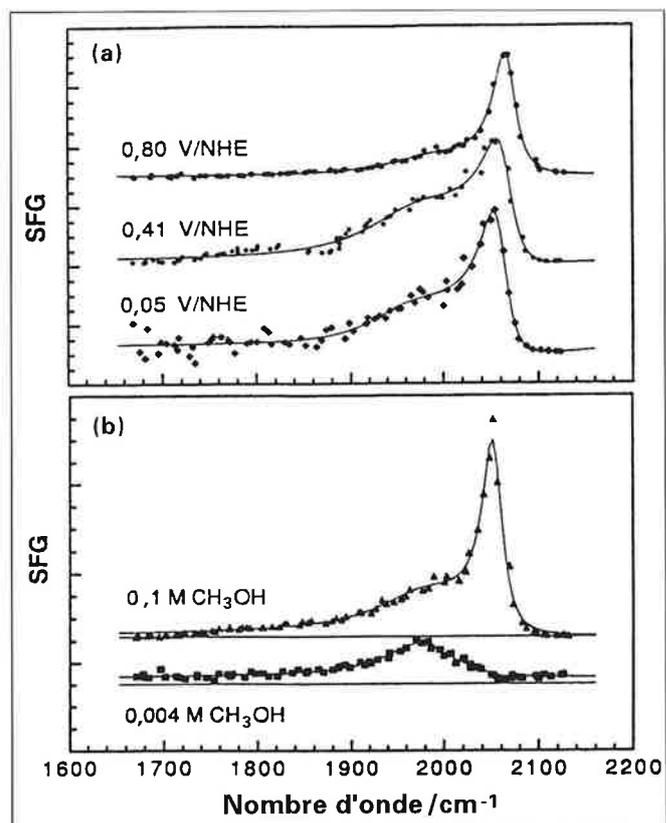


Figure 6 - Spectres SFG obtenus lors de la fixation de CO sur une électrode de platine. L'étude est faite en fonction du potentiel de l'électrode (a), en fonction de la concentration en méthanol dans l'électrolyte (b). Au moins deux types de pontage sont mis en évidence, le plus intense étant celui qui est monoponté.

interféromètre avec un microscope optique. La *figure 7* est constituée par une série de spectres pris le long d'une coupe transverse d'une émulsion d'un film Polaroid formée de cinq couches successives de polyéthylène. Elles sont respectivement de 32 μm d'épaisseur pour le côté du film en contact avec le papier, puis de trois épaisseurs (8, 4 et 4 μm) de différents mélanges entre acétate de polyvinyle et alcool polyvinylique et enfin de gélatine pure en surface (6 μm). Les mesures d'absorbance sont faites avec une résolution en énergie de 8 cm^{-1} , seize acquisitions étant ajoutées par spectre pour un temps total de collection de quinze secondes par spectre. Le pas de déplacement du faisceau infrarouge sur la coupe du film est égal au micron, ce qui correspond à une résolution spatiale de l'ordre de la dizaine de microns. Les diverses espèces présentes sont aisément différenciées et identifiées, ce qui montre clairement le très grand intérêt que ces expériences de microspectroscopie infrarouge en rayonnement synchrotron vont prendre dans un futur proche.

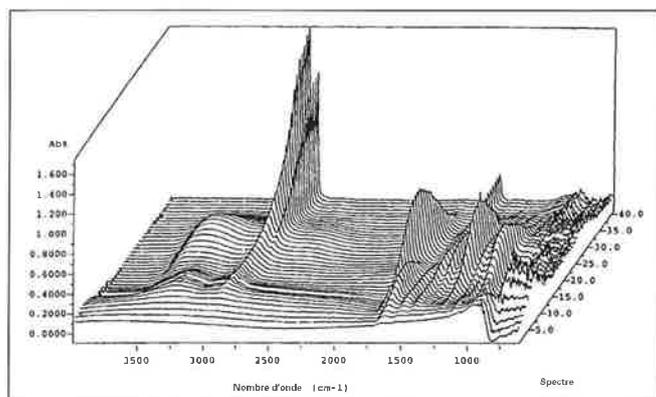


Figure 7 - Spectres d'absorption infrarouge pris le long de la série de couches organiques formant un film Polaroid. La surface extérieure du film est vers l'avant.

In situ, temps réel

Un des avantages majeurs du photon, notamment dans la gamme d'énergie des rayons X, comparativement aux sources d'investigation par électrons ou ions, est que l'on peut suivre *in situ* ses interactions avec un matériau soumis à des contraintes. Les multiples intérêts de ces études sont alors évidents puisque l'on peut observer des espèces en évolution selon ces contraintes (température, pression, action chimique, excitation électromagnétique, etc.) et ce en fonction du temps. Croissance ou fragmentation de molécules, d'agrégats, fixation d'adsorbats ou de films minces sur un support, transformation de phases, stabilisation d'états intermédiaires, etc. sont donc très étudiées en direct avec les diverses méthodologies d'interaction possibles. L'apport essentiel est, par suite, d'établir des relations entre la description structurale microscopique et la propriété physico-chimique ou le mécanisme réactionnel macroscopique. Ceci laisse sans aucun doute espérer pour ce type d'expériences en rayonnement synchrotron, qui est déjà en forte utilisation, une très grande marge de progression dans la mesure où les matériaux dits de fonctionnalité sont de plus en plus des clés pour maîtriser ou optimiser telle ou telle application.

Un premier exemple de ces expériences qui nécessitent la réalisation d'enceintes parfois très élaborées (cellules haute

pression, réacteurs catalytiques, etc.) peut être fourni par la mise en évidence *in situ* d'une transition de phase obtenue sous très haute pression. La pression est un paramètre thermodynamique fondamental. Elle permet entre autres des variations de la densité plus importantes que celles imposées par des changements de température. L'étude *in situ* de systèmes soumis à de très hautes pressions, dans une enclume diamant, s'applique à des sujets très variés : solides inorganiques ou moléculaires, semiconducteurs, etc. L'établissement des équations d'états fondamentales pour la compréhension des propriétés des matériaux, la mise en évidence des transitions de phase et la détermination des structures des phases haute pression sont ainsi abordées aussi bien par la spectroscopie d'absorption X que par la diffraction X.

La *figure 8* présente les spectres d'absorption X de GaN obtenus à LURE au seuil K du gallium à différentes pressions. Entre 24 et 40 GPa les structures se déplacent vers les hautes énergies, ce qui correspond à une simple contraction des distances. Entre 46 et 53 GPa le spectre change progressivement de forme. Une transition de phase se produit d'une structure blende (environnement tétraédrique autour du gallium) vers une structure probablement de type NaCl (environnement octaédrique). Cette transition est complète au-delà de 53 GPa. Les spectres intermédiaires peuvent se simuler par une somme pondérée du spectre à 46 GPa et du spectre à 53 GPa, les coefficients de pondération correspondant aux proportions des deux phases. Des mesures similaires ont été menées avec succès pour suivre le changement d'état entre les phases cristal et verre de GeO_2 entre 7 et 9 GPa, composé dans lequel le germanium passe d'une coordinence quatre à une d'ordre six [10]. Les changements successifs avec la variation de pression de la distance Ge-O et de la partie XANES du spectre d'absorption indiquent la coexistence des deux sites plutôt qu'une simple modification progressive d'une symétrie à l'autre. La transition de phase observée à partir de l'espèce amorphe est réversible, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on part de la variété cristalline.

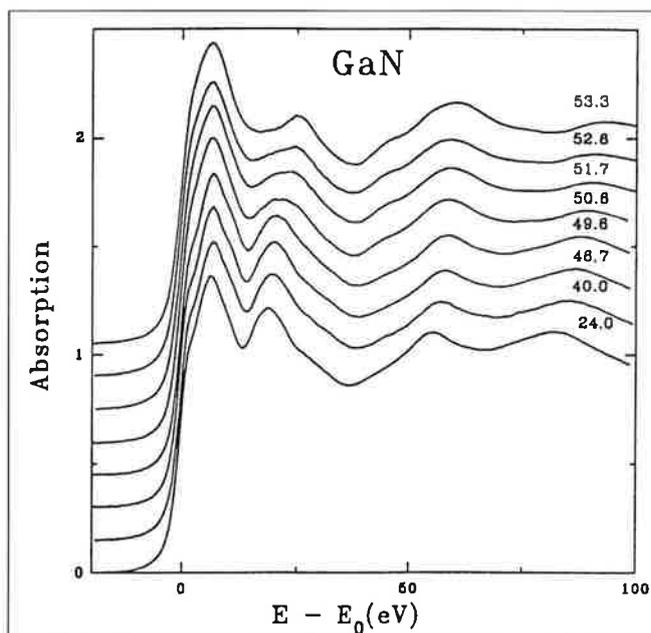


Figure 8 - Évolution des spectres d'absorption au seuil K du gallium en fonction de la pression.

L'extension aux oxydes présents à l'intérieur du manteau terrestre est une orientation actuelle dont il est facile d'imaginer l'intérêt pour la géophysique. Les conditions de pression et température à obtenir sont extrêmes, 135 GPa et 3 500 K à la frontière entre le manteau et le cœur de la terre, 350 GPa et 5 500 K à son centre. A l'ESRF, l'utilisation des cellules à enclumes de diamant a déjà permis d'obtenir des données de diffraction en faisceau blanc jusqu'à 230 GPa en utilisant des enclumes de 10 μm de diamètre. Les expériences en dispersion d'énergie peuvent être effectuées non seulement sur des polycristaux mais aussi sur des petits monocristaux de quelques μm . C'est ainsi que les paramètres de maille de la glace ont pu être mesurés jusqu'à 165 GPa sur un monocristal. Leur évolution montre plusieurs régimes de mise en ordre des protons. Elle suggère qu'à 165 GPa les protons se localisent à mi-distance entre 2 atomes d'oxygène, ce qui correspondrait à la situation où les molécules d' H_2O perdent leur identité avec la suppression de la liaison hydrogène [11].

Un autre secteur de recherches dans lequel des mesures en conditions réactionnelles sont devenues incontournables est celui des matériaux catalytiques que l'on essaie de décrire depuis leur genèse jusqu'à leur fonctionnement sous atmosphères réelles tout en suivant la réaction qu'ils activent ou inhibent. L'EXAFS est la technique la plus utilisée. Dans le cas des catalyseurs de réformage, matériaux employés pour obtenir notamment des essences à indice d'octane plus élevé, elle peut même prétendre être la technique de caractérisation structurale la plus performante. Elle permet une description de l'ordre local et donc une formulation de modèles structuraux de l'espèce active constituée par des particules métalliques dont la taille est de l'ordre du nanomètre. Le XANES peut être utilisé, comme habituellement, en complément de l'EXAFS pour obtenir des informations sur l'état électronique des éléments sondés, mais également sur la taille, voire la morphologie de l'agrégat. Dans le cas des particules bimétalliques supportées, il est possible par exemple de mettre en évidence directement les transferts électroniques entre un métal actif et un ajout, normalement inactif en catalyse, échanges qui peuvent modifier l'activité ou la sélectivité des catalyseurs.

Un axe particulièrement intéressant rendu accessible par le rayonnement synchrotron est celui des études *in situ* : suivi de la cinétique de formation de particules, mise en évidence de liaison métal-carbone sous mélange réactif à haute température et haute pression, etc. L'application de cette spectroscopie EXAFS en mode dispersif (montage expérimental focalisant une gamme de longueurs d'onde sur l'échantillon) permet en complément le suivi en continu, à l'échelle de la seconde, des diverses modifications structurales et électroniques de ces catalyseurs bimétalliques, en partant du sel imprégné sur alumine, de l'étape de calcination sous air, en passant par la réduction sous hydrogène, jusqu'au fonctionnement sous flux d'hydrocarbures. Dans ces conditions extrêmes, le flux disponible avec les sources actuelles ne permet d'analyser que la première sphère de coordination pour des systèmes industriels [12].

La figure 9a montre l'évolution des modules des transformées de Fourier, en fonction des distances interatomiques

autour des atomes de platine, pour un catalyseur chloré comportant 1 % en poids de métal dispersé sur alumine gamma pendant une réduction de plusieurs heures sous 15 atm d'hydrogène entre 150 et 400 °C. La disparition des liaisons Pt-O de l'oxyde de platine et la formation de liaisons Pt-Pt par genèse d'un agrégat métallique apparaissent lorsque la température augmente. La figure 9b donne la transformation de ce même catalyseur placé successivement et de haut en bas :

- sous une atmosphère d'hydrogène à $T = 350\text{ °C}$;
- après 2 h 1/2 de conversion d'un mélange $\text{H}_2\text{-nC}_7\text{H}_{16}$ sous 3 atm ;
- pendant et après déplacement du carbone déposé lors de cette réaction, déplacement effectué par une nouvelle réduction à $T = 450\text{ °C}$ sous $P_{\text{H}_2} = 3\text{ atm}$.

L'absence de liaisons Pt-O après réduction, l'apparition pendant la conversion de n-heptane puis la destruction de liaisons Pt-C (indiqué par des flèches verticales sur la figure) sont très nettement visibles.

L'absorption X utilisée sous incidence rasante et sous atmosphère contrôlée avec ajout d'hélium permet d'appréhender la surface des phases actives. On détecte alors non pas les photoélectrons émis qui apportent la sensibilité à la surface, mais les cascades d'ions He résultant de leur création, ce qui permet les études sous atmosphère. Il en résulte des mesures et comparaisons directes entre surface et volume des catalyseurs comme cela a été montré pour la synthèse du méthanol sur $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ [13]. On dispose dans ce cas d'une spectroscopie du type SEXAFS (S pour surface) dans les conditions réactionnelles (différente des expériences SEXAFS faites sous ultraviolet pour étudier des surfaces modèles). On notera tout particulièrement que pour ces systèmes très divisés, l'application des nouvelles technologies de production du rayonnement synchrotron, d'optique des rayons X et de détection ouvrira très certainement l'accès aux études de la nature tridimensionnelle des particules par optimisation des possibilités offertes par l'effet anomal. Une attitude récente est de concevoir des montages expérimentaux qui couplent les observations simultanées de mesures de l'ordre à courte distance (par absorption X) avec la description à plus longue distance du réseau cristallographique (par diffraction X) [14]. La figure 10 résume le type d'informations supplémentaires obtenues par couplage en ligne, résolu en temps, entre absorption et diffraction pendant l'activation d'un catalyseur $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ pour la synthèse du méthanol [15]. Par mesure rapide des signaux EXAFS (120 secondes par spectre en mode de collection rapide dit QEXAFS) collectés *in situ* (de 400 à 450 °C sous hydrogène), il apparaît que la réduction de l'oxyde de cuivre CuO en métal est très rapide. La formation de ce cuivre détectée par QEXAFS se produit à une température légèrement plus basse que celle déterminée par les expériences simultanées faites par diffraction en suivant l'apparition des raies (111) de ce métal. Cela signifie que le processus d'activation commence par la genèse de toutes petites particules de cuivre, vues par EXAFS, mais dont la taille est au départ trop peu développée pour être visualisée par diffraction : elles sont « amorphes » pour cette sonde. Outre ce décalage en température, il est clair que les intensités des oscillations

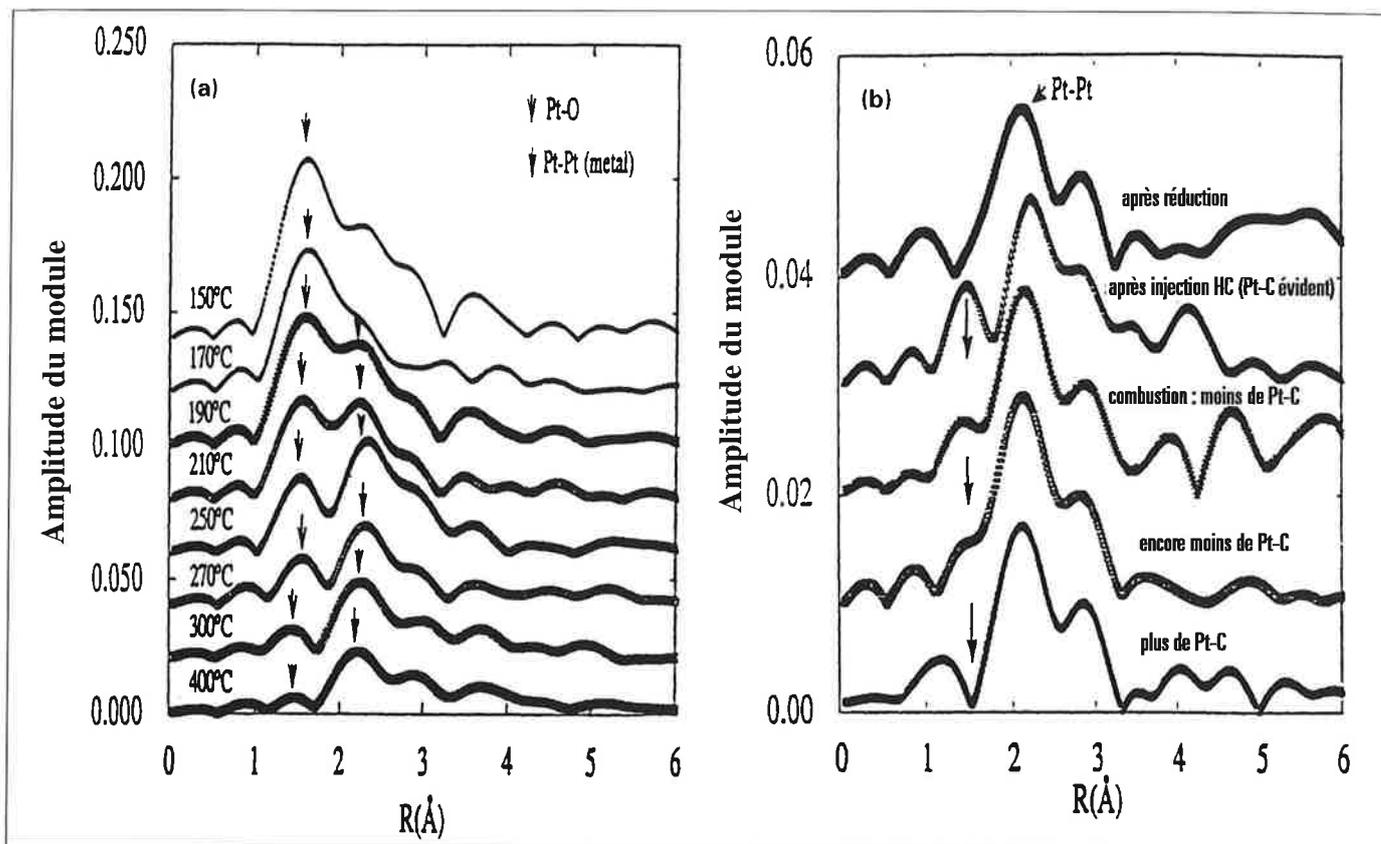


Figure 9 - Modules de transformées de Fourier du signal EXAFS au seuil L3 du platine présent dans un catalyseur Pt/Al₂O₃ lors de sa réduction in situ (a) et pendant conversion du n-heptane, suivi d'une nouvelle réduction (b).

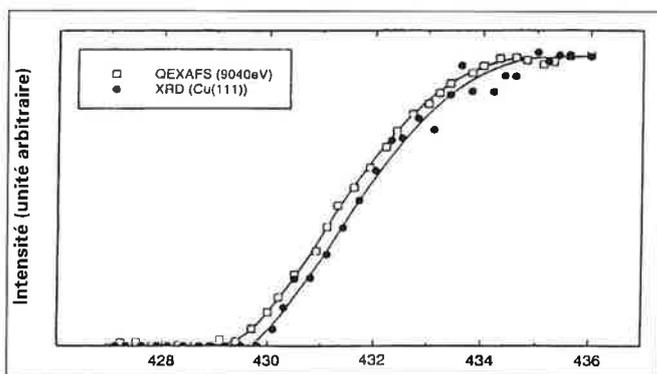


Figure 10 - Différence entre absorption X (QEXAFS-seuil K du cuivre - carrés blancs) et diffraction X (XRD - raie Cu (111) - ronds noirs) lors de la réduction in situ du catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃. Les deux mesures faites quasi simultanément sont normalisées en intensité entre début et fin de la réaction. Le décalage en température indique que le processus d'activation commence par la formation de nanoparticules.

EXAFS du cuivre autour de 9 040 eV et de la raie de diffraction (111) changent progressivement avec le temps sans événement particulier, ce qui indique que la transformation de CuO en Cu n'implique pas de passage par une étape intermédiaire comme celle de Cu₂O.

On peut suivre ces évolutions *in situ* jusqu'à des températures très élevées, 2 000 °C ou plus, comme l'ont montré J. Wong et ses collaborateurs, par diffraction X [16]. Certaines réactions entre solides sont en effet très exothermiques et, une fois initiées par une source externe, s'auto-entretiennent. Ces réactions, dites de combustion, se caractérisent par une température très élevée et par la présence d'un front de combustion à déplacement rapide (de 1 à

100 mm/s). L'étude de leur mécanisme par les techniques de diffraction impose de mesurer un diagramme de poudre simultanément sur un large domaine angulaire et dans un temps très bref. Plusieurs études de ce type ont été réalisées au laboratoire américain NSLS de Brookhaven à l'aide du dispositif représenté sur la figure 11. Quelques diagrammes montrant des étapes particulières de la réaction de combustion entre Ti, Ni et C sont représentés. On observe au cours du temps la fusion de Ti et Ni, puis successivement la formation de TiC et d'un alliage Ti-Ni. La formation de TiC se produit durant les 400 millisecondes où le titane métallique est fondu, ce qui indique que ce carbure s'élabore pendant le passage du front d'onde de combustion du métal. La très forte brillance des sources de troisième génération permet déjà d'obtenir, pour des expériences de diffraction, une résolution temporelle dans le domaine de la nanoseconde. Les exemples les plus frappants ont été obtenus à l'ESRF par diffraction de Laue en faisceau blanc. En utilisant une large gamme d'énergie de photons X (de 7 à 50 keV), plusieurs milliers de réflexions peuvent être enregistrées pour un monocristal, et cela en utilisant le rayonnement émis par un seul paquet d'électrons, donc sur une durée de l'ordre de la centaine de picosecondes. Les premières expériences ont été effectuées sur des matériaux d'intérêt biologique. Citons, par exemple, le suivi à l'échelle de la nanoseconde de la réaction de photolyse du monoxyde de carbone dans la myoglobine [17]. Les différences des cartes de densité électronique au cours du temps montrent le départ de la molécule CO et le déplacement du fer dans l'hème ainsi que des réarrangements structuraux consécutifs. De telles expériences

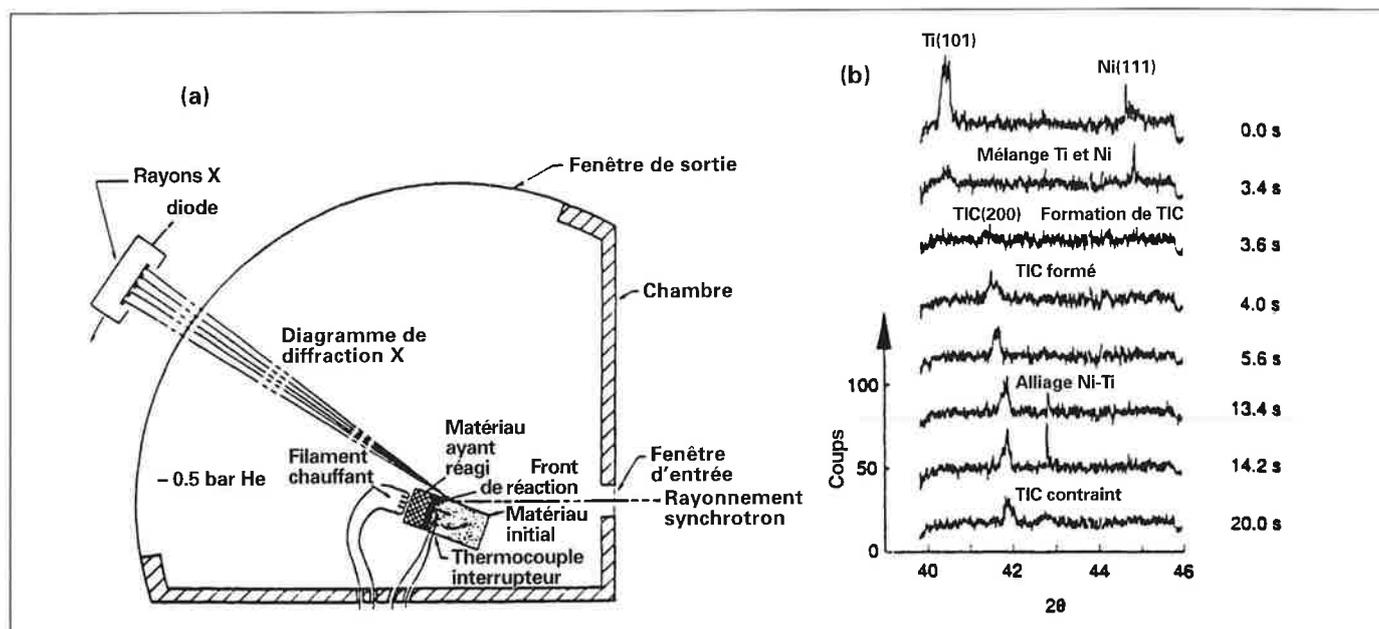


Figure 11 - Schéma du dispositif expérimental utilisé pour étudier in situ les réactions de combustion solide à haute température (a). En (b), diagrammes de diffraction obtenus durant la réaction $Ti+C+Ni \rightarrow TiC + TiNi$ à environ $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 200 millisecondes.

impliquent des obturateurs de faisceau ultrarapides permettant de sélectionner un seul pulse (fenêtre temporelle de l'ordre de la microseconde). Nul doute que maintenant que la technologie est disponible, ce type d'expérience va se développer rapidement dans de nombreux domaines de la réactivité chimique.

En résumé de ce bref volet sur les expériences *in situ* et temps réel, on a vu par ces quelques exemples toute la puissance et les potentialités ouvertes par ces approches expérimentales en rayonnement synchrotron. Les études en dynamique chimique des phénomènes de transformation de l'état solide, même lorsqu'on doit se placer en conditions d'observations extrêmes, n'en sont en fait qu'à leur tout début.

Diffraction magnétique et dichroïsme circulaire

Pendant longtemps, les matériaux magnétiques ont été étudiés par diffraction neutronique ou par magnéto-optique dans le visible (effets Faraday ou Kerr par exemple). Les rayons X n'étaient pas utilisés car, dans l'hamiltonien qui décrit leur interaction avec les électrons, le terme prépondérant correspond à l'interaction avec la charge électrique. Les interactions magnétiques proviennent des corrections relativistes qui dépendent du spin de l'électron. Elles sont proportionnelles à l'énergie E des photons, et plus précisément au rapport E/mc^2 où $mc^2 = 511\text{ keV}$, ainsi qu'au nombre d'électrons célibataires porteurs de moment magnétique. Il en résulte donc des sections efficaces typiquement de six ordres de grandeur plus faibles que celles dues aux interactions électriques. Néanmoins, la diffraction magnétique des X a été observée dès 1972 par de Bergevin et Brunel. Elle est restée une curiosité de laboratoire jusqu'à il y a une dizaine d'années où le rayonnement synchrotron a fourni des faisceaux très intenses de rayons X-durs, jusque vers 100 keV, facilitant ainsi son observation.

La diffraction magnétique des rayons X est certes d'une utilisation beaucoup plus difficile que celle des neutrons qui

reste inégalée pour l'établissement des structures magnétiques. Elle présente cependant deux avantages qui ont motivé son développement en complémentarité avec la diffraction neutronique. Le premier est la possibilité de séparer directement les contributions de spin et orbitale au moment magnétique du fait de leur dépendances angulaires différentes en rayonnement polarisé linéairement. Cette séparation est importante pour la compréhension de l'anisotropie magnétique induite par la composante orbitale. Cela explique les travaux de diffraction magnétique sur les terres rares et leurs alliages. L'autre intérêt est la résolution angulaire bien meilleure en rayonnement synchrotron qu'en diffraction neutronique, ce qui permet des études fines de structures magnétiques complexes comme les structures hélicoïdales des terres rares [18]. Cependant, le véritable « boom » des études magnétiques en rayonnement synchrotron date de 1987 où simultanément G. Schütz et ses collaborateurs [19] ont montré l'existence d'un dichroïsme circulaire magnétique en absorption pour des matériaux ferromagnétiques tandis que D. Gibbs *et al.* [20] ont mis en évidence une augmentation de plusieurs ordres de grandeur de l'intensité de la diffraction magnétique au voisinage des seuils d'absorption. Cette diffraction magnétique résonnante est directement reliée au dichroïsme, les deux processus étant respectivement les parties réelle et imaginaire du même phénomène résonnant, qui n'est autre que les transitions électriques - et non pas magnétiques - dipolaire ou quadripolaire entre états électroniques de spin donné. La sensibilité au magnétisme vient de ce que, dans un matériau magnétique, les densités d'états vides de spin up et down sont différentes du fait de l'échange. Les intensités de l'absorption vers chacun de ces deux états de spin sont donc différentes, puisqu'elles sont proportionnelles à la densité d'états accessibles dans la transition. Leur différence reflète la magnétisation de l'échantillon. Pour qu'elle soit observable en renversant l'aimantation ou le signe de la polarisation circulaire du faisceau X, il faut aussi une polarisation de spin des photoélectrons,

laquelle est induite par le couplage spin-orbite. On s'attend donc à ce que l'effet soit fort pour des transitions $p \rightarrow d$ dans les métaux de transition et $d \rightarrow f$ dans les terres rares qui sondent directement les états magnétiques et pour lesquels l'état initial p ou d est fortement polarisé par le couplage spin-orbite, et à ce qu'il soit très faible pour des transitions K ($s \rightarrow p$). C'est ce qui est observé avec des effets de l'ordre de 10^{-3} dans le dernier cas et de 20 % dans le premier. Le domaine des X-mous qui y est associé est donc le domaine d'excellence des études du magnétisme en rayonnement synchrotron. Des lignes dédiées utilisant des onduleurs spécialement conçus pour émettre de la polarisation circulaire ont de ce fait vu le jour ces dernières années au LURE, comme à l'ESRF et dans les centres de rayonnement synchrotron étrangers.

L'intérêt de cette spectroscopie magnétique X est lié aux règles de sélection intervenant dans l'absorption, à savoir les possibilités de sonder séparément chacun des composants dans un système magnétique complexe et de mesurer sélectivement le moment magnétique porté par chacune des couches de valence d'un atome, par exemple pour mesurer les polarisations de spin des états 5d et 4f dans une terre rare. Une autre richesse de cette spectroscopie est de permettre d'évaluer séparément les composantes de spin et orbitale du moment magnétique par des combinaisons des intensités dichroïques mesurées sur les deux seuils séparés par le couplage spin-orbite, par exemple sur les seuils L_2 et L_3 . Tout ceci explique l'explosion du domaine ces dernières années, tant pour l'étude de matériaux magnétiques massifs que pour celle des couches minces et multicouches magnétiques. La méthode est, en particulier, bien adaptée pour étudier la polarisation magnétique faible de la couche non magnétique dans les sandwichs et multicouches magnétiques par mesure du dichroïsme à un seuil d'absorption de cet élément [21] ainsi que pour évaluer sa propagation en fonction de l'épaisseur. Ce sont là des paramètres fondamentaux pour comprendre les mécanismes du couplage entre couches magnétiques *via* les couches non magnétiques responsables des propriétés spécifiques de ces structures comme par exemple la magnéto-résistance géante.

On a donc vu se développer depuis moins de dix ans toute une série de méthodes résonnantes spécifiques permettant de sonder le magnétisme à partir de la panoplie des techniques synchrotron. C'est bien entendu le dichroïsme circulaire, mais aussi linéaire, en absorption X. C'est aussi la photoémission en polarisation circulaire du faisceau, la photoémission résolue en spin par l'utilisation d'un détecteur de Mott, le dichroïsme magnétique en émission de fluorescence développé par C.F. Hague et ses collaborateurs [22] qui sonde directement les états magnétiques occupés et non plus les états vides au-dessus du niveau de Fermi, et, tout récemment, la diffusion résonnante inélastique des rayons X. Ce sont aussi les méthodes de diffraction magnétique résonnante et de réflectométrie qui permettent d'obtenir, outre l'information spectroscopique, des informations structurales par la dépendance du signal magnétique avec le vecteur de diffusion, par exemple pour étudier la propagation d'ordres magnétiques complexes dans

des terres rares et leurs alliages ou des composés d'actinides, ou encore dans des multicouches [18].

Nouvelles opportunités

La meilleure stabilité, la focalisation accrue, le plus haut flux et la structure temporelle flexible des faisceaux de photons issus des nouvelles machines ouvrent des champs immenses à des recherches impossibles par le passé. On retiendra ici trois ouvertures à titre d'illustration.

Réactivité chimique par effet pompe-sonde

L'expérience la plus simple en temps résolu est de mesurer la réponse d'une espèce à l'excitation par un pulse de rayonnement synchrotron. Le très haut flux permis par les sources de très faible émittance garantit qu'il y a assez de photons dans un seul pulse pour créer un signal mesurable à des temps variés après cette excitation. La capacité de varier l'intervalle entre les pulses successifs rend en effet possible l'examen de processus avec différentes durées de vie.

Un type d'expérience résolue en temps plus exigeante demande deux pulses de photons, un premier pour exciter l'échantillon, un second pour sonder l'état excité ainsi créé. Ces expériences dites pompe-sonde à deux types de photons peuvent être uniquement issues du rayonnement synchrotron mais, et c'est un cas de plus en plus fréquent, la pompe où la sonde peut provenir d'une autre source, comme un laser synchronisé avec le synchrotron. Le processus réactionnel suivi est alors décrit par la collecte des événements pompe-sonde avec des pulses-sondes qui arrivent à des intervalles de temps croissants comme schématisé sur la *figure 12*. Il est facile de comprendre l'importance de ces expériences pour l'étude de la réactivité chimique, des intermédiaires réactionnels, des mécanismes de formation ou destruction, des phénomènes instables. Un exemple très contemporain peut être pris dans le domaine du contrôle des procédés de combustion dont les impacts sur la préservation de l'environnement ou la conservation de l'énergie sont considérables.

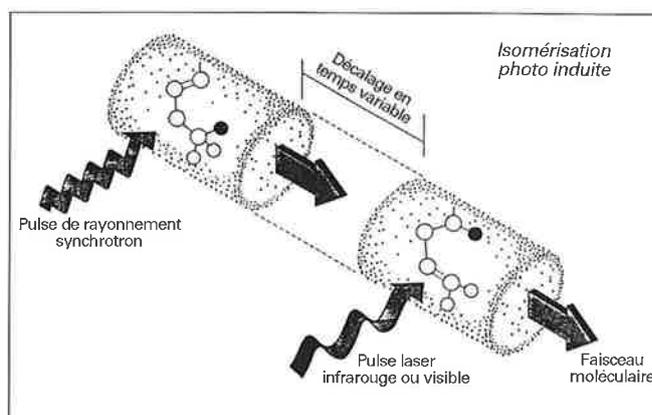


Figure 12 - La cinétique des réactions chimiques peut être suivie par des pulses de lumière issus de deux sources (expériences dites pompe-sonde ou à deux couleurs). Sur ce schéma, un pulse pompe provenant du rayonnement synchrotron provoque une réaction qui est analysée par un pulse sonde venant d'un laser.

Imageries à contraste d'absorption ou de phase

Les qualités de focalisation des faisceaux de rayonnement synchrotron permettent de développer des méthodes d'imagerie en absorption X à l'échelle micrométrique et bientôt submicrométrique, améliorant ainsi de plusieurs ordres de grandeur la résolution obtenue en utilisant des sources classiques. C'est ainsi que se développent plusieurs techniques dérivées de techniques d'imageries classiques comme la microtomographie ou la microanalyse par fluorescence X, ou originales comme l'imagerie magnétique ou la microscopie en X-mous. La plus simple est la microtomographie qui n'utilise pas d'optique de focalisation. C'est la très faible divergence des faisceaux émis par les onduleurs, de l'ordre de quelques 10^{-5} radians à l'ESRF, qui permet d'obtenir par tomographie des résolutions de l'ordre du micromètre pour des échantillons massifs dont les dimensions sont de plusieurs millimètres [23]. La tomographie est une méthode de reconstruction d'images d'objets à trois dimensions à partir d'une série de coupes d'absorption obtenues en faisant tourner l'objet. Cette technique est couramment utilisée industriellement pour le contrôle non destructif avec une résolution de l'ordre du millimètre. La microtomographie permet donc de gagner trois ordres de grandeur en résolution qui est actuellement limitée par les détecteurs. Les applications sont déjà nombreuses en science des matériaux (formation et propagation de microfissures, formation de pores pendant le frittage de céramiques, etc.), comme en médecine (problème de l'ostéoporose). La microdiffraction déjà mentionnée ou la microanalyse par fluorescence X sont des méthodes d'imagerie par balayage qui nécessitent de focaliser à l'échelle micrométrique le faisceau sonde. Leur développement a été freiné jusqu'à ces dernières années par l'absence d'optiques de focalisation suffisamment lumineuses dans le domaine des X-durs. Le développement récent des optiques de Fresnel d'abord en transmission pour les X-mous, puis plus récemment en réflexion pour les X-durs (lentilles de Bragg-Fresnel) entraîne des avancées très rapides. Ainsi la résolution spatiale des microscopes à X-mous, qui utilisent ces optiques de Fresnel comme lentilles, est de l'ordre de quelques nanomètres. Elle permet donc une véritable imagerie à l'échelle atomique. La méthode est cependant limitée aux matériaux légers peu absorbants du fait de la très forte absorption dans le domaine des X-mous. Jusqu'à présent, elle a été essentiellement développée pour l'imagerie des cellules et des composants intracellulaires *in situ* dans leur environnement aqueux, ce que ne permet pas la microscopie électronique, et ce en utilisant la fenêtre de transparence de l'eau vers 30 Å. En science des matériaux, il est nécessaire de recourir aux X-durs pour avoir une transparence suffisante de l'échantillon et les optiques X ne permettent pas jusqu'à présent d'obtenir un véritable microscope. On ne dispose encore que des méthodes de balayage d'un faisceau focalisé. Les résolutions obtenues avec faisceaux focalisés par une lentille de Bragg-Fresnel ou par une fibre de verre conique sont de l'ordre du micromètre. Mais les progrès en cours dans ces technologies permettent d'espérer des résolutions submicrométriques.

D'ores et déjà, la microdiffraction X, qui n'est pas une technique d'absorption, permet en utilisant les onduleurs

d'ESRF une imagerie à une dimension à l'échelle micrométrique (les temps de comptage sont encore prohibitifs pour l'imagerie à 2D à grand champ du fait de la faible section efficace de diffraction). Cette méthode peut être associée à la microtomographie pour identifier des phases cristallines en particulier lorsqu'elles présentent des absorptions similaires, ou à la microanalyse par fluorescence X [24]. Cette dernière méthode, qui utilise un détecteur solide sensible à l'énergie des photons, permet de cartographier la répartition d'un élément donné dans un objet. La résolution obtenue à l'ESRF dans des expériences sur les répartitions de Ca, Ti et Fe dans des cendres [24] est de deux microns (utilisation d'un capillaire conique en verre pour focaliser le faisceau). Les applications prévisibles concernent bien évidemment l'analyse des traces dans les sols ou les végétaux (environnement) mais aussi la pharmacologie (fixation d'une molécule dans les cellules) et la science des matériaux (dopage des semi-conducteurs par exemple). D'ores et déjà des lignes de lumières X sont dédiées aux États-Unis et au Japon à la caractérisation des circuits électroniques aux diverses étapes de leur élaboration.

L'imagerie magnétique exploite le contraste d'absorption lié au dichroïsme magnétique circulaire. Les premiers essais ont été effectués en X-mous aux seuils L des métaux de transition où l'effet dichroïque est fort, de l'ordre de 10 à 20 %, par J. Stöhr et ses collègues [25]. Ils ont détecté les photoélectrons émis sur la surface d'un disque magnétique composé de CoPtCr, par absorption de rayons X-mous polarisés circulairement. Ils les ont recueillis au moyen d'un microscope photoélectronique et ont ainsi obtenu des images de domaines magnétiques avec une résolution spatiale égale au micron. La *figure 13* représente cette expérience. Les clichés de la partie A sont les images des domaines magnétiques d'un de ces disques enregistreurs, images obtenues avec des rayons X d'énergies différentes (collectés avant puis aux seuils d'absorption L_3 et L_2 du cobalt - partie B) et polarisés circulairement à droite. Le disque est composé de bandes magnétiques dont les dimensions vont de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ à $10 \times 0,5 \mu\text{m}^2$, structures qui se distinguent aisément par les différents espacements visibles sur les images présentées.

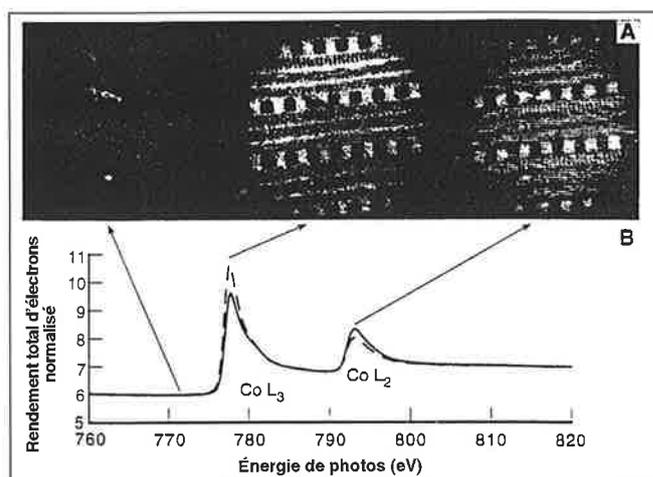


Figure 13 - Image par rayons X des différents domaines magnétiques formés par du cobalt dans un disque enregistreur de composition CoPtCr.

Les méthodes d'imagerie que nous avons brièvement décrites ci-dessus reposent toutes sur le contraste d'absorption X (sauf la microdiffraction). Récemment sont apparues de nouvelles méthodes, encore en cours de test, qui exploitent des contrastes de phase en faisceau cohérent. Ces méthodes se sont d'abord développées dans les X-mous, puis tout récemment en X-durs sous l'impulsion de Snigirev et son équipe à l'ESRF [26]. Elles exploitent les propriétés de cohérence des faisceaux de lumière émis par des onduleurs pour faire interférer les faisceaux diffractés par diverses zones de l'échantillon sous des angles différents du fait d'une variation locale d'indice. Ces variations d'indice sont très faibles dans le domaine des X-durs, de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} , et d'un ordre de grandeur plus fortes pour les X-mous. Elles suffisent pour induire à un mètre de l'échantillon des déflexions de l'ordre de quelques microns, qui vont renforcer le contraste d'absorption dû à des interfaces ou à des bords d'hétérogénéités, en le soulignant d'une série de franges plus claires ou plus sombres suivant le déphasage. La figure 14 illustre l'augmentation de contraste obtenue entre une image en mode d'absorption enregistrée immédiatement derrière l'échantillon - ici un morceau de vertèbre humaine - et l'image en mode de contraste de phase obtenue en reculant le détecteur d'un mètre [27]. La résolution obtenue est de l'ordre de quelques microns. Cette augmentation de contraste est particulièrement intéressante pour les matériaux légers qui présentent

peu de contraste d'absorption. Ainsi a pu être observée, par exemple, l'initiation de microfissures dans de l'aluminium renforcé par une fibre de SiC. Un des champs d'application les plus prometteurs est évidemment l'imagerie des tissus humains qui présentent peu de contraste en radiographie d'absorption (en dehors du contraste des os par rapport aux tissus). Des premiers résultats viennent d'être obtenus en microtomographie en faisceau cohérent [26] pour imager à trois dimensions une artère coronaire humaine (*in vitro*) avec une résolution de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ et des durées d'exposition de 0,2 seconde par image. L'interprétation des images souffre encore d'un analyse incomplète des mécanismes du contraste. La reconstruction montre cependant une grande richesse d'informations, notamment sur les interfaces entre l'artère et les tissus environnants pour lesquels il n'y a pratiquement pas de contraste d'absorption. Signalons que, si l'on éloigne suffisamment le détecteur de l'échantillon, on obtient finalement un hologramme. La faisabilité de cette méthode d'holographie avait déjà été démontrée pour les X-mous il y a quelques années, mais sa possibilité en X-durs, donc sur des échantillons épais, ouvre de nouvelles perspectives.

Enfin, rappelons qu'à l'autre extrémité du spectre, l'infrarouge permet lui aussi l'imagerie à haute résolution, de même que pour les surfaces les méthodes de photoémission et de spectroscopie Auger bénéficient grandement du rayonnement synchrotron.

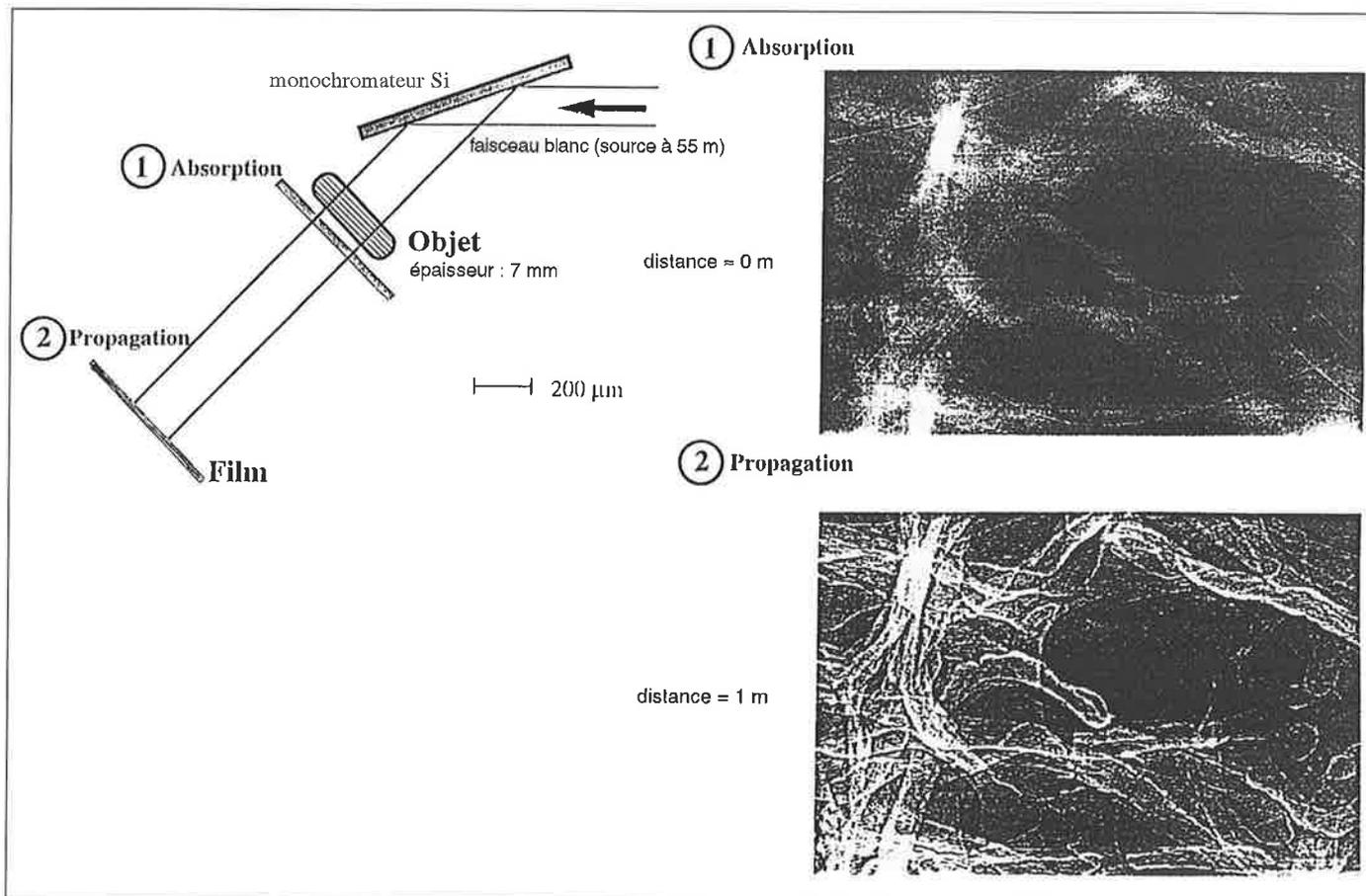


Figure 14 - Image en contraste de phase (2 - Propagation) d'une vertèbre humaine effectuée à une énergie de 19 keV comparée à l'image en mode absorption (1) montrant l'accroissement de la résolution obtenue.

Nano- et microfabrications

En tant qu'activité de recherche, la lithographie par rayons X-mous est implantée en rayonnement synchrotron depuis une décennie. Le premier support à cette utilisation de faisceaux de lumière de courte longueur d'onde a été l'effort en miniaturisation nécessaire pour concevoir de manière alternative aux procédés classiques les composants de plus en plus puissants que requiert l'industrie de la microélectronique. Ce secteur s'étend en fait aujourd'hui à bien d'autres (de l'optique à la mécanique, à l'acoustique, au magnétisme, etc.) qui imposent d'aller vers des tailles situées au-delà des techniques de lithographie optique encore largement utilisée industriellement.

Le rôle du rayonnement synchrotron pour fabriquer ces nanostructures et circuits intégrés est d'autant plus intéressant que des composants de si petites dimensions rendent opérant des phénomènes physiques impossibles à mettre en œuvre pour des tailles plus grandes et de nouvelles technologies vont apparaître. Il s'agit par exemple de l'accroissement de la vitesse de transport électronique des transitions par réduction spatiale de deux à une dimension de ce transport (fils quantiques), voire à zéro dimension (puits quantiques). Cette réduction laisse espérer la création de systèmes comme des guides d'ondes qui seraient basés sur la cohérence d'états électroniques quantiques.

Ce besoin en résolution croissante pour obtenir une intégration maximale sur des couches de quelques microns [28] se double aujourd'hui de plus en plus de la nécessité de produire des objets de dimensions inférieures au millimètre afin de satisfaire une demande qui se diversifie très rapidement : capteurs, filtres, débitmètres, transmetteurs, accéléromètres, actionneurs et micromachines en général dont l'intérêt est vital, de l'industrie automobile (détecteur de chocs à faibles coûts, injecteurs miniatures) à l'espace (équipements de faible encombrement et poids des satellites, maintenance embarquée des moteurs) en passant par le médical (microchirurgie, organes artificiels) ou l'ingénierie chimique (multiplication de minimodules d'analyses automatisés en contrôle à distance des chaînes de production). La liste potentielle est très longue.

Un des procédés les plus performants pour ce faire est celui appelé LIGA, pour Lithographie - Galvanoforming - Abformung, mis au point ces dernières années en Allemagne à l'Institut des MicroTechniques du Kernforschungszentrum de Karlsruhe et à l'Institut des Microfabrications de Mayence. Il permet de réaliser des microstructures pseudo tridimensionnelles à haut facteur de forme (rapport hauteur sur largeur de l'ordre de cent) avec une très grande précision. Ces objets peuvent atteindre des dimensions latérales minimales de l'ordre du micron, définies avec une précision submicronique et des épaisseurs de quelques centaines de microns [29]. Ce résultat est essentiellement dû à la première étape du procédé qui est une lithographie X de profondeur qui consiste à répliquer un masque par irradiation d'un substrat recouvert d'une résine sensible en utilisant le rayonnement synchrotron dans la gamme de longueur d'onde 0,1 à 0,4 nm. Le faisceau synchrotron quasi parallèle est la source idéale pour atteindre les précisions requises. Le moule de résine ainsi formé peut être ensuite reproduit dans

une grande variété de matériaux par étapes successives d'électrodéposition ou moulage par injection.

La figure 15 est une réalisation actuellement des plus accomplies. Il s'agit d'un micromoteur électromagnétique à faible résistivité qui lui assure un fonctionnement suffisamment long pour, par exemple, pouvoir l'utiliser en chirurgie d'intervention minimale. L'ensemble rotor-stator-conteneur ne fait que 2 mm de diamètre, avec un couple de l'ordre de 10^{-6} Nm et un régime de 10^6 rpm. Un microembayage toujours fabriqué avec le procédé LIGA est adaptable afin que vitesse de rotation et couple correspondent à diverses utilisations.

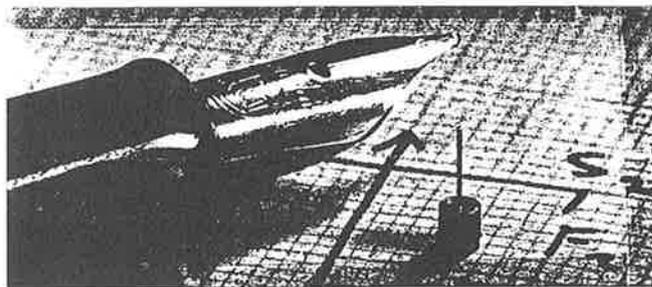


Figure 15 - Vue du micromoteur réalisé par le procédé LIGA à l'Institut des Microfabrications de Mayence.

L'ère des micromachines est donc ouverte, ce qui, à très moyen terme, devrait bouleverser notablement nos économies et modes de vie. Des anneaux de rayonnement synchrotron entièrement dédiés à ce type de production (nanocomme microfabrication) sont en commercialisation (Helios d'Oxford Instrument et Aurora de Sumitomo pour la lithographie).

A titre de conclusion

Ces quelques pages ne donnent qu'un aperçu très incomplet et très orienté des possibilités offertes par le rayonnement synchrotron comme moyen d'investigation (ou d'élaboration) des matériaux. Elles ont volontairement oublié tout ce qui concerne les spectroscopies photoélectroniques qui, par analyse des électrons éjectés lors de l'absorption du rayonnement ultraviolet ou X, en énergie cinétique comme en direction, donnent des informations sur les énergies de liaison. On en connaît l'importance pour comprendre les mécanismes qui régissent la surface (catalyse, effets magnétiques, croissance épitaxiale). Rien n'a également été dit sur les diffusions centrales ou à grands angles des rayons X, indispensables pour atteindre dispersion et morphologie des matériaux désordonnés, des polymères ou des liquides. Nous avons également omis les diffusions diffuses qui permettent de décrire la cohérence ou non des mouvements interchaînes des molécules biologiques, complément naturel aux divers types de cristallographie plus connues des protéines, des acides nucléiques ou des virus.

On voit donc l'immense richesse et la grande portée de l'aventure scientifique en cours, les sources de dernière génération offrant de surcroît des qualités exceptionnelles de lumière,

– en densité et cohérence de photons par les très faibles émittances,

– en caractéristiques temporelles par les divers modes de fonctionnement en multipaquets d'électrons,

– en couplage de longueurs d'onde par association d'onduleurs, procédés qui sont à peine maîtrisés mais qui laissent imaginer d'énormes marges de progression.

L'histoire commune entre rayonnement synchrotron et science des matériaux n'est donc pas prête de se terminer.

Références

- [1] Parent P., Laffon C., Cassuto A., Tourillon G., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, p. 5088.
- [2] Oberl A., Schuster M., Göbel H., Meyer A., Matz R., Snigirev A., Snigireva I., Freund A., Lengeler B., Heinecke H., *J. Phys. D.*, **1995**, 28, A200.
- [3] Raoux D., *Resonant Anomalous X-ray Scattering*, **1994**, Elsevier Science BV, p. 323 ; Ice G.E., Sparks C.J., Shaffer L.B., *ibidem*, p. 265-294 ; Simon J.P., Lyon O., *ibidem*, p. 305.
- [4] Renevier H., Hodeau J.L., Wolfers P., Andrieu S., Weigelt J., Frahm R., à paraître dans *Phys. Rev. Lett.*
- [5] Sauvage-Simkin J., Pinchau R., Massies J., Claverie J., Jedrecy N., Bonnet J., Robinson I.K., *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, 62 (5), p. 563.
- [6] Ferrer S., Fajardo P., de Bergevin F., Alvarez J., Torrelles X., H.A. Van der Vegt H.A., Etgens V.H., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, p. 747.
- [7] Rieutord F., Simon R., Conradt R., Müller-Buschbaum, P., soumis à publication.
- [8] Peremans A., Tadjeddine A., *Chem. Phys. Lett*, **1994**, 220, p. 481.
- [9] Reffner J., Carr G.L., Sutton S., Hemley R.J., Williams G.P., *SR News*, **1994**, 7 (2), p. 30.
- [10] Itié J.P., Polian A., Calas G., Petiau J., Fontaine A., Tolentino H., *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, 63(4), p.398.
- [11] Loubeyre P., Le Toullec R., Hanfland M., Häusermann D., à paraître.
- [12] Guyot-Sionnest N.S., Villain F., Bazin D., Dexpert H., Le Peltier F., Lynch J., Bourmonville J.P., *Cat. Lett.*, **1991**, 8(5, 6), p. 283.
- [13] Moggridge G.D., Rayment T., Ormerod R.M., Morris M.A., Lambert R.M., *Nature*, **1992**, 358, p. 658.
- [14] Thomas J.M., Greaves G.N., *Catal. Lett.*, **1993**, 20, p. 337.
- [15] Clausen B.S., Grabaer L., Steffensen G., Hansen P.L., Topsoe H., *Catal. Lett.*, **1993**, 20 (1.2), p. 23.
- [16] Wong J., Larson E.M., Holt J.B., Waide P.A., Rupp B., Frahm R., *Science*, **1990**, 249, p. 1406.
- [17] Strajer V., Teng T., Ursby T., Pradervand C., Ren Z., Adachi S., Schildkamp W., Bourgeois D., Wulff M., Moffat K., à paraître dans *Science*.
- [18] Raoux D., *Proceedings Colloque Soleil - Lure*, **1996**.
- [19] Schütz G., Wagner W., Wilhelm W., Kienle P., Zeller R., Frahm R., Materlik G., *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, 58, p. 737.
- [20] Gibbs D., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, 61, p. 1261 ; *Phys. Rev.*, **1991**, B43, p. 5663.
- [21] Baudelet F., Dartyge E., Krill G., Kappler J.P., Brouder C., Piecuch M., Fontaine A., *Phys. Rev.*, **1991**, B 43, p. 5857.
- [22] Hague C.F., Mariot J.M., Strange P., Durham P.J., Giorffy B.L., *Phys. Rev.*, **1993**, B 48, p. 3560.
- [23] Bonse U., Busch F., Günnewig O., Beckmann F., Delling G., Hahn M., Kvik A., *ESRF Newsletter*, **1996**, 25, p. 21.
- [24] Engström P., Rindby A., Janssens K., Osan J., à paraître.
- [25] Stöhr J., Wu Y., Hermsmeir B., Samant M.G., Harp G.R., Koranda S., Dunham D., Tonner B.P., *Science*, **1993**, 259, p. 658.
- [26] Raven C., Snigirev A., Snigireva I., Spanne P., Souvorov A., Kohn V., *Appl. Phys Lett.*, **1996**, 69 (13).
- [27] Cloetens P., Barrett R., Baruchel J., Guigay J.P., Schlenker M., *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **1996**, 29, p. 133.
- [28] Rousseaux F., Haghiri-Gosnet A.M., Kebabi B., Chen Y., Launois H., *Microelectronic Engineering*, **1992**, 17.
- [29] Ehrfeld W., Münchmeyer D., *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.*, **1991**, A(303), p. 523.

CATALYSTS FOR THE CHEMICAL PROCESS INDUSTRY

**ACTIVATED METALS
& CHEMICALS, INC.**



PMC

**PRECIOUS METALS
CORPORATION**

Sponse Nickel™ Catalysts (made by the Raney⁽¹⁾ process).
Used in hydrogenation processes to make: sorbitol, toluene
diamine, fatty amines, butanediol, and more.

(1) Murray Raney, US Patent 1.628.190 (1927)

Palladium, platinum and ruthenium catalysts for
hydrogenation reactions. Custom catalysts for
pharmaceuticals and fine Chemicals manufacture.

Represented in France by C3P - Tél.: 01.43.42.42.97 - Fax: 01.43.42.97.62
Head Office: Activated Metals & Chemicals, Inc., PO Box 4130, Sevierville, TN, USA 37864
TEL.: 00-1-423-453-7177 - FAX: 00-1-423-428-3446

GROS

RESINES POLYESTER DIELECTRIQUES

13, rue Victor Hugo - B.P. 63 - 59871 Saint-André lez Lille Cedex
Téléphone : 03 20 51 21 33 - Télécopie : 03 20 06 98 33