

Diff/Abs beamline transfer

22/10/01

I.	INTRODUCTION	4
II.	SUMMARY OF THE DCI/LURE H10 BEAMLINE	4
II.1.	MOTIVATION OF THE DEVELOPMENT OF H10 AT LURE.....	4
II.2.	PARTNERS AND SUPPORTING INSTITUTIONS.....	4
II.3.	DESCRIPTION OF THE BEAMLINE: INSTRUMENTATION AND EXPERIMENTS.....	4
III.	SCIENTIFIC APPLICATIONS	4
III.1.	SCIENTIFIC INTERESTS FOR CRMHT : HIGH TEMPERATURE STUDIES.	5
III.1.1.	<i>Introduction.....</i>	5
III.1.2.	<i>Research activities at SOLEIL.....</i>	5
III.1.2.1.	Structural studies of oxides in the molten state	5
III.1.2.2.	Phase transitions and melting processes	6
III.1.2.3.	Structural and dynamic properties in melting salts.....	6
III.1.2.4.	Structural studies on pure metals and metallic alloys.....	6
III.2.	THIN FILMS AND INTERFACES	7
III.2.1.	<i>Mechanical properties and surface coatings</i>	7
III.2.2.	<i>Electro-chemical interface structures on the atomic scale.....</i>	8
III.3.	STUDY OF SELF-SUSTAINED REACTIONS USING TIME RESOLVED X-RAY DIFFRACTION COUPLED WITH INFRARED THERMOGRAPHY.	9
III.4.	SPECIFIC INSTRUMENTAL TECHNIQUES	9
III.4.1.	<i>Quasi simultaneous scattering and absorption spectroscopy</i>	9
III.4.2.	<i>DAFS.....</i>	10
III.4.3.	<i>Grazing incidence EXAFS (ReflEXAFS).....</i>	10
III.4.4.	<i>Polarization EXAFS.....</i>	10
III.4.5.	<i>Time resolved X-ray diffraction</i>	10
III.4.6.	<i>Strain measurement as a function of temperature.....</i>	10
IV.	SETTING-UP OF THE BEAMLINE ON SOLEIL.....	10
IV.1.	SOURCE.....	10
IV.2.	GENERAL CHARACTERISTICS	10
IV.2.1.	<i>Energy range.....</i>	10
IV.2.2.	<i>Intensity.....</i>	11
IV.2.3.	<i>Energy resolution</i>	12
IV.3.	POSITION OF THE OPTICAL AND EXPERIMENTAL SETUPS.....	12
IV.3.1.	<i>Position of the optical setup.....</i>	12
IV.3.2.	<i>Position of the experimental setup.....</i>	13
IV.3.2.1.	Intensity	13
IV.3.2.2.	Vertical divergence	14
IV.3.2.3.	Focal spot size.....	14
IV.3.3.	<i>Choice of the distance between the optical setup and the experimental setup.....</i>	15
IV.4.	PRELIMINARY DRAWING OF THE SETUP.....	15
V.	TRANSFER.....	16
V.1.	FRONT END.....	17
V.2.	OPTICS.....	17
V.3.	EXPERIMENTAL SETUP.....	17
V.4.	COMPUTER CONTROL.....	18
VI.	NEW INVESTMENTS.....	18

VI.1.	DIFFRACTOMETER.....	18
VI.2.	SECONDARY FOCUSING OPTIC.....	19
VI.3.	HIGH TEMPERATURES	19
VI.4.	DETECTORS	20
VI.4.1.	<i>Fluorescence measurements</i>	20
VI.4.2.	<i>Detector with a high count rate</i>	20
VI.4.3.	<i>The CAT Pixel Proportional Gas Counter Detector</i>	20
VII.	INFRASTRUCTURES	20
VII.1.	HUTCHES, WALLS, ROOFS	20
VII.2.	WATER, GAS, ELECTRICITY, COMPRESSED AIR.....	20
VII.3.	AIR-CONDITIONING	21
VII.4.	GAS EXTRACTION.....	21
VII.5.	LIFTING APPARATUS	21
VII.6.	SPECIFIC NEEDS TO THE USE OF POWER LASERS	21
VII.7.	STORAGE ROOM AND LABORATORY FOR SAMPLE PREPARATION	22
VIII.	FINANCE	22
IX.	SOLEIL / RÉGION CENTRE CONTRACT	23
X.	PEOPLE	23
X.1.	PEOPLE DIRECTLY INVOLVED.....	23
X.2.	COLLABORATIONS.....	23
X.2.1.	<i>High temperatures</i>	23
X.2.2.	<i>Mechanical properties of solids, coatings and thin films</i>	24
X.2.3.	<i>SHS</i>	24
X.2.4.	<i>Structure of electrochemical interfaces</i>	24
X.2.5.	<i>Catalysis</i>	24
	Annexe 1	25
	Annexe 2a	35
	Annexe 2b	41
	Annexe 3a	45
	Annexe 3b	49
	Annexe 4	50

I Introduction

The Diff / Abs beamline (line H10 at LURE) is one of the LURE beamlines which probably will be transferred to SOLEIL. The purpose of this document is to try to define the conditions of this transfer in technical, financial, and finally in human terms.

II Summary of the DCI/LURE H10 beamline

II.1. Motivation of the development of H10 at LURE

The objective of building this beamline at LURE, were the following:

- to develop the use of high temperatures thanks to the involvement of the Research Center on Materials at High Temperature (CRMHT) in the project
- to provide the capability of making simultaneous X-ray scattering and X-ray absorption spectroscopy experiments.
- to take advantage of the fact that this experiment is the only one on the H10 bending magnet (contrary to most of the DCI beamlines which are shared by several experiments)
 - to concentrate the maximum intensity on the sample by means of vertical and horizontal focusing (5.5 mrad).
 - to have a lot of room in the experimental station to install relatively large devices.
- to build an optics with characteristics compatible with a later transfer to a bending magnet on SOLEIL

II.2. Partners and supporting institutions

The development of the H10 beamline on the LURE DCI ring is the result of a partnership between the Research Center on Materials at High Temperature (CRMHT) in Orléans, with an important financial contribution from the Région Centre and at a lower level from the French Institute of Petroleum (IFP) and the CEA / DAM. From a technical point of view, LURE took care of the construction of the beamline, CRMHT was essentially involved in the development of high temperatures capability and of the detection. Other partners at the time of the APS of the beamline (1995) provided scientific support : the Laboratory of Crystallography in Grenoble, Rhône-Poulenc Recherches (RPC, Aubervilliers) and the Institute of Condensed Matter Chemistry in Bordeaux. In a more general way, the Chemical Sciences and Physical Sciences departments of the CNRS as well as the CEA Material Sciences Department expressed interest in such a beamline during the decision to construct it by the Board of Directors of LURE (in December, 95).

II.3. Description of the beamline: instrumentation and experiments

For a description of the H10 beamline, we refer to the H10 section to be published in the last activity report of LURE (Appendix 1)

III Scientific applications

Diff / Abs is a beamline which meets to a relatively large number of needs in the field of structural analysis in materials science.

This beamline is a tool for applying several experimental techniques (powder and monocrystal diffraction, wide angle scattering, absorption spectroscopy, ReflEXAFS, X-ray reflectivity, DAFS, surface diffraction, time resolved diffraction, micro-diffraction and micro-EXAFS if we include the Kirkpatrick-Baez (K.B.) system ...) to projects in materials science. The materials studied may be metallic alloys, soft matter, catalysts, semiconductors, etc..

The major scientific domain investigated on H10 at LURE, because of the strong involvement of CRMHT, is the field of high temperatures applied to the structural study of oxides and ceramics, from the solid to the molten state. In 2001, the greatest demand (33%) was for diffraction at high temperature (not necessarily very high). One aspect of the transfer of the beamline to SOLEIL will be the diversification of the heating systems available on the beamline in order to fit various sample geometries, instrumental techniques, atmospheres and materials. During the period of transition, one issue will be the balance between a few selected scientific topics (such as the studies of materials at high temperature) and outside user involvement : we are thinking in particular about associating a local contact for every type of experiment.

III.1. Scientific interests for CRMHT : high temperature studies.

III.1.1. Introduction

Until the last few years, very few experimental data have been recorded on both the structure and the local dynamics of the liquid state, in particular during cooling down to solidification. The main reason is the technical difficulty of *in – situ* experiments at high temperatures.

CRMHT developed, on the H10 beam line at LURE, a general-purpose facility for experiments combining X-ray diffraction and absorption over a very large range of temperatures, in order to investigate structural properties at short and medium distances of a large variety of oxides. The experimental chamber integrated with the H10 beam line uses a system of aerodynamic levitation combined with laser heating. A spherical sample can be maintained at a stable position in a neutral (Ar, He) or reagent (O₂, H₂) gas flow and the full power of the laser CO₂ beam (100 W) is focused on the sample by a set of spherical mirrors, making it possible to reach extremely elevated temperatures (3000°C on spheres of ZrO₂).

After its important participation in the H10 beam line, CRMHT wishes to pursue and extend its research activities on the " Diff / Abs " beam line to be set up at SOLEIL. The laboratory wants to contribute to the construction and the technical and scientific development of the new line. The objectives are to fulfill our own scientific projects and also to promote this tool within the national and international scientific community in the high temperature field.

This beam line will address a large part of the scientific needs of CRMHT, in particular in classical and anomalous X-ray diffraction, XANES and EXAFS and also in micro diffraction (for instance, to study heterogeneity in the liquid state). Two principal domains of investigation can be defined: (1) the behavior of solids at high temperature and (2) molten materials. These studies present fundamental aspects and also hold particular interest for technological applications and industrial processes. A general document will be sent to the Scientific Direction of SOLEIL, defining the scientific and technical needs of the laboratories of the Région Centre with respect to synchrotron radiation.

III.1.2. Research activities at SOLEIL

III.1.2.1. Structural studies of oxides in the molten state

The investigation of materials in extreme conditions is one of the important challenges for the third generation synchrotron laboratories, especially concerning characterization of materials in the high-temperature solid and molten states. This is required in high-technology and consumer industries such as glasses, cements, concretes, ceramics etc. The analysis of the behavior of the materials at high temperature is one of the keys to success in numerous technical domains: fabrication and characterization of materials, chemical process control, treatment of waste, metallurgy, optimization of engine performance, behavior of catalysts, and so on. New research tools are needed by the materials community to complement existing spectrometries at high temperature, in order to investigate materials with different types and degrees of order and the disorder. The need for structural characterization as a function of temperature, up to 3000°C, is necessary. This capability does not exist at any existing synchrotron laboratory.

In the field of x-rays, the analysis chamber developed by CRMHT at H10 is the only one to combine x-ray absorption and diffraction in the same experiment. The use of a high temperature device on the 3rd generation synchrotron radiation source SOLEIL will allow two simultaneous measurements on molten materials:

- X-ray absorption to characterize finely the structure and dynamics of liquids at high temperature, including electronic properties, oxidation state, valence, and short-range order.

- Elastic scattering, including the capability for anomalous scattering, at wide angle to characterize the short- and medium-range topological and chemical order.

Synchrotron radiation is complementary to the other techniques used at CRMHT like neutron scattering and NMR. The combination of these various techniques should allow a comprehensive structural characterization of molten and other disordered materials (amorphous materials and glasses).

III.1.22 Phase transitions and melting processes

X-rays are mainly used in material sciences from room temperature up to 1800°C for the study of phase transitions and for the determination of lattice parameters and thermal expansion coefficients. The aim of this project is to be able to study sintering reactions and the melting mechanisms of different oxides, specifically used in the glass industry, and to analyze the influence of the main parameters, in particular the heating speed. This very important problem concerns not only the industrial aspect (homogeneity of glasses, problems of melting points, inclusions, etc...) but also the scientific plan because it calls for the understanding of the fundamental mechanisms of chemical reactions and phase transitions.

To follow these kinetics in X-ray diffraction, it is essential to get a very good signal to background ratio at the very short acquisition time (time resolved measurements, typically the dozen millisecond). These studies will find their application in the glass industry, notably for the improvement of the manufacturing processes.

III.1.23 Structural and dynamic properties in melting salts

The processes involved in pyrochemical treatment consist of extracting or fabricating materials at high temperature in a molten salt environment and thus in the absence of water. These processes are already widely used in the preparation of metals and alloys. They have significant advantages for the recycling of nuclear waste, which is one of the concerns of the GDR PRACTIS in which CRMHT is actively involved.

The electrochemical separation of such systems by pyrochemical methods, as well as their extraction by molten metals, requires a precise knowledge of their chemical speciation, like coordination number, charge and degree of oxidation.

The experimental studies will be made from room temperature up to the molten state (with laser heating) and will require the design of a cell particularly adapted to the problems of volatility and reactivity of these materials.

III.1.24 Structural studies on pure metals and metallic alloys

Development of alternative techniques of levitation, in addition to aerodynamic levitation, is required to extend the work carried out on oxides to the metal samples.

A collaboration was approved by the MEN in January 2001, within the framework of the program PROCOPE, with D. Holland-Moritz and I. Egry (Cologne, Germany), specialists in the measurement of thermophysical properties of liquid metals by electromagnetic levitation.

Our objective is to design, develop and test performance of a specific cell dedicated to liquid metal analysis, combining EXAFS and wide angle x-ray scattering (WAXS). This device will be made available to the entire metallurgical community. The capability for simultaneous experiments with x-ray absorption and scattering in a contactless levitation configuration would be the first of its kind in the world. The techniques used with synchrotron radiation require very good sample stability, and our experience has shown that it is essential that the sample chambers specifically developed for the levitation technique be integrated with the experimental facility.

CRMHT has, in Orléans, aerodynamic levitation equipment with environmental control for the measurement of surface tension. Our laboratory would thus be uniquely qualified to adapt the

electromagnetic levitation to connect structural properties with thermophysical properties of liquid metal samples at very high temperature.

An important feature of levitation techniques is a unique ability to access deeply supercooled and other metastable states, due to the absence of heterogeneous nucleation at container walls. This makes it possible to study regions of phase space not normally accessible, for example liquids supercooled hundreds of degrees below the melting point, where the physical and chemical properties may be significantly altered. It also provides the capability for making new metastable solid phases in regions of the phase diagram not previously explored. This has enormous potential for both industrial and geological applications.

III.2. Thin films and interfaces

III.2.1. Mechanical properties and surface coatings

In X-ray diffraction, the inter-reticular distance is used as a strain gage: the analysis of the displacement of the position of a diffraction peak gives information about macro-strains or macro-stresses whereas the analysis of the line profile permits gives information about micro-strains or micro-stresses. In addition to its non-destructive character, diffraction presents the advantage of phase selectivity and permits an analysis of both microstructures and mechanical properties of a given material. Thin layers and surface treatments interest various industrial sectors: electronic microelectronic, automotive and biomedical industries (corrosion, friction, etc.). The mechanical behavior of these systems conditions their future applications. It is therefore necessary to study the intrinsic mechanical properties (residual stresses and induced effects on physical properties such as elasticity) as well as the mechanical behaviour of these materials when they are reduced to small dimensions.

The nanocrystalline character (grain size) and small thicknesses of some coatings and surface treatments and the specific technical requirements (in-situ experiments at temperature for rapid processing, for example) make the use of synchrotron radiation indispensable. Three laboratories have been involved in this project since the creation of the H10 beam-line (see Appendix 2a and 2b):

In-situ temperature measurements - coupled with a furnace: oxidation of Zircalloy (SRMA-CEA, Saclay); strains appearing during solid-state transformation of Ti/Al - coupled with optical measurements of curvature (TECSEN, Marseille).

In-situ mechanical tests - coupled with a small tensile tester device: behaviour of thin films and multilayers - elasticity, metallic coatings of polymers, biomaterials (LMP, Poitiers). These experiments also require the use of an optical microscope during the tensile test (camera for both observation of cracks and the measurement of macro strains).

These studies require the present specifications of the line (range of energies 4-20 keV, optical focusing, detectors). Moreover, coupling of diffraction and absorption makes it possible via the DAFS technique to analyse the chemical composition of a solid solution or each constituent of a multilayer.

In the future two directions need to be developed:

- In situ tensile tests as a function of temperature (development of a device in partnership),
- Use of a micro x-ray beam on the sample (KB mirrors).

This local probe would permit the study of thin film delamination phenomena (c.f. Appendix 2) crack formation of films during tensile test (cartography of distortions/strains), grain by grain distortions/strains in a polycrystalline material, development of phases and strain fields during wear, etc.

The beam line will operate in a monochromatic mode. Thus, when the grain size will be larger than the focused beam on the sample, it will be necessary to install a precision goniometer. In the case where the dimension of the grains is distinctly lower than that the beam spot, the use of a 2D

detector (powder pattern) such as a CCD camera (time of integration and fast analysis) will avoid the mechanical problems induced by the goniometer (stationary sample). In both cases, the change of wavelength must not induce an uncontrolled displacement of the beam spot on the sample. To avoid air scattering and absorption, experiments under primary vacuum would be desirable (especially at low energies). The positioning of the x-ray beam on the sample (calibration of the translation in the horizontal plane) will be accomplished using a marker (fluorescence detector).

III.2.2. Electro-chemical interface structures on the atomic scale

Electro-chemical interface characterization using X-rays is strongly dependent on the availability of intense beams because on one hand it is necessary, for in situ measurements, to go through the electrolyte and on the other hand the volume of material interacting with X-rays is weak.

The use of the synchrotron emission from the 1970s made it possible to make significant progress. The use of grazing incidence and especially reflection of X-rays makes it possible to probe only the superficial zone. But even here, it is necessary to have a beam with a low divergence; the synchrotron brilliance is thus adapted to this type of measurement. Numerous techniques were used (surface scattering and diffraction, standing waves, X-ray reflectivity, reflEXAFS, XAS in fluorescence mode etc.) to study surfaces and interfaces under high vacuum, under controlled atmosphere or inside a liquid. The presence of the electrolyte complicates the measurements somewhat because of the strong absorption of the beam by the liquid (mostly water), notably below 8 keV, and several publications were dedicated to the question of the optimization of the geometry of electro-chemical cells according to the technique used and the performance of the synchrotrons.

An interesting specific experiment on the electrochemical interface is to control the nature and kinetics of the reactions which take place at the surfaces, through the potential applied to the electrode with regard to a reference potential in the solution. This unique possibility makes time resolved experiments extremely interesting. Some studies took advantage of the possibilities offered by 3rd generation synchrotron sources. Experiments carried out by P.Allongue of the Laboratory of Physics of Liquids and Electrochemistry, (CNRS-UPR 15 / Paris 6 University) combined the techniques of near field microscopy (STM / AFM) and X-rays. It is clear that the former, which is not a very expensive laboratory technique, makes it possible to optimize the systems before characterizing with x-rays. X-ray measurements made in situ, would be even more valuable.

- *Ultra thin magnetic Ni, Co and Fe /Au (III) layers:*

These systems have applications in the field of magneto-optical data recording if a perpendicular magnetization is obtained. Using in situ STM, the conditions of deposit were optimized to obtain a layer-by-layer growth. In the case of cobalt and nickel, the observation of Moiré fringes gives information concerning epitaxy, and the analysis of the STM images indicates different elastic stresses for these two systems. These conclusions were confirmed by ex situ EXAFS (measured using grazing incidence and fluorescence mode) on the D21 beamline at LURE. In this case, the thin films had been covered with copper to avoid any oxidation of the metal. The EXAFS brought, additional information on the crystalline structure of the films of 2-3 and > 10 atomic layers. The films of cobalt have an HCP (0001) structure with the c axis perpendicular to the surface, while those of nickel are FCC (111). In the case of iron, the EXAFS reveals a transition from γ -Fe (111) to α -Fe (110) for a thickness around 2-3 monolayers. The revealing of near Au neighbours, in case of the iron, suggests an atomic model compatible with the metal needles observed by STM in very first stages of the deposit.

It is clear being able to carry out in situ measurements would bring a better understanding of the phenomena. For example, we could estimate the influence of the copper deposit on the relaxation of the elastic strains and , confirm with more precision the epitaxial relationship deduced from the STM observations. We could also examine the question of the formation of a surface alloy, hypothesis suggested by the STM observations. They make it possible to study other system that can not be protected with copper. But such measurements are possible only on a third generation machine.

- *Fonctionnalisation Si (III) surfaces by grafting molecular monocoatings (monolayers):*

Hybrid interfaces are interesting in the field of nanoelectronics and biological sensors because of their electronic properties (weak density of states) and of their almost ideal structure. Layers are prepared using different methods (catalytic, photochemical and electrochemical) in the liquid phase on an ultra-flat H-Si (111) surface presenting a perfect staircase structure. In the case of layers obtained by reduction of a salt of diazonium, the in situ STM indicated a local (2x1) structure corresponding to the acceptable maximal molecular density. The in situ surface diffraction measurements were carried out at ESRF. They reveal a surface peak corresponding to the STM observations. The amplitude of the signal is, however, much smaller than expected, and this suggests that the molecules stick to the surface according to a process of random germination but without a domain of growth stage. Assuming a random nucleation of domains of structure (2x1), approximately 50 % of domains will be in phase and the 50 % out of phase. The signal is thus equal to the difference between the two contributions and is statistically proportional in the square root of N (number of domains observed in the region of coherence of the beam). Anomalous scattering at the Br edge (element present in the molecular layer) adds the chemical selectivity to the surface diffraction. Such measurements were carried out recently on H10 and made it possible to separate the signal coming from the layer from that due to the silicon substrate.

In conclusion, the use of synchrotrons is going to become widespread for the study of the electrochemical interfaces. We recall that the specificity of the electrochemical interface is to allow a fine control, through the potential, of the reactions taking place at the surface of the electrode (kinetic control and localization on the atomic surface sites). It is thus essential to be able to characterize in situ and if possible with time resolution the structure, chemistry, and electronic and magnetic properties. In certain specific cases, the possibility of mapping (on a 0.1mm scale) would be an additional trump card. High flux is often a condition of success, because counting time can be reduced, thus avoiding drift in the measurement, which is often related to an evolution of the interface (chemistry, morphology etc.), in particular with non noble metals or semiconductors.

III.3. Study of self-sustained reactions using time resolved X-ray diffraction coupled with infrared themography.

The development of this topic began about ten years ago at LURE involving four research groups, collaborating with the other groups working in the field of high temperature synthesis within the GDR " French Autocombustion Group " n°2391 of the CNRS. The central problem of this group consists of understanding the role of the different parameters involved in the SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) processes, leading to the preparation, in a single stage, of materials not easily synthesized by conventional processes. For all these reasons, ten research groups (CNRS, Universities, Schools) who use this technique of synthesis decided to join their efforts to develop this process and optimize it, to get it closer to industrial conditions and to find the most relevant investigation methods in order to clarify its mechanisms. More details concerning this activity can be found in Appendix 4.

III.4. Specific instrumental techniques

As mentioned above, the range of instrumental techniques on Diff / Abs will be relatively large. Some of them will however be certainly available on more specialized beamlines, such as diffraction and absorption spectroscopy beamlines. It will be therefore interesting to export on Diff / Abs the development of specific techniques. The combined use of a fixed exit EXAFS monochromator and a multi-circle goniometer gives the opportunity to using all the techniques coupling these two instruments. Most of these techniques were already tested on H10 at LURE.

III.4.1. Quasi simultaneous scattering and absorption spectroscopy

The interest of these coupled measurements is to guarantee that both experiments are made on the same zone of the sample, with identical physico-chemical parameters (temperature, pressure, atmosphere), which is very important in the case of complex materials or when the conditions are imperfectly controlled. The interest in using this coupling in the field of catalysis is presented in the plan to develop specific instrumentation by D. Bazin and al (Appendix 3a). The interest in coupling both techniques using a micro-beam (by using a KB) may also arise.

III.4.2. DAFS

The intensity of the beam coming from SOLEIL should make possible DAFS measurements with improved statistics. Let us note however that a detector adapted to the range of intensity 10^5 - 10^6 c/s does not at present exist.

III.4.3. Grazing incidence EXAFS (RefEXAFS)

The goniometer makes it possible to control the conditions of incidence perfectly thanks to a preliminary reflectivity measurement. This technique is particularly useful in the case of layers deposited on substrates presenting a very well defined surface (polished as a mirror). Let us mention the RefEXAFS measurements which were carried out using H10 on the monocrystalline uranyle/rutile system (Christophe Denauwer, CEA Marcoule, Romuald Drot and Eric Simoni, IPNO) within the framework of problems connected to the acquisition of physico-chemical data on actinide elements. The main problem concerns detection. The improvement of the limit of sensitivity is partially attenuated by the increase of beam intensity, but we think that an improvement of detection (at present at LURE it is a monoelement) would allow an even more important gain. In particular it will be important to have a fluorescence detector which can integrate on a large solid angle with a good resolution without saturation problems.

III.4.4. Polarization EXAFS

A 4 circles goniometer will make it possible to verify the orientation of the sample - and possibly the structure in the case of unstable phases - and, having determined the orientation matrix, to give easily an arbitrary orientation with regard to the polarization vector.

III.4.5. Time resolved X-ray diffraction

This technique can be implemented on other beamlines, but we can think that it is important to develop it on Diff / Abs, as a continuity of this activity on H10 in this domain since 2000, and on D43 previously. The fabrication of a high dynamic curved detector, co financed by CRMHT, LURE, Région Centre, GDR « Autocombustion » (GDR 239), is in progress. Using this detector, the acquisition of 30° diffractograms within acquisition times down to 1 ms should be possible. Moreover, this detector should be able to measure beams several orders of magnitude above the limit supported by conventional gas detectors.

III.4.6. Strain measurement as a function of temperature

A furnace dedicated to temperature X-ray diffraction measurements was developed at LURE for H10. It was used for several measurements, and in particular for strain measurements as a function of temperature during thermal oxidation of several metallic alloys. Strain measurements are in this case carried out by changing the angle of incidence. A furnace compatible with measurements carried out at different values of the sample angle χ would be especially well adapted to this kind of measurement.

IV. Setting-up of the beamline on SOLEIL

IV.1. Source

The expected source is a bending magnet. The optical system is indeed adapted to a broad beam (up to 100 mm), but was not studied to support the thermal load arising from a wiggler source.

IV.2. General characteristics

IV.2.1. Energy range

The H10 / DCI 4-20 keV energy range is not sufficient to cover all the absorption edges of elements included between Calcium and the actinides (U, Pu, etc.). There is indeed a gap for transition metals (Ru, Pd, Rh, Ag, Cd, Sn) if we want to study the L_{III} or K edge. It will certainly be more favorable for us to fill this gap at the level of the L_{III} edges by pushing away the limit in energy down to 3 keV, as we plan to work with a single family of crystals for the monochromator (Si(111)) for which the work in high energies is more difficult (low monochromator angles of

incidence, poorer resolution and decrease of the beam intensity). In order to be able to adjust the beam energy at 3 keV it will be necessary to modify the mechanics of our monochromator (in particular the position of the piezo element which allows us to adjust the two crystals parallelism).

IV.2.2 Intensity

The beam intensity, calculated at the focal point, taking into account the absorption of 400 microns of Be and 5 cms of air, is given below as function of energy, for three typical mirror angles (these calculations as well as those which follow were made with our home made ray tracing program and by using machine and source characteristics defined in the SOLEIL APD available on Web). We see directly on these curves that there is no gain beyond 5 mrad of incidence on mirrors because of the absorption of rhodium. However, angles from 8 to 10 mrad are necessary to eliminate harmonics when using energies as low as 3 or 4 keV.

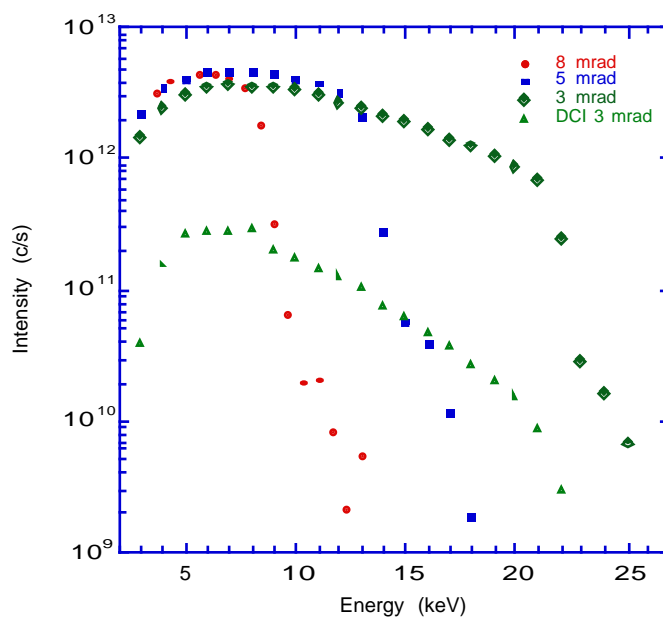


Figure IV-1 : Intensity at the focal point for 3 values of the mirrors grazing angle. A comparison with the intensity on H10 is also visible

IV.2.3. Energy resolution

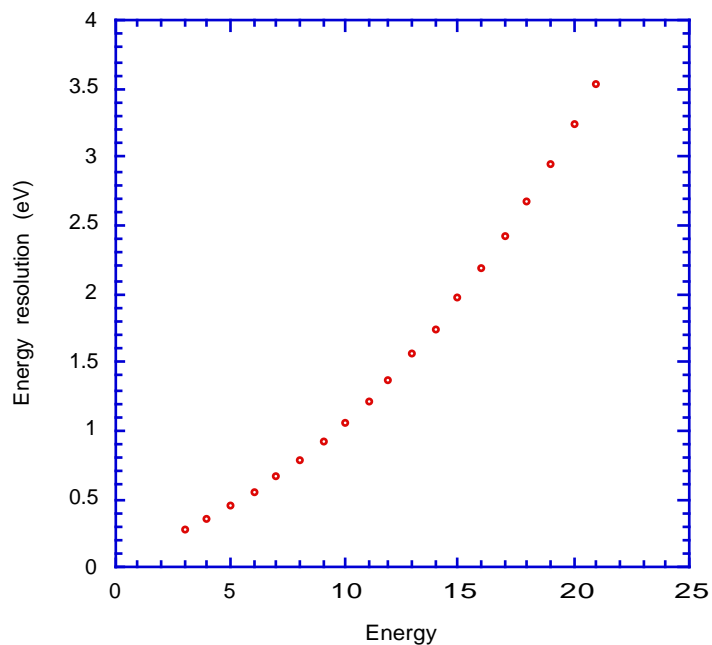


Figure IV-2 :Energy resolution versus the energy

The energy resolution was calculated in the case of Si(111) crystals, considering that the first mirror collimates perfectly (parabolic shape), but taking into account the slope error of this mirror.

IV.3. Position of the optical and experimental setups.

IV.3.1. Position of the optical setup.

Both mirrors and monochromator which make up the optics of H10 form a whole. Its position and the experimental setup position are the only two free parameters that may change when transferring the beamline to SOLEIL.

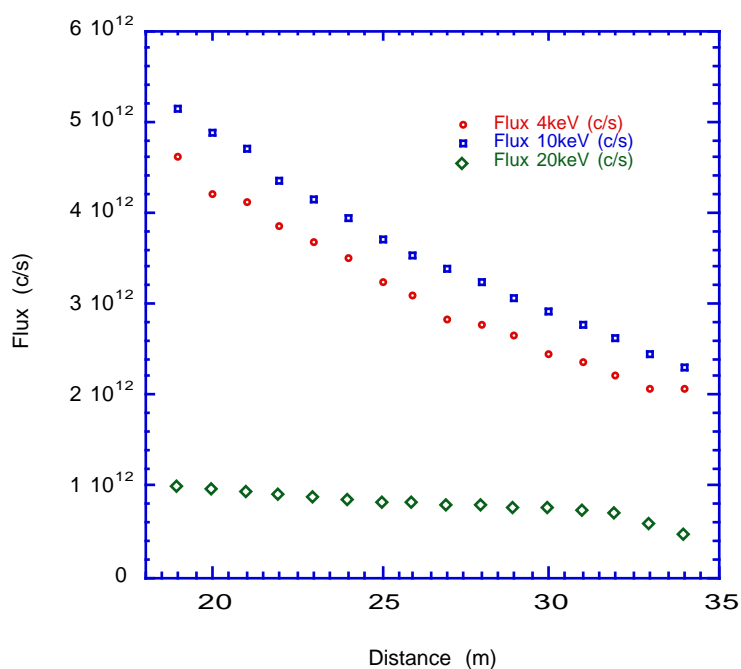


Figure IV-3 : Intensity as a function of the source-monochromator distance, with a fixed position of the experimental setup (50m from the source)

Figure IV-2 shows the beam intensity calculated using ray tracing as a function of the distance between the source and the optics (distance taken at the center of the first mirror), for energies at 4, 10 and 20 keV. These curves show the interest in placing the optics as near as possible of the source, although a few meter do not make a large difference.

IV.3.2. Position of the experimental setup

The position of the experimental setup with regard to the optics will be chosen considering different parameters:

- the beam intensity. It should obviously be as high as possible
- the vertical divergence. A low divergence is desirable for the diffraction experiments which require high angular resolution and higher intensity coming out of a grazing incidence mirror (mirror of KB for example) which is not placed at the focal point
- the horizontal divergence is important in the case of diffraction measurements carried out in the horizontal plane and, as mentioned for the vertical divergence, a low value is better for the KB setup.
- The focal spot size should be as small as possible. This size can be increased easily if necessary by defocusing. The spot size can be further reduced by using a secondary optics.

NB : for the calculations below, we positioned the optics (center of the monochromator) at a distance of 25.75 m from the source and calculated the beam parameters at the focal point for different distances between the optics and the experimental setup.

IV.3.2.1. Intensity

Figure IV-3 shows the variation of the beam intensity as function of the distance between the monochromator and the experimental setup. We see that the case of low and medium energies (4-10keV), show almost no variation. The 3 :1 geometric effect appears only for the high energies because of the smaller width of the Darwin curve. Let us note that this effect would more be pronounced for Si(311), that we do not plan to use.

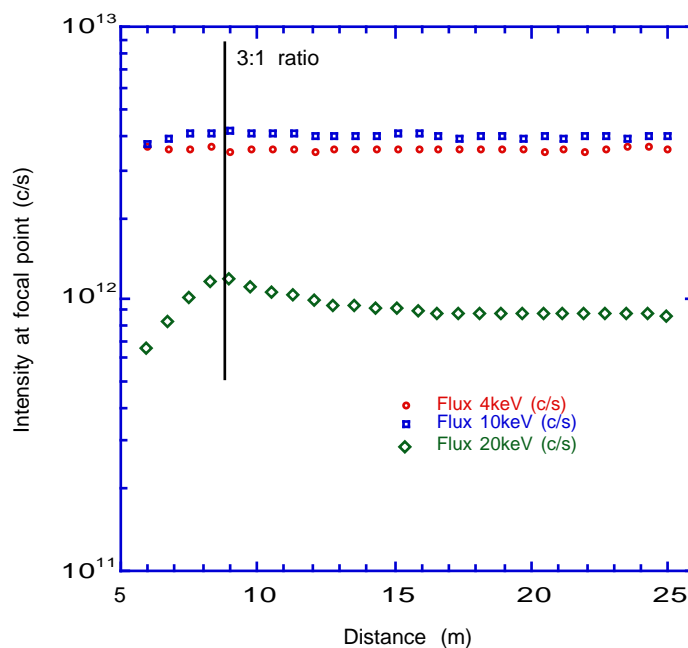


Figure IV-4 : Intensity as a function of the distance between the monochromator and the experimental setup

IV.3.2.2 Vertical divergence

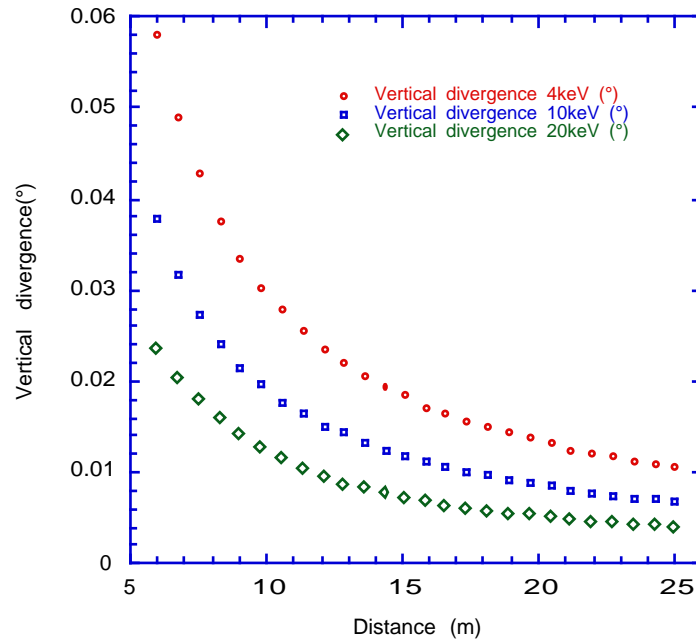


Figure IV-5 : Vertical divergence as a function of the distance between the monochromator and the experience

The vertical divergence (similar to the horizontal divergence) decreases naturally if the experimental setup is far from the optical setup. The difference between the results obtained at the three different energies results only from the difference in the mirror angle (chosen to cut off the harmonics and optimize the intensity).

IV.3.2.3 Focal spot size

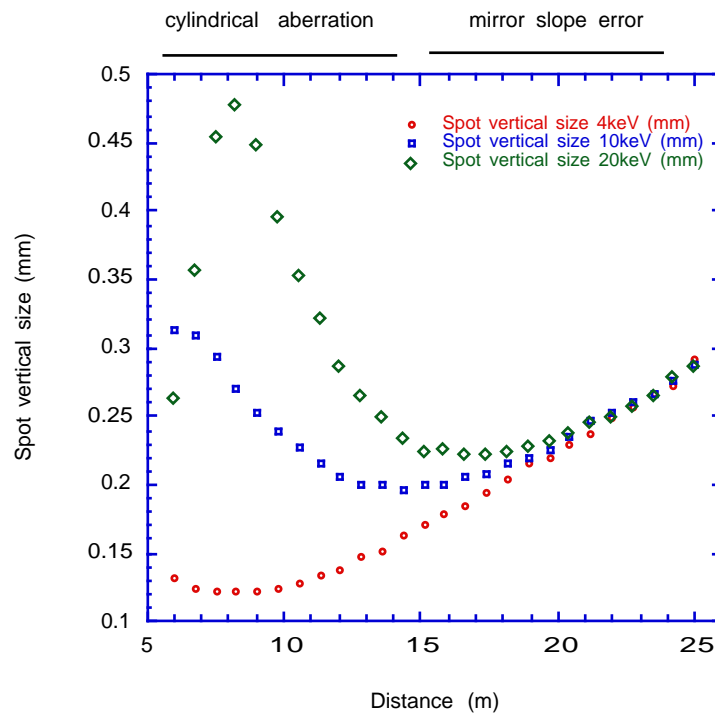


Figure IV-6 : Vertical size of the focal spot

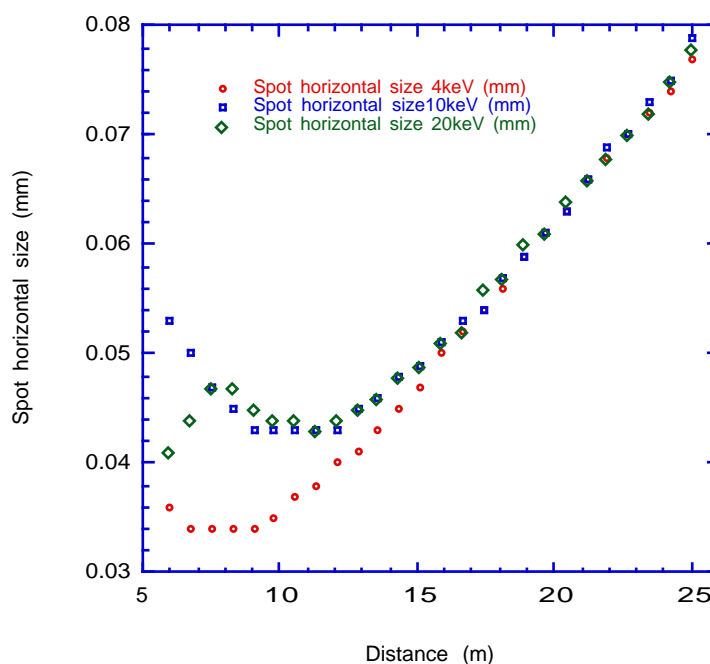


Figure IV-7 : Horizontal size of the focal spot

The focal spot has a vertical dimension indeed well the value expected considering the size of SOLEIL source, because of the aberrations coming from the curved crystal and also because of the mirrors slope errors. The horizontal size is clearly smaller, but the obtained values may be optimistic because the crystal shape defects were neglected (the second crystal was considered as perfectly cylindrical and uniform in the calculation). An attempt to include these defects will be made later.

IV.3.3. Choice of the distance between the optical setup and the experimental setup

A distance of 14m to 18m between the monochromator and the experimental setup would be satisfactory based on of the expressed criteria.

IV.4. Preliminary drawing of the setup

The door of the monochromator opens on the left-hand side when looking towards the source. For this reason the only possibilities are either a 4° bending magnet (BM) or a 1° BM without neighbour. We made an attempt of setting-up of the beamline on a 4° BM using the distances determined before. To be the most realistic we used the drawing of a Microcontrol diffractometer. We noticed that in the case of this diffractometer, the setup could not be made with a 1° BM first neighbour. It is however possible if the nearby beamline is an insertion device beamline (Figure IV-7). The main constraints however are connected to the lack of space around the optical axis:

- it is not possible to place the optics at a distance smaller than 20 m from the source because of the storage ring wall.
- If the « border » with the nearby beamline (in the trigonometric direction) is halfway, it will be difficult to go around the diffractometer (Figure IV-8), what can cause problems for the implementation and the regulation of equipments (e.g., a laser for the high temperature experiments), which are on the narrow side of the optical axis. It may however be possible to reach this place by a passage under the beamline, and we shall examine this possibility at a later stage of the study because it will obviously depend on the exact position of elements upstream to the diffractometer (slits, monitor, filters, eventually Kirkpatrick-Baez mirrors).

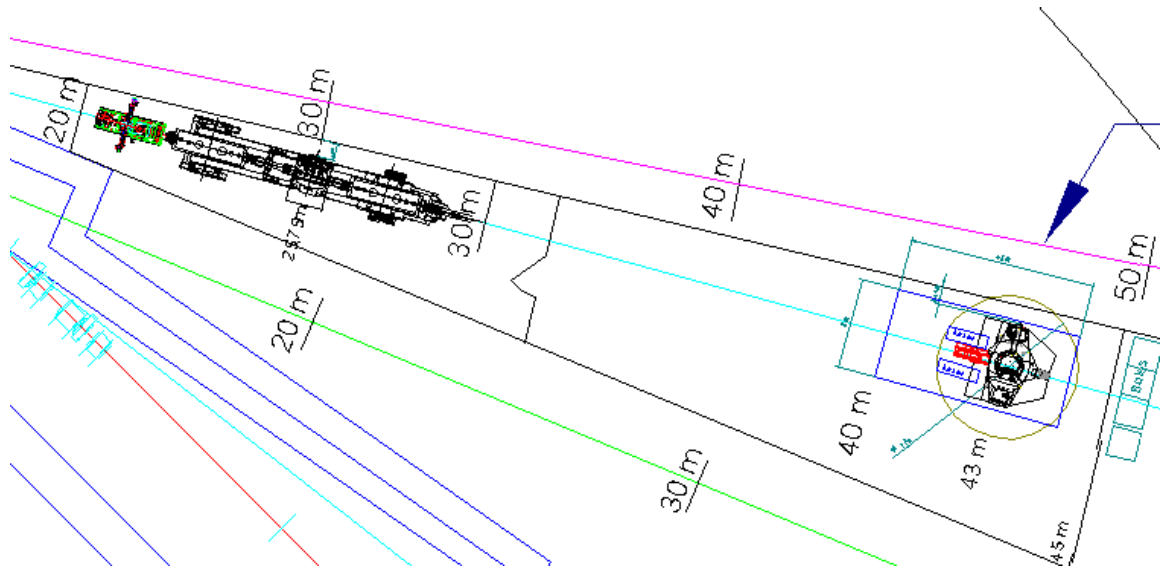


Figure IV-8 Preliminary drawing of Diff/Abs on a 4° bending magnet, with an ID first neighbour

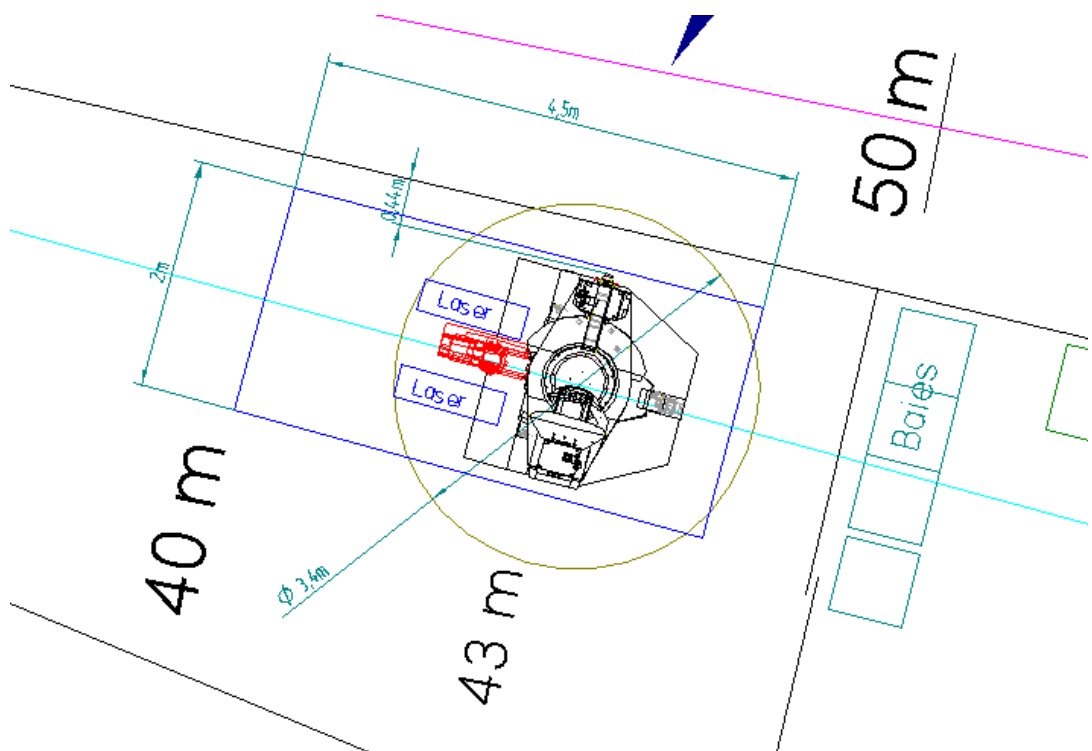


Figure IV-9 : Preliminary drawing showing the diffractometer

V. Transfer

The beamline Diff / Abs will not be transferred in its completeness, in particular the (4 + 2) circles goniometer of H10 (former D23 goniometer) should be replaced by a new 6 circles goniometer. Apart from this important element, the good policy, according to us, is to transfer the maximum number of equipments, in order to get an operational beamline quickly, while simultaneously

making the studies and the necessary implementations for the improvement of weak points, besides those indicated in paragraph III.4.

V.1. Front end

The H10 beamline front-end is divided into two parts, separated by the thick concrete wall of DCI:

- the first part, inside DCI, includes a Beryllium window, a fast shutter, a beam position detector, a gamma rays trap, and vacuum devices (gauges, valves, Ionic pumps). All elements employ UHV technology. The beam position monitor may be transferred, provided the electrode is modified and water-cooling is added. A part of the UHV equipments may also still be used on SOLEIL.
- the second part, inside in the H10 building, includes the second position monitor, a set of water cooled slits, and a second shutter. All these elements may be transferred.

V.2. Optics

The whole optics should be transferred:

- the two optical characteristics of the mirrors and the cooling (for the first one) were determined with regard to the characteristics of SOLEIL (a total power of 300 W was considered for the thermal calculations). For the dismantling, the transport and the reassembly, the collaboration of SESO will certainly be necessary. It may also be good to foresee a check and possibly a cleaning of surfaces.
- the monochromator. A water cooling will be kept for the first crystal, but the flow rate will be scaled for the power of the new source
- the rotating girder which supports the monochromator and second mirror.

Modifications and studies in parallel:

- the interface between the girder and the monochromator (one degree of freedom is missing)
- the mechanics of the second crystal, to decrease the sensibility to vibrations and increase the amplitude of some of the adjustments. The position of a piezoelement has to be changed, in order to be able to reach a monochromator angle of 41° (corresponding approximately to 3 keV in the case of Si(111) crystals)
- the Be window between the first mirror and the monochromator should be replaced by a polished window, for possible future experiments using the beam coherence.

Because of the beam height difference between DCI and SOLEIL, it will be necessary to increase the height of the girder by about 50 cms. The problem of the vibrations that might be revealed because of the quality of SOLEIL source will be closely studied.

V.3. Experimental setup

The current, approximately 15 years old, goniometer should not be transferred, mainly because of its small dimensions. Heavy and large equipments can not be mounted on the sample eulerian cradle and on the detector arm. Besides this goniometer has no direct encoding device, and has a particular geometry which is not very convenient for surface diffraction, as the horizontal and vertical 2-theta arms are independent.

We should transfer other equipments of H10 :

- beam monitors (Kapton + diode monitor and pressure regulated ionization chamber)
- JJXray motorized vacuum slits

- detectors: INEL CPS 120, Eurysis 2*12 mm² diode (Peltier cooling), curved 30° detector, small 10 ° linear detector, diode for transmission EXAFS measurements.

The possibility of transferring the platform (a marble mounted on a frame which can be moved vertically with an amplitude of 150 mm thanks to 4 motorized jacks) will depend on characteristics of the new goniometer. Let us note that this platform or something equivalent is important:

- to simultaneously move the goniometer and power lasers which are used to obtain the high temperatures (at present a single laser is used but a second laser may be used to improve the homogeneity of the temperature).
- To add other useful equipments (IR camera for the SHS experiments, alignment laser for example)

V.4. Computer control

It is likely that computer control and data processing will be a very important part of the experiment at SOLEIL. We would prefer a software developed inside SOLEIL by a large enough number of people. The advantage, compared for example to commercial software, would be a tighter interactivity with the people developing the software, and therefore the possibility to obtain specific modifications more easily and more quickly. The idea would be also to take into account the most recent developments in computer science. What we expect from this software is also a high flexibility of use and configuration. In particular it should have several levels of interaction (graphical user interface or command line). It should allow the definition of pseudo movements as well as of physical parameters deriving from real movements and measured values according to any mathematical laws. A macro language should also be available. We would be happy to help with the development of this software through test on H10 at LURE.

The current piloting of H10 is based on the ESRF TACO client-server system. The equipments servers are on a VME running OS9 and the client software is a commercial software, SPEC. Whatever solution finally adopted by SOLEIL, the transfer of the existing H10 computer control is a first solution which is quick and takes advantage of the work made on H10. The deepest modifications in this last case will occur if the choice of the goniometer goes to a goniometer equipped with DC motors.

During the transfer of H10 to SOLEIL, it will be necessary to buy new computers, most of the computers (and in particular the computer used to run SPEC) being breathless at this very moment already. Two new PCs would be useful, one for the control and the other for data processing. The current computers can be used for ancillary display or control tasks.

The replacement of numbers of current NIM modules by computer remote controlled modules (amplifiers, HVs, ADCs) is also something important.

VI. New investments

VI.1. Diffractometer

It is necessary, for the reasons already cited, to equip the future beam line with a new diffractometer. This investment will be the most important part of the transfer, and detailed specifications will be written at the appropriate time. In broad outline, we will provide equipment that it is to be able to accept bulky sample environments (furnaces, cryostats, levitation system coupled to lasers, SHS cell, etc.) on the cradle, and relatively heavy systems on the 2-theta arm (motorized analyser, slits, filters, multi-analyser possibly). Of course, the goniometer must be accurate, stable and reproducible for all displacements and we need a precise angular encoding (1/10000°). The speed of all movements of the goniometer will also be one of the specifications.

A 6-circle goniometer (4 circles for the sample rotation and 2 circles for the detection in the vertical and horizontal planes) would allow us to get all configurations which are used in diffraction, and more precisely in surface diffraction that will be particularly useful for the electrochemical interface studies.

VI.2 Secondary focusing optic

The use of a micro x-ray beam for XAS and for diffraction experiments and therefore for coupled experiments such as DAFS could constitute an evolution of the Diff/Abs beam line during transfer to SOLEIL. This possibility had been envisaged for H10 beam-line, but calculations showed that, due to the size of the source, it was not possible to reach a monochromatic x-ray beam with $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ size with a reasonable flux. Now, with SOLEIL and thanks to the small size source and the increase flux in the 3 – 23 keV energy range, we plan to develop at the Diff/Abs beam line a secondary focusing system including two mirrors in Kirkpatrick-Baez geometry (KB). The aim is to reach an X-ray beam size lower than some μm^2 without slits. This kind of focusing system is already used in recent synchrotron radiation centers, for instance at the ALS (Advanced Light Source) at Berkeley on a bending magnet and at the ESRF in Grenoble.

Our objective is to offer to the users the possibility to characterize, on the micron scale, inhomogeneities (solid / liquid) at high temperature or inclusions in the molten materials. The micro x-ray beam could also be used to determine mechanical properties of thin films, taking more precisely in account the grain size, presence of buckling and cracks in the surface, and thick grain analysis during oxidation that could be analyzed like a monocrystal.

Preliminary calculations by ray tracing have been done with the goal of evaluating performances of such optics at the Diff/Abs beam line, taking into account the characteristics of the primary optics (monochromator and mirrors) and the position of the future goniometer (cf. paragraph IV). The first focal point given by primary focusing optics is 3 meters upstream from the center of the goniometer with a size of about $50 \times 270 \mu\text{m}^2$ FWHM, horizontal and vertical respectively (NB: in calculations, we take into account the slope error of each mirror, but not the shape of the focusing crystal). If we take mirrors of 200 mm length with rhodium coating and focusing distances of 500 mm for the horizontal mirror and 250 mm for the vertical one, the ray tracing predicts a flux of 3×10^{10} photons/sec at 10 keV, and a spot size about $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Using pinhole or slits, it would be possible to reduce the beam size, of course to the detriment of the flux.

VI.3 High temperatures

The objective of CRMHT is to provide a unique high-temperature capability at the Diff/Abs beam line. For this, it is necessary to cover a continuous range from room temperature up to high temperature (3000°C range) to study a large variety of materials by various techniques involving synchrotron radiation.

At present, the H10 beam line has different experimental devices for high temperature measurements. A laser CO_2 with a power of 100 W is available on the beam line for the study of oxides in the molten state. A conventional furnace for the diffraction, developed by the LURE, makes it possible to study materials under vacuum up to 800°C and under reactive atmospheres up to 400°C. Finally, a heating filament furnace has been developed by CRMHT in the intermediate range (500° - 1100°C). To complete these already existing devices, we wish to use the following instruments:

- a CO_2 (or/and YAG) laser of 300 W power, used as a complement to the 100 W laser especially for metals, including cooling system and the temperature measurement of the sample. A new high temperature chamber, coupled to the new detectors, will be built to study with diffraction and X-ray absorption solid and molten materials (oxides and metals and metal alloys in controlled environment). This new set-up, totally motorized, will take into account both the lasers and the characteristics of the new goniometer.

- a commercial oven for the X-ray diffraction experiments which can achieve 2000°C (under vacuum and reactive atmosphere), allowing us to reach the conditions of material production for the glass industry.

- the development of a furnace for diffraction and fluorescence. Suitable for surface studies, this furnace would allow us to perform experiments for thermomechanical measurements on thin films.

- a set of equipment for electromagnetic levitation would complement the aerodynamic levitation, including the use of a high power laser for metal and metal alloys in the molten state.

VI.4. Detectors

The use of efficient detectors on a beam line like Diff/Abs) is as important an element as the optical part. It is necessary to be well equipped for all the experiments described above.

VI.4.1. Fluorescence measurements

It is important to buy for the new beam line a XAS detector (mainly for fluorescence mode) and to use it at different solid angles without any problem of saturation. The type of detector corresponding to our needs is a diode multi - element detector.

VI.4.2. Detector with a high count rate

DAFS measurements on H10 beam line showed that a NaI scintillator was suitable below 10^5 cts./sec, and for a counting higher to 5×10^6 cts / sec, a diode could be used. On Diff / Abs, we will need a new detector with a large surface area for the intermediate range.

VI.4.3. The CAT Pixel Proportional Gas Counter Detector

The Position-Sensitive Gas Detectors that are currently used on H10 beam line will not be adapted at SOLEIL due to the problem of saturation with the x-ray flux. For this reason and to contribute to the new technologies at SOLEIL, CRMHT, the LURE and the GDR "Autocombustion" are participating to the development and the fabrication of a new type of curved gaseous detector accepting a high count rate for x-ray diffraction experiments. Based on the new CaT (French acronym for "Compteur a Trous") technology, developed by the detector group at LURE, this detector will initially cover an angular range of 30° , and the angular resolution will be 0.03° . It will accept locally a high count rate everywhere over the detector (gas gain of about 100 to 1000). It will work for time resolved experiments within millisecond time resolution to follow more finely the kinetics of crystalline phase transformations. Eventually, the manufacture of a version with 120° angular range will allow us to study high temperature liquids with WAXS.

VI. Infrastructures

VI.1. Hutches, walls, roofs

We can define three or four different parts: front end + optical hutch, experimental hutch and control room. The building of these hutches has to comply with radiological safety and the use of high power lasers for the experimental hutch.

More generally, the protection of users against ionising radiation could be obtained with metal (steel) of a given thickness for walls and roofs . Front doors can be sliding or hinged doors, and each one equipped with a safety lock. In that case, different elements of H10 hutches should be used for the new beam line.

VI.2. Water, gas, electricity, compressed air

Water :

For water we need a fixed temperature regulated at $\pm 0.5^\circ$ for the optical elements and slits, shutters, and for the experimental hutch, a fixed temperature with a regulation of $\pm 5^\circ$. The water flow is estimated about 10 l/min for each circuit.

Gas :

Gaseous and liquid nitrogen will be available in the optical and experimental hutches. For liquid helium, a distribution in the neighbourhood of the beam line is sufficient. Different gas cylinders for detectors and for experiments will be used and stored in the experimental hutch.

Electricity :

We need two independent electrical circuits: one providing the power for pumps, motors, etc. and the other one for the measurement (data processing, counters, etc...). A maximum power of 10 kVA

seems to be sufficient. A special effort will be made for electric and electronic devices to respect electromagnetic compatibility norms.

Compressed air:

A clean compressed air will be provided in each hutch.

VII.3. Air-conditioning

The temperature will be regulated at 0.5° in the experimental and optic hutches. (attention: although the hall is air-conditioned, these huts are isolated by walls and roof).

VII.4. Gas extraction

A gas extraction will be installed in the experimental hutch. We will use at least a part of the equipment existing on H10.

VII.5. Lifting apparatus

A crane will be used in both experimental and optical hutches along the x-ray axe.

VII.6. Specific needs to the use of power lasers

At the infrastructure and safety level, needs for the use of lasers are the following ones:

Sound insulation

The laser used on H10 beam line is cooled by using a group operating with water at $18^\circ\text{C} \pm 2^\circ$. The dissipated total power is about 3 kW. The purchase of a second laser will require a powerful cooling group. It will be necessary to build a specific hutch in the experimental hutch to decrease strongly the noise.

Water

To cool detectors (photodiodes) and the chamber, we need water at $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ$. The flow is about 0,5 l / min and 10 W power

Electricity

The electrical characteristics of lasers and cooling system are respectively 220V, 50Hz, 3kW and 220 V, 50 Hz, 5 kW.

Gas

The aerodynamic levitation requires gas cylinders (helium or nitrogen) near the experimental hutch. The consumption is about 0,5 l / min during the experiment.

Air-conditioning

Due to the high temperature near the sample and the experiment duration, it is important to have an adapted air-conditioning group.

Safety

The lasers which will be installed on the beam line are power lasers of class IV. To optimize the safety during the use of these lasers, two solutions are possible:

to reproduce the safety system used at the moment on H10 and which consists in an immediately power cut of the lasers during an opening door of the experimental hutch.

or to make protection tubes for the laser beam up to the chamber. This kind of system has been developed at APS by Containerless Research Inc. and it allows reducing the laser class from IV to I.

In both cases, a red light on the front door of the experimental hutch will indicate the laser working.

VII.7. Storage room and laboratory for sample preparation

We wish to arrange a room which would allow us to prepare and to store samples, and to adjust the experimental set-up (for instance a laser test bench). A twenty meters squares room could be sufficient.

Of course, an access to a fully equipped chemistry laboratory could be useful.

IX. SOLEIL / Région Centre contract

The H10 operation and in particular the beam time sharing between the CRMHT and LURE was defined within a contract which ends at the end of 2002.

Being given the will of the CRMHT to participate in the construction and in the technical and scientific developments of the new line, and that of the region Centres to contribute financially in a wider way to the construction of SUN, it will be advisable to establish an agreement and to define there among others: - the type of collaboration between the CRMHT and the SUN - - the financial participation in the different developments and the running costs during the starting of the line - the mode of allocation of the time of bundle and the division (sharing) of this time between both parts (parties)

Because the CRMHT wish to take part in the transfer and in the technical and scientific development of the new beamline, and because the Region Centre is going to give a financial contribution to SOLEIL, a new contract should be concluded (with the CRMHT or the region Centre) for Diff / Abs defining:

- the collaboration between the CRMHT and SOLEIL.
- the financial participation of every entity in the transfer and in the evolutions of the DiffAbs beamline
- how the beam time will be shared between CRMHT and SOLEIL

X. People

X1. People directly involved

M. Gailhanou	In charge of the H10 beamline, possibly in charge of the transfer (LURE).
D. Thiaudière	In charge of H10, possibly in charge of the transfer (CRMHT).
M. Ribbens	H10 engineer. (LURE)
F. Alves	Engineer assistant (LURE).
L. Hennet (CRMHT)	In charge of the H10 high temperature equipment for XRD and WAXS
C. Landron	In charge of the H10 high temperature equipment for EXAFS (CRMHT)

X2. Collaborations

X2.1. High temperatures

D. Holland-Moritz, I. Egrý	Electromagnetic levitator Institut für Raumsimulation, DLR (Cologne, Germany)
S Krishnan	Aerodynamic levitator, Containerless research (Chicago, IL, USA) Argonne National Laboratory (Argonne IL, USA)
K. Wozniak	Warsaw University Chemistry Department, Warszawa, Poland
Saint-Gobain Recherche – Aubervilliers	
J. de Cachard	THALES Electron Devices – Thonon-les-Bains

X22. Mechanical properties of solids, coatings and thin films

P.-O. Renault LMP - Poitiers
P. Goudeau LMP - Poitiers
J.L. Béchade CEA Saclay

X23. SHS

F. Bernard – L.R.R.S. UMR 5613 CNRS / Université de Bourgogne.
J.C. Gachon – L.C.S.M. UMR 7555 CNRS / Université de Nancy
E. Gaffet – UMR 5060 CNRS / UTBM Site de Sévenans.
D. Vrel – L.I.M.H.P. UPR n°1311 CNRS / Villetaneuse
GDR « Groupe Français d'Autocombustion » n°2391 CNRS regroupant dix équipes de recherche dont les précédentes.

X24. Structure of electrochemical interfaces

Robert Cortes, LURE et Laboratoire de Physique de Liquides et Electrochimie
Université Paris 6

X25. Catalysis

D. Bazin, LURE.
B. Rebours, C. Pichon, IFP, Rueil-Malmaison

Annexe 1: H10-Rapport d'activité 1999-2001

M.Gailhanou, J.M.Dubuisson, M.Ribbens, L.Roussier, D.Bétaille, C.Créoff, M.Lemonnier, J.Denoyer, C.Bouillot, A.Jucha, A.Lena, M.Idir, M.Bessière, D.Thiaudière, L.Hennet, C.Landron, J.P.Coutures

I Introduction

La ligne de lumière H10 est une ligne sur aimant de courbure dont la caractéristique essentielle est d'associer un monochromateur d'EXAFS à deux cristaux et un goniomètre 6 cercles pour la diffraction/diffusion de rayons X, et dont la gamme en énergie est la région 4 à 20 keV.¹ Bien qu'il ne soit pas possible d'utiliser les deux techniques (absorption et diffraction) exactement au même moment, le fait de pouvoir le faire consécutivement sans toucher au montage et à l'environnement échantillon peut s'avérer important lorsque les échantillons ne sont pas parfaitement uniformes ou lorsque les conditions expérimentales sont difficiles à maîtriser. Cela peut s'avérer crucial en particulier pour des expériences en conditions extrêmes.

La ligne H10 a été construite entre 1996 et 1999 dans le cadre d'un partenariat entre le Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température (CRMHT, Orléans) et le LURE et dans la perspective d'un transfert ultérieur sur SOLEIL (en particulier son optique).

Les premiers runs ont été effectués en mai 1999, année pour laquelle la moitié des runs disponibles ont été attribués aux utilisateurs. Cette proportion a augmenté en 2000, pour atteindre le niveau des autres lignes de lumière de DCI en 2001.

II Instrumentation

II.1. Description de la ligne

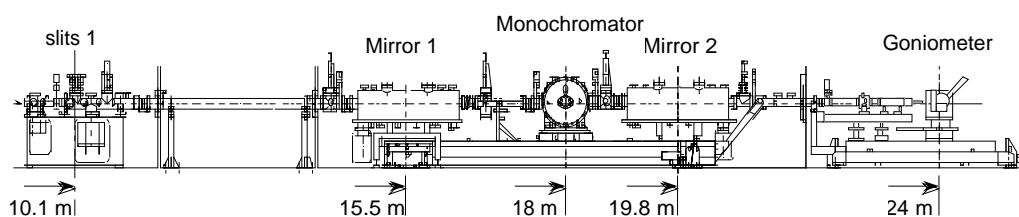


Figure II-1 Dessin de la ligne H10. Les distances indiquées sont relatives à la source réelle (faisceau de positrons).

H10 est constituée de trois sections :

¹

M.Gailhanou, J.M.Dubuisson, M.Ribbens, L.Roussier, D.Bétaille, C.Créoff, M.Lemonnier, J.Denoyer, C.Bouillot, A.Jucha, A.Lena, M.Idir, M.Bessière, D.Thiaudière, L.Hennet, C.Landron, J.P.Coutures
« H10: A materials and high temperature beamline at LURE/DCI », NIM A, Vol 467-8/2001, pp 745-747.

- III. la tête de ligne, regroupant piège à gammas (pour l'injection), obturateur rapide, les deux mesureurs de position et les fentes primaires (en molybdène et refroidies par eau) qui définissent le faisceau blanc avant l'optique.
- l'optique, qui correspond à un schéma maintenant classique : un premier miroir (silicium recouvert de Rhodium) collimate le faisceau blanc, de manière à avoir le meilleur compromis résolution – flux. Le monochromateur est un monochromateur à deux cristaux à sortie fixe, dont le second cristal focalise le faisceau dans le plan horizontal (focalisation sagittale). Le deuxième miroir focalise le faisceau dans le plan vertical, et assure (avec le premier) la réjection des harmoniques du monochromateur. Ce miroir, ainsi que le monochromateur, sont montés sur une poutre qui permet en un seul mouvement d'ajuster leur hauteur.

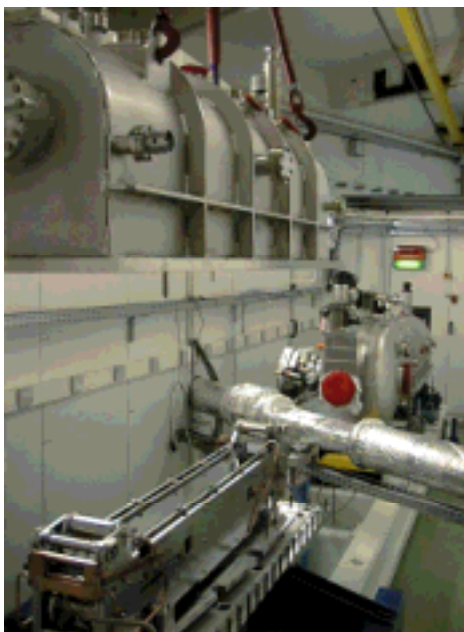


Figure II-2 Cabane optique. Au premier plan, le miroir 1 (le couvercle de son enceinte à vide est suspendu au pont roulant). Vers le fonds de la cabane, on voit le monochromateur puis le miroir 2. Le gros tuyau qui traverse la cabane est une ligne de lumière qui va de SACO à l'IAS (nos voisins à l'ouest et à l'est).

- La station expérimentale qui est une plate-forme de 2.5 m de long sur laquelle sont installés un goniomètre 6 cercles, les fentes secondaires, et les moniteurs de faisceau. Cette plate-forme est suffisamment grande pour accueillir par ailleurs les équipements annexes (laser de puissance pour les hautes températures, détecteur solide pour les mesures de XAS en fluorescence) ou pour monter une expérience complètement indépendante du goniomètre.

La mesure de I0 peut se faire soit à l'aide d'un moniteur à diode (utilisant la diffusion d'une feuille de Kapton), soit avec une chambre à ionisation. Pour ce qui est de la détection après échantillon, H10 dispose :

- d'une diode (EXAFS en transmission ou diffraction très intense)
- d'un scintillateur NaI :Tl
- de différents détecteurs à gaz (Ar) résolus en position : un détecteur Inel 120°, un compteur courbe de 30° et un petit détecteur linéaire.
- d'un détecteur solide Si (500µm d'épaisseur, 12 mm x 2mm) refroidi par Peltier.

La ligne H10 est sous vide de l'anneau jusqu'à la dernière fenêtre, à environ 100 mm de l'échantillon (distance ajustable selon les environnements). Trois fenêtres de Be séparent cependant différentes sections : la première fait 150µm d'épaisseur et isole l'ultra-vide de l'anneau de celui

d'un peu moins bonne qualité de la tête de ligne, des fentes primaires et du premier miroir. Une deuxième fenêtre ($50\mu\text{m}$ d'épaisseur) permet de se contenter d'un bon vide secondaire au niveau du monochromateur et du second miroir. La dernière ($150\mu\text{m}$) permet de se contenter d'un vide primaire au niveau de l'expérience.

III.1. Caractéristiques optiques

III.1.1. Collimation

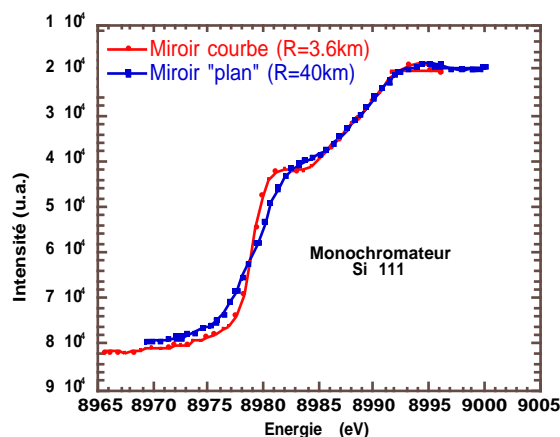


Figure II-3 Effet de la collimation du faisceau blanc par le premier miroir (angle d'attaque : 3mrad). La résolution en énergie est améliorée sans perte de flux.

L'amélioration de la résolution en énergie grâce au premier miroir n'est effective sur H10 qu'à condition de redéfinir une source en fermant les fentes primaires, avec pour effet une perte de flux.

III.1.2. Focalisation

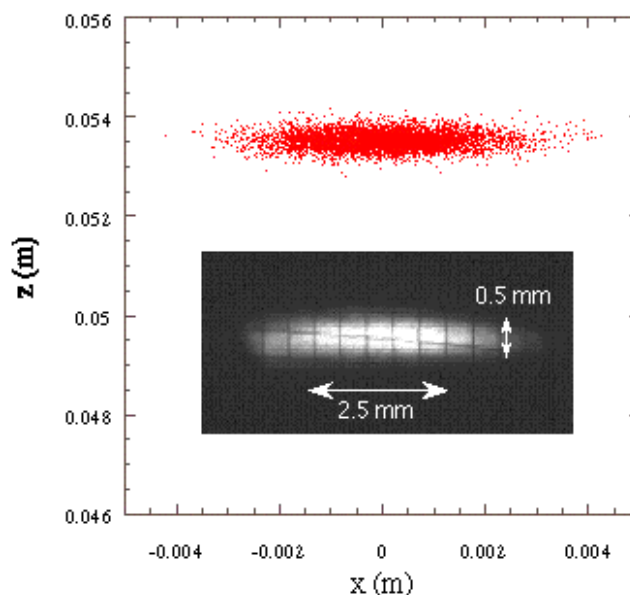


Figure II-4 Comparaison des images calculée (tracé de rayons, en haut) et mesurée (caméra RX, en bas) au point de focalisation. Le pas de la grille sur l'image est de 0.5mm.

La double focalisation permet d'obtenir un spot au niveau de l'expérience dont les dimensions à mi-hauteur sont environ de 0.5 mm en vertical et 2.5 mm en horizontal, ce qui est conforme à ce que l'on peut attendre étant donné la grande dimension de la source, comme le confirme le tracé de rayons.

III.1.21. Focalisation sagittale

Le système de focalisation sagittale a été installé sur H10 dans sa première version en Janvier 2000. Il s'est avéré efficace, mais dans une gamme réduite d'énergie (de 4 à 6.5 keV). Une modification effectuée en Septembre 2000 a permis d'étendre cette gamme en énergie qui est maintenant de 4 à 11 keV. Cette focalisation permet de ramener 70-80 mm de faisceau (voir Figure II-7) sur un spot de 3 mm à mi-hauteur environ ce qui donne un gain important en flux.

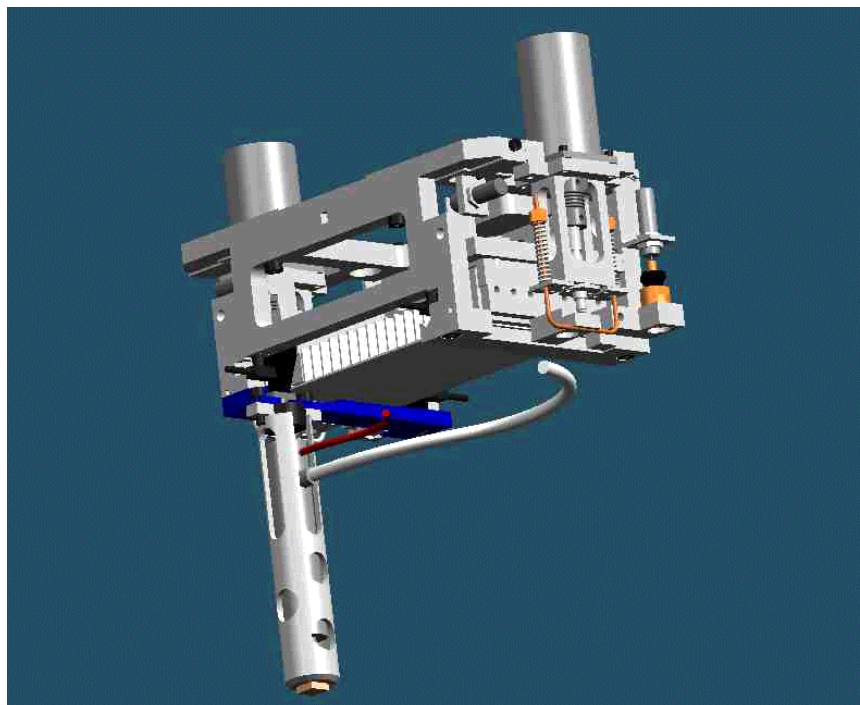


Figure II-5 Vue 3D du système de focalisation sagittale (Etude : J.L. Giorgetta – version de départ - M.Ribbens – modification). Le cylindre en bas à gauche est l'élément piezoélectrique de correction de vrille.

Le cristal (voir Figure II-6) a été fabriqué après des calculs de déformation par la méthode des éléments finis (M. Idir, C. Herbeaux).

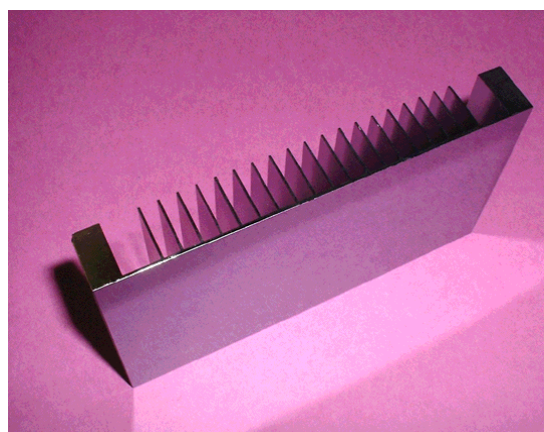


Figure II-6 Cristal à ailettes pour le monochromateur de H10. Ce cristal a été préparé à LURE (M. Roulliay, S. Brochet) . Le cristal actuellement en place dans le monochromateur, de caractéristiques identiques, a été réalisé à l'ESRF

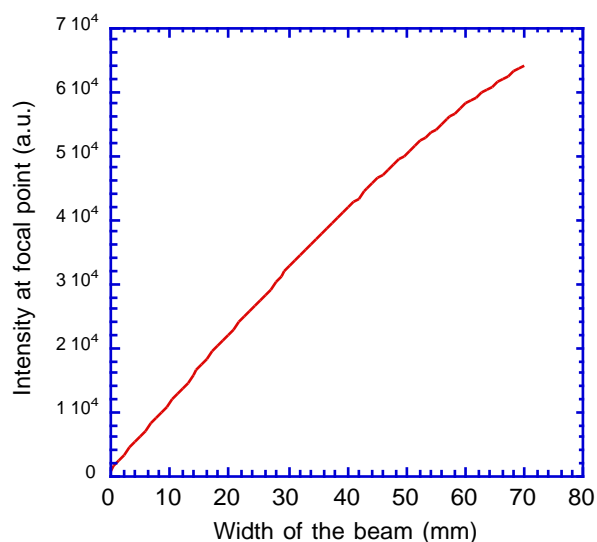


Figure II-7 Intensité au point focal en fonction de la largeur du faisceau au niveau du monochromateur.

Nous avons début 2001 effectué des tests de focalisation dynamique. Ces tests sont encourageants (Figure II-8), même si un examen un peu attentif des mesures montre un bruit excessif. Nous allons en Septembre 2001 tester une des solutions envisagées pour diminuer ce bruit.

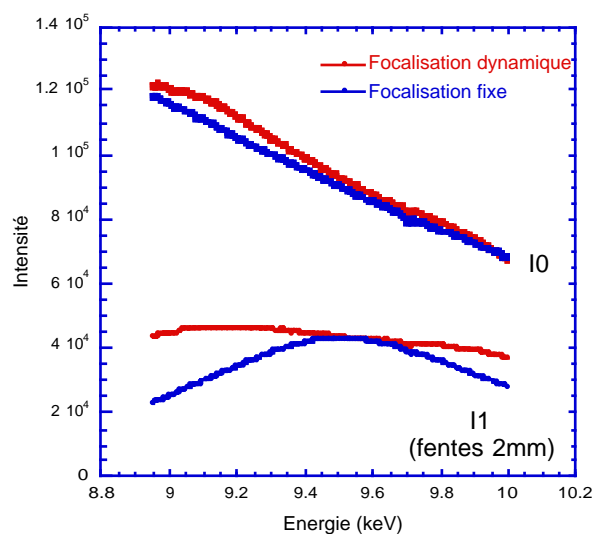


Figure II-8 Intensité du faisceau à une position fixe derrière des fentes de 2mm (I1) et de tout le faisceau (I0) dans les cas de la focalisation fixe et de la focalisation dynamique. On voit nettement la perte d'intensité aux extrêmes du spectre dans le cas de la focalisation fixe (réglée à 9.5 keV)

III.1.3. Flux

Nous n'avons pas fait de mesure de flux systématique. Des mesures de courant effectuées à 9keV avec une diode dans le faisceau direct nous permettent cependant une estimation :

$$\text{Flux}(9\text{keV}) \geq 2 \cdot 10^{11} \text{ photons/s}$$

Cette valeur n'est pas trop éloignée de la valeur calculée par tracé de rayons ($4 \cdot 10^{11}$ photons/s)

IV. Expériences

IV.1. Bilan des demandes

Le nombre de runs accordés aux utilisateurs est réparti entre le comité de programme LURE (60%) et le CRMHT (40%). Il a été croissant depuis l'ouverture de la ligne en 1999 et a atteint en 2001 le niveau des autres expériences de DCI.

- 1999 : 57 runs (37 runs LURE, 25 runs CRMHT)
- 2000 : 105 runs (63 runs LURE, 42runs CRMHT)
- 2001 : 120 runs (72 runs LURE, 48 runs CRMHT)

IV.2 Thématiques ou techniques de mesures

Il y a sur H10 une thématique dominante liée à l'activité du CRMHT, et un nombre relativement important de thématiques moins développées lié à l'accueil des expériences passant par les comités de programme LURE. La plus importante en terme de temps de mesure concerne l'étude par diffraction résolue en temps des réactions autopropagées utilisées pour la synthèse d'alliages, et représente pourtant moins de 15 % du temps de mesure total. H10 souffre et profite à la fois de sa versatilité. La croissance la plus importante cependant concerne la demande pour des expériences de diffraction et/ou d'absorption in situ, combinant un chauffage à des températures allant jusqu'à 300°C ou 400°C et une atmosphère oxydante ou hydratée (l'air ambiant). Une spécificité de H10 qui pourrait être également plus utilisée dans l'avenir concerne la possibilité d'orienter précisément un échantillon pour les expériences d'EXAFS, ce qui présente un intérêt pour l'utilisation de la polarisation et également pour l'EXAFS en incidence rasante.

IV.2.1. Etude de l'état fondu des oxydes en diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) et en spectroscopie d'absorption X (EXAFS - XANES). Etude de transitions de phase à haute température par diffraction de rayons X.

La diffusion des rayons X comme la spectroscopie d'absorption X sont des sources d'informations importantes pour l'étude structurale des matériaux à l'état fondu. Pour les oxydes réfractaires l'état fondu s'obtient à des températures élevées, allant jusqu'à près de 3000°C, inaccessibles avec des fours classiques. Le CRMHT a développé un équipement complet disponible sur la ligne H10 permettant de combiner les hautes températures et les caractérisations par rayons X. Cet équipement est constitué d'un laser CO₂, d'une puissance de 100 W, pour le système chauffant ainsi que d'une cellule directement montée sur le goniomètre 4-cercles. Un tel montage permet ainsi d'étudier les propriétés structurales à courte et à moyenne distance d'une grande variété d'oxydes. Un échantillon sphérique, est placé sur une buse au centre de la cellule. L'échantillon lévite alors par l'intermédiaire d'un flux gazeux neutre (Ar, He) ou réactif (O₂, H₂). Ce dispositif permet à l'échantillon d'atteindre une position stable sans aucun contact éliminant ainsi toute contamination avec un support. Enfin, le laser CO₂ délivre un faisceau d'une longueur d'onde de 10.6 µm et d'un diamètre de 5 mm. Ce faisceau est par la suite focalisé sur l'échantillon par une succession de miroirs. La température de l'échantillon est alors mesurée par un pyromètre optique opérant à une longueur d'onde de 0.85 µm dans un domaine en température de 800-3000 °C.

Cette thématique, qui correspond à l'activité du CRMHT sur la ligne H10, représente une partie importante. Nous donnons ci-dessous quelques exemples d'expériences réalisées entre 1999 et 2001 :

- « Mécanisme de fusion du mélange d'oxyde de type verre E.. Etude en temps réel par diffraction des rayons X »
- « Etude EXAFS et XRD du verre nucléaire La(Ce)YsiAlO(N) avant et après lixiviation dynamique ou statique »
- « Diffraction à très haute température sur le diagramme binaire SrO-Al₂O₃ »
- « Etude de l'environnement local et de l'état d'oxydation du fer dans les oxydes de fer liquides en lévitation dans différentes atmosphères »
- « Mesures de diffusion rapide dans le système Al₂O₃-SiO₂ »

Publications

- M. Capron, P. Florian, F. Fayon, D. Trumeau, L. Hennet, C. Landron, A. Douy and D. Massiot. - accepté par : Journal of Non-Crystalline Solids - "Local structure and dynamics SrO-Al₂O₃ liquids studied by ²⁷Al NMR and Sr K-edge XAS spectroscopy".
- L. Hennet, D. Thiaudière, M. Gailhanou, C. Landron, J. P. Coutures, D. L. Price « Fast x-ray scattering measurements on molten alumina using a 120° curved position sensitive detector. », soumis à Rev. Sci. Instruments
- C. Landron, L. Hennet, A. Douy, X Guo and K. Sakurai. - soumis à : Physica Status Solidi (b) - ,, « Non-harmonic effects in EXAFS of disordered Y₃Al₅O₁₂ ceramics »

Congrès :

- M. Capron, F. Fayon, L. Hennet, C. Landron and A. Douy. - 8th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials, Aberystwyth, UK. "An in-situ study of SiO₂- Al₂O₃ - SrO-Ca-O composite powders by ²⁷Al and ²⁹Si NMR and Sr K-edge EXAFS"

IV.2.2. Etude in-situ des réactions autopropagées par l'utilisation de la DRX résolue en couplée à une caméra IR

Cette thématique est le fruit d'un travail de développement qui a débuté il y a près de dix ans à LURE et qui regroupe de plus de cinq équipes, réunies maintenant avec d'autres groupes travaillant dans le domaine de la synthèse haute température au sein d'un GDR créé début 2001. Ces équipes ont développé une nouvelle cellule qui s'adapte bien au goniomètre de H10 ce qui permet à ces expériences de bénéficier du flux, de la focalisation et de la souplesse au niveau des changements d'énergie de la ligne.

- « Etude en temps réel de la synthèse de supraconducteurs oxydes », J.C. Gachon et al (2000), U. Nancy
- « Etude en temps réel de l'élaboration d'aluminures (TiAl) et de disiliciures (MoSi₂) par SHS », F. Bernard et al (2000,2001), GDR Autocombustion.
- « Real time study of solid state synthesis », Z. Munir et al. (2000), University of California, Davis (USA)

Publications et congrès

Dominique Vrel, Noël Girodon-Boulandet, Sébastien Paris, Jean-Francois Mazué, Eric Couqueberg, Marc Gailhanou, Dominique Thiaudière, Eric Gaffet, Frédéric Bernard, « A new experimental setup for the time resolved X-ray diffraction study of self-propagating high-temperature synthesis », soumis à Review of Scientific Instruments

Colloque "Chimie et Rayonnement Synchrotron", 18-19 Juin 2001, CNRS Paris, Conférence invitée présentée par F. Bernard et intitulée "Métallurgie et suivi réactionnel en temps réel"

D. Vrel, S. Paris, N. Girodon-Boulandet, J.-F. Mazue, E. Couqueberg, M. Gailhanou, E. Gaffet, F. Bernard, New improvements of TRXRD experiments at Lure on H10 beamline, VIth International symposium on Self-Propagating High-temperature Synthesis (SHS-2001), 14-18 octobre 2001, Haifa, Israël. (avec actes et comité de lecture, présentation orale)

6èmes Journées du Réseau Français de Mécanosynthèse - 21-22 mai 2001 à Amiens, Poster : "Possibilités offertes par la diffraction résolue en temps pour comprendre le rôle de l'activation mécanique dans les réactions SHS", S.Paris, E.Gaffet, D.Vrel, F.Bernard.

IV.23. Mesures de contraintes

Il s'agit d'un type d'expériences qui était déjà assez demandé sur D23. La nouveauté sur H10 est la réalisation d'expérience à température variable, éventuellement sous atmosphère oxydante. Pour le moment seules les expériences à incidence variable sont envisageables dans ces conditions, mais un porte échantillon spécial pourrait éventuellement permettre des expériences à chi variable. Une équipe de Marseille (MATOP) a également déposé un projet pour des mesures de contrainte en température couplées avec des mesures de courbure par réflectométrie laser.

« Analyses en diffraction des RX et en température de couches de ZrO_2 », J.L. Béchade et al, CEREM/SRMA/CEA, Saclay (1999)

« Détermination de constantes élastiques dans les films minces », P.O.Renault et al (2000,2001), Lab. Métallurgie Physique (Poitiers)

« Mesure des déformations dans les multicouches épitaxiées semi-cohérentes Cu/Ni (100) » O. Thomas et al (2000), MATOP (Marseille)

■ Publications

« Characterization of thin film elastic properties using diffraction and mechanical methods », P. Goudeau, P.O. Renault, P. Villain, C. Coupeau, V. Pélosin, B. Boubeker, K.F. Badawi, D. Thiaudière, M. Gailhanou, soumis à Thin Solid Films

■ Congrès

« Study of zirconium alloy oxide layers using synchrotron radiation », J.L. Béchade, R. Dralet, P. Goudeau, P. Yvon, ECRS5, Septembre 1999, Delft-Noordwijkerhout (Pays-Bas)

P. Villain et al, Actes du colloque SF2M Ouest/GFAC, Saint-Nazaire, 03/2001

IV.24. Caractérisation de rugosités de surface par réflectivité des rayons X hors spéculaire

H10 est relativement bien équipé pour des mesures de réflectivité, spéculaire ou hors spéculaire coplanaire. Un double jeu de fentes peut être utilisé pour la détection, ou un analyseur couplé à un jeu de fentes. Un analyseur à triple réflexion a été fabriqué fin 2000, et est en cours de test. Une translation motorisée, assez utile pour les réglages, a par ailleurs été étudiée. Sa réalisation est presque terminée et elle devrait être testée en juillet ou septembre 2001.

« Etude de couches minces et de réseaux en silicium poreux », V. Chamard et al. (1999), L. de Spectrométrie Physique.

Chamard-V; Dolino-G; Stettner-J, « X-ray scattering study of porous silicon layers », Physica-B. vol.283, no.1-3; June 2000; p.135-8.

« Fluctuations thermiques de la surface libre d'un film nématique », F. Vandenbrouck et al (2000), L. Phys Mat Cond, Collège de France

IV.25. EXAFS sur des agrégats. EXAFS en incidence rasante sur des espèces sorbées EXAFS en polarisation

L'intérêt essentiel de H10 pour ce genre d'expérience, par rapport aux autres expériences d'EXAFS de DCI, est le flux plus important lié à la double focalisation (en dessous de 11 keV), qui permet en particulier d'analyser des échantillons moins concentrés. L'autre avantage important est la possibilité de contrôler précisément l'incidence du faisceau par des mesures de réflectivité, et de pouvoir ainsi travailler près de l'angle critique de réflexion totale, qui peut être de l'ordre du

dixième de degré vers 15 keV.. Pour les mesures en polarisation sur monocristaux l'utilisation du 4 cercles est nécessaire, d'une part pour vérifier la structure et l'orientation de l'échantillon et d'autre part pour contrôler cette orientation par rapport à la polarisation.

Ce genre d'expérience bénéficierait beaucoup cependant de l'utilisation d'un détecteur adapté de type multiélément (dont ne dispose pas H10)

« Caratérisations structurales d'agrégats de Co dans des films minces d'AIN » A. Traverse et al (2000), LURE (Orsay)

« EXAFS study of monodispersed metal clusters » I. Arcon et al (2000), Ljubljana (Slovénie)

« Complexation de Ln et Am par des ligands heterocycle azotes », C. Den Auwer et al. (2000), CEA (Marcoule)

IV.26. Diffraction/Absorption en transmission sur des argiles de type Montmorillonite.

Le couplage diffraction absorption est une partie de la raison d'être de H10. Les expériences de H.Powell et al., ajoutaient une difficulté supplémentaire : le travail en température (utilisation d'un four) dans une atmosphère d'air.

« High-T coordination of Ln(III) in clay : in situ diffraction/xafs » H. Powell et al (2000, 2001) Uni. Durham, UK

IV.27. Catalyseurs, zéolithes en diffraction anormale

Les expériences les plus particulières de diffraction anormale effectuées sur H10 sont celles effectuées à 4 keV (seuil du Calcium) sur des zéolithes par le groupe de l'IFP. Pour ces expériences, possibles parce que le paramètre de maille des zéolithes étudiées est de 25 Å environ, le trajet du faisceau à l'air a été minimisé, permettant (grâce aussi à la double focalisation) d'obtenir des flux raisonnables (20000c/s sur la raie la plus intense) pour des énergies aussi basses.

« Etude de catalyseurs oxydes mixtes et bimétalliques », B. Rebours et al, Institut Français du Pétrole (1999, 2000)

■ *Publication*

Thèse de Olivier Ducreux (Université Paris VI, 1999)

« Etude de catalyseurs oxydes de tungstène nanométriques supportés sur alumine », D. Michel et al, CECM (1999)

IV.28. DAFS

Le DAFS est aussi une technique pour laquelle H10 est particulièrement adaptée, grâce à son monochromateur d'EXAFS et à son diffractomètre. Un des impératifs de cette technique est cependant de disposer d'une très bonne statistique, et l'absence sur H10 de détecteur adapté à des taux de comptages entre 10^5 et 10^6 c/s (en dessous le scintillateur NaI convient et au dessus une diode) a été pour certaines mesures un handicap.

« Etude par DAFS de films de siliciures mixtes de cobalt et fer épitaxiés sur Si(111) », V. Pierron-Bohnes et al. (2000, 2001), IPCMS(Strasbourg), LPSE (Mulhouse)

■ *Publications et congrès*

« DAFS study of ternary Cobalt and Iron silicides epitaxied on Si(111) » Ersen Ovidiu, Ulhaq-Bouillet Corinne, Pierron-Bohnes Véronique, Pirri Carmelo, Tuilier Marie-Hélène, Berling Dominique, Patricia Bertoncini, Gailhanou Marc, EMRS2001, Strasbourg (2001).

« Epitaxy stabilized CaF_2 typ ternary $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_2$ silicides on Si(111): XRD and DAFS measurements “ , Ersen Ovidiu, Ulhaq-Bouillet Corinne, Pierron-Bohnes Véronique, Pirri Carmelo, Tuilier Marie-Hélène, Berling Dominique, Gailhanou Marc, EMRS2001, Strasbourg (2001), et à paraître dans Applied Surface Science.

« DAFS study of ternary Cobalt and Iron silicides epitaxied on Si(111) » Ersen Ovidiu, Ulhaq-Bouillet Corinne, Pierron-Bohnes Véronique, Pirri Carmelo, Tuilier Marie-Hélène, Berling Dominique, Patricia Bertoncini, Gailhanou Marc, DiffTrans'2001, Ukraine, 2001

IV.2.9. Cristaux liquides. Diffraction de surface et diffraction haute résolution.

Le diffractomètre de H10 n'a pas la configuration classique d'un diffractomètre de surface, mais la diffraction de surface y est néanmoins possible. La difficulté avec les cristaux liquides est parfois la dégradation sous faisceau qui fait qu'un flux très élevé (comme à l'ESRF, moins sur H10) n'est pas forcément un gros avantage.

« Ordre smectique et topologie des défauts ordonnés du cristal liquide de 8CB adsorbé sur MoS_2 » Michel Alba et al (2000, 2001)

« Structure de monocouches organiques greffées sur Si(111) » C. Henry de Villeneuve et al (2001), Lab. de Phys. des Liquides et Electrochimie (Paris)

« Diffusion diffuse par des mésophases hexagonales orientées », M. Imperor-Clerc et al, LPS (1999)

■ *Publication*

M. Imperor-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, "Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers ", J. Am. Chem. Soc. (2001) , sous presse.

Annexe 2a: propriétés mécaniques des films minces et revêtements de surface Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) • LMPPoitiers

Laboratoire de Métallurgie Physique – Université de Poitiers – UMR 6630 CNRS

Intervenants : K.F. Badawi, Ph. Goudeau, P.O. Renault et P. Villain en Thèse (1999-2002).

Comprendre les propriétés microscopiques et macroscopiques des solides à partir de l'étude de leurs structures et de leurs défauts, rechercher les modes opératoires pouvant contribuer à l'amélioration de ces propriétés constituent les objectifs de notre laboratoire.

Les propriétés spécifiques recherchées sont essentiellement les propriétés mécaniques sur les matériaux tels que les couches minces, multicouches et revêtements de surface. La recherche fondamentale menée sur ces matériaux nécessite une analyse structurale à l'échelle atomique utilisant les moyens du laboratoire mais aussi des moyens plus puissants sur le rayonnement synchrotron (R.S.) du LURE principalement. Sur la période 1996-2000, cette activité (Absorption, Diffusion centrale et Diffraction) R.S. a représenté entre 20 et 30 runs par an et a concerné en moyenne 8 permanents et 6 doctorants sur un effectif total de 55 permanents et 35 doctorants.

Diffraction X - bref historique : Au début des années 93, le LMP a développé une activité autour de l'étude des contraintes résiduelles dans les films minces et multicouches par diffraction X sur les lignes D22, DW22, D43 puis H10 (c.f. rapports d'activité du LURE dont le dernier). Parmi les nombreuses techniques qui permettent de remonter à l'état de déformation/contrainte dans ces matériaux, la diffraction X est la seule qui offre une analyse conjointe de la microstructure et des propriétés mécaniques. Ces contraintes influencent les propriétés physiques et la stabilité mécanique de l'ensemble film/substrat. Elles constituent un paramètre important dans la modélisation du comportement mécanique de ces matériaux.

Le but était dans un premier temps de mettre au point un outil original sur une anode tournante en laboratoire et sur D22 (concept emprunter à la diffusion centrale et gamme de faibles énergies – 4-6 KeV) pour quantifier les contraintes résiduelles dans des systèmes nano cristallins de faible épaisseur (100 nm). Peu voir personne n'avait réussi ce type d'expérience. Nous avons ensuite étendu ce type de mesures pour étudier des thématiques propres au LMP et en collaboration avec des partenaires universitaires principalement (GDR) : (1) Films minces et multicouches (Cu, Ni, Mo, W, Cu-Mo, Au/Pt, Au/Ni, δ -Zr, Clusters d'Ag dans une matrice carbone): origine des contraintes, stabilité des phases formées, rôle de l'assistance basse et haute énergie (Thèmes du LMP), (2) Films minces d'inox obtenus par pulvérisation ionique : assistance, post-irradiation, transition de phase à haute température (Collaboration avec l'Université Hasan II du Maroc), (3) Dépôts CVD de Diamant sur alliages Titane (bio matériaux): propriétés micromécaniques de l'interface $Ti_{C_{1-x}}$ et du diamant à grains fins (Collaboration avec le LCSR d'Orléans), (4) Surface d'Al nitrurées par Plasma-laser (Collaboration avec le CRMD d'Orléans), (5) Oxydation d'alliages zircalloy : mécanisme de croissance de l'oxyde (Collaboration avec le SRMA-CEA de Saclay), (6) (Ti,Si)N sur acier et Si (Collaboration avec l'Université du Minho, Portugal), (7) Films perovskites à transition métal-isolant (Collaboration avec le LPEC du Mans) et (8) Corrosion (LEMMA La Rochelle).

Depuis 3-4 ans, nous nous sommes orientés sur les essais mécaniques in situ pour analyser le comportement mécanique de films minces et multicouches supportés lors d'une traction uniaxiale. Le but recherché est d'étudier l'influence de la taille des grains (nm) sur les propriétés d'élasticité voir de plasticité (c.f. compléments 1 et 2). A notre connaissance, ce type de technique n'est utilisé que par une équipe du MPI de Stuttgart (Prof. E. Arzt) avec laquelle nous avons des contacts

(visites) et déposé une demande de convention CNRS-MPG pour l'année 2002. Ces études sont menées en parallèle avec des expériences de déformation in situ sous un AFM au LMP.

Enfin, très récemment, nous avons développé des collaborations (séjour invité de 15 jours – 5 jours de faisceau - à l'ALS Berkeley sur la Beam line 7.3.3.1 et tentatives avec l'ESRF infructueuses pour l'instant) ayant trait à l'utilisation de micro-faisceaux X (sources de 3^{ème} génération) pour l'étude locale des propriétés mécaniques, en particulier l'étude de la structure de décollements de films minces – tailles d'objet de 10 à 50 microns (c.f. complément 3). Les premiers résultats obtenus à l'ALS sont concluants et une deuxième campagne de manips est prévue au printemps 2002 (15 jours invités pour 12 jours de temps de faisceau).

Les attentes sur SOLEIL : *Nous souhaitons développer des mesures en micro faisceaux X associées à des essais mécaniques (traction uniaxiale) in situ en température (décollements, fissuration, analyse grain à grain, ...).*

Energies : 4-20 KeV

Optiques : focalisation micro faisceaux (K.B.) en monochromatique (H10) et polychromatique (ligne ?). Grande stabilité du monochromateur au changement de longueur d'onde (déplacement du faisceau < 0,1 μm)

Goniomètre : 4 cercles minimum précis (faible sphère de confusion : 20 μm) avec platine x-y-z au 10^{ème} de microns - rattrapage (X,Y,Z) si rotations (Ω, X, ϕ)

Environnement échantillon : Four et/ou déformation in situ (couplage à développer), observation de la surface (microscope optique in situ).

Détection : ponctuel, linéaire droit et courbe et détecteur CCD 2D (+ logiciels) pour collecter en un temps très court un maximum d'informations.

En micro faisceaux (de l'ordre du μm^2), les mouvements de rotation de l'échantillon sont à éviter (sphère de confusion). Ainsi, lorsque la taille du faisceau est inférieure à celle du grain, l'utilisation d'un faisceau polychromatique permet l'obtention d'un Laue à l'aide d'un détecteur 2D. Sinon, en monochromatique, il est nécessaire d'utiliser les rotations. Dans le cas d'une taille de grain très inférieure à celle du spot X (qq nm), on utilise un faisceau monochromatique et un détecteur 2D pour collecter les anneaux de diffraction sans rotations de l'échantillon.

Publications et Thèses : *Sur la période 1996-2000, il y a eu en moyenne 4 articles par an dans des revues à comité de lecture et autant d'actes de conférence. 7 thèses en relation avec ces expériences ont été soutenues (N. Durand, V. Branger, L. Bimbault, C. Meneau, A. Serrari et M. Idiri - Maroc et F. Vaz – Portugal). A titre d'exemples :*

[1] **Poisson's ratio measurement in tungsten thin films combining an x-ray diffractometer with in situ tensile tester**, P.O. Renault, K.F. Badawi, L. Bimbault, P. Goudeau, E. Elkaïm, J.P. Lauriat, Applied Physics Letters **73** (14) (1998) 1952-1954

[2] **An experimental method for measuring the Poisson' ratio in thin films and multilayers using a tensile machine set up on an x-ray goniometer**, P.O. Renault, K.F. Badawi, P. Goudeau, L. Bimbault, Eur. Phys. J. AP **10** (2000) 91-96

[3] **Etude des propriétés élastiques de multicouches Ni/Mo en couplant un dispositif de traction à un diffractomètre de rayons X**, P. Villain, P.-O. Renault, P. Goudeau, K.F. Badawi, J. Phys. IV France **10** (2000) 163-170

Complément 1 : Etude des propriétés d'élasticité de films minces et multicouches :

Pourquoi le Rayonnement Synchrotron ?

La distance inter réticulaire sert de jauge de déformation : la contrainte/déformation appliquée induit un déplacement de la position du pic de diffraction (déformations élastiques $< 0,3\%$). On mesure donc un ensemble de pics de diffraction (le plus possible et situés de préférence aux grands angles $2\Theta > 100^\circ$ pour optimiser la méthode) pour différents angles (Φ, ψ)*. **L'enregistrement de tous ces pics de diffraction pour une contrainte/déformation appliquée doit être rapide afin d'éviter les problèmes de fluage de l'échantillon** (relaxation de la contrainte d'environ 10%) qui est schématiquement d'autant plus important que le module d'Young E de l'échantillon est faible ($E_{\text{polyimide}} \sim 5 \text{ GPa}$, $E_{\text{W}} \sim 400 \text{ GPa}$). En fait, cela dépend de la viscoélasticité de l'échantillon et de ses aspects dimensionnels (macro, taille de grains, densité de joints de grain). **Le haut flux (grande brillance) est donc primordial lorsque l'on travaille sur des systèmes de faible dimensionnalité (multicouches W/Cu - $2,5 \text{ nm} \leq \Lambda \leq 24 \text{ nm}$ et $0,25 \mu\text{m}$ d'épaisseur totale) et des supports polymères**.**

H10 (Domaine en énergie de 5 à 8 KeV) : **pour les faibles périodes**, il est nécessaire d'utiliser de **grandes longueurs d'onde** afin de décaler le(s) pics de diffraction mesurables aux grands angles. **L'utilisation d'un détecteur linéaire** à enregistrement rapide avec **trajet du faisceau X sous vide primaire** est aussi nécessaire (le LMP a construit le passage échantillon - détecteur PSD qui restera à demeure sur la ligne). D'autre part, nous utilisons la diffraction anormale (cf page suivante) sur le seuil du cuivre (et du tungstène éventuellement).

DW22 (Domaine en énergie de 8 à 10 KeV): **pour les moyennes et grandes périodes** avec un détecteur ponctuel classique.

Ces expériences nécessitent la mise en œuvre d'un mini dispositif de déformation DEBEN (300N max) équipé d'une cellule de force 50N adaptable dans un goniomètre 4 cercles précis (H10 et DW22) ainsi qu'un dispositif de mesure optique (réseau de plots sur l'échantillon + Caméra CCD) de la déformation appliquée sur l'éprouvette (deux directions orthogonales dans le plan). Ces équipements ont reçu le soutien financier de la région Poitou-Charentes, du programme matériau CNRS et d'une ACI Blanche du Ministère.

But de l'étude : Quantifier l'effet de taille des domaines cohérents, des joints de grain sur les constantes d'élasticité - module d'Young et coefficient de Poisson [1-3] - des matériaux polycristallins et confronter les résultats aux modèles existants (ou à développer au sein de l'équipe calculs du LMP). Pour cela, nous travaillons sur des multicouches W/Cu de différentes périodes. Ce type de matériaux permet de contrôler la taille selon la direction de croissance. Le cuivre sert d'élément *séparateur* (W et Cu sont immiscibles d'un point de vue thermodynamique). Le tungstène a été choisi pour son Z élevé et son caractère isotrope au niveau élastique (massif). C'est un système que nous avons étudié dès le début des années 90. Les films minces sont déposés au LMP (ainsi que le réseau de plots sur la surface) sur des éprouvettes de traction. On observe une texture $\langle 111 \rangle$ pour le cuivre et $\langle 110 \rangle$ pour le tungstène.

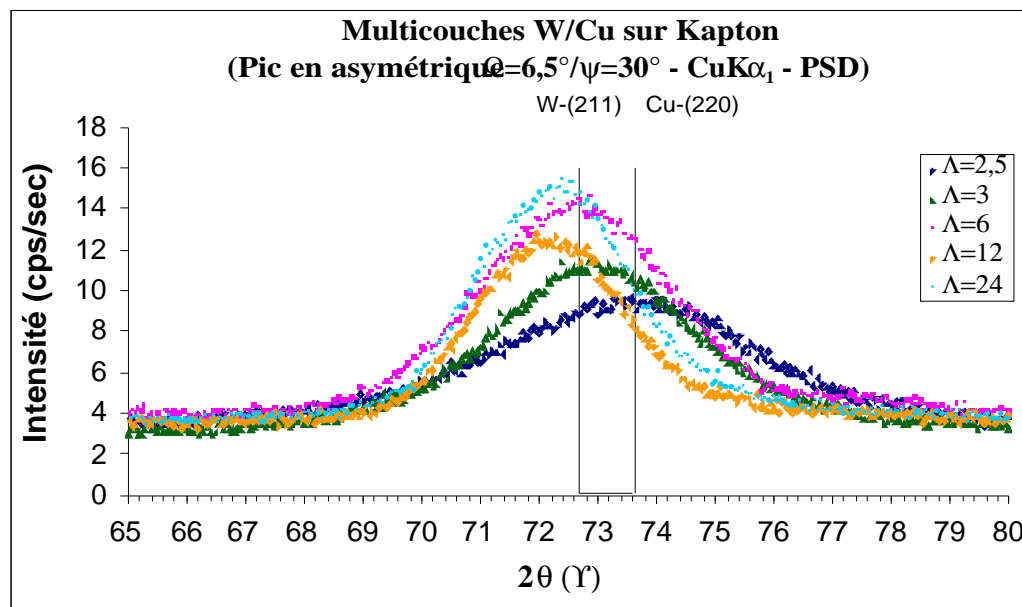
** Le support polymère de $125 \mu\text{m}$ (voire même 50 ou $25 \mu\text{m}$) d'épaisseur est utilisé dans le cadre de la détermination du module d'Young de films minces métalliques (on rend ainsi *transparent d'un point de vue mécanique* le support)

* Φ : angle de rotation dans le plan de l'échantillon ; ψ : angle entre la normale aux plans diffractant et la normale à la surface de l'échantillon

Complément 2 : Diffraction anormale en géométrie asymétrique dans les multicouches W/Cu. Influence de la période

Dans une multicouche, le diagramme de diffraction en géométrie symétrique (Θ - 2Θ) comporte des pics satellites dont la position et le nombre dépendent de la valeur de la modulation mais aussi de la cristallinité des couches (cohérence) et de la qualité de l'empilement (interfaces). Ainsi, pour

interpréter les diagrammes *en terme de distance* dans chacune des couches, il est nécessaire de simuler les courbes à l'aide de modèles faisant intervenir un grand nombre de paramètres physiques : la taille des grains, la rugosité aux interfaces, la géométrie de la multicouche, les distances réticulaires de chacune des couches selon la direction de croissance, Ces effets de modulation sont d'autant plus marqué que l'empilement considéré se rapproche d'un super réseau (épitaxie parfaite des couches i.e. monocristal). Des effets de modulation peuvent alors survenir dans une direction du vecteur de diffusion autre que la normale à la surface de l'échantillon. C'est le domaine de la diffraction dit en géométrie asymétrique dans le cas des échantillons polycristallins texturés.



[Directions de pôle : W – cc (211) / $\langle 110 \rangle$ $\psi = 30^\circ$, Cu-cfc (220) / $\langle 111 \rangle$ $\psi = 35,3^\circ$]

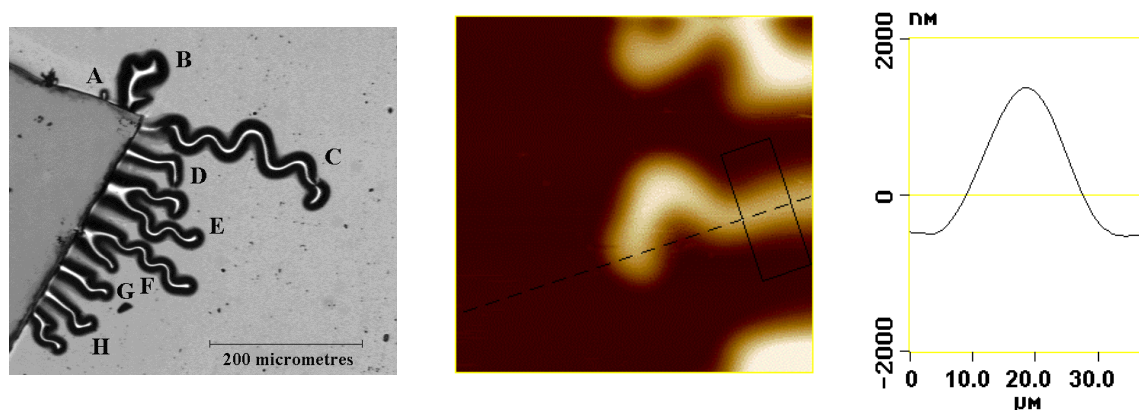
La figure ci-dessus montre l'évolution du pic de diffraction de multicouches W/Cu déposées sur polyimide (125 μm) en fonction de la période Λ (nm). Ces mesures ont été réalisées à l'aide du montage diffractométrique - goniomètre 2 cercles (montage Ω) – développé au LMP [4]. On note un déplacement de celui-ci vers les grands angles lorsque la période devient très faible. Le facteur de structure correspondant peut ainsi être influencé par les sous-couches de cuivre. En effectuant des mesures de diffraction sur le seuil d'absorption du cuivre [$K_{\text{abs}} = 8980$ eV] et du tungstène [LIII abs = 10198 eV], on peut donc mettre en évidence la contribution ou non du cuivre dans ce signal de diffraction. Ceci est primordiale pour l'interprétation du déplacement du pic de diffraction et donc l'ensemble de notre étude.

Complément 3 : Macro stress mapping on thin film buckling

Aims of the experiment and scientific background

Thin films deposited by Physical Vapor Deposition techniques on substrates generally exhibit large residual stresses which may be responsible of spontaneous detachment of the film from the substrate (stress relaxation) and in the case of compressive stresses, thin film buckling [see fig.1 below]. Although these effects are undesirable for future applications (e.g. insulating layers in microelectronics), one may take benefit of it for thin film mechanical properties investigation [1-4]. Since 80's, a lot of theoretical works have been done [5] to develop mechanical models and calculations (elasticity of thin plates, fracture mechanic, finite element, analytical calculation) with the aim to get a better understanding of driven mechanisms giving rise to this phenomenon and thus to propose solutions to avoid such problems. Nevertheless, only a few experimental works [1-2] have been done on this subject to support these theoretical results and nothing concerning local stress/strain measurement mainly because of the small dimension of the buckling (few tenth μm). In this project, we propose to use micro beam x-ray diffraction available on synchrotron radiation sources as a local probe (spatial) for stress/strain analysis of thin film buckling. The main objectives are to apply x-ray micro beam diffraction in first for determining macro residual stresses on buckling (comparison with adherent region on the film) in different systems (W, Mo, Au on silicon, quartz, polymer substrates) and in a second step for scanning the buckling with the smallest x-ray beam size in order to realise macro stress mapping.

(a) (b) (c)
Figure 1 : Wrinkles observed by optical microscopy (a) close to a step realised during the deposition process for film thickness measurement and AFM images (b) of buckling noted



D on (a) and corresponding cross section, (c) perpendicular to the propagation direction.

Experimental method

Among the most widely used method to determine the stress level in thin films, x-ray diffraction (XRD) is phase selective and the unique non destructive technique which allows to determine both the mechanical and microstructural state of the diffracting phases. Indeed, the distance between atomic planes is used as an internal strain gauge. For polycrystalline samples, the measurement of the diffraction peak position shift using $\sin^2\psi$ method allows to extract the stress tensor and the stress free lattice parameter [6]. However, x-ray diffraction is difficult to use in low dimensional systems because the diffracted intensities are weak due to the reduced thicknesses and nanocrystalline character of such materials. These problems may be solved using intense x-ray sources such as synchrotron radiation (S.R.). In addition to the high flux characteristic of S.R. facilities, the wide wavelength spectra and the optics (micro beam) which are available on beam lines (3rd generation SR only) allow to perform specific XRD experiments which are not possible with classical x-ray sources in laboratories.

The 7.3.3.1 Microdiffraction beam line at ALS provides a reduced spot size less than $1 \mu\text{m}^2$ (Kirkpatrick Baez mirrors) with high flux for white or monochromatic radiation (4-crystals channel cut monochromator: 6-14 KeV). These performances are unique and perfectly adapted to

our project. For comparison, the Micro-Fluorescence-Imaging-Diffraction group at ESRF has developed Bragg-Fresnel lens [7] which allow to get reduced spot size greater than $1 \times 5 \mu\text{m}^2$ with high flux for an higher energy range (up to 30 KeV). A lot of XRD experiments have been done to investigate in bulk materials the mechanical properties of each individual grains [8-11]. In our samples, the grain size ($\leq 10 \text{ nm}$) is smaller than the x-ray beam one and macro-strains are of about 0.5-1 %. The diffraction pattern recorded with a 2D CCD detector is composed of different rings which allow to extract (using specific software - to be developed) the in-plane stress without any tilt of the samples (the ψ description is contained in the 2D pattern and the angular resolution is enough to appreciate such large macro-strains). Accurate spatial spot localisation on the sample surface is achieved from markers delimiting the region of interest. A precise goniometer allows XRD measurements in reflection mode and an X-Y translation stage is used for scanning the sample surface. Preliminary microdiffraction experiments have been successfully done by Nobumichi Tamura on such samples in December 2000.

Results expected

Buckled regions: quantification of stress relaxation with respect to the average macro stress determined in adherent regions – comparison with the calculated value predicted by models (elasticity of thin plates and fracture mechanic).

Stress mapping: verification of the homogeneity of the stress on the buckling assumed by theoretical models; evidence or not of stress concentration in particular buckling parts (interface crack propagation) : wrinkle with “Cordon telephone” shape (instability) – comparison with Finite Element calculations.

References

- [1] Talea M., Boubeker B., Cleymand F., Coupeau C., Grilhé J., Goudeau Ph., *Atomic force microscopy observations of debonding in 304L stainless steel films*, Materials letters 41 (1999) 181-185.
- [2] Coupeau C., Naud J.-F., Cleymand F., Goudeau P., Grilhé J., *Atomic force microscopy of in situ deformed nickel thin films*, Thin Solid Films 353 (1999) 194-200.
- [3] Branger V., Coupeau C., Goudeau P., Boubeker B., Badawi K.F., Grilhé J., *Atomic force microscopy analysis of buckling phenomena in metallic thin films on substrates*, J. of Materials Science Letters 19 (2000) 353-355.
- [4] Boubeker B., Talea M., Goudeau Ph., Coupeau C., Grilhé J., *On the Young modulus of 304L stainless steel thin films*, Materials Characterization 45 (2000) 33-37.
- [5] Gioia G. et Ortiz M., *Delamination of compressed thin films*, Advances in Applied Mechanics 33 (1997) 119-192.
- [6] Branger V., Pelosin V., Goudeau P., Badawi K.F., *Internal stress analysis in thin metallic films by combining curvature and x-ray diffraction methods*, High Temp. Material Processes 2 (1998) 419-429.
- [7] Snigirev A., *The recent development of Bragg-Fresnel crystal optics. Experiments and applications at the ESRF*, Rev. Sci. Instrum. 66 (2) (1995) 2053-2058.
- [8] Biermann H., Grossmann B.V., Mechsner S., Mughrabi H., Ungar T., Snigirev A., Snigireva I., Souvorov A., Kocsis M., Raven C., *Microbeam synchrotron radiation diffraction study of a monocrystalline Nickel-base turbine blade after service*, Scripta Materiala 37 (9) (1997) 1309-1314.
- [9] Castelnau O., Ungar T., Drakopoulos M., Snigirev A., Snigireva I., Schroer C., Chauveau T., Bacroix B., *Single grain analysis of strain hardening and internal stresses in cold rolled IF-Ti steel with new high-resolution microdiffraction technique*, Key Engineering Materials 177-180 (2000) 147-152.
- [10] Castelnau O., Béchade J.L., Brenner R., Chauveau T., Bacroix B., Ungar T., Drakopoulos M., Snigirev A., Snigireva I., *Single grain analysis of the plastic behavior of a polycrystalline Zr alloy with a X-ray microdiffraction technique*, in Advances in mechanical behaviour, plasticity and damage, Proceeding of EUROMAT 2000, Elsevier ed. 2 (2000) 911-916.
- [11] Maire E., Owen A., Buffiere J.-Y., Withers P.J., *A synchrotron x-ray study of a Ti/SiCf composite during in situ straining*, Acta Mater. 49 (2001) 153-163.

Annexe 2b : Analyse des phases et des contraintes dans des couches d'oxyde de Zr par diffraction des rayons-X avec le rayonnement synchrotron

Service de Recherches Métallurgiques Appliquées, CEA/Saclay

Jean-Luc Béchade

1. Contexte et résultats

Cette étude se situe dans le cadre d'un vaste programme (action tripartite CEA-EDF-FRAMATOME où interviennent différents laboratoires universitaires) visant **d'une part à améliorer** la compréhension des mécanismes élémentaires qui gouvernent les phénomènes d'oxydation et d'hydruration des alliages de zirconium afin de justifier leur comportement en réacteur, **et d'autre part à établir** des liens entre la composition, la microstructure et les procédés de fabrication de ces alliages et leurs propriétés en corrosion.

Le Zr très actif vis-à-vis de l'oxygène forme au cours d'une réaction de réduction avec l'eau) un oxyde, la zircone ZrO_2 . La réaction d'oxydation se produit au niveau de l'interface Zr/ZrO_2 , la progression du front d'oxydation étant assuré par la diffusion lacunaire de l'oxygène à travers la couche de ZrO_2 depuis la surface en contact avec l'eau. Dans l'eau à température ambiante une couche de cet oxyde rend le matériau quasiment inoxyidable alors qu'en température on observe plusieurs types de comportement.

Dans un premier temps la croissance de l'oxyde s'effectue selon une loi de type parabolique en fonction du temps, ceci correspondant à la formation d'une couche d'oxyde protectrice. A partir d'une épaisseur voisine de $2\ \mu\text{m}$ la loi cinétique change, la vitesse de corrosion devenant quasi constante. Enfin à forte épaisseur ($100\ \mu\text{m}$) l'oxyde n'adhère plus à la gaine, il y a desquamation et pollution du circuit primaire, ce qui est totalement exclu pour le bon fonctionnement du réacteur.

Une explication de cette transition cinétique a été donnée par J. Godlewski [1] qui attribue ce phénomène à une transformation de phase dans la zircone. Celle-ci s'accompagne du développement de pores ou de microporosités dans la couche d'oxyde, lié aux incompatibilités de déformation des grains d'oxyde qui lui font perdre son caractère protecteur. Cette transformation a pour origine la relaxation des contraintes résiduelles au sein de la couche d'oxyde, ces contraintes n'étant plus suffisantes pour stabiliser une des deux phases. Certains auteurs supposent que la formation de zircone quadratique, notamment à l'interface métal/oxyde, est liée à la présence de contraintes de compression élevées permettant sa stabilisation à température et pression ambiante (on peut aussi faire appel à d'autres mécanismes tels que la présence de dopants ou encore la présence de cristallites de très petite taille).

On voit alors l'importance **de quantifier** les phases en présence et **de déterminer** les contraintes résiduelles non seulement dans le métal mais surtout dans la couche d'oxyde et à une échelle locale (grain si possible i.e. quelques μm) [2].

En diffraction classique des rayons-X, l'étude est particulièrement délicate puisqu'on se trouve en présence de trois phases fortement texturées, distribuées de façon hétérogène dans l'épaisseur. De plus, les contraintes déterminées à ce jour dans la couche d'oxyde ont été généralement obtenues après refroidissement à 20°C et, du fait des différences entre les coefficients de dilatation thermique, des constantes d'élasticité et des textures

des différentes espèces en présence, les valeurs obtenues ne sont peut-être pas représentatives des contraintes développées au cours de la croissance de la couche d'oxyde à 400°C [3]. C'est pourquoi des études complémentaires ont été engagées au SRMA en utilisant une source de rayonnement synchrotron (LURE) dont les caractéristiques principales (forte brillance, faible divergence, large gamme spectrale) permettent de déterminer les contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde aux grands angles avec une meilleure précision (expériences réalisées successivement et depuis 1996 sur D23, D22 et H10). Les dernières analyses en température réalisées en 2000-2001 sur la nouvelle ligne H10 montrent que les contraintes déterminées dans l'oxyde sont cohérentes avec celles obtenues précédemment à 20°C. Enfin, parallèlement à cette étude expérimentale, des calculs de contraintes internes dues à l'anisotropie thermique de la zircone monoclinique ont été effectués à l'aide d'un schéma autocohérent thermoélastique linéaire [4] tenant compte de l'anisotropie élastique du comportement local et de la texture cristallographique de la phase monoclinique.

2. Attentes concernant la ligne H10 sur SOLEIL

Pour mener à bien ces analyses sur la zircone mais également pour d'autres études métallurgiques abordées au SRMA (en particulier l'approche micromécanique du comportement du Zr ou l'analyse en microdiffraction grain par grain déjà abordée à ESRF [5]), plusieurs éléments peuvent être évoqués :

Gamme d'énergie [5-20 KeV] : variation de l'énergie du faisceau X monochromatique dans un grand domaine afin d'effectuer des analyses à des profondeurs variables.

Optiques : réduction de la taille du faisceau en restant dans de bonnes conditions de définition de celui-ci (faible divergence, bonne homogénéité, positionnement reproductible et visualisable sur la surface de l'échantillon, caméra CCD) est également un avantage non négligeable pour effectuer des analyses avec des angles d'incidences faibles voir rasants afin de réaliser des gradients dans l'épaisseur du film d'oxyde. Focalisation sur l'échantillon à l'échelle du micron (mirroirs Kirkpatrick – Baez) pour effectuer des analyses locales dans les grains individuels des polycristaux en faisceau blanc et/ou monochromatique.

Environnement de l'échantillon : utilisation (i) d'un four permettant d'explorer des directions très différentes sur la figure de pôles associée à une famille de plan cristallin serait un grand avantage (possibilité d'incliner l'échantillon en χ et ϕ) ; il est par ailleurs indispensable de pouvoir travailler avec un four acceptant des conditions d'analyse très variées (atmosphères oxydante : air, oxygène, ou neutre, vide) (ii) d'une mini machine de traction d'une part pour suivre l'influence in-situ d'une déformation sur la microstructure et d'autre part afin de remonter aux constantes radiocristallographiques, données indispensables pour calculer les contraintes résiduelles dans les matériaux texturés.

Détection : utilisation d'un détecteur linéaire ou courbe de très bonne qualité pour les expériences en température et d'un détecteur CCD 2D pour les expériences en microfaisceau X (avec logiciels adéquats).

Références :

[1] J. Godlewski
Oxydation d'alliages de Zr en vapeur d'eau : influence de la zircone tétragonale sur le mécanisme de croissance de l'oxyde, Thèse UTC Compiègne, 1990.

[2] C. Valot,
Technique de diffraction des rayons X et dynamique spatio-temporelle de l'oxydation des métaux des groupe 4 et 5 : application au Zr.

Thèse de doctorat Université de Bourgogne, Dijon 1995.

[3] N. Petigny-Putigny,
 Comparaison de l'oxydation de deux alliages de zirconium par diffraction des rayons X in-situ et ex-situ : texture, phase, contrainte.
 Thèse de doctorat Université de Bourgogne, Dijon 1998.

[4] R. Brenner
 Influence de la microstructure sur le comportement en fluage thermique d'alliages de Zr : analyse expérimentale et mise en oeuvre de méthodes d'homogénéisation.
 Thèse de doctorat Université de Paris XIII, 2001

[5] O. Castelnau, J-L. Béchade, R. Brenner, T. Chauveau, B. Bacroix, T. Ungar, M. Drakopoulos, A. Snigirev, I. Snigireva
 Single grain analysis of the plastic behavior of a polycrystalline Zr alloy with X-Ray microdiffraction technique.
 Com. orale, Advances in Mechanical Behaviour, Plasticity and Damage, EUROMAT 2000, Tours (France), Novembre 2000, EUROMAT 2000, Ed. D. Miannay, P. Costa, D. François, A. Pineau, Elsevier 2000, 911-916.

Publications relatives aux analyses au LURE

Publications dans des revues avec comité de lecture

X-ray determination of residual stresses and phase quantification in Zr702 oxide layers formed in Zircaloy-4.
 J-L. Béchade, P. Goudeau, M. Gailhanou, P. Yvon
 High Temp. Material Processes 2 (1998) 359-367

Communications à des congrès et colloques
 (* : publication dans un proceeding avec comité de lecture)

Détermination des contraintes internes dans la zirconite en température par diffraction des rayons X et par une approche micromécanique : influence de l'anisotropie thermomécanique.
 J-L. Béchade, R. Brenner, P. Goudeau, M. Gailhanou
 Com. orale, Réunion Nationale du Groupement Français pour l'Analyse des Contraintes (GFAC) Saint Nazaire, Mars 2001

Studies of zirconium alloy oxide layers using synchrotron radiation.
 J-L. Béchade, R. Dralet, P. Goudeau and P. Yvon
 Com. orale, 5 th European Conference on Residual Stresses, ECRS5, Delft-Noordwijkerhout (Pays-Bas), Septembre 1999.
 * Materials Science Forum Vols. 347-349 (2000) pp. 471-476

Expertise on the properties of in-and ex-reactor formed zirconia, to investigate in the mechanisms governing the oxidation of zirconium alloys.
 M. Noé, J-L. Béchade, F. Couvreur, C. Gibert, J. Godlewski, O. Sicardy
 Com. orale, Fontevraud IV Contribution des expertises sur matériaux à la résolution des problèmes rencontrés dans les réacteurs à eau pressurisée, Fontevraud (France), Septembre 1998
 * Fontevraud IV, SFEN 1195-1214

Apport du rayonnement synchrotron pour l'analyse en diffraction des rayons-X de couches d'oxyde développées sur des tôles en alliages de Zr.
 J-L. Béchade, R. Dralet, P. Goudeau, P. Yvon
 Com. orale, Réunion Nationale du Groupement Français pour l'Analyse des Contraintes (GFAC) Dijon (France), Septembre 1998

Analyse en diffraction des rayons-X de couches d'oxyde de Zr formées sur tôles en Zr-4 oxydées en vapeur d'eau à 400°C.

J-L. Béchade, P. Goudeau, M. Gailhanou, P. Yvon
Com. affiche, Réunion Nationale du Groupement Français pour l'Analyse des Contraintes (GFAC) Limoges (France), Septembre 1997

X-ray diffraction analysis of ZrO₂ oxide layers formed on Zircaloy-4 plates corroded at 400°C in steam.

J-L. Béchade, P. Goudeau, M. Bessiere, P. Yvon
Com. affiche, 5 th International Conference on Residual Stresses, Linköping (Suède), Juin 1997.

* ICRS5, Ed. T. Ericsson, M. Odén, A. Andersson, 331-336.

Notes internes CEA-SRMA :

Apport du rayonnement synchrotron pour l'analyse des couches d'oxyde développées sur des tôles en alliages de zirconium.

R. DRALET,

DESS Analyse Microstructurale des Matériaux (A2M) présenté le 15 Septembre 1998 à l'Université de Poitiers

Analyses en diffraction des rayons X de couches d'oxyde développées sur des tôles en Zircaloy-4. Apport du rayonnement synchrotron.

J.L. Béchade

Note Technique SRMA 97-2212.

Détermination des contraintes résiduelles dans les couches d'oxydes de Zr, utilisation du rayonnement synchrotron.

J.C. Cuq,

Note Technique SRMA 95-1530, DESS Analyse Microstructurale des Matériaux (A2M) présenté le 10 Septembre 1995 à l'Université de Poitiers

Annexe 4 Specific reaction cells dedicated to heterogeneous catalysis

D. Bazin,

LURE - UMR 0130

X. Carrier, G. Constantin, C. Louis, P. Massiani, C. Thomas, M. Breysse

Laboratoire de réactivité de surface, UMR 7609

F. Studer,

CRISMAT, UMR 6508

J. P. Gilson, F. Mauge, J. Leglise,

LCS, UMR 6506

C. Especel, L. Pirault-Roy, M. Guerin,

LACCO, UMR 6503

F. Garin,

ECPM-LERCSI-UMR7515

A. Khodakov, A. Griboval, C. Lamonier, E. Payen,

Laboratoire de Catalyse de Lille, UPRESA 8010.

A. de Mallmann, J. P. Candy

L.C.O.M.S. - CPE-Lyon,

C. Geantet, L. Bonneviot, J.M. Millet,

Institut de Recherche sur la catalyse, UPR 5401

J. Lynch, B. Rebours, C. Pichon,

Institut Français du Pétrole

1 et 4 Avenue de Bois Préau, 92506 Rueil Malmaison,

L. Guzzi

Department of Surface Chemistry and Catalysis

Institute of Isotope and Surface Chemistry

Chemical Research Center, Hungarian Academy of Sciences,

G. Vlaic

Dipartimento di Scienze Chimiche , Universita' di Trieste

P. Grange

"Faculty of Bio-Engineering, Agronomy and Environment"

Unite de catalyse et chimie des materiaux divises

Universite catholique de Louvain

Much research in the coming decades will be dedicated to the characterisation of nanomaterials, these materials being an elegant key to resolve different environmental and industrial challenges of our modern society. Let's quote for example the reduction of NO_x emissions into the atmosphere [1-3], the optimisation of the Fischer-Tropsch process in the conversion of natural gas to clean fuels [4,5] or the hydrogenation of hydrocarbons to produce valuable petrochemical compounds [6,7], each of these challenges being associated with catalytic materials made of nanomaterials. More precisely, practical catalysts usually consist of a porous material containing a mixture of highly dispersed metallic or sulphide "active" species. The active phase consists of nanometer scale entities, a structural specificity at the origin of the high reactivity of such materials.

Research at the cutting-edge requires the capability to perform *in situ* characterisation, i.e. carried out under experimental conditions [8-10]. The ultimate goal is to obtain significant structural and electronic characteristics which can be correlated to the catalytic activity for a given reaction [11,12]. This explains the increasing interest of the scientific community for synchrotron radiation. More precisely, dispersive X-ray absorption spectroscopy can help researchers in heterogeneous catalysis to characterise their catalysts (structural and electronic information) during activation and under reaction conditions.

In order to obtain a significant structural description, *in situ* experiments have to be done. Thus, reaction cells were developed at LURE to preserve the physical and chemical integrity of the sample during the acquisition procedure. The new characteristics of the beam defined by the source as well as by the optics of the beamline leads to a conception to a new generation of reaction cells.

The reaction cell (1bar, 800°C) : 150kF

The powder is positioned in a boron nitride sample holder and cover plate. Boron nitride is chemically inert and not harmful for human beings. The small size of the monochromatic beam estimated to a few microns means that it is possible either to study several samples at the same time by building a multi-sample holder or to decrease the size of the sample and thus the thickness of the sample holder so as to obtain higher transmission.

The furnace is equipped with two K type thermocouples : one inserted into the top of the sample mounting block, as in the present system, and the second at the bottom to monitor the temperature in the body of the reactor cell. With such an experimental device, the maximum temperature is 700°C. Note that this information should be recorded by the computer which collects the Exafs data.

In addition, it is usually very difficult to perform structural investigations in systems with concentrations of active components below 1%. Thus, a fluorescence reactive cell method has to be build in developed in order to study very diluted systems.

A special regulation device : 150kF

A device with various gas cylinders (such for example H₂, N₂+O₂, CO, NO, H₂S, Ar and other gases) and flow controllers with large flow rate ranges must be developed to reproduce the catalytic conditions as closely as possible. It would be of great interest to have the possibility to modify the nature as well as the rate of gas flow via the computer which controls the experiment. This configuration allows perfect timing between the beginning of the chemical reaction and the data acquisition procedure.

Security of the experimental set-up : 150kF

Due to the possible use of toxic gases, special attention has to be paid to the safety of the experiment. Several specific gas detectors must be located close to the experiments and must be linked to the regulation device in order to evacuate automatically the reactive gas in case of a gas leak.

Also, the output gas has to be removed from the experiment. Thus, a system devoted to this operation has to be present on the beamline.

Reference :

- [1] C. Micheaud, P. Marecot, M. Guerin, J. Barbier,
Applied Catalysis A: General 171 (2) (1998) pp. 229-239.
- [2] K. Haj, S. Schneider, G. Maire, S. Zyade, M. Ziyad, F. Garin
Topics in Catalysis, 16, 205, 2001
- [3] S. Schneider, D. Bazin, G. Meunier, R. Noirot, M. Capelle, F. Garin, G. Maire
Cat. Let. 71 (2001) 155.
- [4] D. Bazin, P. Parent, C. Laffon, O. Ducreux, J. Lynch, I. Kovacs, L. Guzzi,
F. De Groot, J. of Catalysis, 189 (2), 456, 2000.
- [5] L. Guzzi, D. Bazin, Applied Catalysis A General 188, 163, 1999.
- [6] M. Delage , B. Didillon , Y. Huiban , J. Lynch , D. Uzio
Studies in Surface Science and Catalysis, 130B, (2000) p. 101
- [7] C. Geantet, Y. Soldo, C. Glasson, N. Matsubayashi, M. Lacroix, O. Proux,
O. Ulrich, J. Hazmann, Cat. Let. 73,95, 2001.
- [8] In situ XAFS measurements of catalysts.
D. Bazin, H. Dexpert, J. Lynch. in "X-ray Absorption Fine Structure for catalysts
and surfaces", Ed. Y. Iwasawa, Ed. World Scientific, 1996.
- [9] New set-up experiment dedicated to DeNO_x catalyst.
R. Revel et al., NIM B, 155, 183, 1999.
- [10] Développement d'une cellule pour des études EXAFS *in situ* de pots
catalytiques de voiture, S. Schneider et al., J. de Physique, IV, Pr 10, 449, 2000.
- [11] N. S. Guyot-Sionnest. F. Villain, D. Bazin. H. Dexpert, F. Le Peltier. J. Lynch

J. P. Bournonville., Catal. Lett. 8, 283 1991.

[12]N. S. Guyot-Sionnest. F. Villain, D. Bazin. H. Dexpert, F. Le Peltier, J. Lynch,

J. P. Bournonville. Catal. Lett. 8, 297, 1991.

Annexe 4b: Intérêt de l'IFP

Le rayonnement synchrotron est aujourd'hui un outil fréquemment utilisé à l'IFP, notamment pour la caractérisation structurale des catalyseurs (matériaux supports et phase active) et des matériaux adsorbant (utilisés dans les procédés de séparation d'hydrocarbures).

La participation financière de l'IFP au développement de la ligne de lumière H10 sur l'anneau DCI du LURE et son utilisation régulière par notre laboratoire [1][2][3] montrent notre intérêt et notre implication dans son fonctionnement actuel ainsi que pour son transfert sur le futur anneau SOLEIL.

D'un point de vue technique, la possibilité de réaliser sur H10 des expérimentations en diffraction anormale des rayons X ou quasi-simultanées en diffraction et en absorption des rayons X, est très importante pour nous et répond, sur l'ensemble de nos thèmes de recherche, à une grande partie de nos besoins actuels et futurs en analyse structurale :

détermination par l'analyse EXAFS de l'environnement local d'un élément (généralement un métal de transition) composant la phase active d'un catalyseur. Dans le cas de phases très divisées et présentes en très faibles concentrations, comme c'est le cas pour les matériaux catalytiques, cette technique est parmi les seules susceptibles de nous apporter des informations pertinentes. caractérisation de la structure d'un support catalytique ou d'un matériau adsorbant cristallins par diffraction sur poudres avec une statistique de comptage et une résolution angulaire très importantes.

réalisation d'expérimentations en diffraction anormale visant à caractériser finement la contribution d'un élément particulier dans la structure d'un catalyseur ou d'un adsorbant.

L'intérêt manifesté par les personnes impliquées dans le fonctionnement de la ligne H10 pour les questions liées à l'environnement de l'échantillon et au couplage des méthodes d'analyse, rejoint la problématique de nos interrogations actuelles et futures en catalyse hétérogène et en techniques de séparation. Plus précisément, nos attentes vis-à-vis de l'implantation de la ligne H10 sur SOLEIL concernent :

l'environnement de l'échantillon : cryostat, four et platine de distribution de gaz pour la réalisation d'études *in situ*, cellules réactionnelles adaptées aux procédés industriels (température, pression, présence d'une atmosphère hydrocarbonée, circulation des flux,...) et pouvant être facilement et rapidement montées sur le bâti du diffractomètre, dispositifs liés à la sécurité et notamment à l'extraction des gaz, etc.

le couplage des techniques expérimentales de diffraction et d'absorption des rayons X. la possibilité de réaliser des études dynamiques (activation de catalyseurs ou de matériaux adsorbant, études de réactions catalysées) et/ou rapides (*screening* d'un grand nombre d'échantillons peu différents).

[1] : Localisation des cations dans les adsorbants zéolithiques par diffraction anormale à 4keV, *in situ*. Run H10, 2001.

[2] : Localisation des cations dans les adsorbants zéolithiques par diffraction anormale à 4keV, *in situ*. Run H10, 2000.

[3] : Caractérisation du cobalt métallique dans les catalyseurs de Fischer-Tropsch par diffraction anormale. Run H10, 1999.

Annexe 5 « Etude des réactions Auto-propagées par Diffraction de Rayons X en Temps Réel et Thermographie Infrarouge couplées : Applications à la synthèse d'Aluminures et de Siliciures » (1996-2001).

F. Bernard (LRRS UMR 5613 CNRS / Université de Bourgogne –

Dijon), E. Gaffet (UMR 5060 CNRS / Sévenans), Z.A. Munir

(Université de Davis, USA) et D. Vrel (LIMHP UPR 1311 CNRS /

Villetaneuse)

Une voie originale de la métallurgie des poudres, appelée procédé MASHS (Mechanically Activated Self-Propagating High-Temperature Synthesis), a été développée sous l'impulsion d'E. Gaffet et de F. Bernard [1] pour élaborer des matériaux nanostructurés. Ce dernier, appliqué avec succès sur de nombreux systèmes [2,3], repose sur deux étapes successives: (i) un broyage à haute énergie de courte durée conduisant, à partir de poudres élémentaires, à l'élaboration de poudres micrométriques constituées de composants élémentaires répartis à l'échelle nanométrique et pratiquement non alliés, (ii) une réaction SHS qui s'appuie sur l'exothermicité de la réaction chimique pour s'autoentretenir et convertir les réactifs en produits. Cependant, si ce procédé permet de produire des matériaux purs et nanostructurés, la densité relative de ces derniers est trop faible pour envisager des applications structurales à haute température. Par conséquent, comme dans les procédés classiques tels que ceux de la métallurgie des poudres, il apparaissait indispensable de prévoir au cours de la réaction SHS un système de pression assistée pour aider à la densification. Ces objectifs ont été atteints grâce à un procédé récent **appelé MAFAPAS (Mechanically-Activated Field-Assisted Pressure-Assisted Synthesis)**, mis en œuvre dans le cadre de la collaboration entre trois laboratoires : LRRS UMR 5613 CNRS / Université de Bourgogne - Dijon ; UMR 5060 CNRS Sévenans ; Université de Davis, Californie). **Ce procédé, désormais breveté [4], appliqué à partir d'un mélange de poudres mécaniquement activé permet de produire des matériaux denses et nanostructurés tels que FeAl [5], MoSi₂ [6] et NbAl₃[7].**

Toutefois, pour produire de tels matériaux, il est nécessaire de comprendre les mécanismes réactionnels impliqués dans les réactions SHS pour en contrôler les étapes déterminantes. Cela implique de développer des outils spécifiques pour atteindre ces objectifs: la diffraction résolue en temps (TRXRD, Time-Resolved X-Ray Diffraction) [8]. Devant la rapidité des phénomènes (1-100mm/s pour la vitesse de réaction, 1000-5000K/s pour l'échauffement lors de la réaction exothermique) et la nécessité de comprendre le rôle de l'étape d'activation mécanique sur ce type de réactions et sur la nature des produits formés, ces expériences résolues en temps nécessitent l'utilisation du rayonnement synchrotron et de détecteurs rapides afin d'étudier avec des temps d'acquisition très courts les différentes transformations structurales qui peuvent avoir lieu au cours de la synthèse. Jusqu'alors ces expériences "temps réel" étaient menées au LURE sur la ligne D43 à

partir de la chambre réactionnelle développée par J.C.Gachon [2, 3, 9], mais depuis décembre 2000, elles ont été transférées sur la ligne H10 dont les performances et les équipements sont bien supérieurs à la précédente. Par conséquent, nous avons décidé de faire mieux que de juste adapter nos expériences à ce nouveau dispositif plus performant en développant, en collaboration avec D. Vrel (LIMPH, UPR 1311 CNRS, Villeteuse), une nouvelle chambre réactionnelle (figure1) pour conduire nos réactions SHS: une chambre plus petite, plus légère et permettant de bénéficier au mieux des 4 degrés de liberté du goniomètre [10].

Les résultats de la campagne de décembre 2000 montrent que **les nouvelles potentialités** (flux plus important, augmentation du domaine angulaire, maîtrise du positionnement de l'échantillon, contrôle des paramètres d'amorçage,...) offertes sur la **ligne de lumière H10** (LURE, Orsay) vont nous permettre **d'aller plus loin dans l'analyse in-situ et en temps réel des chemins réactionnels** et, ainsi, de **mieux comprendre le rôle de l'étape d'activation mécanique et l'origine de la nanostructure finale**. De plus, ce nouvel outil devrait nous permettre de **déterminer les conditions optimales** (temps initial, durée et valeur de la pression uniaxiale à appliquer) **pour maîtriser la densification du matériau tout en conservant une taille nanométrique**.

Remerciements

Les auteurs voudraient remercier tout particulièrement :

les personnels du LURE

JF.Bérar, M.Bessière, M.Gramond, J.Doucet, D.Thiaudière, le Service Détecteur et les ateliers.

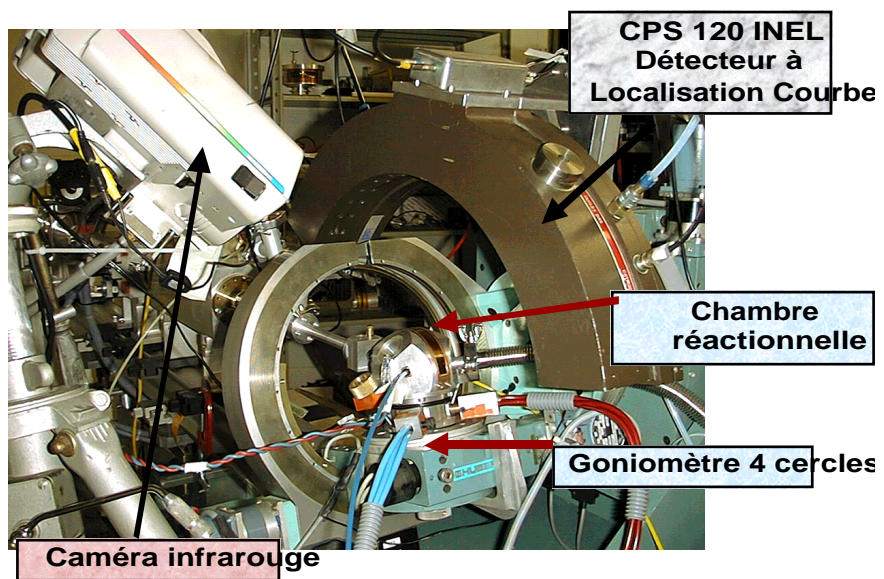
les différents collègues

J.C.Gachon (Nancy), D.Klein (Montbéliard), V.Mathae (Belfort), J.C.Niepce (Dijon).

les différents étudiants

N.Berstein (All), F.Charlot (Belfort/Dijon), V.Gauthier (Belfort/Dijon), Ch.Gras (Belfort/Dijon), O.Held (Nancy), JF.Javel (Nancy), S.Paris (Belfort/Dijon), H.Souha (Maroc), E.Carillo-Heian (USA).

Qui ont contribué au succès de ces expériences.



Publications

- [1] E.GAFFET, F.CHARLOT, D.KLEIN, F.BERNARD, J.C.NIEPCE. « Mechanically activated SHS reaction in the Fe-Al system : In-situ time resolved diffraction using synchrotron radiation ». *Mat. Sci. Forum.* 269 (1998) p.379-384.
- [2] F. CHARLOT, F. BERNARD, E. GAFFET, D. KLEIN, J.C. NIEPCE. « In situ time-resolved diffraction coupled with a thermal I.R. camera to study mechanically activated SHS reaction : case of Fe-Al binary system ». *Acta Mater*, 47 n° 2(1999) p. 619-629
- [3] C. GRAS, F. CHARLOT , E. GAFFET, F. BERNARD, J.C. NIEPCE. « In situ synchrotron characterization of mechanically activated self-Propagating High-Temperature synthesis Applied in Mo-Si system ». *Acta Mater*, 47 n°7(1999) p. 2213-2123
- [4] Z.A.MUNIR (Université de Californie) E.GAFFET (UMR 5060 CNRS / UTBM), F.CHARLOT, F.BERNARD (Université de Bourgogne, LRRS – UMR 5613 CNRS). « One-step Synthesis and Consolidation of Nano-phase Materials ». US Patent N°6 200 515 B1 – 13 Mars 2001
- [5] F. BERNARD, F. CHARLOT, E. GAFFET, Z.A. MUNIR. “One Step Synthesis and Consolidation of Nanophase Iron Aluminide”. *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (5) (2001) p. 910-914
- [6] Ch.GRAS, F.BERNARD, F.CHARLOT, E.GAFFET, Z.A.MUNIR. « Simultaneous Synthesis and Consolidation of Nanostructured MoSi₂ ». *Soumise à J. Mater. Research* (2001)
- [7] V. GAUTHIER, F. BERNARD, E. GAFFET, Z.A. MUNIR, JP LARPIN. "Synthesis of nanocrystalline NbAl₃ by Mechanical and Field activation." *Intermetallics*, 9 (2001) p. 571-580.
- [8] F. BERNARD, E. GAFFET, M. GRAMOND, M. GAILHANOU , J.C. GACHON. « Simultaneous Infrared and time-resolved X-ray diffraction measurements in order to study the self-sustained reactions ». *J. Synch. Rad.*, 7 (2000) p. 27-33
- [9] Une colonne intitulée "Synchrotron et combustion solide" est intégrée à l'article de synthèse "La synthèse par combustion" écrit par le Pr. Arvind VARMA (Université de Notre-Dame, USA) dans la revue. Elle traite des travaux de thèse de Christophe Gras relatifs à l'étude des évolutions structurales qui ont lieu au cours des réactions autoentretenues en utilisant les analyses de diffraction des rayons X résolues en temps
POUR LA SCIENCE - Octobre 2000 p. 90-94
- [10] D.VREL, N.GIRODON-BOULANDET, S.PARIS, JF.MAZUE, E.COUCQUEBERG, M.GAILHANOU, D.THIAUDIÈRE, E.GAFFET, F.BERNARD. « A new experimental setup for the time resolved X-ray diffraction study of Self-propagating High-temperature Synthesis ». *Soumise à Rev. Sci. Instrum.* (2001)

Congrès

6èmes Journées du RFM - 21-22 Mai 2001 - Amiens
« Possibilités offertes par la diffraction résolue en temps pour comprendre le rôle de l'activation mécanique dans les réactions SHS ».
S.PARIS, E.GAFFET, D.VREL, F.BERNARD.

Colloque « Chimie et Rayonnement Synchrotron » - 18 et 19 juin 2001 – CNRS Paris
« Métallurgie et suivi réactionnel en temps réel ».
F.BERNARD, E.GAFFET, D.VREL, M.GAILHANOU

SHS 2002 – 17-21 Février 2002 – Haïfa (Israël)
New improvements of TRXRD experiments at LURE on H10 beamline”.

D.VREL,N.GIRODON, J.F.MAZUE, E.COUCQUEBERG, E.GAFFET, S.PARIS,
M.GAILHANOU, J.C.GACHON, F.BERNARD.