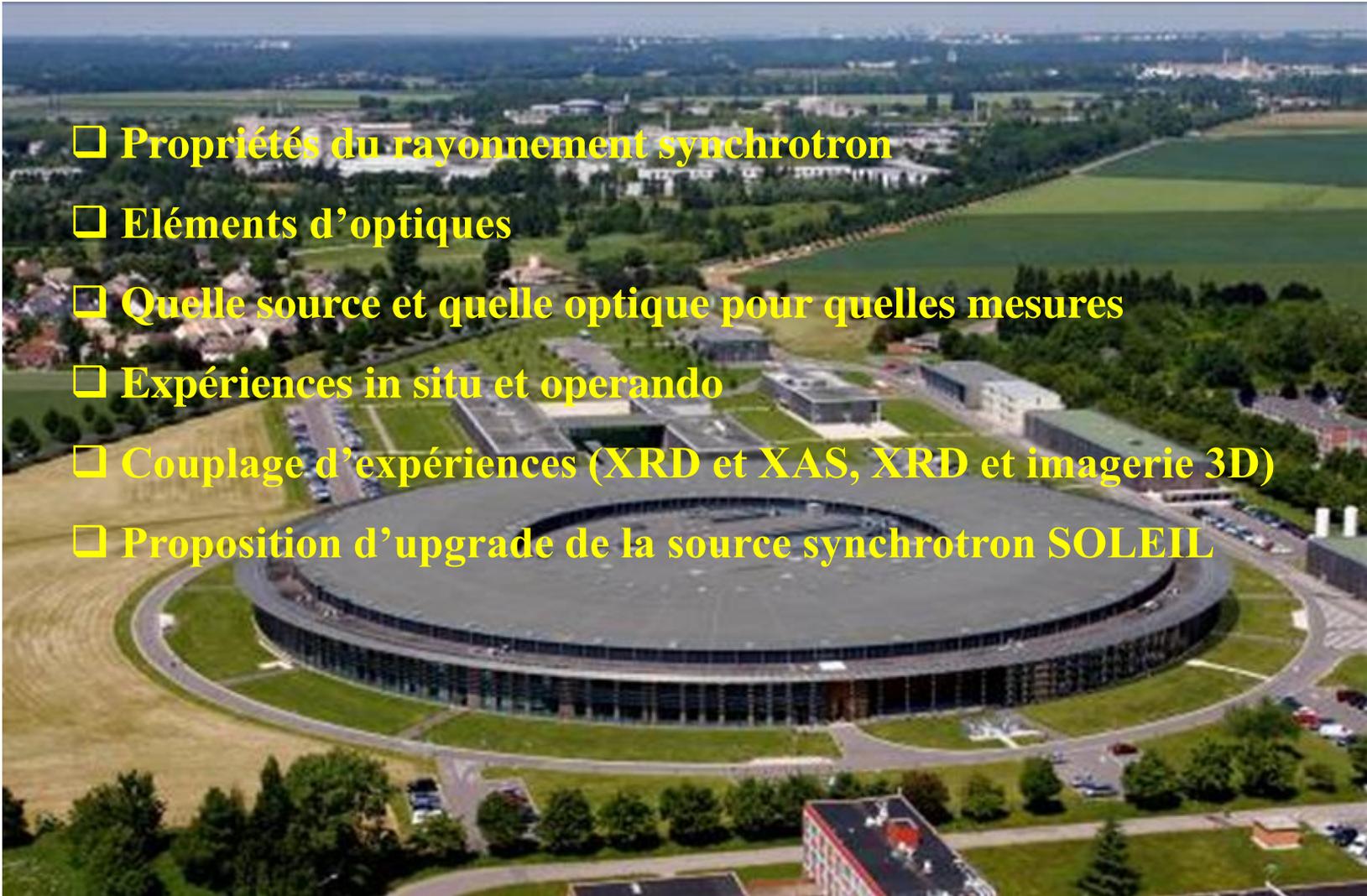


# Instrumentation en cristallographie sur rayonnement synchrotron

- ❑ Propriétés du rayonnement synchrotron
- ❑ Eléments d'optiques
- ❑ Quelle source et quelle optique pour quelles mesures
- ❑ Expériences in situ et operando
- ❑ Couplage d'expériences (XRD et XAS, XRD et imagerie 3D)
- ❑ Proposition d'upgrade de la source synchrotron SOLEIL





L'homme à la guitare



Le même tableau après un cours de cristallographie

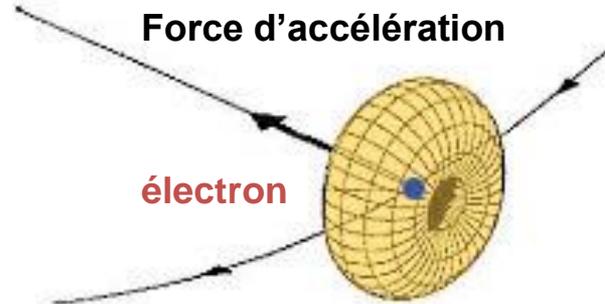
Suivre un cours de cristallographie n'est pas sans conséquences  
Les organisateurs et le présent orateur déclinent toute responsabilité

## Production du rayonnement synchrotron par un aimant de courbure

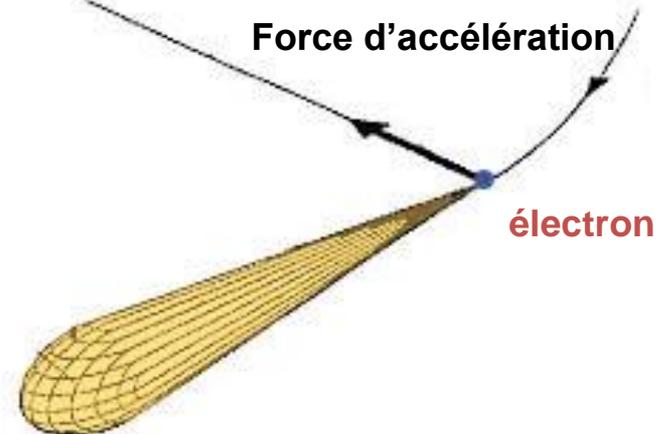
Quand les électrons sont accélérés avec une **faible vitesse** (ondes radio, par exemple), ils émettent un rayonnement électromagnétique dans **toutes les directions**.

Quand la vitesse des électrons **approche la vitesse de la lumière** (électrons relativistes), l'émission se fait dans **une seule direction** et toute la puissance est concentrée dans un **cône très étroit** (15  $\mu\text{m}$  hauteur / 150  $\mu\text{m}$  largeur sur dipôle).

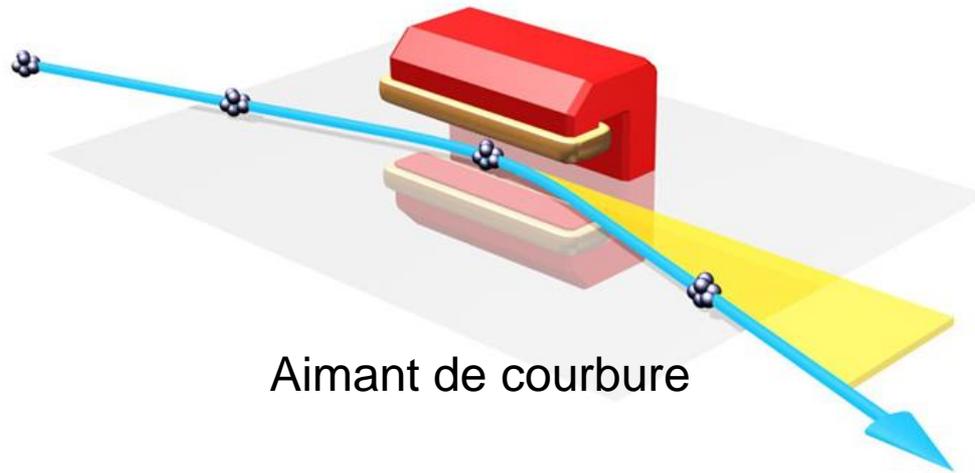
Rayon de courbure



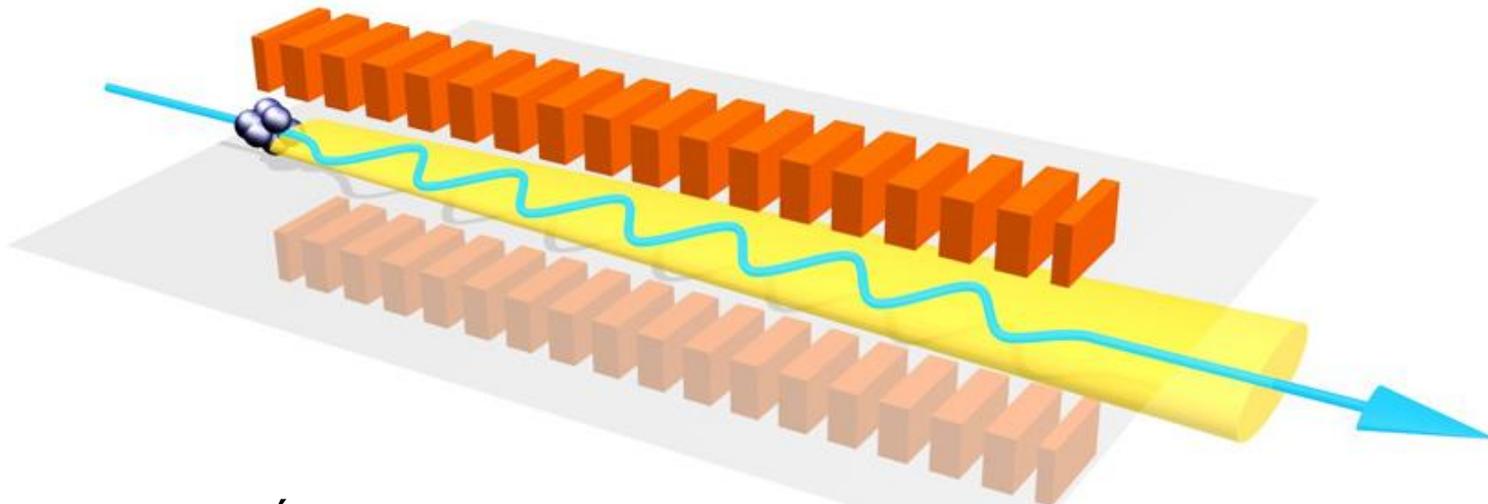
Rayon de courbure



**Rayonnement électromagnétique**

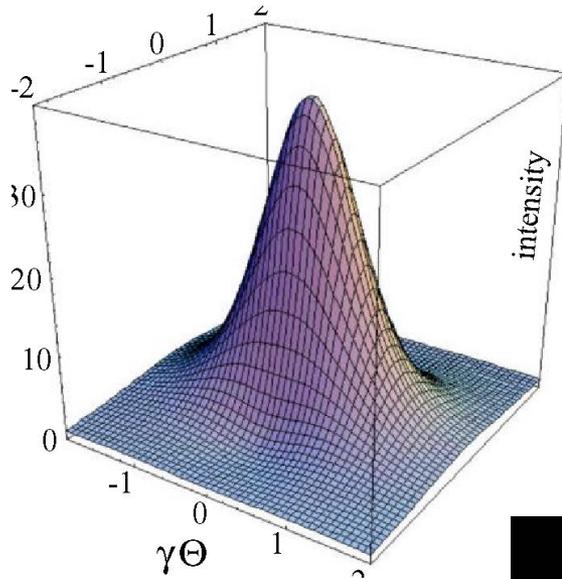


Aimant de courbure



Élément d'insertion (onduleur, wiggler)

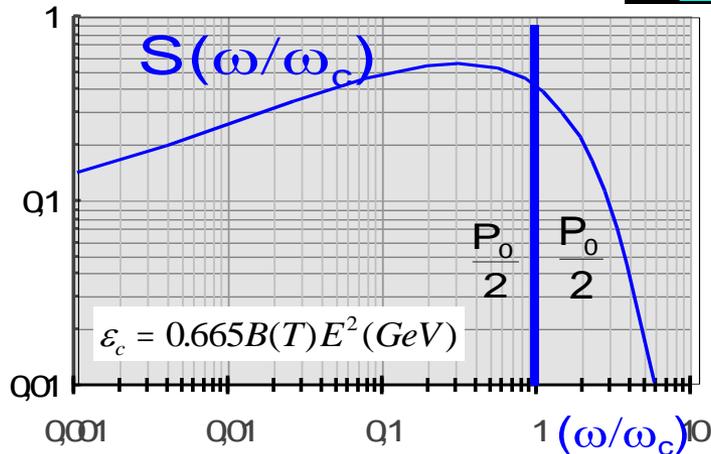
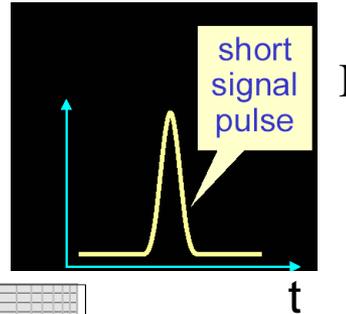
# Quelques propriétés du rayonnement synchrotron



➤ Dans un cône étroit :

$$\theta_{rms} = \frac{mc^2}{E} = \frac{1}{\gamma}$$

➤ Un spectre large :



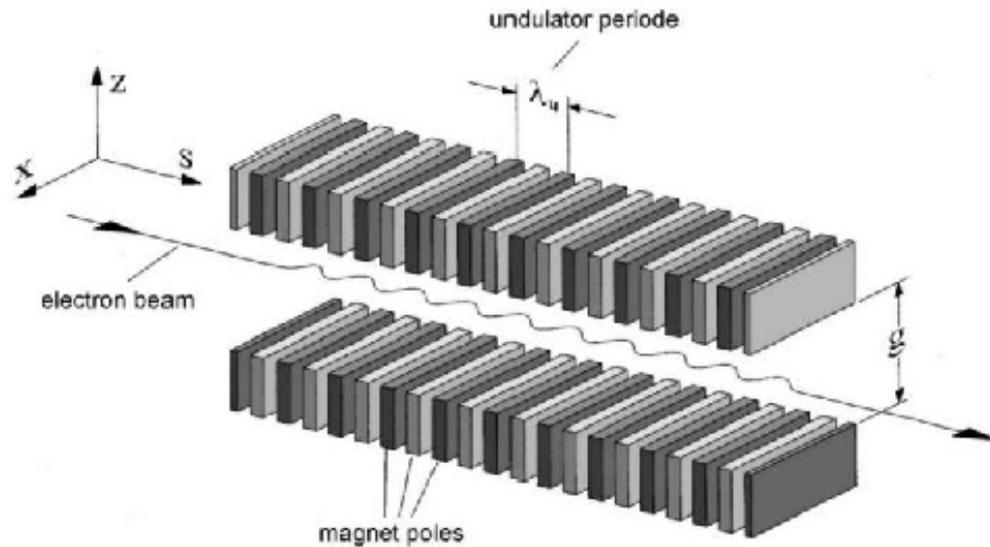
SOLEIL :

$E = 2.75 \text{ GeV}$

$\gamma = 5382$

$\theta_{rms} = 0.186 \text{ mrad}$  (0.01°)

Élément d'insertion : **champ sinusoïdal**

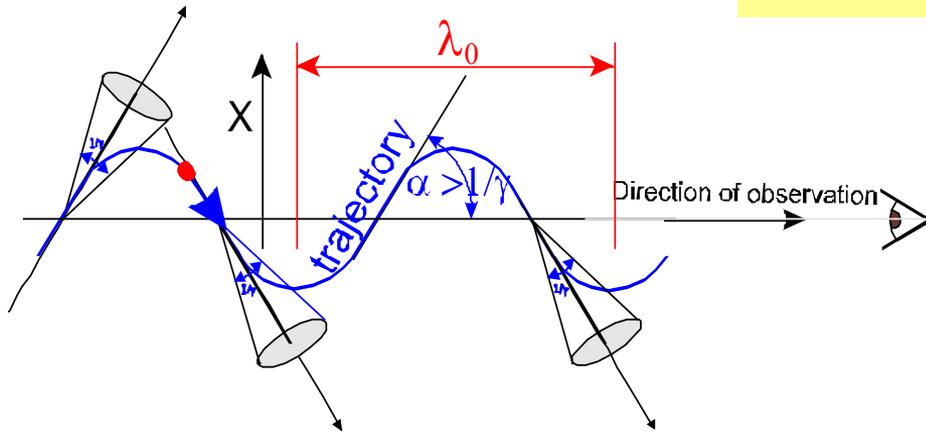


Un arrangement périodique d'aimants courts de polarité alternée

# Wiggler and Undulator

$$\alpha = \frac{K}{\gamma}$$

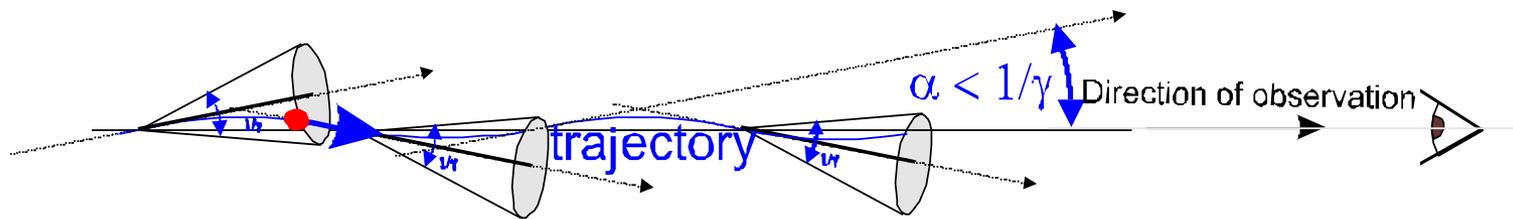
Wiggler Regime  $\alpha > 1/\gamma$



In the wiggler regime the observer sees a train of distinct light pulses each of them similar to that observable from a bending magnet with the same magnetic field. The pulses add incoherently.

Undulator Regime  $\alpha < 1/\gamma$

In the undulator regime the angle and the transverse displacement of the electron are so small that the observer can see the electron during the full length of the ID and therefore a much longer time interval. This results in a much thinner spectrum around privileged photon energies called undulator harmonics.



❖ Un paramètre essentiel dans le rayonnement synchrotron est la brillance spectrale définie par

$$B = \frac{dN_{ph}}{dA d\Omega dt d\lambda / \lambda}$$

$$\frac{\text{photons per second}}{\text{mm}^2 \text{mrad}^2 0.1\% \text{b.w}}$$

❖ En négligeant les effets de diffraction on a

$$dA d\Omega \approx \varepsilon_x \varepsilon_z$$

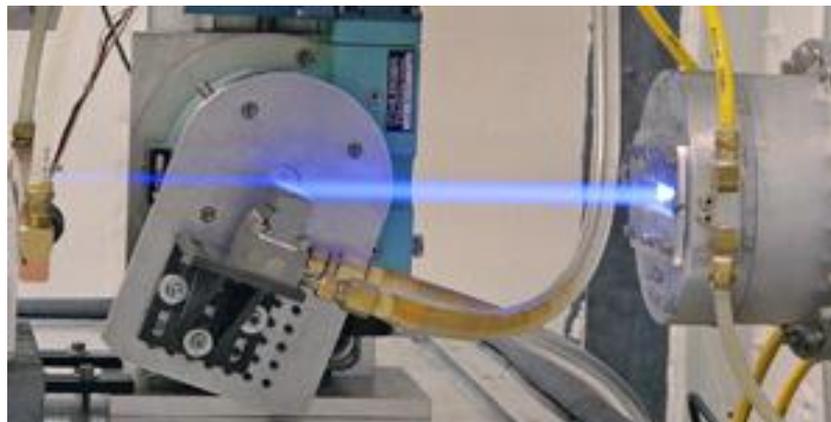
$\varepsilon_x$  et  $\varepsilon_z$  sont les émittances transverses du faisceau, cad les surfaces occupées par le faisceau en horizontal (x,x') et vertical (z,z') dans l'espace des phases.

HAUTE BRILLANCE DU FAISCEAU DE PHOTONS  $\Rightarrow$  FAIBLE EMITTANCE DU FAISCEAU D'ELECTRONS

Aimant de Courbure:	Wiggler :	$\propto N_e N_p$	Onduleur :	$\propto N_e N_p^2$
Brillance $\propto N_e$		(x 10 - 10 <sup>2</sup> )		(x10 <sup>4</sup> - 10 <sup>5</sup> )

**La brillance est une constante de la source qui ne peut que se dégrader avec l'optique**

## Le rayonnement synchrotron est une source brillante



Aimant de courbure:

$$\text{Brilliance} \propto N_e$$

Wiggler :

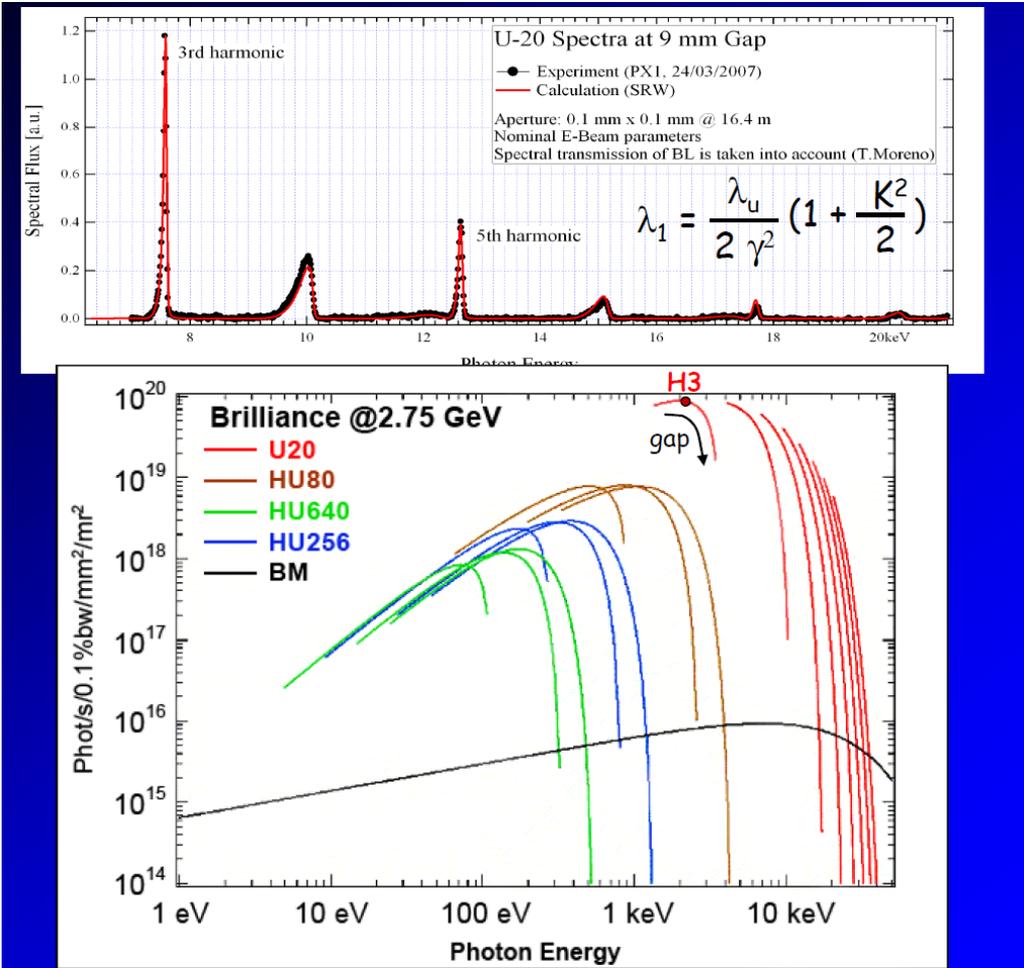
$$\propto N_e N_p$$

(x 10 - 10<sup>2</sup>)

Onduleur:

$$\propto N_e N_p^2$$

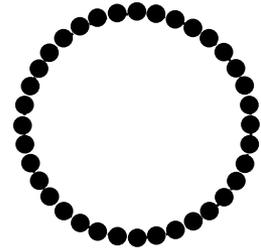
(x10<sup>4</sup> - 10<sup>5</sup>)



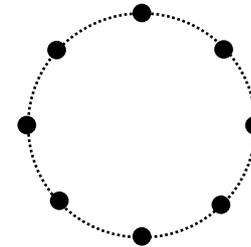
# Source de rayons X synchrotrons: une lumière pulsée

Mode de remplissage: (ex. Soleil)

uniforme: 1 bouffée  $\sim 40$  ps toutes les  $\sim 3$  ns

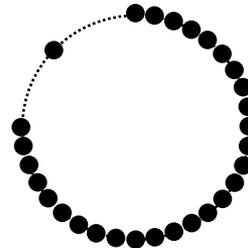


8 paquets:  $\sim 70$  ps toutes les  $\sim 150$  ns



hybride:

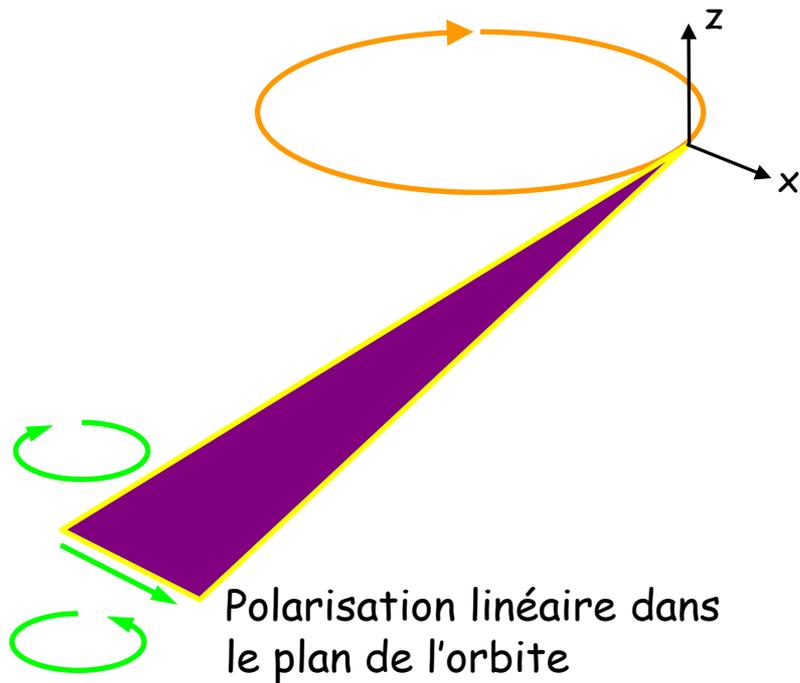
ex.  $312 + 1$



Expériences résolues en temps

Voir cours de Claire Lauhlé

# Source synchrotron: une lumière polarisée

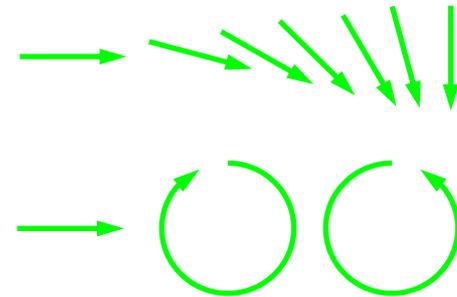


Onduleur avec  $B_z + B_x$

Polarisation accordable



Onduleur + « phase plate »

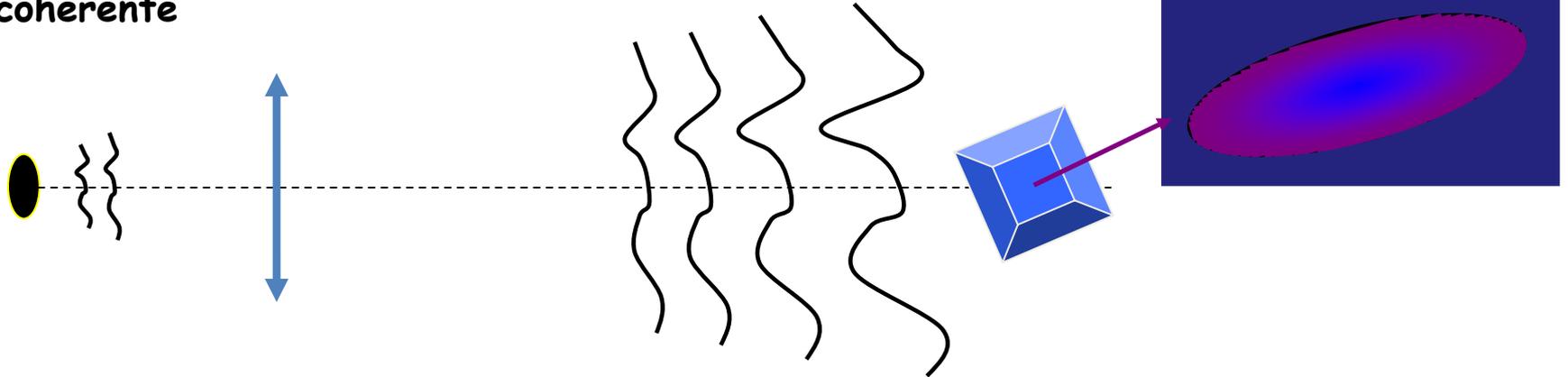


⇒ Diffraction magnétique

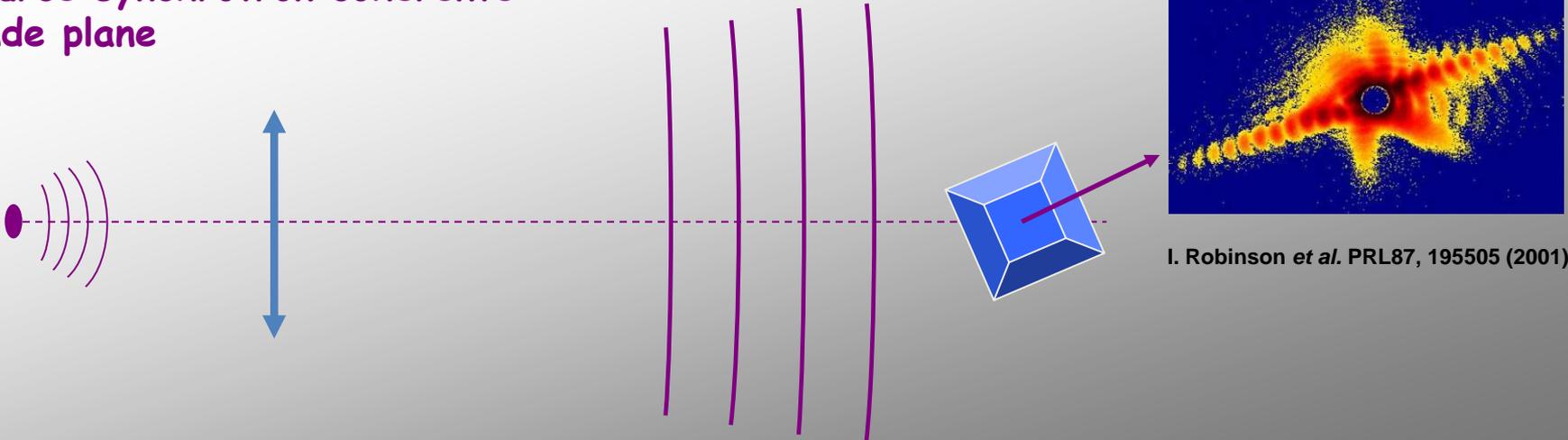
ex. domaines magnétiques,  
structures magnétiques

# Source synchrotron: une source cohérente

Source classique ne donne pas d'onde plane :  
Incohérente

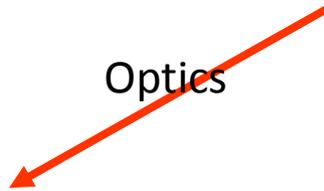
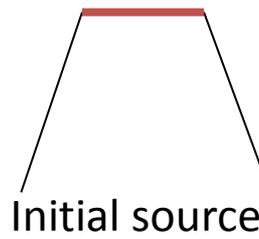


Source synchrotron cohérente :  
Onde plane



I. Robinson *et al.* PRL87, 195505 (2001)

(cf. cours de V. Jacques)



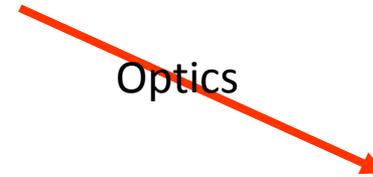
Smaller spot  
Larger divergence  
Same number of photons

**X-ray absorption spectroscopy**



Smaller spot  
Smaller divergence  
Less photons

**X-ray diffraction**



Smaller divergence  
Larger spot  
Same number of photons

**Optic before the monochromator to improve the resolution**

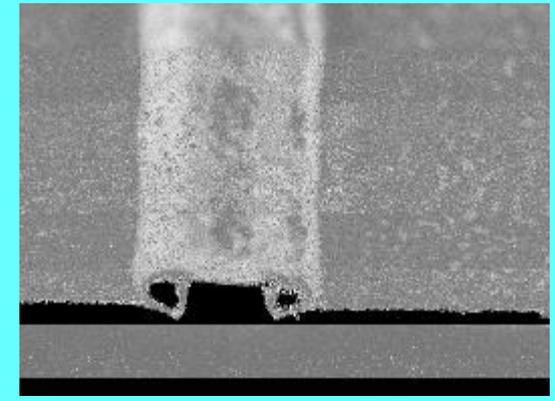
## Reflective optics

- x-ray mirrors (curved, KB)
- capillaries (mono- or poly-)



## X-ray resonators

- waveguides



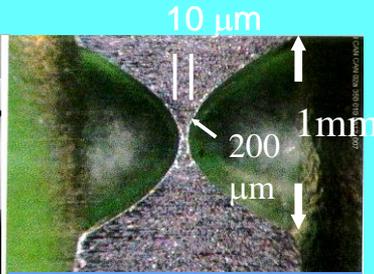
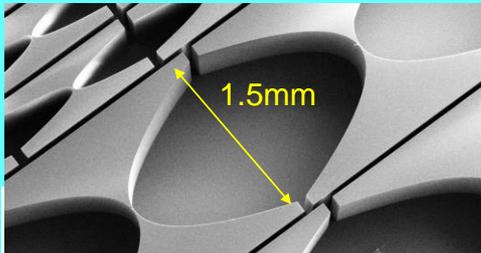
$$n = 1 - \delta + i\beta,$$

( $\delta \sim 10^{-5}$ ;  $\beta \sim 10^{-6}$ )

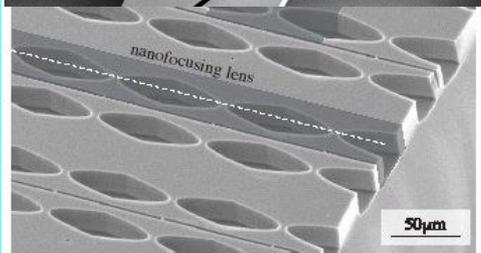
- very weak refraction
- important absorption

## Refractive optics

- (Compound) Refractive Lenses
- Planar lenses
- Kinoform lenses

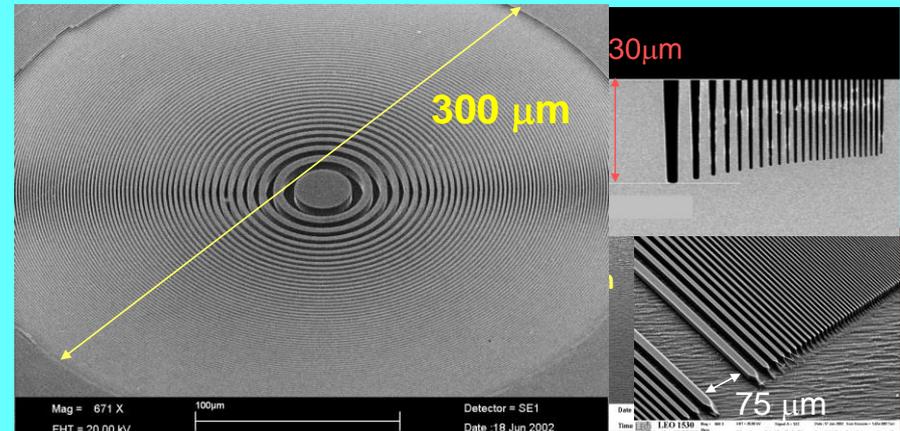


LEO 1530 Mag = 91 X EHT = 20.00 kV Signal A - SE2 Date: 9 Apr 2002 Gun Vacuum = 1.50e-09 Torr  
Serial No. = LEO 1530 21 00 100 μm Time: 11:22:33 Make Reduction = Line Int. Show



## Diffractive optics

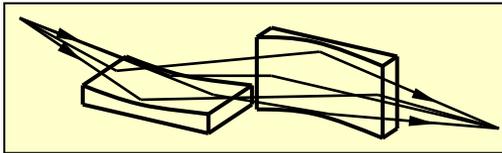
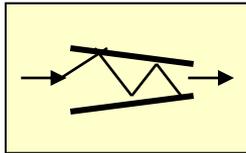
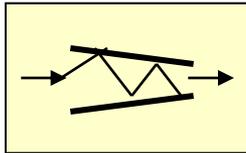
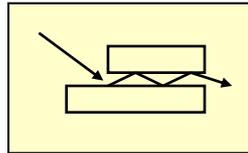
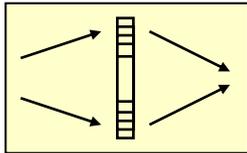
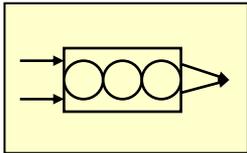
- crystals / multilayers / gratings
- (Bragg-) Fresnel lens
- photon sieves, pin-holes



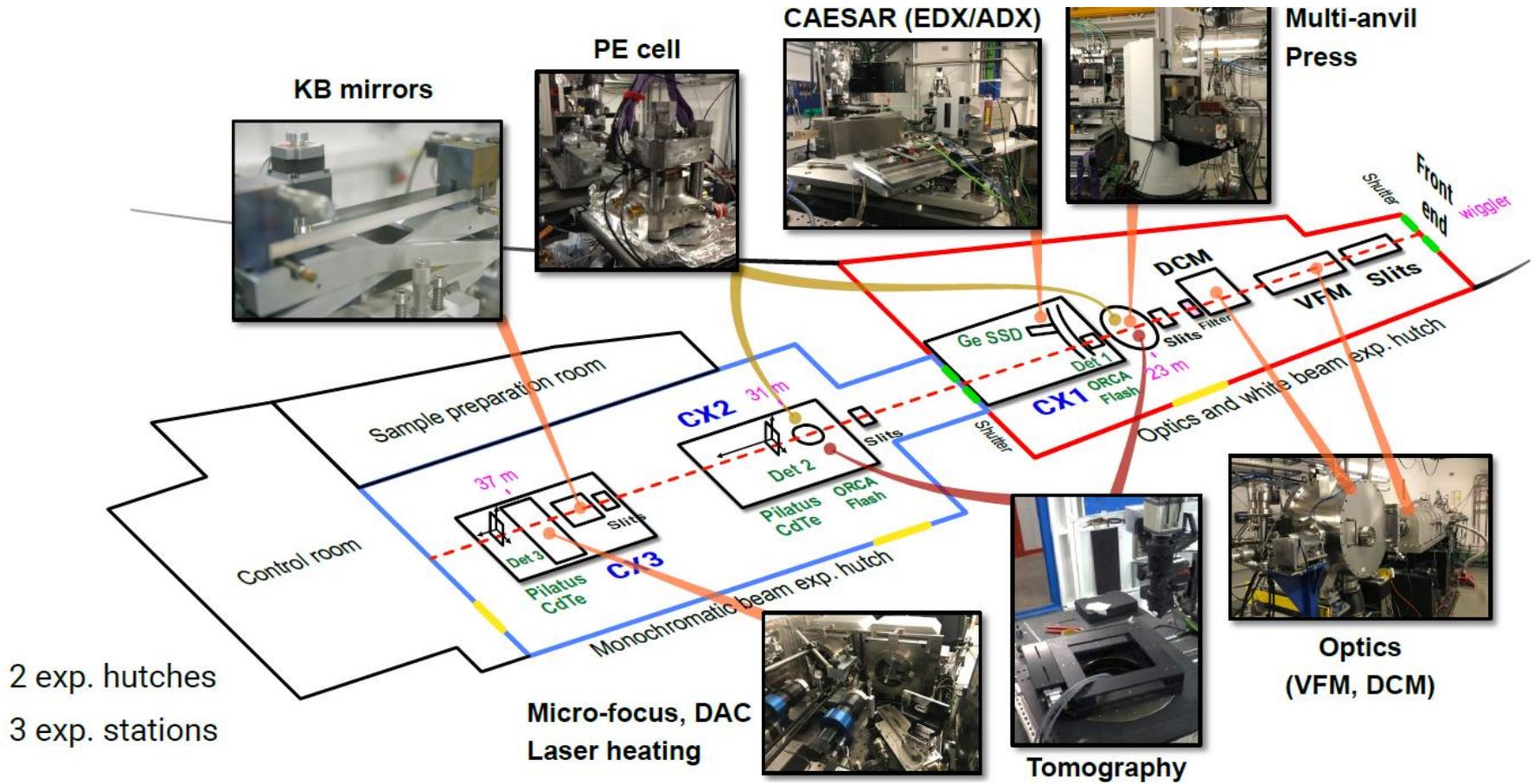
Mag = 671 X 100 μm Detector = SE1  
EHT = 20.00 kV Date: 18 Jun 2002

LEO 1530 Mag = 91 X EHT = 20.00 kV Signal A - SE2 Date: 18 Jun 2002 Gun Vacuum = 1.50e-09 Torr  
Serial No. = LEO 1530 21 00 100 μm Time: 11:22:33 Make Reduction = Line Int. Show

# Focusing Optics for Hard X-rays: 6 - 60 (200) keV

	REFLECTIVE			DIFFRACTIVE	REFRACTIVE	
	Kirkpatrick Baez systems		Capillaries	Waveguides	Fresnel Zone plates	Refractive lenses
	mirrors Kirkpatrick Baez, 1948	multilayers Underwood Barbee, 1986	Kreger 1948	Feng <i>et al.</i> 1993	Baez 1952	Snigirev <i>et al.</i> , 1996
						
<b>E</b>	< 30 keV	< 80 keV	< 20 keV	< 20 keV	< 30 keV (80)	<1 MeV
<b>ΔE/E</b>	wide band	10 <sup>-2</sup>	wide band	10 <sup>-2</sup> – 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-4</sup>
<b>resolution/ min. spot size</b>	<b>25 nm 15keV</b> Mimura (2006)	<b>41×45 nm 24keV</b> Hignette (2005)	<b>50 nm</b> Bilderback (1994)	<b>40×25 nm<sup>2</sup></b> Salditt (2004)	<b>30 nm 20keV</b> Kang, (2006) ~15nm <1keV	<b>50 nm@20keV</b> Schroer (2004) <b>150 nm@50keV</b> Snigirev (2006)
<b>spot-size</b>	+++	+++	+++	+++	+++	+++
<b>flux</b>	+++	+++	---	---	++	+
<b>achromatic</b>	YES	NO	YES	NO	NO	NO <i>but f(N,E)</i>
<b>coherence</b>	+	+	+/-	+++	++	+/-
<b>in-line</b>	NO	NO	YES	YES	YES	YES
<b>long-f</b>	YES	YES	NO	NO	YES	YES
<b>easy to use</b>	+/-	+/-	++	+/-	++	++
<b>clean-spot</b>	+++	++	+++	+	+	++

# Une ligne de lumière: la ligne Psiché



# La détection des rayons X

- ✓ Compteurs à scintillations
- ✓ Compteurs à semi-conducteur
- ✓ Image plate
- ✓ Couplage de charge
- ✓ Pixels

} détecteur bi-dimensionnel 

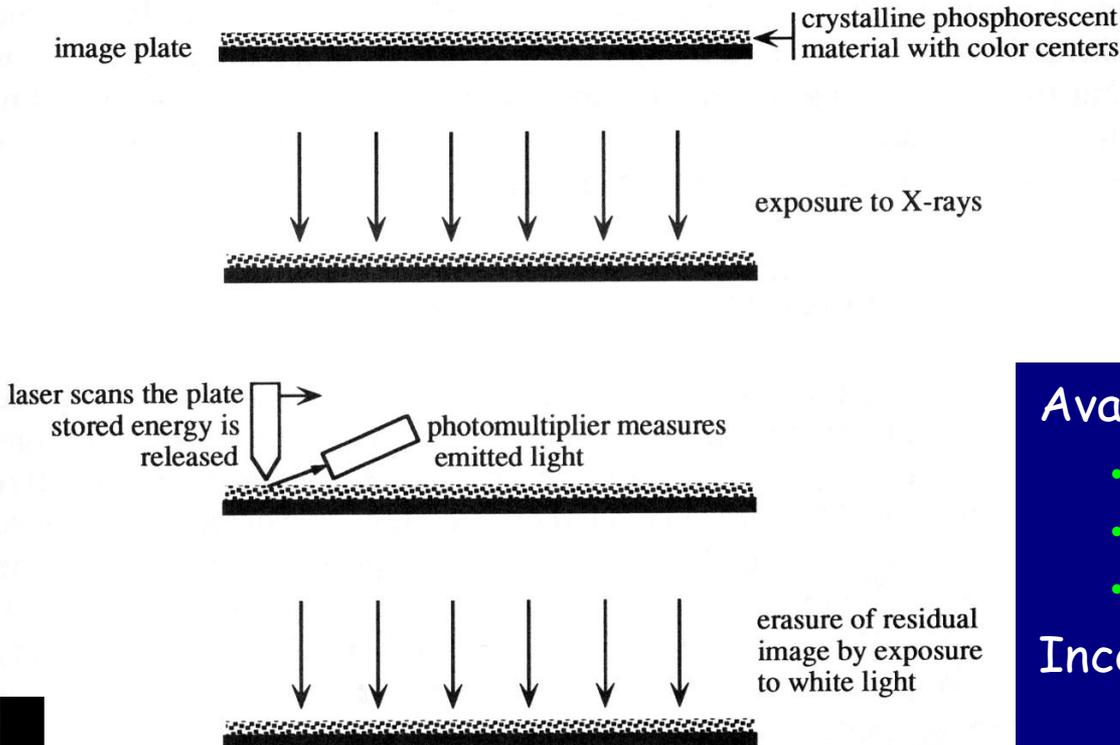
paramètres importants : {  
Efficacité  
Dynamique  
Résolutions (spatiale/énergie)

# Détection des Rayons X

## Image Plate



**Principe** : Plaque avec un mélange de BaFBr:Eu<sup>2+</sup>  
cristaux photo-stimulables = centres photosensibles =  
stockent une partie de l'énergie des rayons X qui les  
touchent ( $t_{1/2} \sim 8h$ )



### Avantages:

- grande surface
- bonne dynamique ( $> 10^5$ )
- résolution acceptable ( $\sim 100\mu m$ )

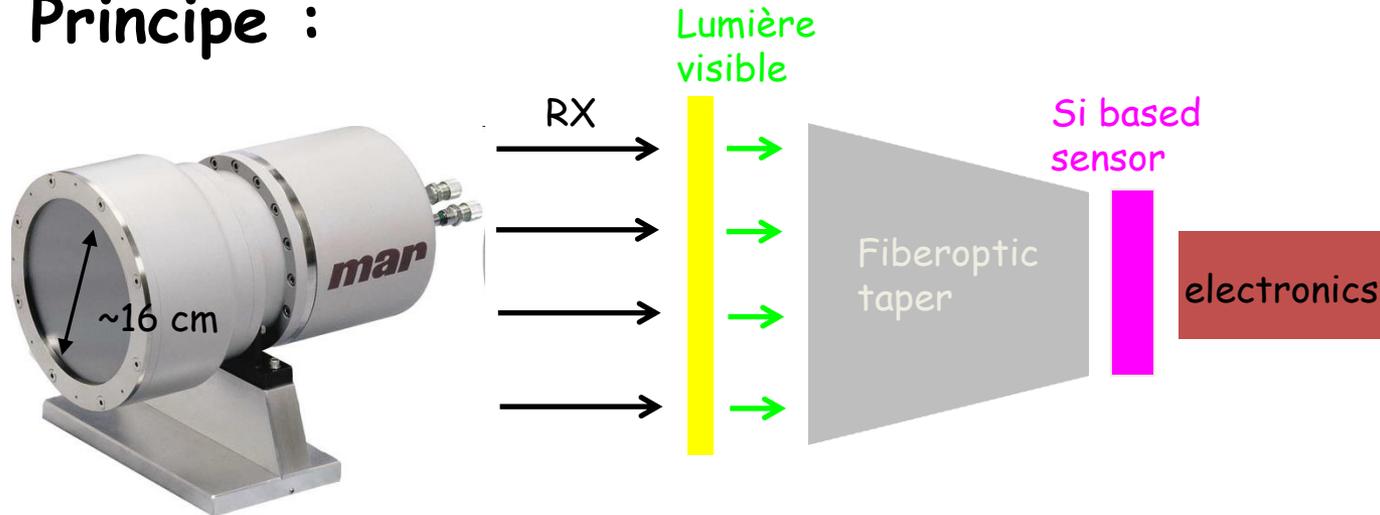
### Inconvénient:

temps de lecture ( $\sim 1-2$  min)

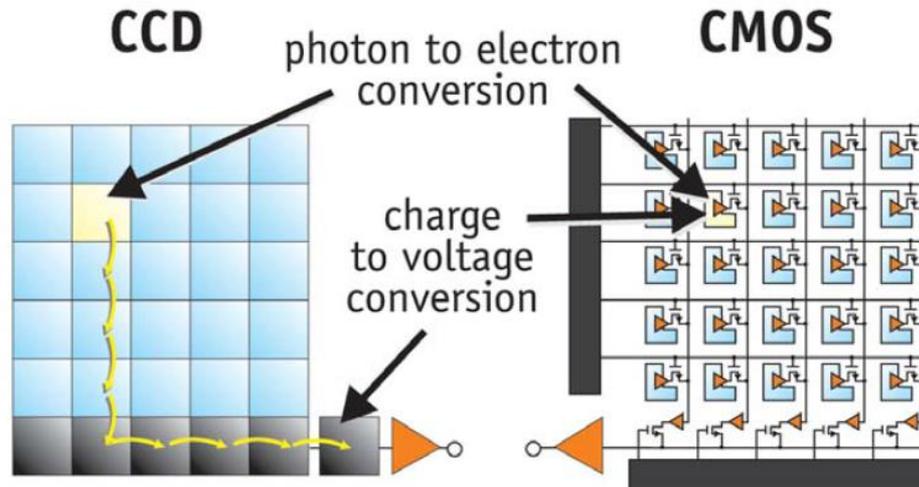
# X Ray detection

## Détecteur à intrégration de charges (CCD/CMOS)

Principe :



Charge Coupled Device

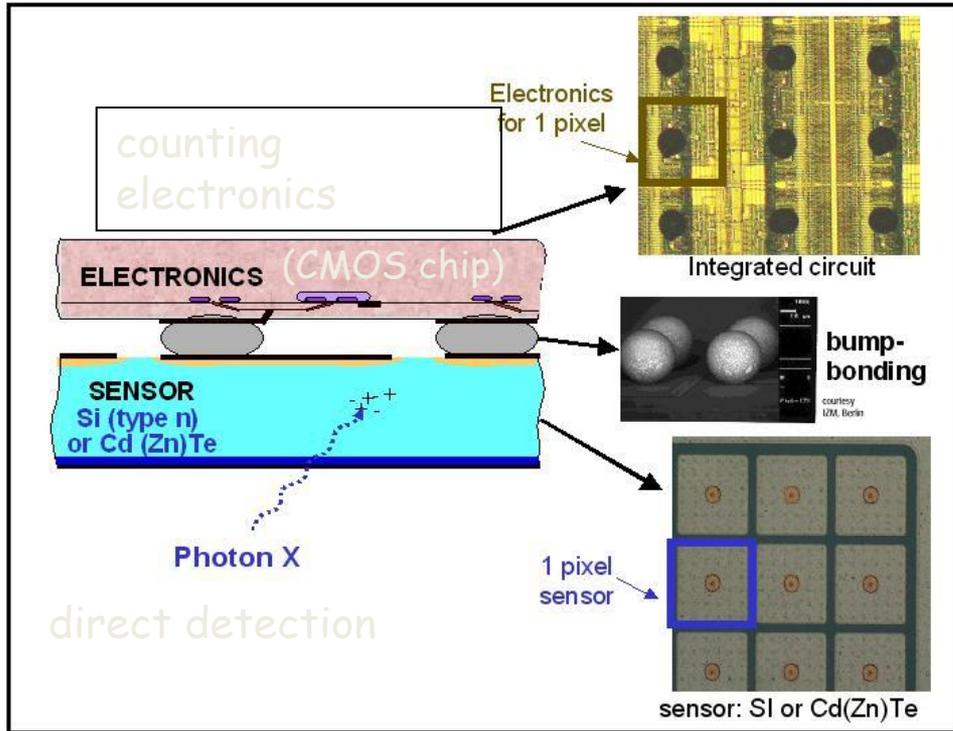


Complementary Metal-Oxide Semiconductor

# Détection des Rayons X

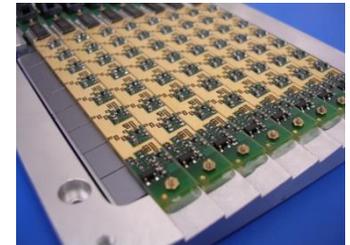
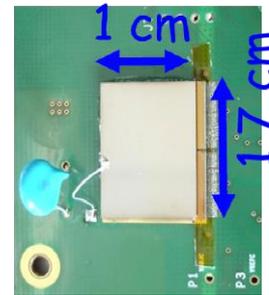
## Détecteur compteur de photon (Hybrid Pixel Detectors)

**Principe** : chaque pixel est un petit détecteur indépendant, ayant sa propre chaîne de décision (amplification/seuil) et son système de lecture



**XPAD**

7 × 12 cm<sup>2</sup>



8 \* (7 chips)

80 × 120 pixels



autre ex. : Medipix, Pilatus ...

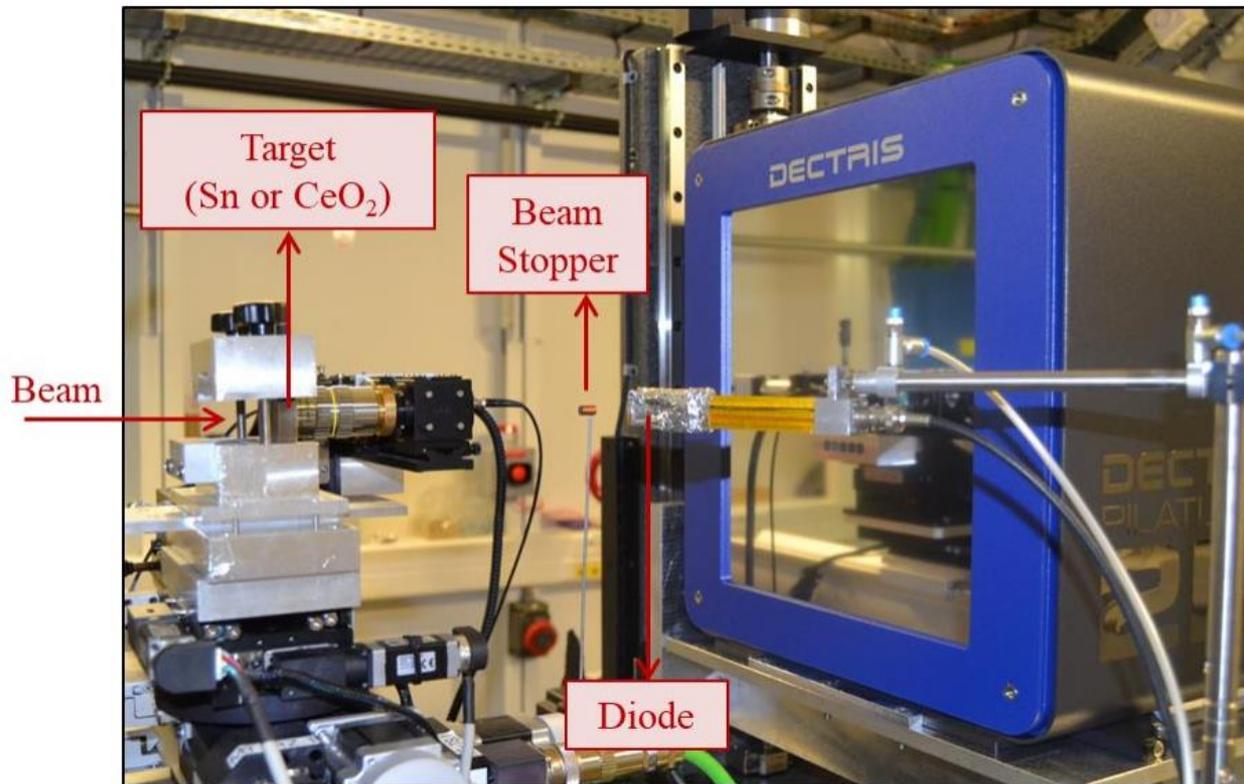
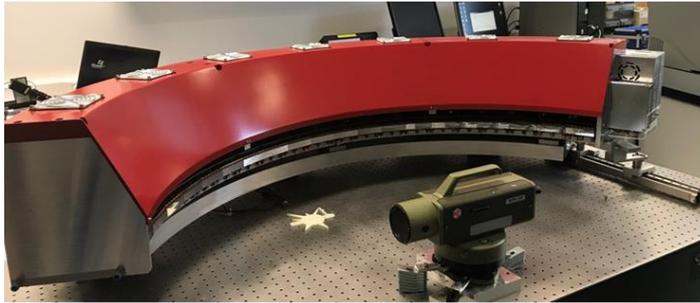
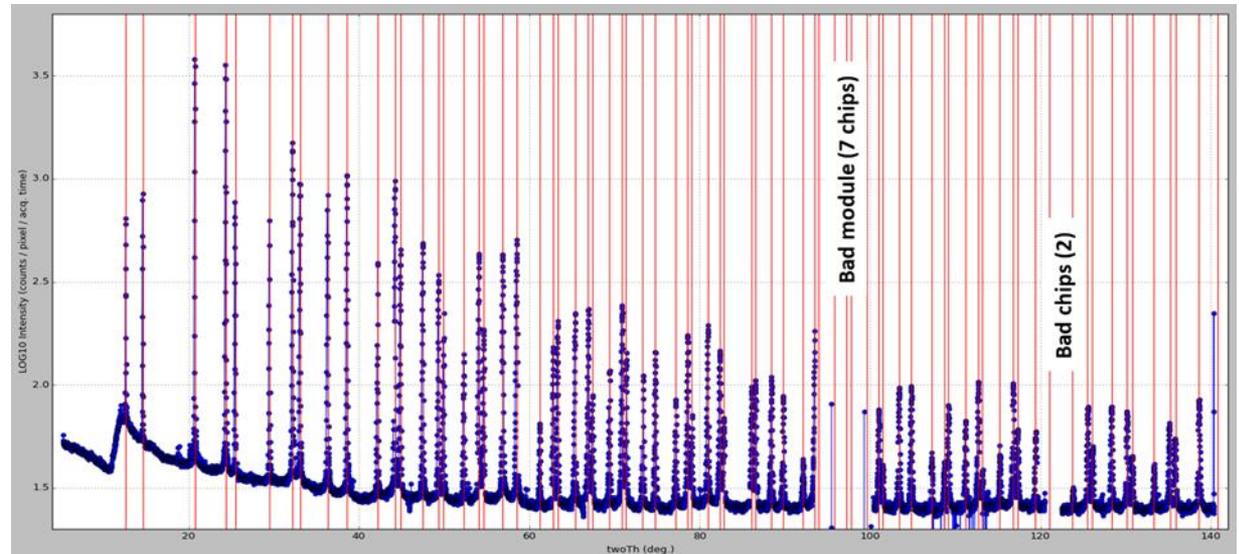


Figure 1. (Top) Drawing of the experimental setup used during the acceptance test at Psiche beamline. (Bottom) Picture of the experimental setup during the acceptance test at Psiche beamline.



## Diffabs: le détecteur CirPAD



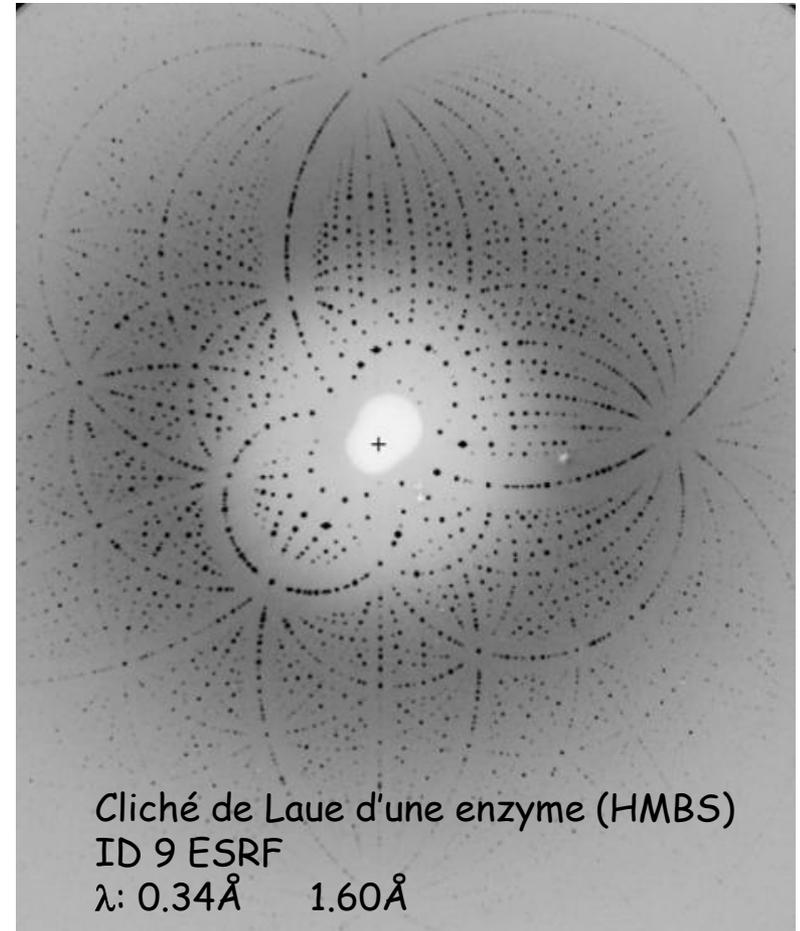
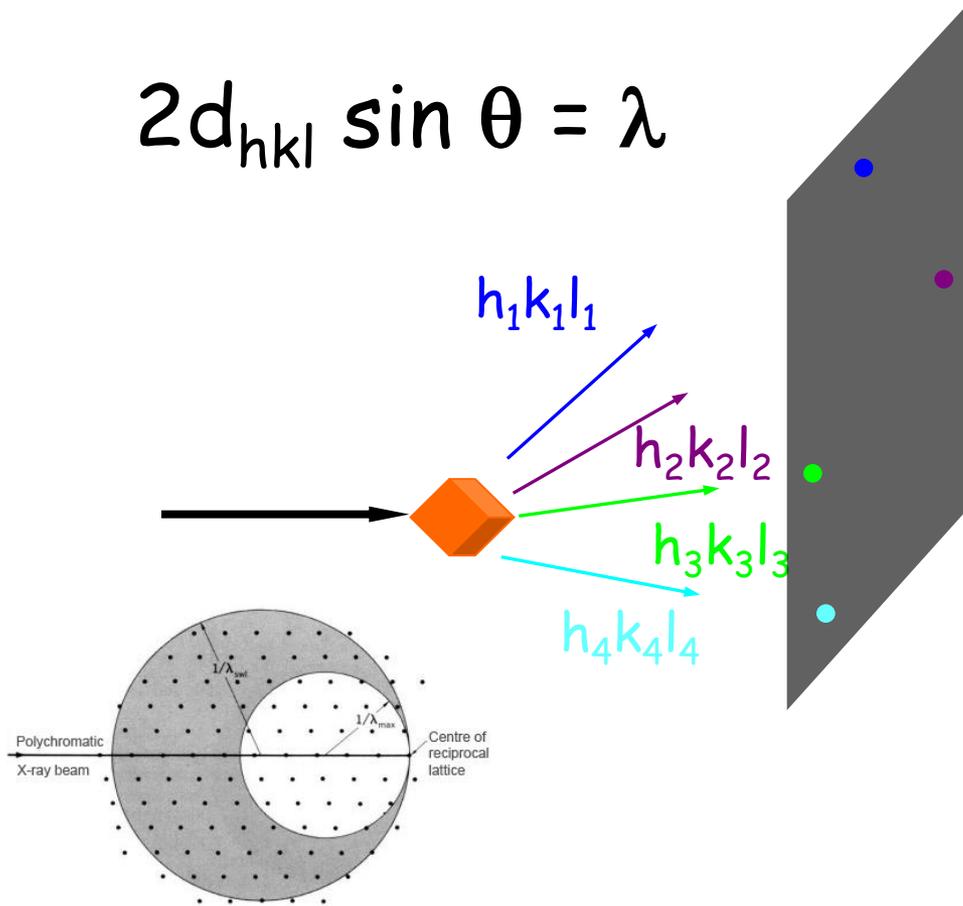
## Les techniques de diffraction X en rayonnement synchrotron

- ❑ Diffraction en dispersion angulaire:  $2d \sin(\theta) = \lambda$ 
  - ❑ Monocristaux (voir cours de Sébastien Pillet)
    - ❑ Méthode Laue: faisceau blanc
    - ❑ Faisceau monochromatique
  - ❑ Poudres (voir cours d'Erik Elkaïm)
  - ❑ Poudres haute résolution
- ❑ Diffraction en dispersion d'énergie:  $d = 6.199/E \text{ (keV)} \sin(\theta_0)$
- ❑ Couplage dispersion d'énergie et dispersion angulaire: CAESAR set-up

# Diffraction sur monocristal

**Méthode de Laue** faisceau blanc, capturer tous les  $\theta$

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$



➡ Enregistrement simultané d'un grand nombre de raies de Bragg

# Diffraction sur monocristal

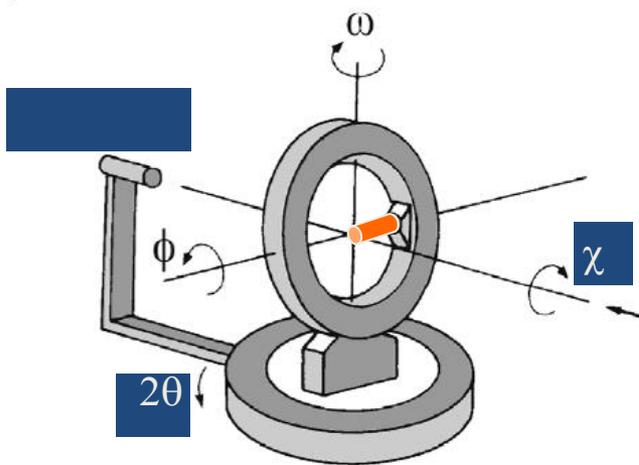
## Diffractomètre 4 cercles

faisceau monochromatique

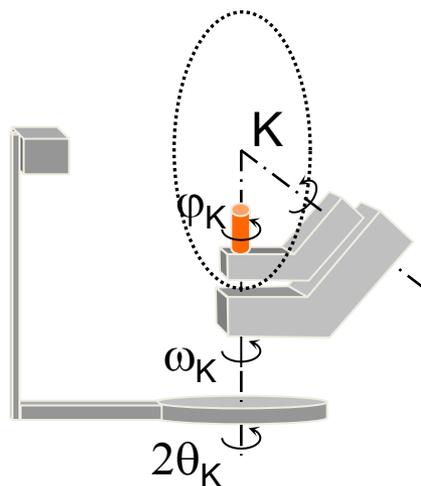
Orienter le cristal dans une direction quelconque

Mesurer l'intensité des taches de Bragg

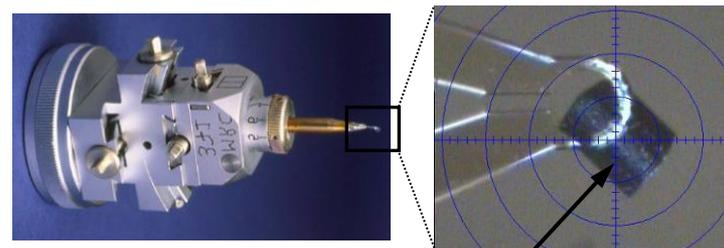
( le plus grand nombre possible  
avec la meilleure précision )



Géométrie eulérienne



Géométrie « kappa »



échantillon:  $\text{dim}_{\text{max}} \sim 150 \mu\text{m}$



Géométrie « kappa » pour réduire les effets d'ombrage

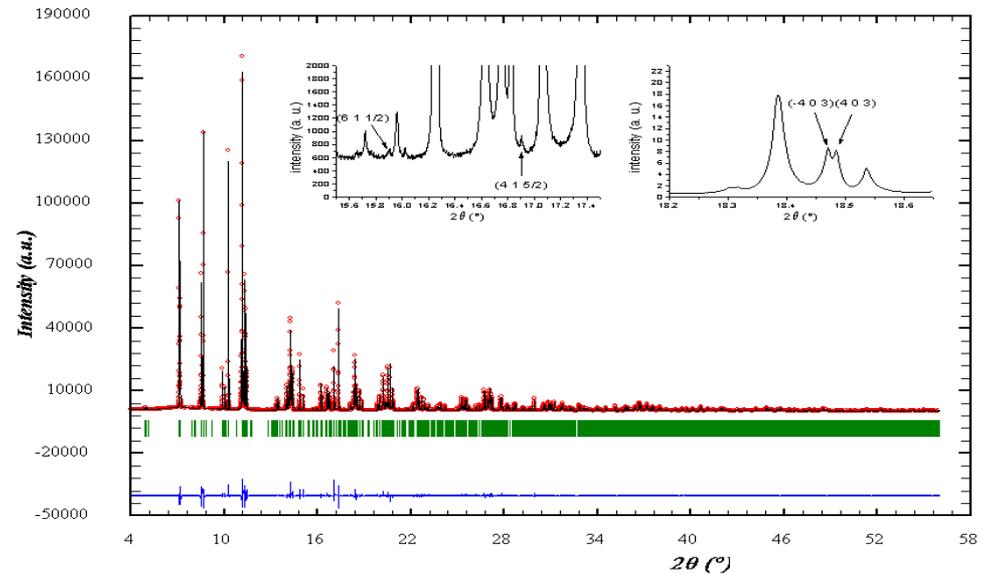
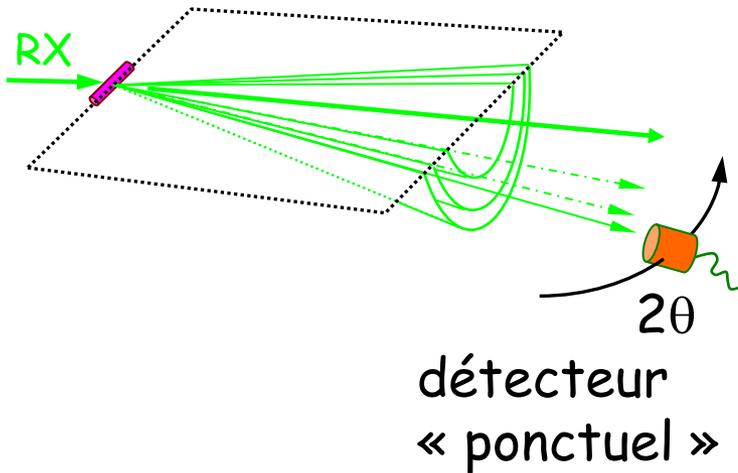
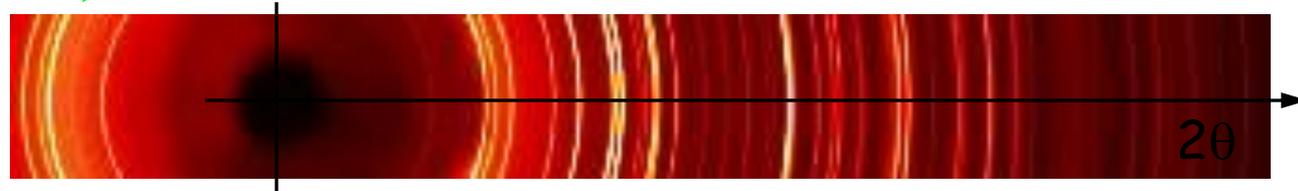
Détecteur 2D

$\chi$  = combinaison des rotations  $\omega$ ,  $\kappa$  et  $\varphi$

# Méthode des poudres

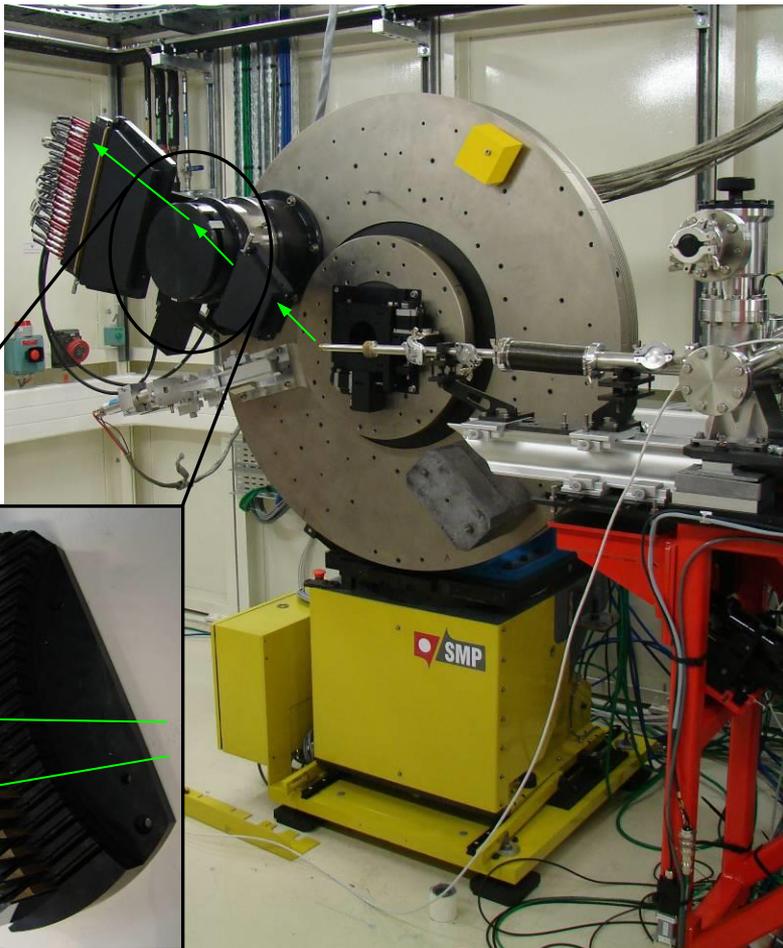
**Poudre** : ensemble de monocristaux (<1-10  $\mu\text{m}$ ) orientés aléatoirement.

➔  $2d \sin \theta = \lambda$       satisfaite  $\forall d$



# Méthode des poudres

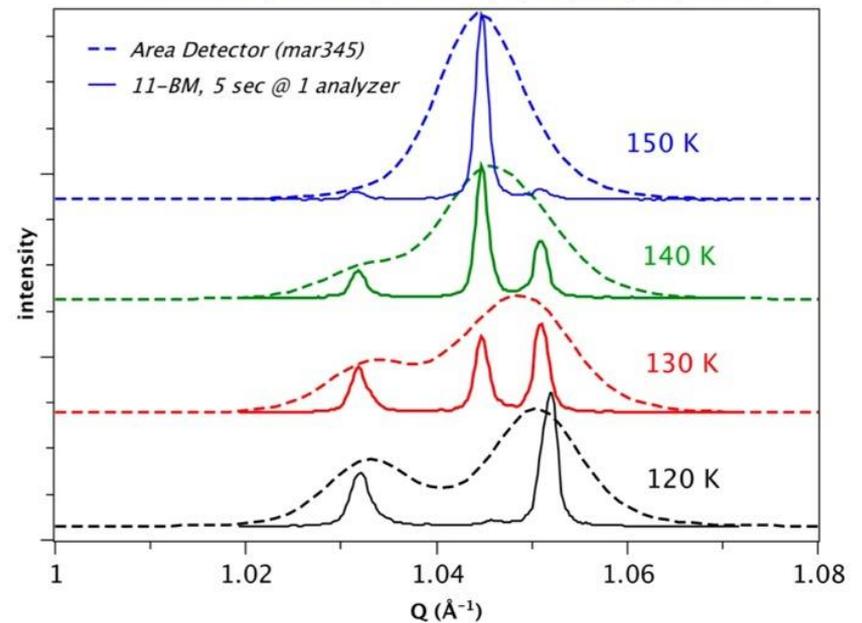
## Diffractomètre 2 cercles @ CRISTAL



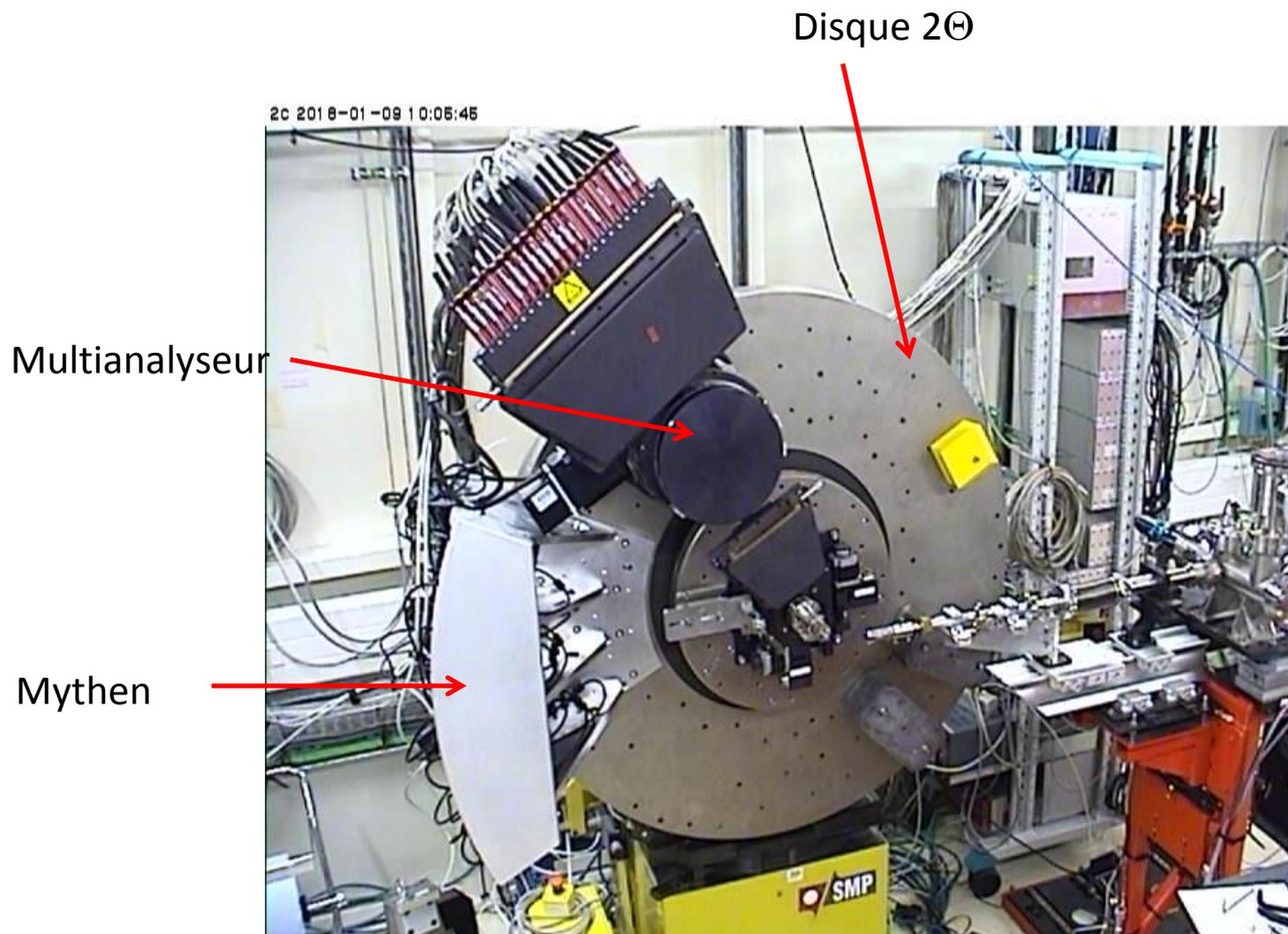
### exemple: transition de phase structurale

Resolution Comparison Plot - Powder diffraction scans observing a structural transition on heating from 120 to 150 K.

Area Detector (dashed lines) vs. 11-BM Si(111) Analyzer Crystals (solid lines)



# Montage sur disque 2théta du diffractomètre 2C



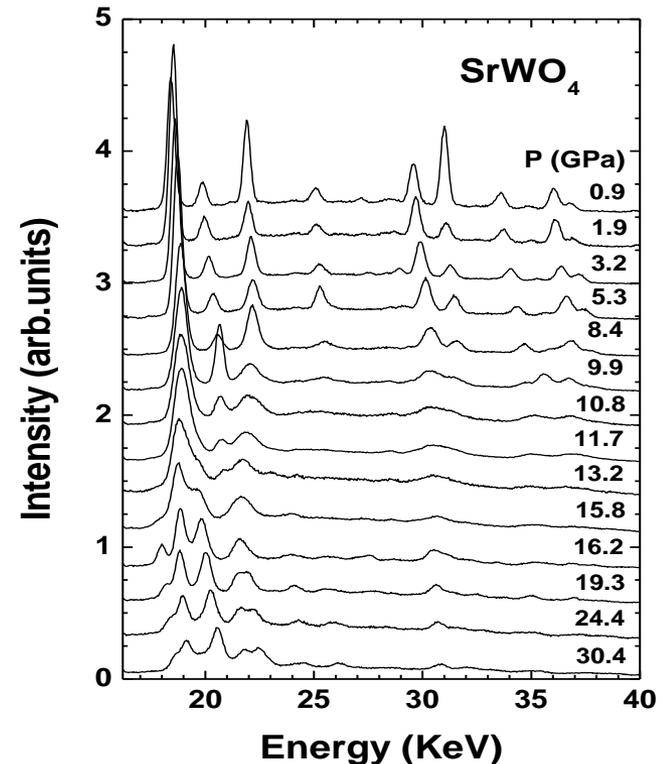
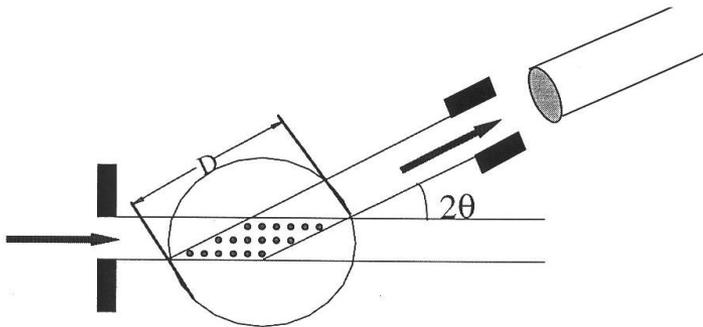
# Diffraction X en dispersion d'énergie

Loi de Bragg :  $2d \sin(\theta_{hkl}) = k\lambda$  devient  $2d \sin(\theta_0) = 12,398/E_{hkl}(\text{keV})$

Détecteur Ge analyse l'énergie des photons diffractés et leur nombre pour chaque énergie

L'angle  $\theta_0$  est défini par la collimation du faisceau incident et du faisceau diffracté

Cette double collimation agit comme une fente de Soller et définit le parallélogramme de diffraction



# Expériences **Operando** et *In Situ* Quelle différence ?



**Operando**



**In Situ**



**Version après le cours de cristallographie**

# Expériences in situ

Ma définition:

- Expérience sur un matériau soumis à des **conditions différentes des conditions normales**
- Conditions non normales: utilisation d'un (ou plusieurs) paramètre externe que l'on peut varier (pression, température, champs magnétique ou électrique, hygrométrie, ph...)

**Problèmes:**

- **L'expérience se fait sans enceinte de protection ou de confinement: pas de problèmes spécifiques sauf la mesure du paramètre externe.**
- **L'expérience se fait avec une enceinte de protection ou de confinement: problème de l'interaction avec le faisceau X entrant et sortant.**

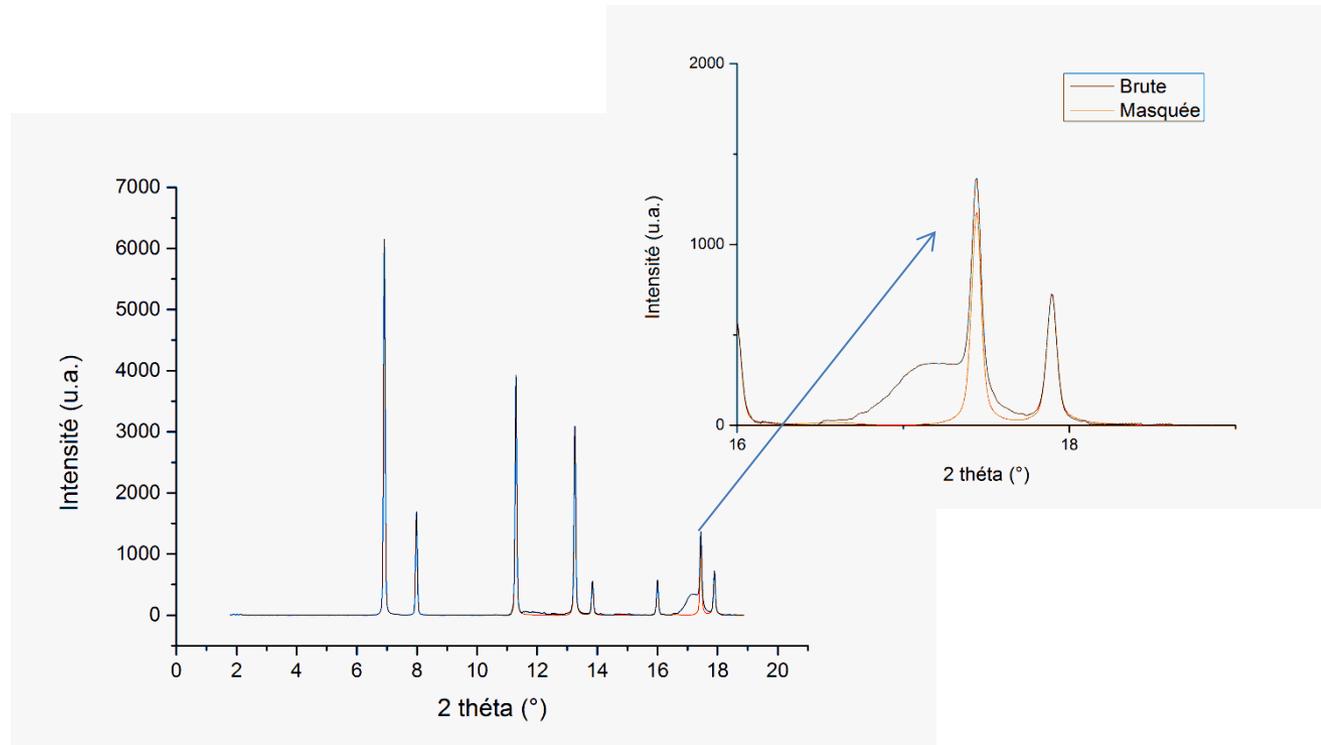
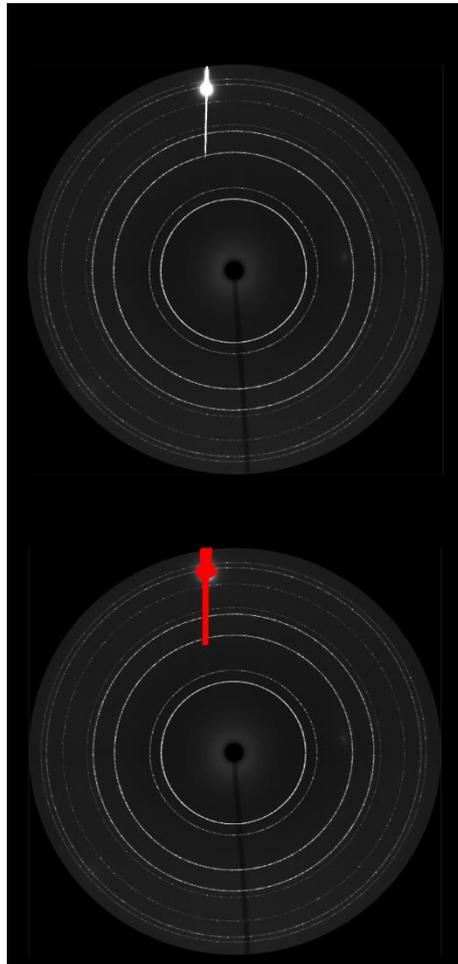
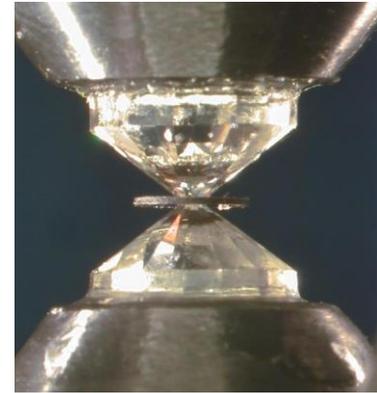
# Choix des fenêtres

- ❑ Dépends du type d'expériences
  - ❑ Doit minimiser l'absorption des rayons X (éléments légers)
  - ❑ Ne pas interagir avec l'échantillon (contamination)
  - ❑ Ne doit pas interférer (ou le moins possible) avec l'expérience
- 
- On peut faire l'expérience avec l'enceinte et les fenêtres sans échantillon puis retirer ce spectre aux spectres avec échantillon
    - Possible si faisceau X stable
    - Les conditions sur la fenêtre doivent être stables sinon le spectre va bouger
    - Il faut aussi prendre en compte l'absorption (diffraction, diffusion) de l'échantillon
  - Il faut avoir une fenêtre adaptée à l'expérience
    - Monocristalline pour la diffraction de poudres, polycristalline pour la diffraction de monocristaux
    - Peu diffusante pour l'imagerie
    - Polycristalline pour l'EXAFS (glitches dus à la diffraction des fenêtres)
  - Attention aux ruptures de la fenêtre
    - Elle doit résister aux conditions de l'expérience
    - Dangerosité du constituant (Be !!!)

# Diffraction in situ sous pression: dispersion angulaire

## ❑ Cellules à enclumes de diamant

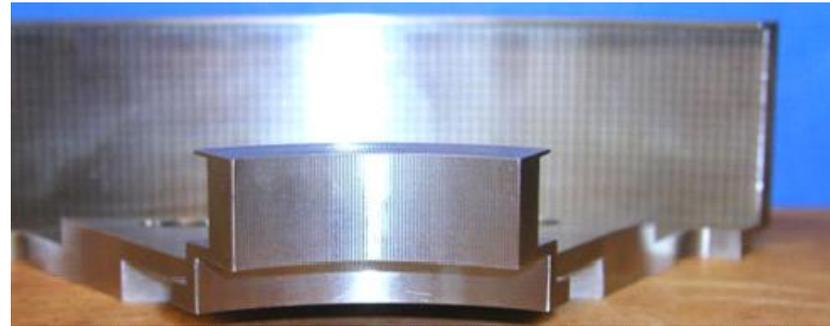
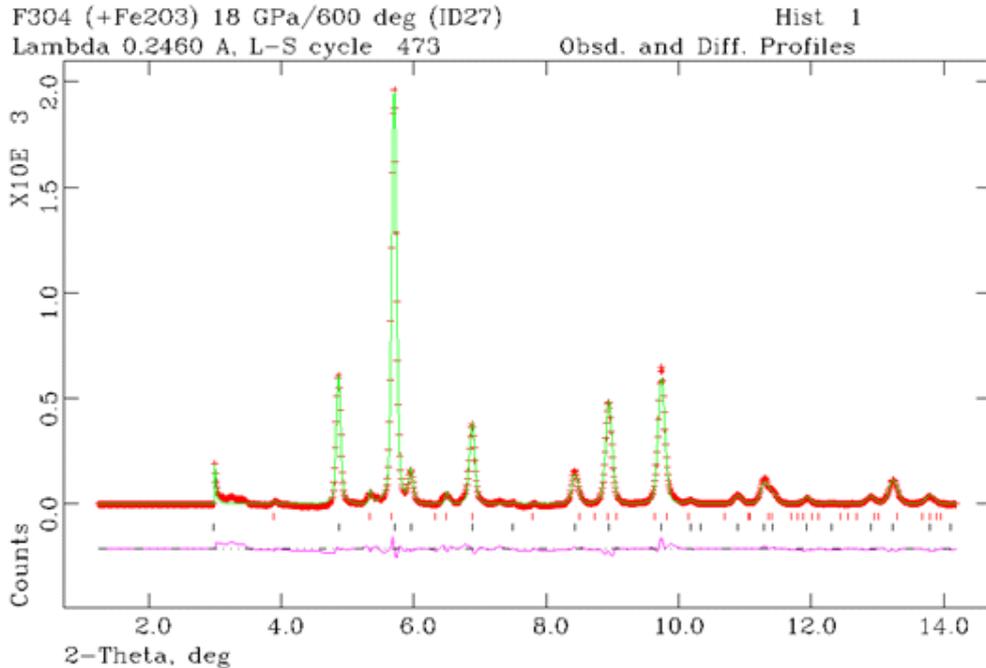
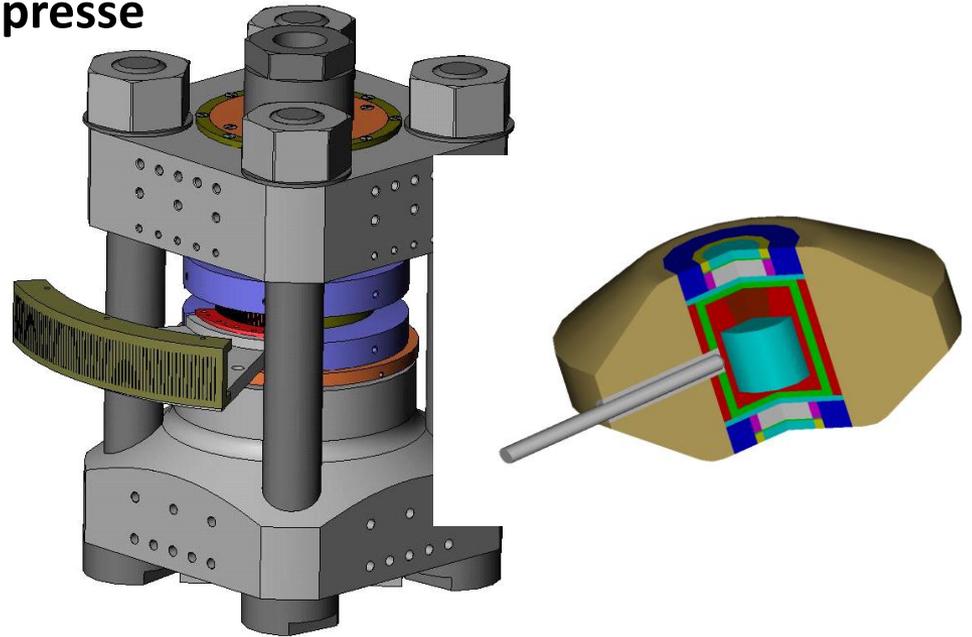
- En transmission dans l'axe des diamants avec détection 2D
- Rotation de la cellule (théta)
- Poudres ou monocristaux
- Présence de pic de Bragg des diamants facilement reconnaissable



# Diffraction de poudre HP-HT dans une presse

## ❑ Cellule Paris Edinburgh

- Assemblage compliqué
- Fentes de Soller oscillantes
- Corrections à faire en fonction de l'angle



# La diffraction en mode monochromatique avec des fentes de Soller

## ☐ Avantages

- Qualité du spectre de diffraction
- Pas de contamination par l'environnement d'échantillon
- Détection quasi bidimensionnelle

## ☐ Inconvénients

- Perte de flux (90%) due au rapport entre la partie absorbante et la partie qui transmet
- Doit se situer près de l'échantillon (taille du détecteur et résolution spatiale de la fente de Soller) (cf multi-enclumes)
- Nécessite une ouverture verticale suffisante (cf multi-enclumes)

## ❑ Cellule multi-enclumes

- Eloignement de l'échantillon
- Assemblage compliqué
- Fente de Soller unique et scan 2 théta du bras détecteur
- Correction possible en cours d'acquisition
- Acquisition plus longue

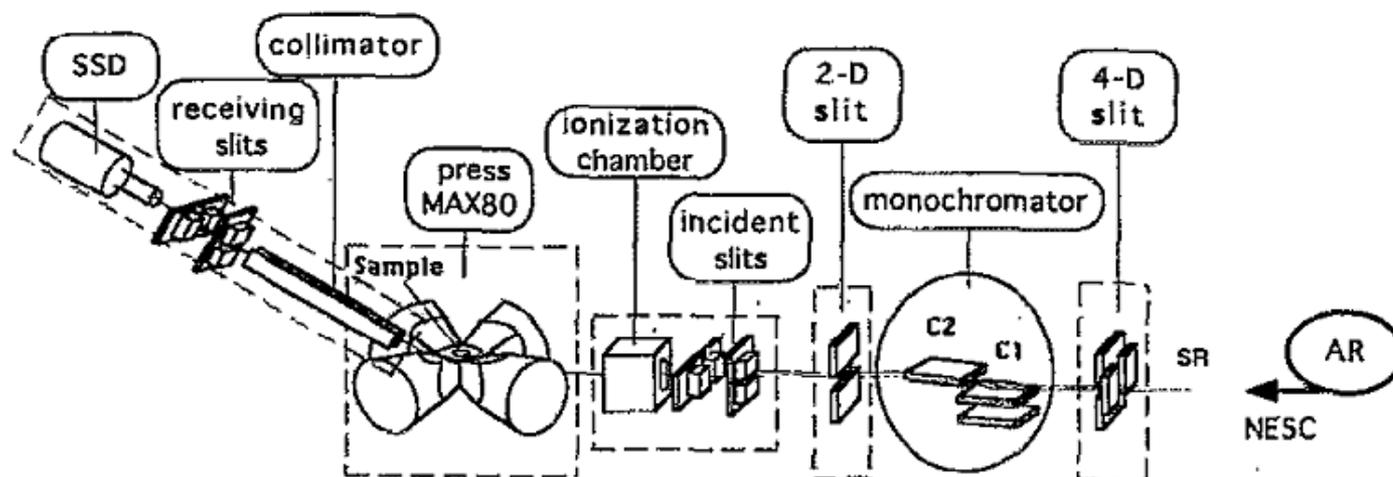
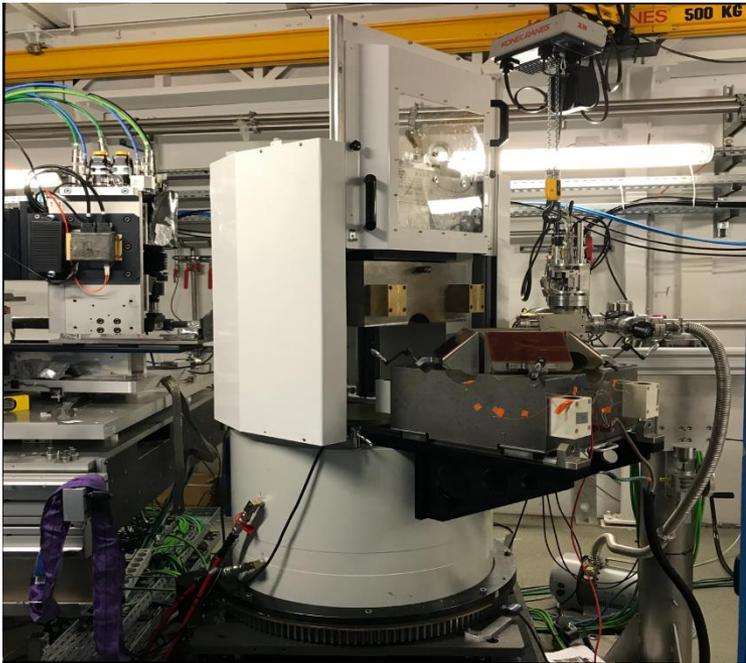


FIG. 1. Layout of the DDX diffraction system with cubic-type multianvil press MAX80 installed at the NE5C beamline of TRISTAN Accumulation Ring.

La presse Gros Volume de l'ESRF  
ID06A  
W. Crichton  
20 GPa and 2000 K



La presse Gros volume de SOLEIL  
Psiché N. Guignot

# Diffraction X en dispersion d'énergie

## Intérêt

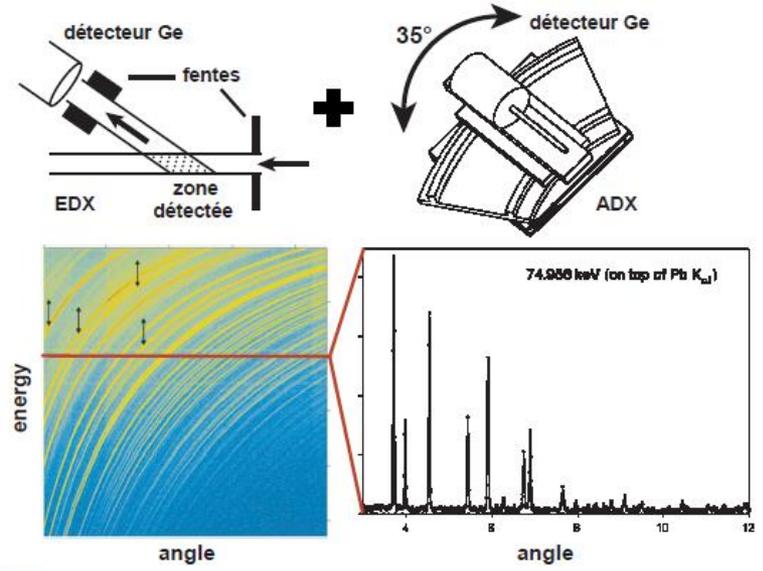
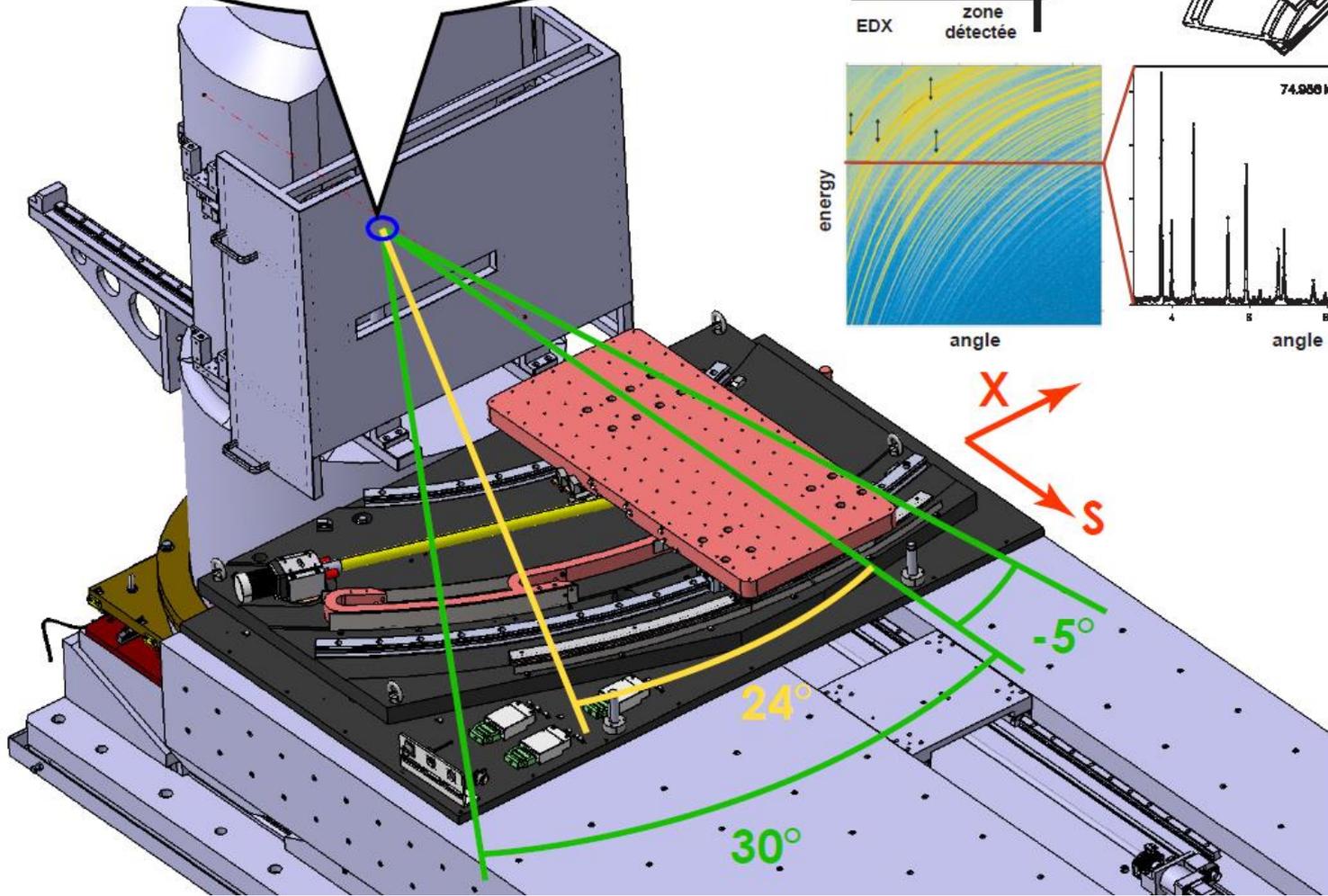
- Rapidité d'acquisition
- Pas de mouvement durant l'acquisition
- Pas d'optique
- Volume diffractant défini par les fentes avant et arrières (parallélogramme)

## Inconvénients

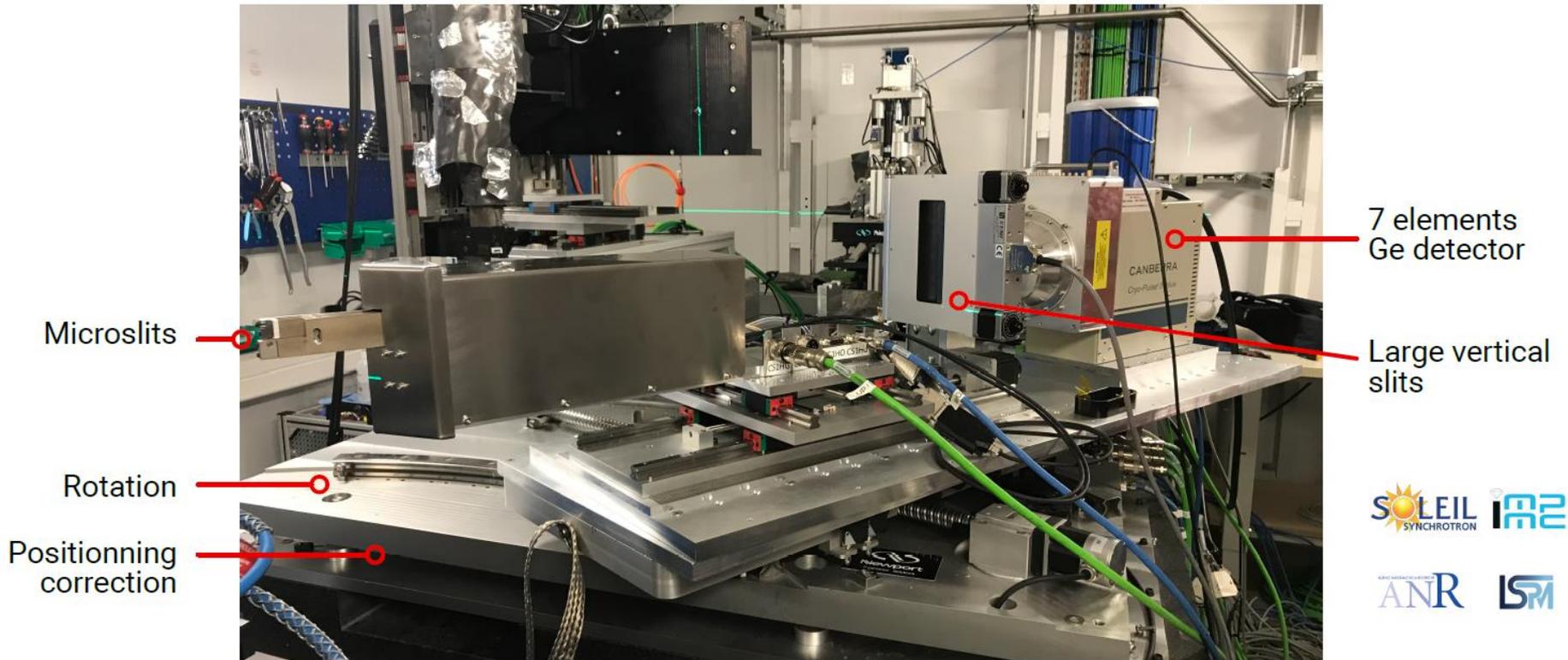
- Résolution limitée ( $\Delta E/E = A E^{-1/2}$ )  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$
- Acquisition 1D (en GV moins un problème)
- Absorption dépendante de l'énergie (peut se calibrer)
- Intensité des photons dépend de l'énergie (spectre calculé)
- Pics de fluorescence (facilement repérable et ne dépend pas de  $\theta$ )
- Seuil d'absorption des éléments lourds (au-delà de 20 keV)
- Pics d'échappement (peuvent être réintégrés dans les pics de diffraction)

# Système CAESAR (Combined Angle- and Energy-dispersive Structural Analysis and Refinement Wang et al. 2004)

Cercle de confusion demandé :  
20x20  $\mu\text{m}^2$  avec correction X-S  
Obtenu : sans correction 55x18  $\mu\text{m}^2$   
avec correction 6x3  $\mu\text{m}^2$

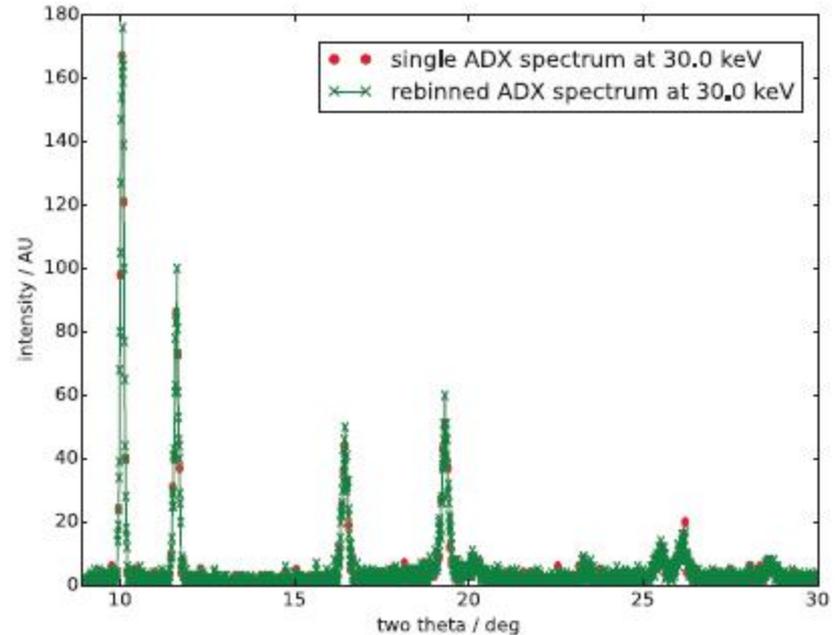
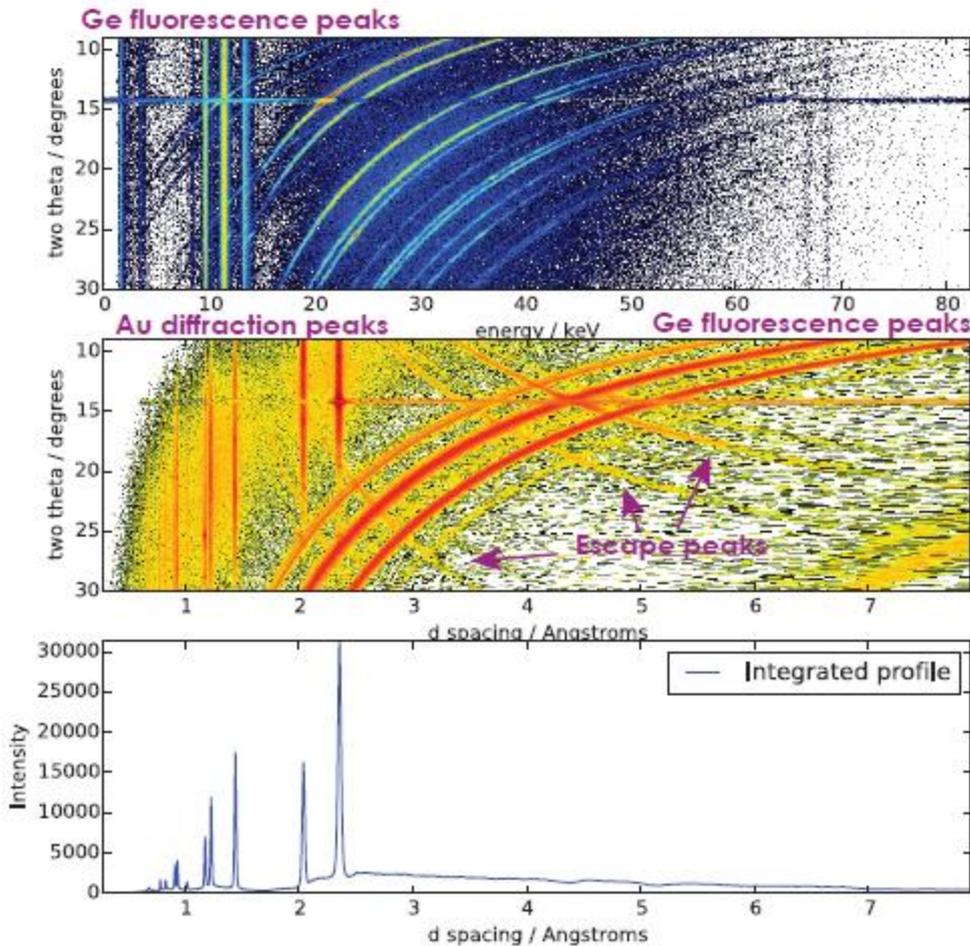


# CAESAR X-ray diffraction technique



CAESAR setup (upgraded)

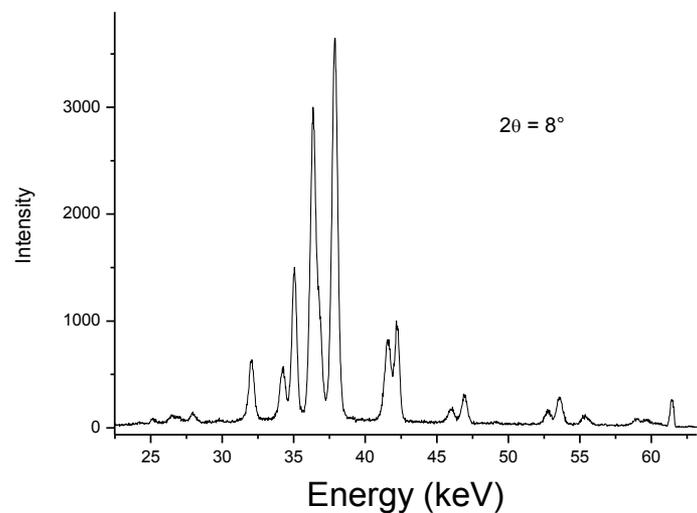
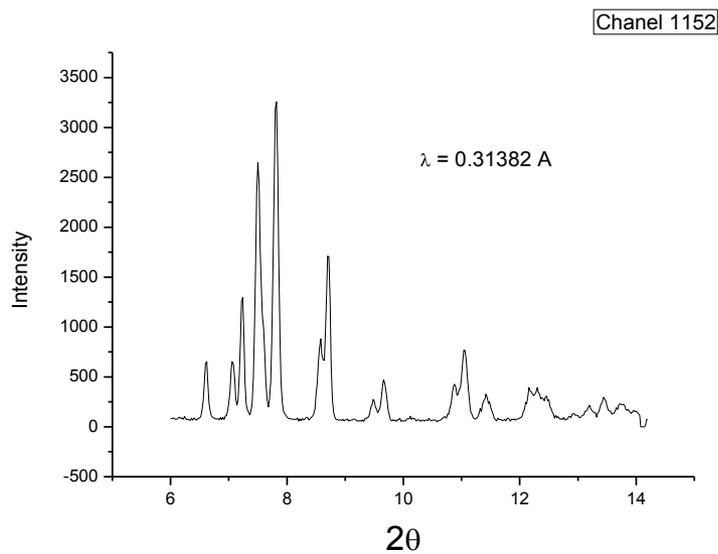
# Caesar acquisition



Caesar dataset obtained with a 7  $\mu\text{m}$  Au foil, from 9 to 30° in 2theta in less than 10 minutes (2 EDX /s). Coarse steps of 0.1° were used and we represent here a corresponding ADX pattern @30 keV with actual and rebinned data. Note how the rebinned data can be useful to reconstruct the complete peaks.

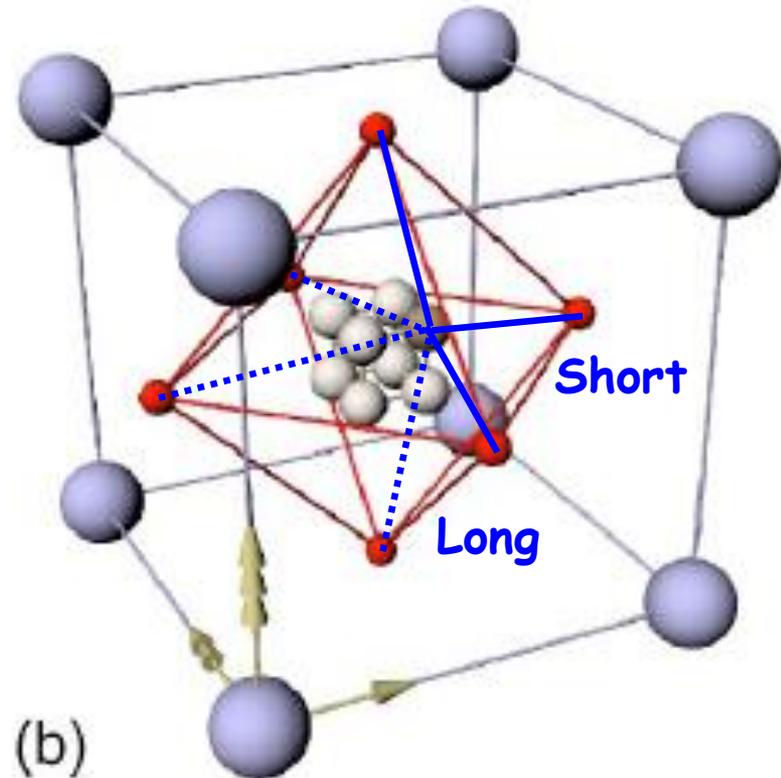
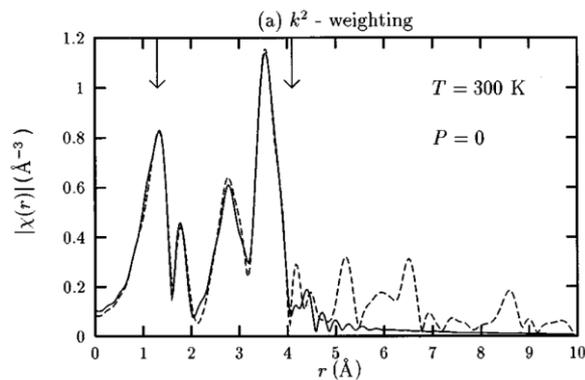
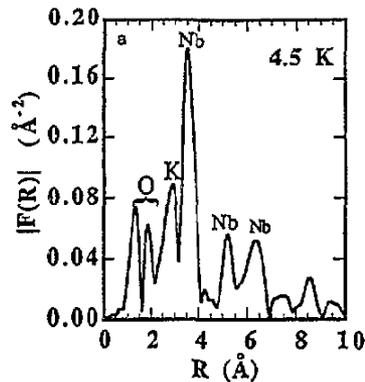
The Caesar 2D diagram is also very useful to discriminate diffraction peaks from fluorescence and escape peaks

# Angular dispersive versus Energy dispersive

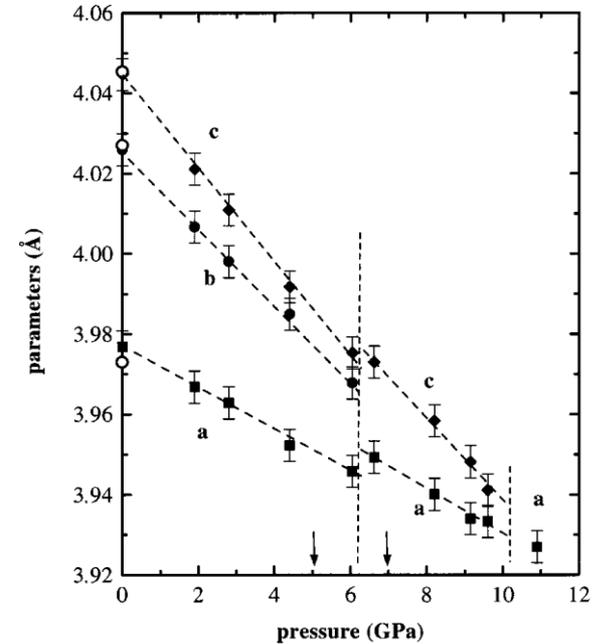
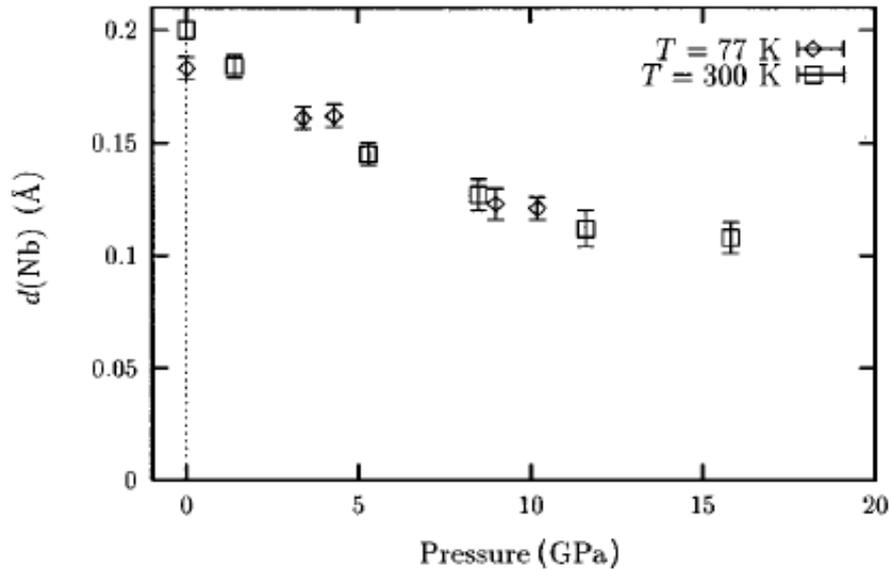


# Combinaison de technique: diffraction et absorption X

- ❑ L'absorption X donne une information sur l'ordre local
- ❑ La diffraction donne une information sur l'ordre à grande distance



## Evolution sous pression

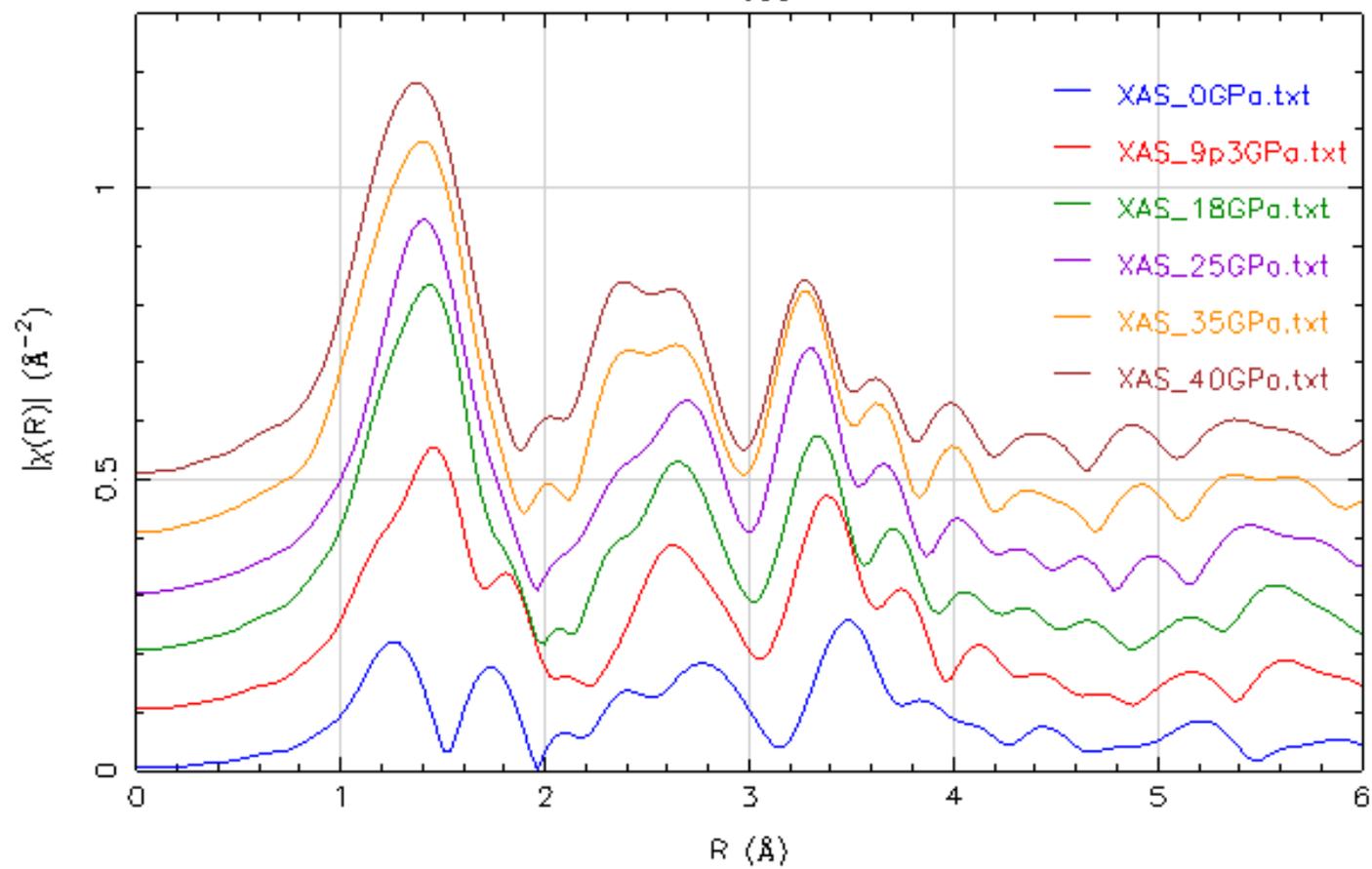


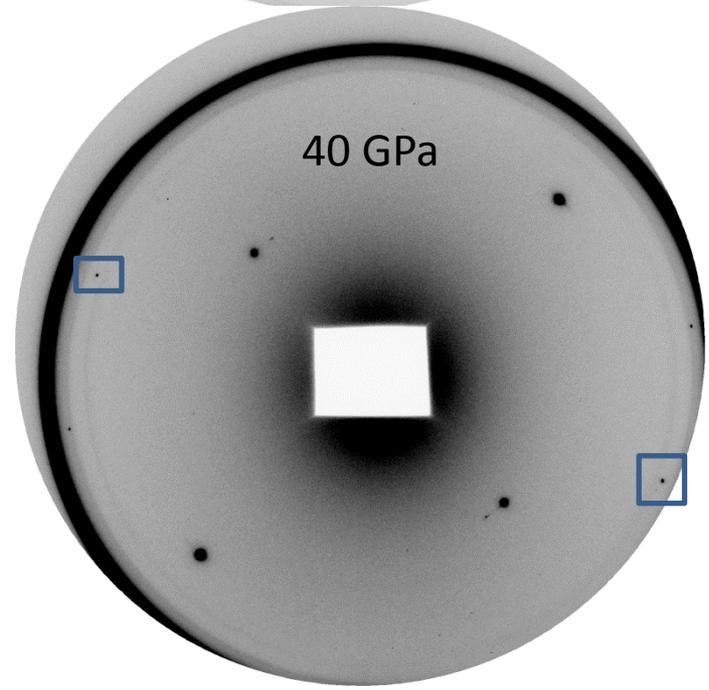
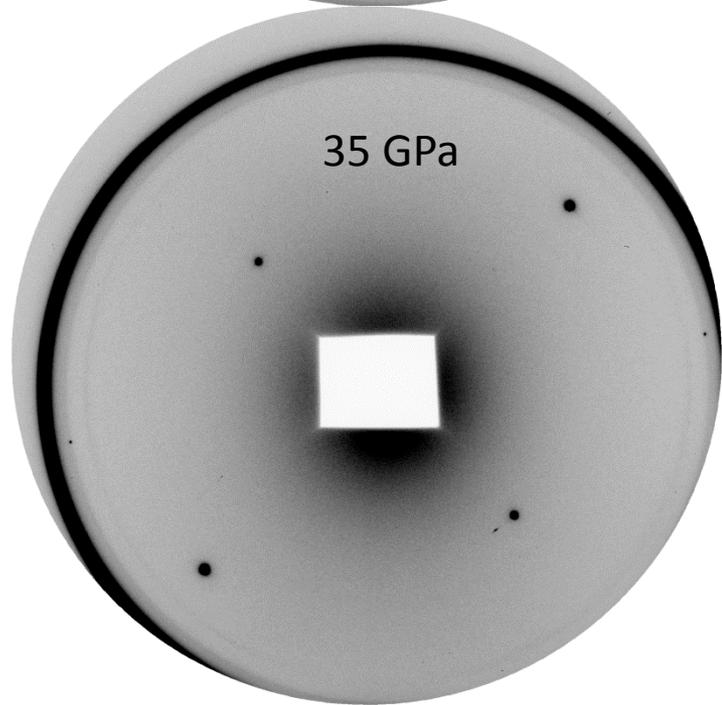
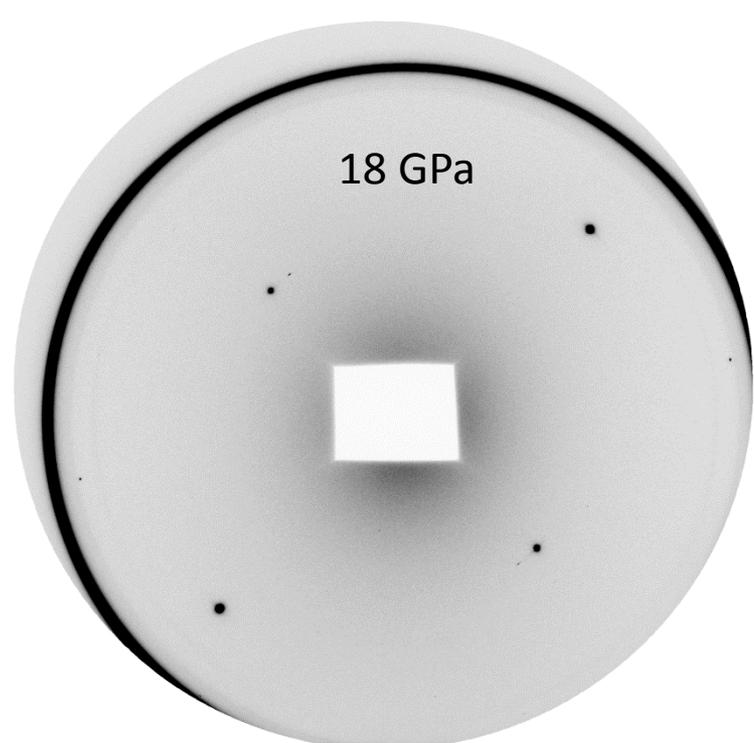
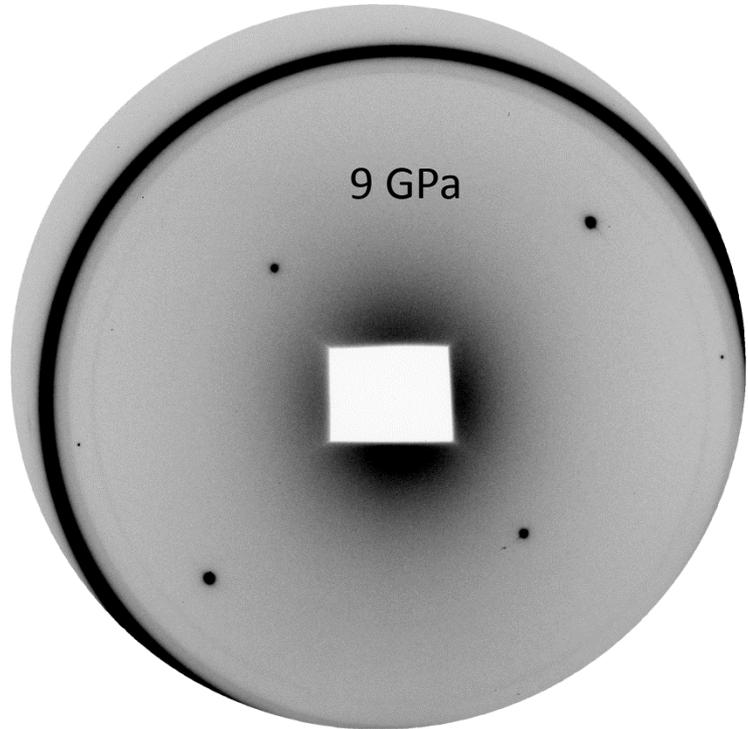
Diffraction :  $\text{KNbO}_3$  est cubique

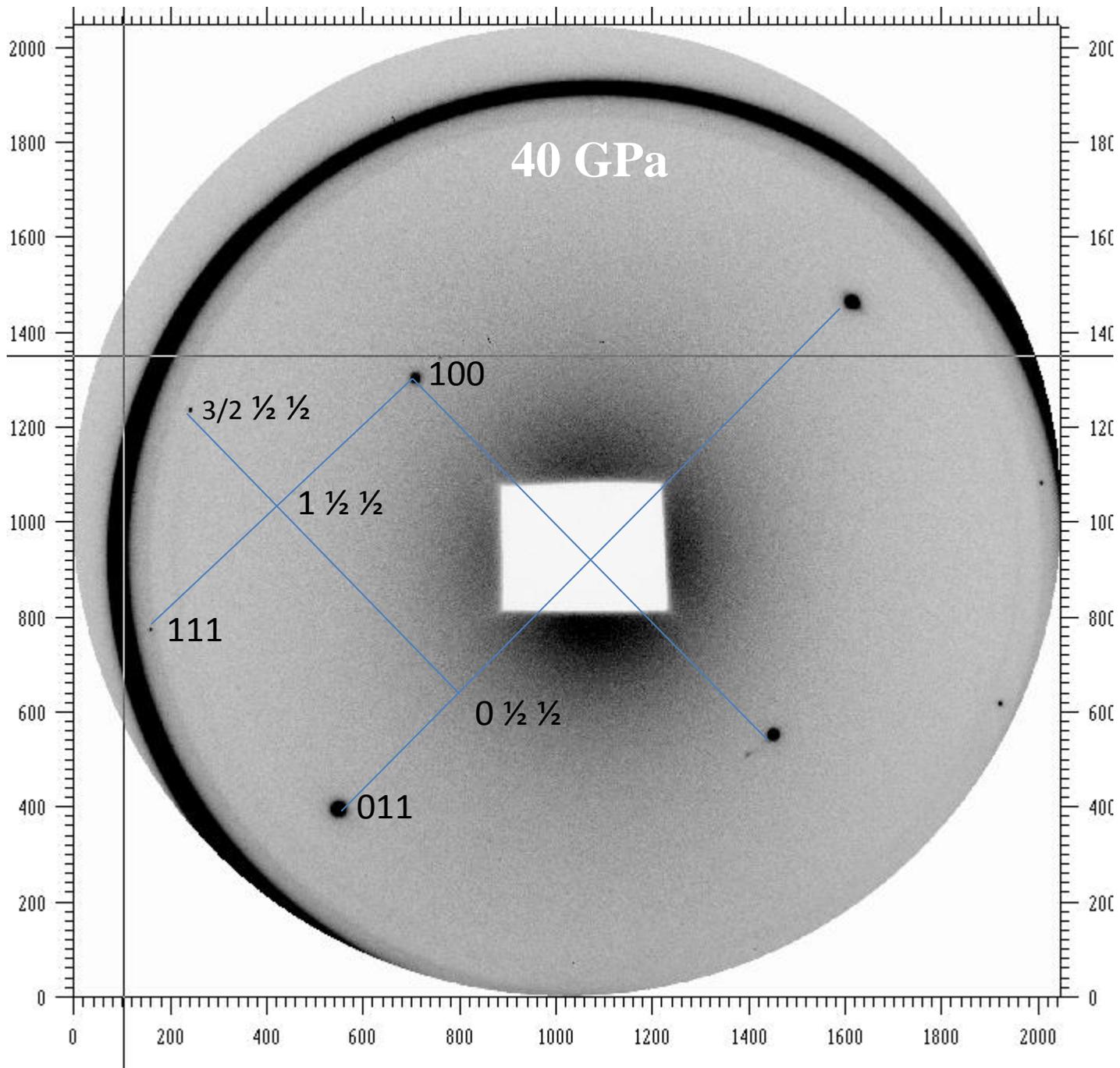
Absorption: Le Nb n'est pas au centre de l'octaèdre d'oxygène

**Conclusion: dans ce cas la diffraction est une moyenne de l'ordre local**

knbo3

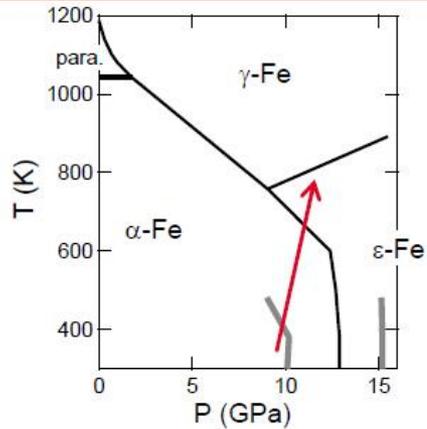




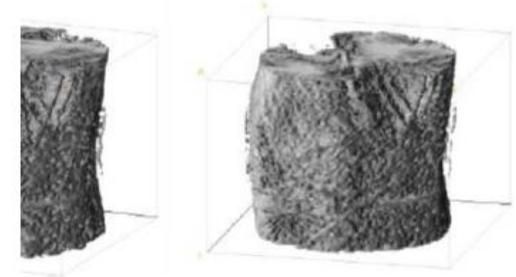
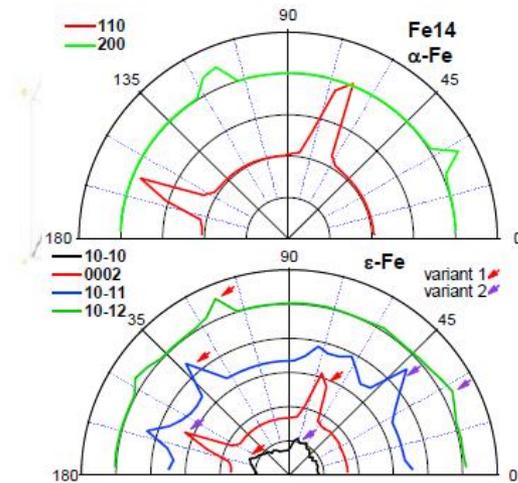
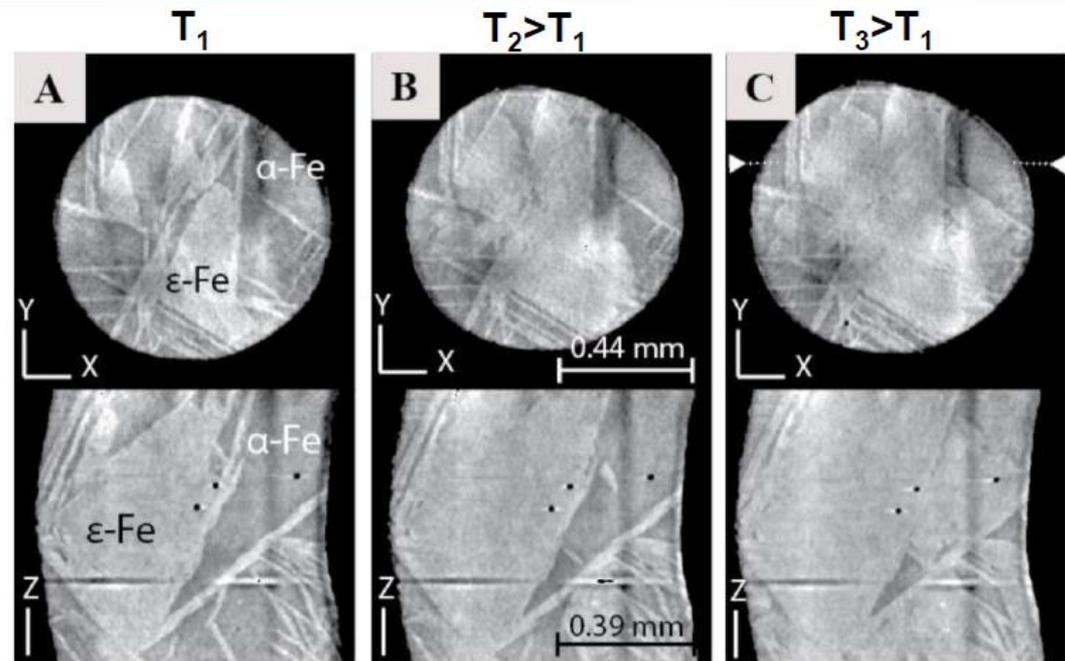


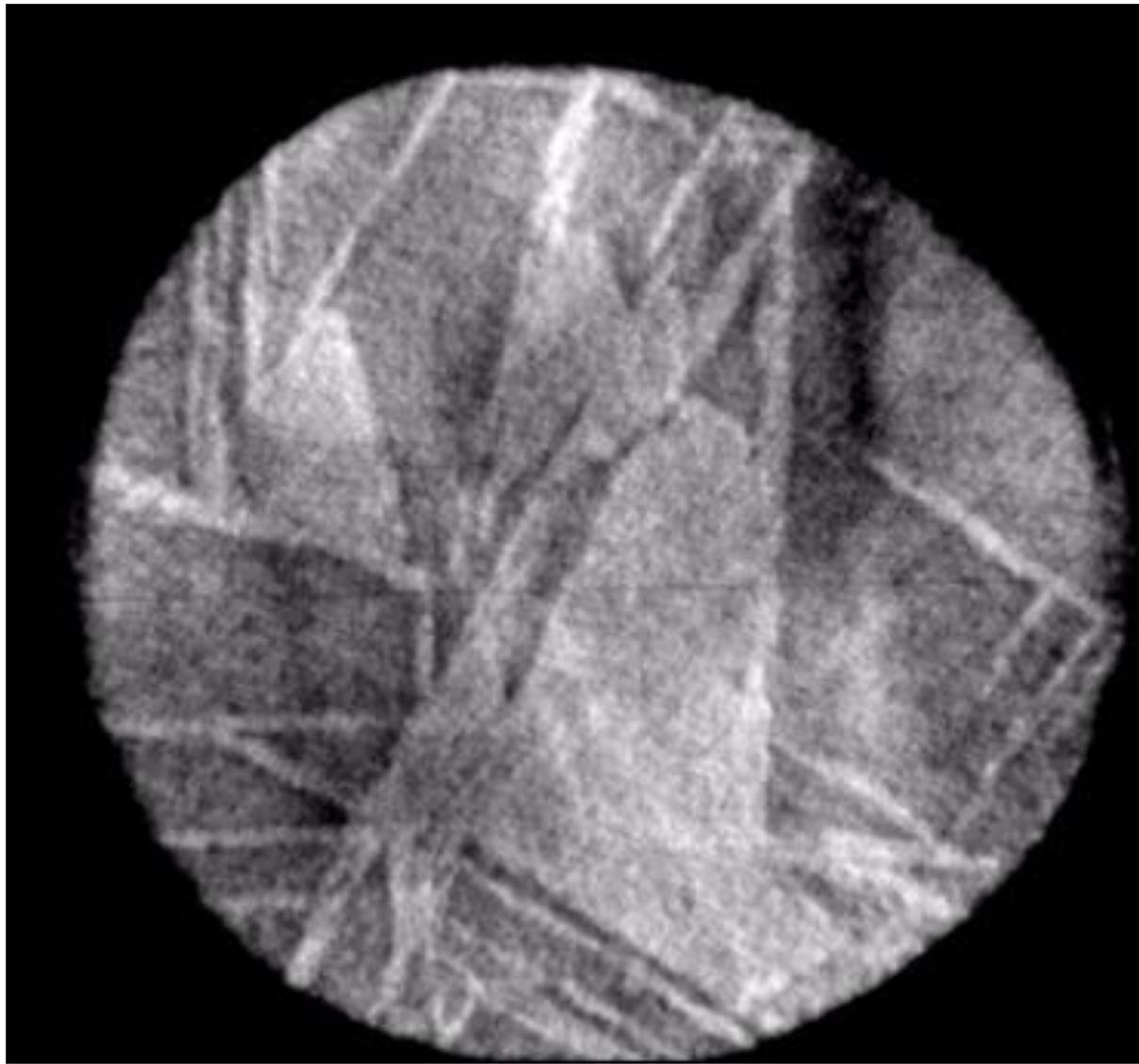
# Combinaison de technique: diffraction et imagerie 3D (tomographie)

## Transition de phase du fer sous pression

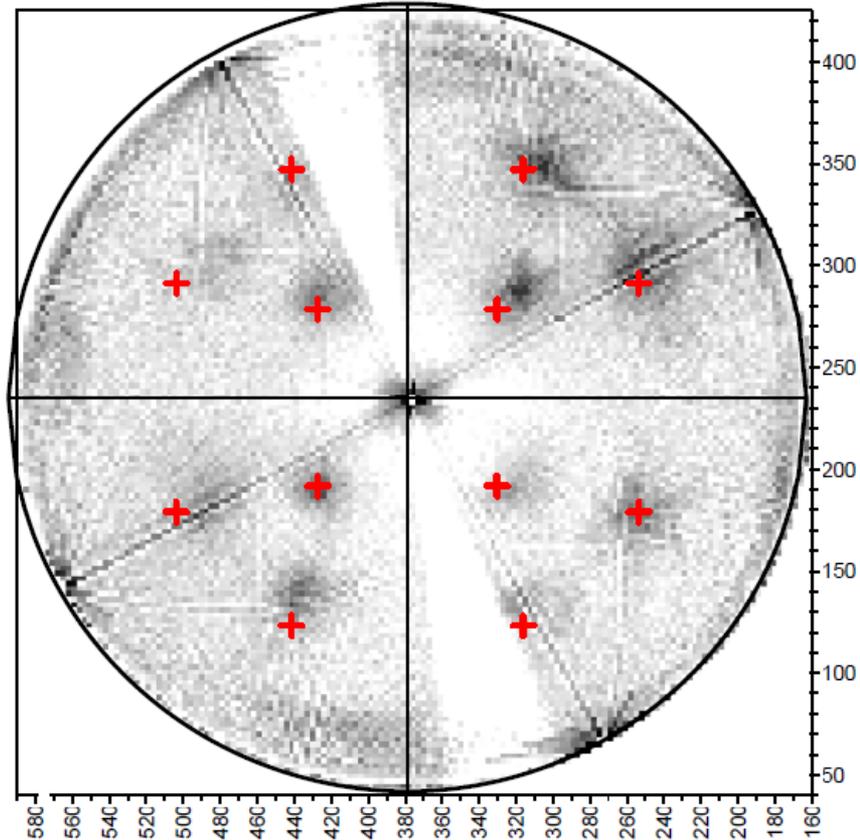


- $\epsilon$ -Fe grows as thin plates or lentils in  $\alpha$ -Fe bursting everywhere in the sample
- eventually, the space between the plates also transforms to  $\epsilon$ -Fe
- The size of these domains adapts to the size of the sample (larger here than in diamond anvil cell experiments)
- The orientations of  $\epsilon$ -Fe zones are as expected by Burgers mechanism





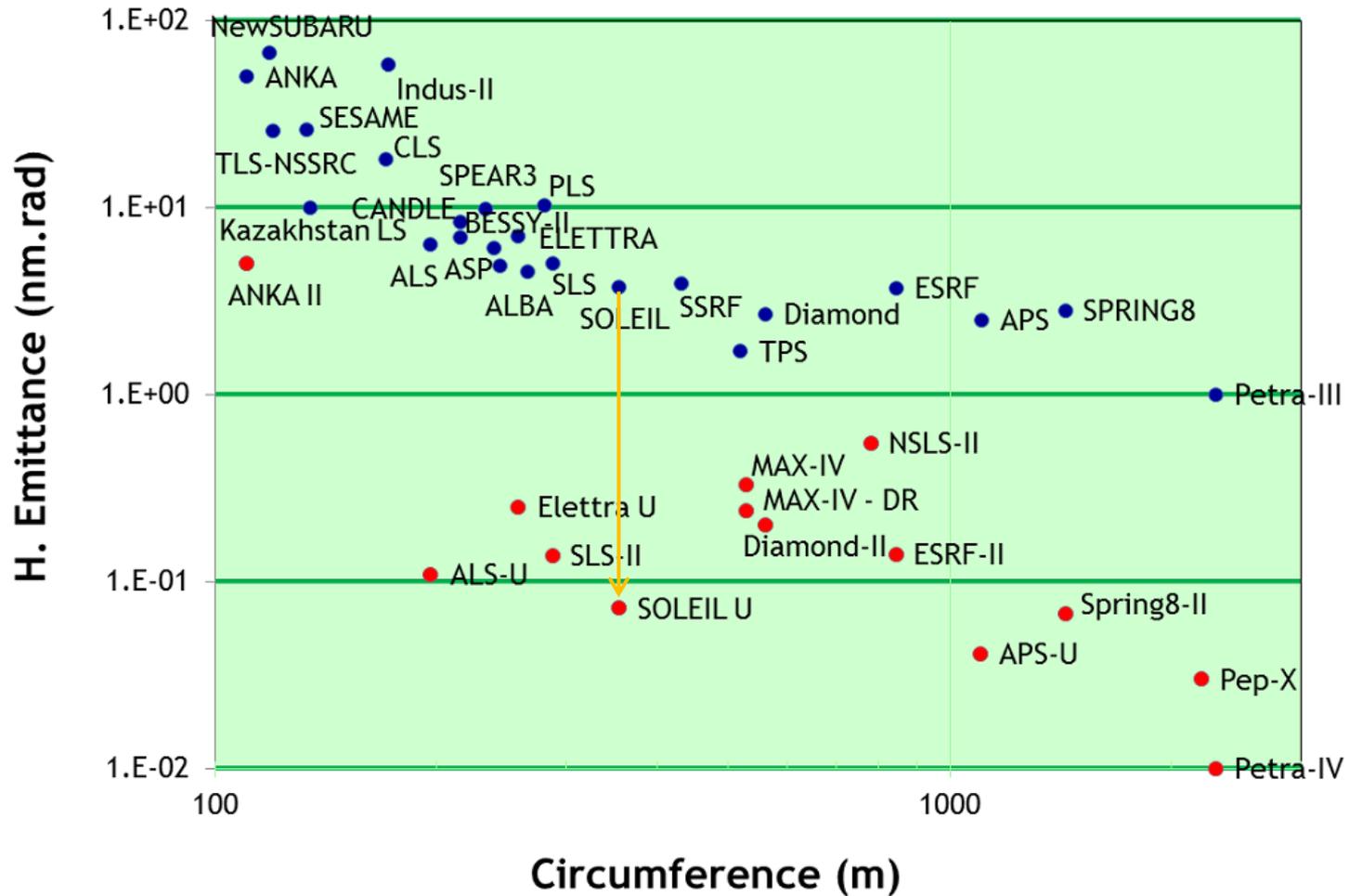




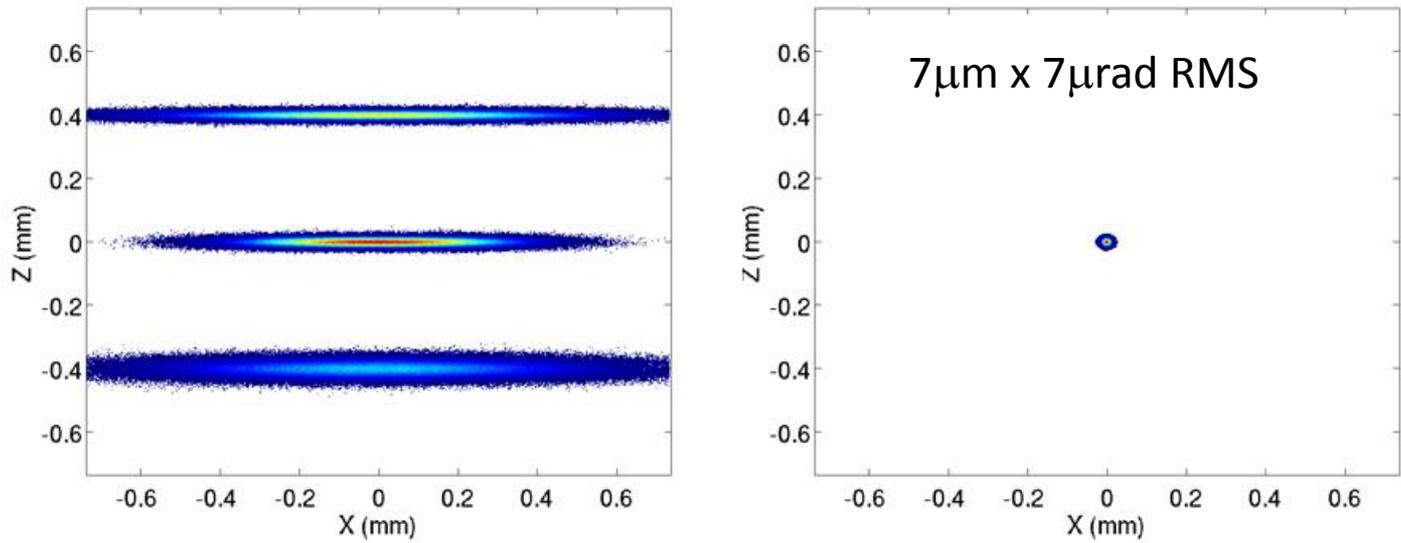
- The planes of coexistence between  $\alpha$ -Fe and  $\varepsilon$ -Fe can be identified on a Fourier transform of the tomographies
- Their orientation all correspond to  $(112)_{bcc}$  planes
- These are expected habit planes for bcc-hcp martensitic transformations

Stereographic projection of the  $\alpha$ - $\varepsilon$  planes of coexistence normals  
in the  $\alpha$ -Fe crystal basis  
Compared to  $(112)$  normals (in red)

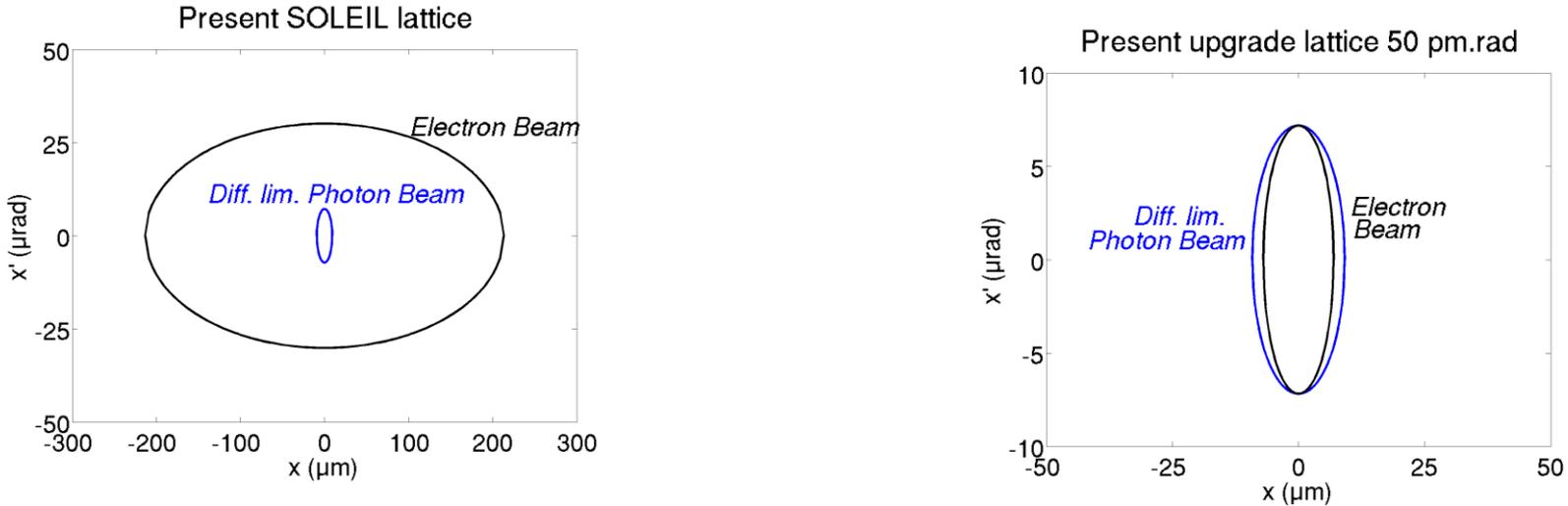
**Horizontal emittance** for 3<sup>rd</sup> generation lattices (blue) and for 4<sup>th</sup> generation lattices (red).



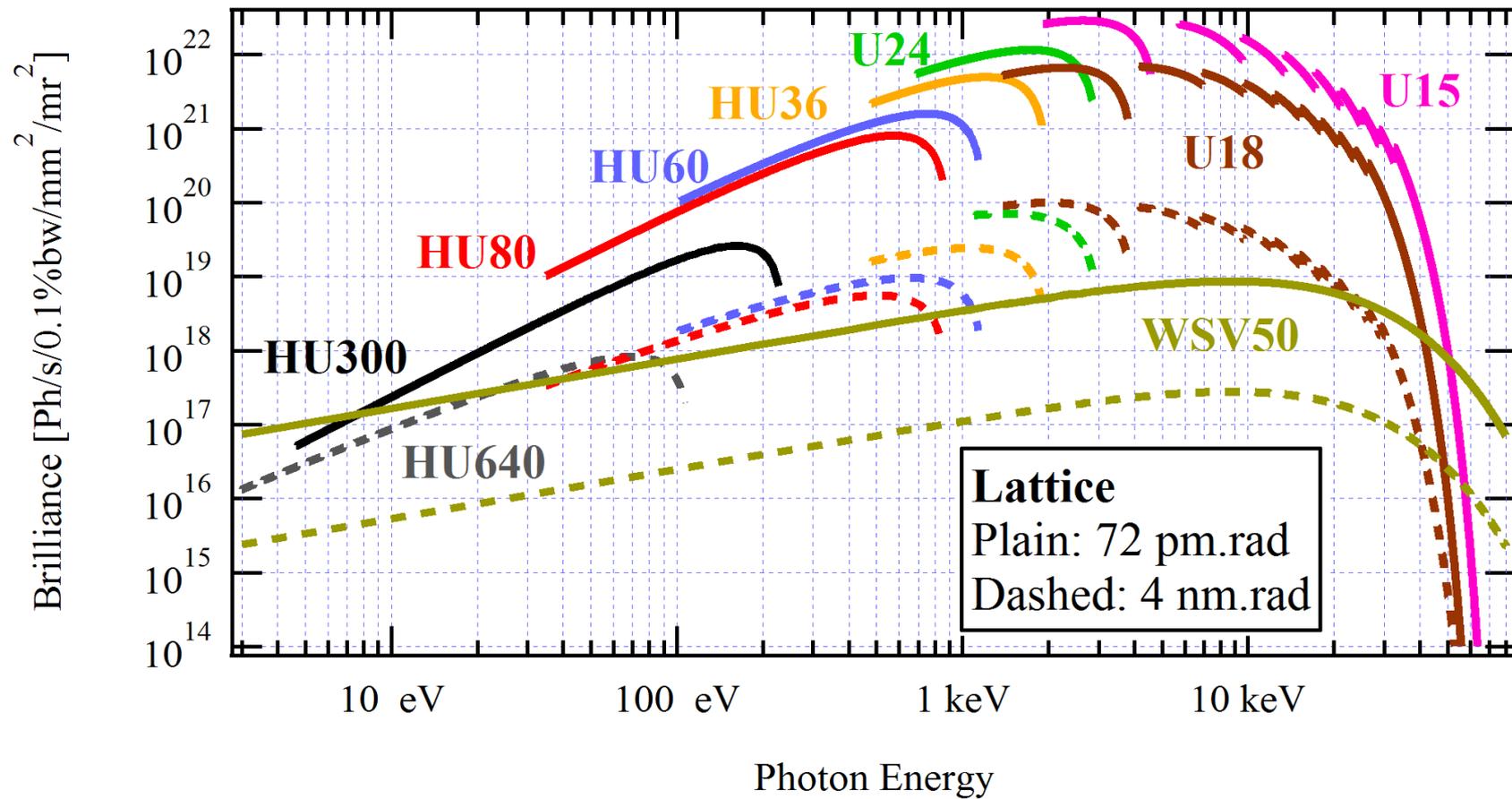
Comparison of the transverse beam profiles of present SOLEIL (left) for the three straight sections (SDC, SDM and SDL) and SOLEIL Upgrade baseline (right) with 50 pm.rad emittance in each planes.



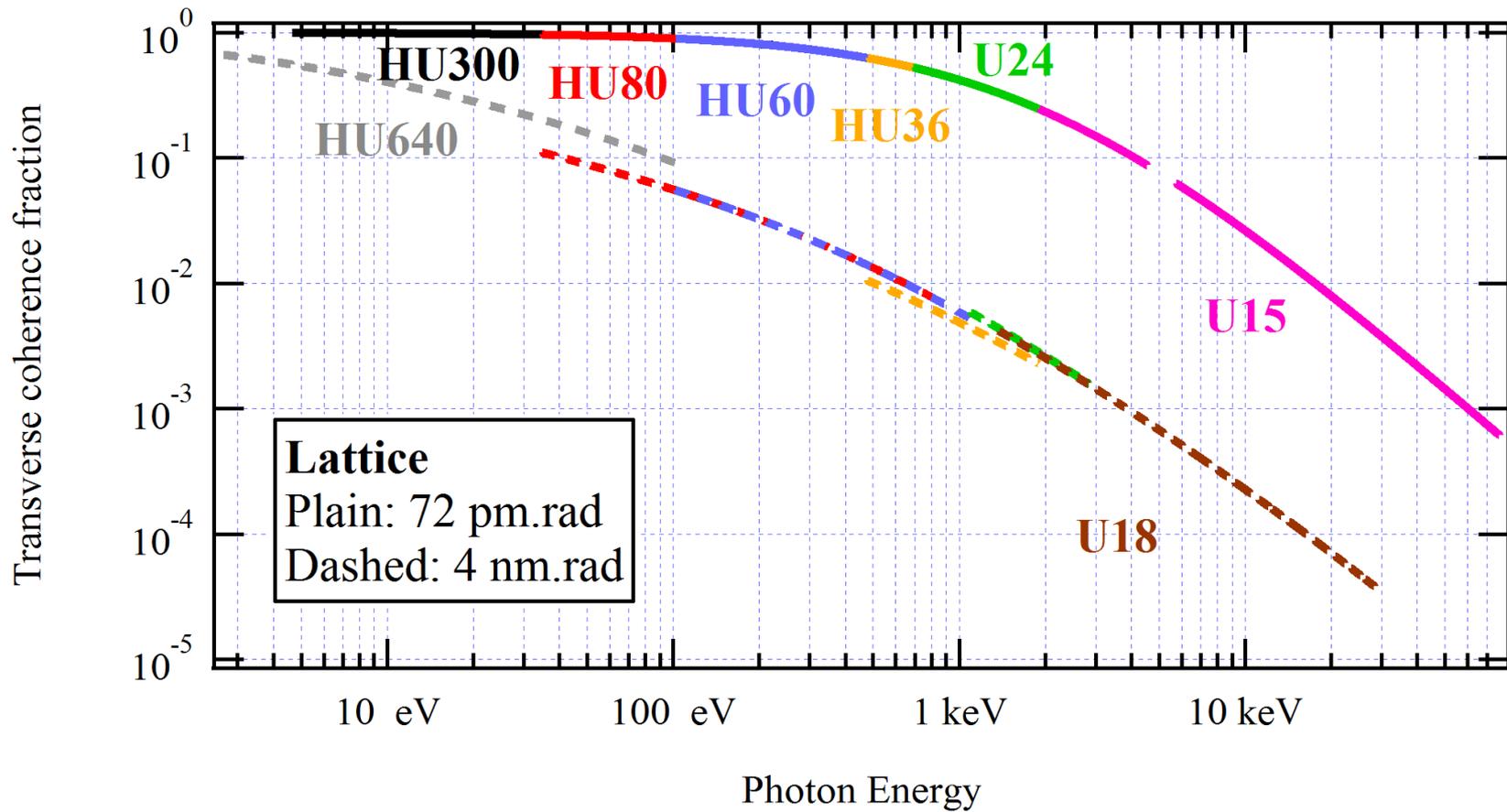
Horizontal phase space of the electron beam (black) and diffraction limited photon beam at 3 keV (blue).

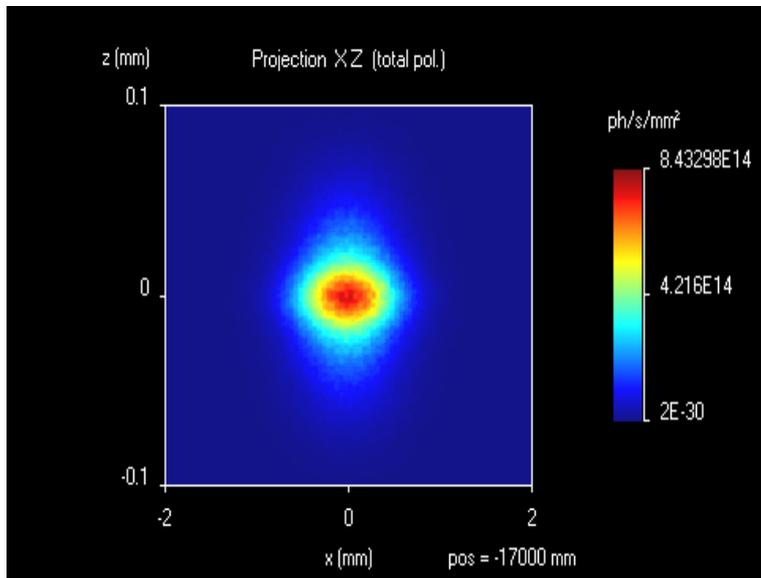
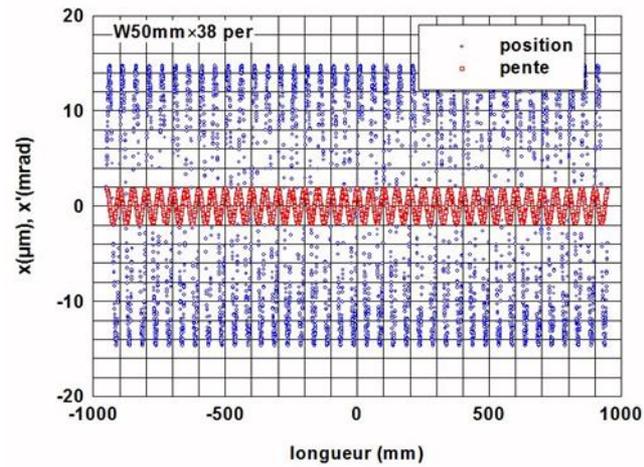


# Photon Brilliance Comparison

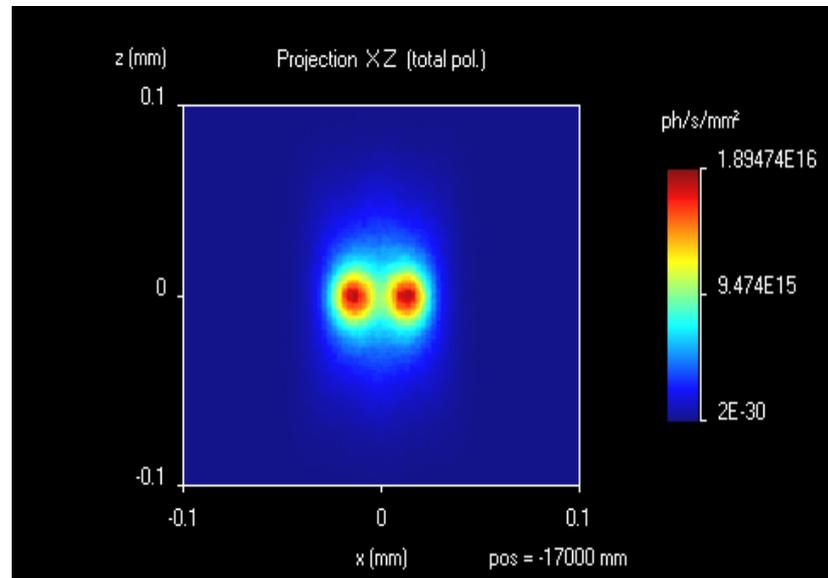


# Transverse Coherence Fraction Comparison



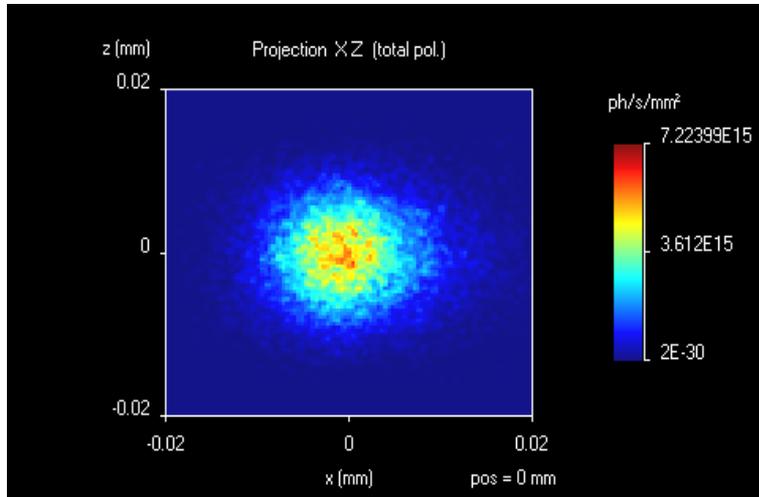


Before

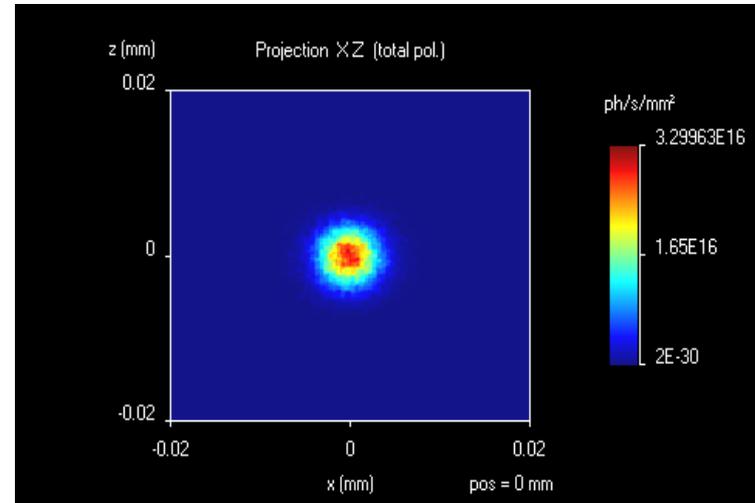


After

## Spot after the (unchanged) KB mirrors

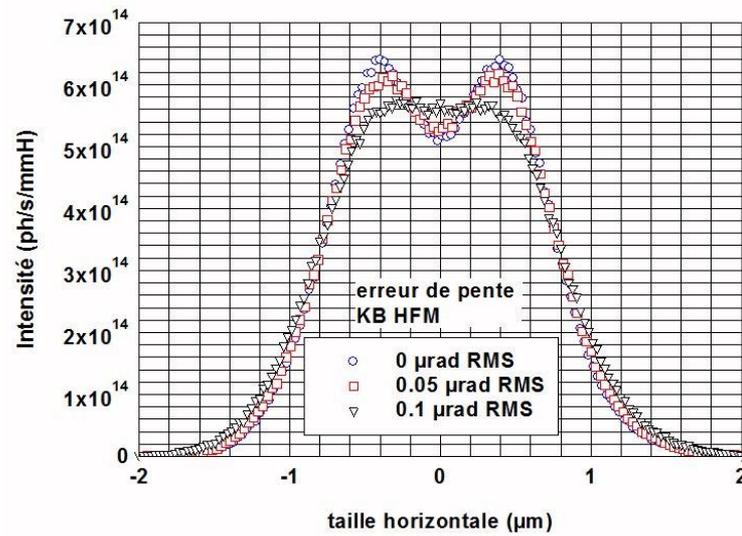
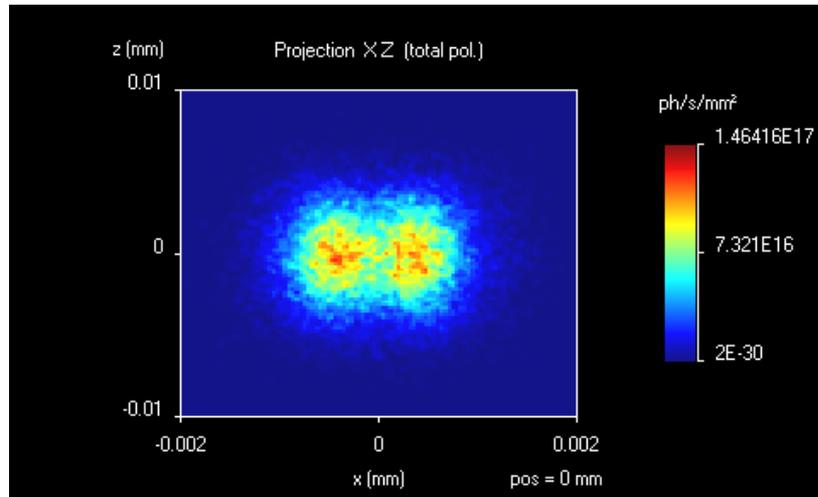


Before

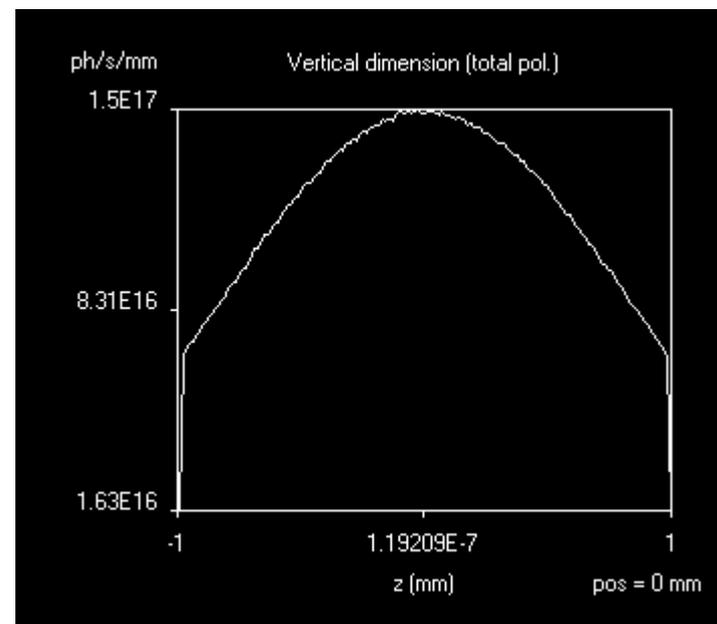
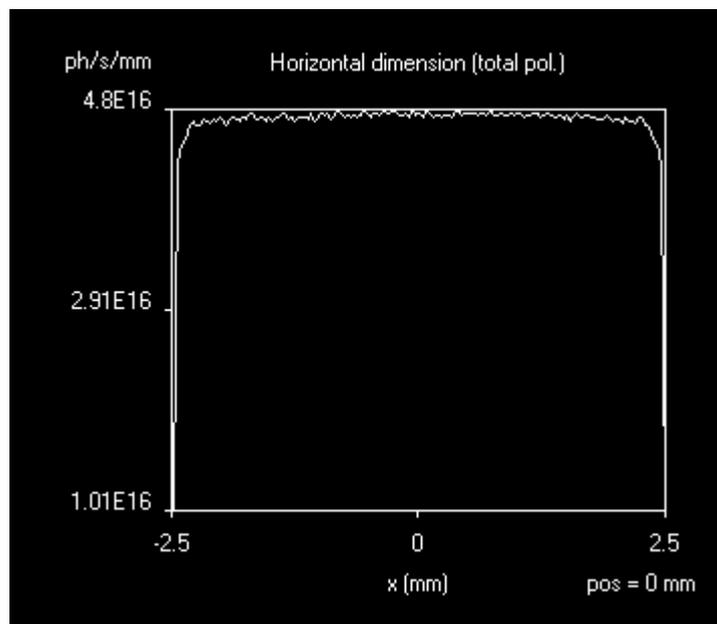
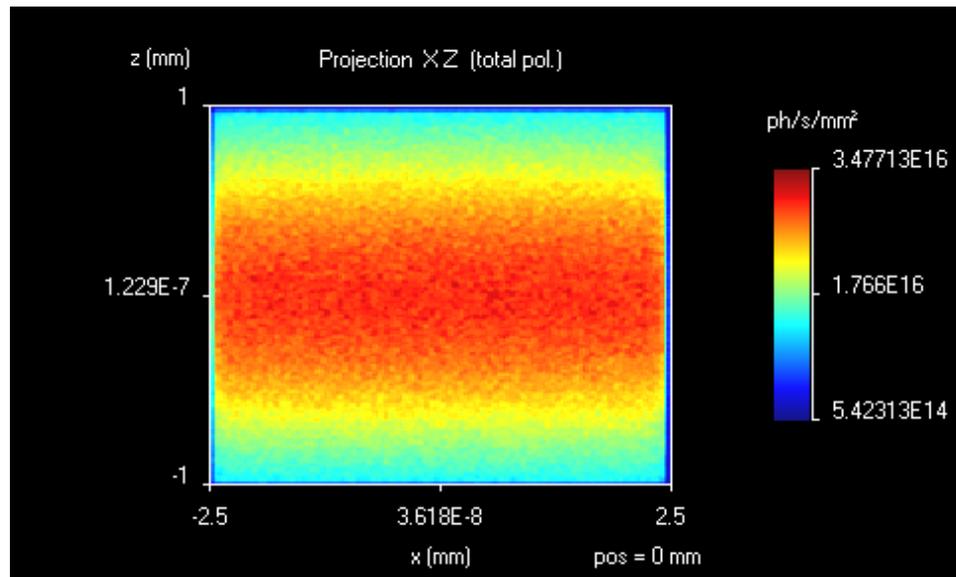


After

Source	Taille μm RMS (H×V)	Divergence mrad @99% (H×V)	Flux (ph/s)	DE (eV)
Actuelle	12.0×11.8	4.20×0.74	$9.1 \times 10^{11}$	67
Upgradée	5.1×5.5	1.88×1.54	$1.0 \times 10^{12}$	67



Effect of the slop error on the horizontal mirror



# Conclusion

- ❑ L'utilisation du rayonnement synchrotron ouvre un grand nombre de possibilités en cristallographie
  - ❑ Résolution spatiale
  - ❑ Résolution temporelle
  - ❑ Résolution spectrale
  - ❑ Mesures in situ avec des environnements d'échantillon variés et souvent encombrant
  - ❑ Possibilité de combiner différentes techniques (Diffraction, pdf, Absorption, Diffusion inélastique....)
- ❑ Grace aux nouvelles sources possibilité d'aller encore plus loin

# Remerciements

- P. Fertey , E. Elkaïm de la ligne CRISTAL
- N.Guignot, A. King, L. Henry de la ligne PSICHÉ
- D. Thiaudière, C. Mocuta de la ligne DIFFABS
- A. Nadji directeur de la Division Accélérateurs et Ingénierie de SOLEIL
- A. Polian du laboratoire Haute Pression de SOLEIL
- Y. LeGodec, G. Morard, D. Antoniangeli, F. Xu, E. Boulard (IMPMP, Paris)
- G. M. Manthilake (LMV, Clermont-Ferrand)
- J. Chantel (UMT, Lille)
- A. Dewaele CEA Bruyères le Chatel