Études structurales par diffraction neutronique *in situ* et ou en temps réel

O. Isnard

Institut Néel, Département Matière Condensée et Matériaux Fonctionnels, CNRS, associé à l'Université J. Fourier, 38042 Grenoble Cedex 9, France
Institut Universitaire de France, Maison des Universités, 103 boulevard Saint Michel, 75005 Paris Cedex, France

Abstract. Thanks to their ability to probe deep into matter, neutrons can be very useful to investigate bulk material. This can be particularly useful to investigate *in situ* structural changes and/or reaction processes. Several examples are given to illustrate the possible applications of *in situ* neutron diffraction: crystallisation process of amorphous phase, investigation of structural or magnetic phases transitions and study of chemical reactions. Some examples of real time studies are also presented and the time scale accessible given.

Résumé. Le caractère pénétrant des neutrons dans la matière facilite leur utilisation pour sonder la structure atomique des matériaux massifs. Plusieurs diffractomètres de neutrons permettent de plus d'étudier *in situ* des transformations structurales et/ou processus réactionnels ayant lieu dans le matériau étudié. Divers champs d'applications sont illustrés au travers d'exemples allant de la cristallisation de matériaux amorphes au suivi de transition de phases structurales, magnétiques ou à l'étude de réaction chimique ou processus industriel. Enfin des exemples d'études en temps réel sont présentées soulignant leur fort potentiel et en précisant les limites actuelles et en précisant les échelles de temps accessibles.

1. INTRODUCTION

La diffraction neutronique permet d'accéder à l'organisation de la matière, elle est souvent utilisée de manière statique pour étudier la structure dans des conditions données de température, de pression etc. Mais il est aussi utile de pouvoir étudier les mécanismes mis en jeu au cours d'une transformation structurale que celle-ci soit initiée par un changement de condition extérieure : température, pression, une réaction chimique, une variation de potentiel ou toute autre cause conduisant à un changement d'état du matériau [1–5]. Pour pouvoir suivre l'évolution de la structure à chaque étape du processus, il est alors nécessaire de pouvoir acquérir des données exploitables en un temps suffisamment court au fil de la réaction (mesures en temps réel) et éventuellement de pouvoir faire ces mesures *in situ* en conditions réelles c'est-à-dire au travers de l'enceinte ou de la cellule de réaction... La demande pour ce type d'études des matériaux en conditions réelles est en plein essor car elles apportent une compréhension détaillée du comportement des matériaux en mettant souvent en lumière les étapes transitoires entre deux états stables du système [5]. Il convient de préciser ici que, en général, les études neutroniques *in situ* nécessitent une quantité d'échantillons plus importante qu'en diffraction classique afin de permettre d'obtenir des diffractogrammes de qualité en un temps d'acquisition minimal. Signalons aussi que les améliorations des instruments de diffraction permettent d'étudier des échantillons de plus en plus petits.

Les instruments dédiés à ces études *in situ* combinent en général deux caractéristiques essentielles : un flux important et un multidétecteur permettant rapidement l'enregistrement de la majeure partie ou de l'intégralité du diagramme de diffraction. L'Institut Laue Langevin, disposant à la fois du plus haut flux de neutrons et de la maîtrise des multidétecteurs développés à Grenoble, fut naturellement à la pointe de cette activité de recherche. Les instruments tels que D1B – figure 1 – et D20 [6] tirent ainsi le meilleur profit de leur multidétecteur [7, 8] couvrant un domaine angulaire de 80° et 154°

Figure 1. Représentation schématique des diffractomètres DIB et GEM installés respectivement sur une source continue (réacteur de l'ILL) et une source à spallation (ISIS). Ces deux spectromètres sont largement utilisés pour des études *in situ* et/ou en temps réel.

respectivement (en angle de diffusion 2θ). A titre d'exemple, la figure 1 présente de manière schématique la configuration d'un autre instrument particulièrement bien adapté pour les études en temps réel : le diffractomètre GEM installé sur la source à spallation britannique ISIS. Contrairement à DIB et D20 qui sont des diffractomètres à longueur d'onde fixe, l'instrument GEM fonctionne en temps de vol mais offre aussi de d'excellentes conditions expérimentales. La source pulsée délivrant un faisceau qui par nature est discontinue, la réduction de flux est ici compensée par un ensemble impressionnant de détecteurs couvrant un large angle solide [9,10].

Une expérience *in situ* nécessite le plus souvent un environnement plus complexe de l'échantillon mis en conditions de fonctionnement, la mesure précise des paramètres (température, pression etc..) durant toute la durée des mesures. L'environnement échantillon lui-même peut être encombrant (four, cryostat, cellule réactionnelle etc.). Cet environnement doit cependant rester compatible avec l'optique de diffraction, c'est-à-dire comporter des « fenêtres » nécessaires à l'entrée du faisceau incident et à la sortie du faisceau diffracté. Il faut aussi limiter autant que possible la présence de pics parasites de diffraction générés par l'environnement de l'échantillon. Pour s'en prémunir, il est possible d'utiliser le vanadium de section efficace cohérente très faible ou de recourir à un alliage Ti-Zr de concentration ajustée pour annuler la longueur de diffusion cohérente moyenne. Dans le cas où les contraintes mécaniques, thermiques ou autres obligent à construire quand même les environnements d'échantillons avec des matériaux qui donnent une diffraction parasite ; il est alors possible d'utiliser des fentes radiales oscillantes qui, placées devant le détecteur, permettent de limiter le volume étudié à celui de l'échantillon en absorbant la diffraction parasite venant de son environnement. Cette solution est disponible sur plusieurs instruments dont D20 et GEM.

De manière générale, selon le type d'analyse à effectuer, deux stratégies de collecte peuvent être mises en œuvre. Dans le cas des processus irréversibles, il est indispensable de réaliser une acquisition de manière séquentielle et en temps réel. Seul ce cas sera traité ici. Si, en revanche, le temps de réaction est trop court pour qu'un diagramme exploitable soit enregistré mais que le processus est réversible, il est possible de reproduire de façon cyclique le phénomène à étudier et d'effectuer des mesures stroboscopiques. Nous renvoyons le lecteur à la référence [2] pour plus de détails sur ces techniques.

Figure 2. Thermodiffractogramme enregistré sur D1B au cours de la recristallisation de l'alliage amorphe $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_{2.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{22}\text{Ni}_{13}$ [11, 12] et signal mesuré en calorimétrie différentielle dans des conditions similaires.

Cet article se limite volontairement à quelques exemples d'études réalisées *in situ* ou en temps réel. Pour une description plus détaillée des méthodes expérimentales ou d'autres techniques neutroniques que la diffraction, il est conseillé de se reporter aux références suivantes [2–4]. Enfin, nous ne décrirons pas ici les études par diffraction neutronique en conditions extrêmes (de pression, de champ magnétique ou de température) qui sont présentées par ailleurs dans un autre chapitre de cet ouvrage.

2. THERMODIFFRACTION

2.1 Cristallisation d'un matériau amorphe

Parmi les nombreuses utilisations de la thermodiffraction sur poudre, nous présentons ici le cas de l'étude *in situ* de la cristallisation d'un matériau amorphe au cours du chauffage. L'évolution du diagramme de diffraction neutronique en fonction de la température est présentée sur la figure 2 pour l'alliage amorphe $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_{2.5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{22}\text{Ni}_{13}$ au cours d'un chauffage à vitesse constante de 2K/min. On observe nettement la présence, à basse température, d'une bosse de diffusion caractéristique de l'état amorphe. Puis progressivement, la proportion de phase amorphe diminue laissant place à des phases cristallines comme l'atteste l'émergence de pics de Bragg de Zr_2Cu puis, à plus haute température de Ti_2Ni et d'une phase orthorhombique de type $\text{Zr}_7(\text{Ni}, \text{Cu})_{10}$. Pour ces verres massifs à base Zr, Ni, Cu, Ti qui présentent un intérêt pour leurs propriétés mécaniques, il est important de pouvoir sonder le matériau à cœur [11–13]. Cela permet en effet de connaître le domaine d'existence de ces verres et d'en déduire les limites thermiques d'utilisation pour leur mise en forme et/ou leurs applications. Pour les alliages amorphes massifs tels que ces verres métalliques, la diffusion neutronique est ici déterminante car elle permet d'identifier toutes les phases successives qui apparaissent, elle peut être corrélée à des mesures thermodynamiques (DSC, ATD) donnant ainsi une compréhension plus complète des transitions structurales mises en jeu [11,12]. Un exemple de mesure DSC est présenté dans la partie droite de la figure 2. Si la thermodiffraction peut renseigner sur le domaine de stabilité de l'amorphe, inversement, la thermodiffraction neutronique peut aussi être mise à profit pour optimiser les conditions de synthèse d'une phase cristalline à partir d'un matériau amorphe [14]. Plus généralement ce type d'étude par thermodiffraction est aussi largement employé dans d'autres domaines tel que celui des ciments pour lequel il est souvent crucial de connaître et de maîtriser les différentes phases mises en jeu, y compris les phases transitoires [15, 16].

Figure 3. Thermodiffractogramme enregistré sur D1B au cours du chauffage de $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$, indiquant les trois phases magnétiques FM ordre ferromagnétique, AFM ordre antiferromagnétique et état paramagnétique PM, les températures de transitions magnétiques correspondantes sont indiquées par T_T et T_N respectivement [17].

2.2 Étude de transitions de phases magnétiques

Le suivi en température d'un diagramme de diffraction neutronique est un excellent moyen de mettre à jour les transitions de phases structurales et magnétiques qui ont lieu dans la matière. Ainsi, à titre d'exemple, le diagramme de diffraction de la figure 3 présente l'évolution d'une partie du diagramme de diffraction neutronique de $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ enregistré entre 2 et 300 K [17]. Ce composé présente une mise en ordre magnétique de type antiferromagnétique à $T_N = 205$ K [17] cela se traduit, au refroidissement, par l'apparition sur le diffractogramme de pics de Bragg d'origine magnétique alors qu'à température ambiante les pics de Bragg ne sont dus qu'à l'ordre atomique. Signalons que le caractère hélimagnétique de la structure antiferro adoptée par ce composé entre T_N et $T_T = 95$ K conduit à des pics de Bragg magnétiques qui sont des satellites des pics nucléaires d'où leur notation sur la figure 3 $(000)^+$, $(101)^-$, $(101)^+$ $(102)^-$ [17]. En dessous de la température T_T la structure magnétique évolue et donne lieu à une structure ferromagnétique, ainsi les pics de Bragg antiferromagnétiques disparaissent à T_T au profit d'une contribution ferromagnétique qui s'ajoute à l'intensité nucléaire des pics (101) , (102) et (103) .

Ce type d'analyse des diagrammes de phases magnétiques par thermodiffraction neutronique est maintenant classique en diffraction de poudre et peut aussi être réalisée sous pression [17–20] ou sous l'application d'un champ externe électrique ou magnétique [21]. Ce type d'étude est désormais réalisable sur monocristaux en particulier sur un instrument configuration de Laue comme VIVALDI [22, 23].

Les études de thermodiffraction sont en général simples à mettre en oeuvre car la vitesse de rampe peut souvent être ajustée afin d'optimiser la statistique de comptage. Cela permet de travailler avec une quantité de matière moins importante que pour d'autres études de diffraction neutronique en particulier les études en temps réel qui seront présentées plus loin dont l'échelle de temps est souvent dictée par la cinétique de réaction.

Figure 4. a) Arrangement atomique des alliages Fe-Pt dans l'état désordonné $A1$ (à gauche) et ordonné $L1_0$. Les couleurs indiquent la nature différente Fe ou Pt des atomes dessinés. b) Evolution du diffractogramme neutronique au cours de la formation de la phase ordonnée $L1_0$ à partir d'un mélange équiatomique de poudre Fe et Pt broyés 4 heures à la température de l'azote liquide [24].

3. INVESTIGATION *IN SITU* DE RÉACTION CHIMIQUE

3.1 Synthèse du composé binaire FePt et mise en ordre

Les alliages entre le fer et le platine sont connus depuis des décennies mais leurs propriétés magnétiques sont encore l'objet d'intenses recherches. En particulier, les alliages proches de la concentration équiatomique FePt présentent diverses particularités comme de pouvoir être formés à l'état désordonné dit $A1$ ou à l'état ordonné $L1_0$ décrit figure 4 [24, 25]. Dans l'état ordonné, la structure peut être vue comme une succession de plans atomiques de platine puis de fer, cette structure particulière confère au composé des propriétés magnétiques hors du commun. A l'état de couches minces, ces matériaux sont des candidats prometteurs comme média pour l'enregistrement de l'information à ultra haute densité. Nous nous sommes concentrés sur l'étude de la mise en ordre de ce composé au cours de la synthèse mais aussi sur l'influence de la composition sur le magnétisme du fer. Le mélange des poudres élémentaires a été réalisé par broyage mécanique à 77 K [24], tandis que la synthèse est finalisée par un traitement thermique ultérieur. A titre indicatif, le temps d'acquisition d'un diffractogramme élémentaire est ici de l'ordre de 3 à 5 minutes pour un échantillon de 2 grammes environ. L'optimisation de ces conditions de synthèse peut être réalisée en s'appuyant sur la diffraction neutronique. Comme l'indique la figure 4, qui présente une partie du diffractogramme lors du traitement thermique post broyage, les phases α -Fe et Pt disparaissent progressivement au profit de la formation de l'alliage FePt. Ce dernier est essentiellement désordonné (forme $A1$) suite au co-broyage des éléments et s'ordonne progressivement au cours du chauffage ce qui se traduit sur le diagramme par l'apparition des pics caractéristiques de la forme $L1_0$. L'étude comparative des diffractogrammes obtenus pour plusieurs conditions de broyage et/ou stoechiométrie de départ [24] a permis d'optimiser les conditions de synthèse et de mettre à jour les mécanismes d'élaboration de cet alliage. Ainsi il a été possible de démontrer, dans certains cas, la présence d'autres phases Fe_3Pt ou $FePt_3$ qui apparaissent de manière transitoire bien que ne correspondant pas à la stoechiométrie du mélange initial [24]. La cinétique de mise en ordre de l'alliage peut aussi être suivie en temps réel. C'est sur cette bonne connaissance structurale que l'influence de la composition et de l'ordre atomique sur les propriétés physiques a pu être comprise [25] et les conditions de synthèse maîtrisées.

Figure 5. Gauche, Thermodiffractogramme enregistré sur D1B au cours du chauffage de YFe₂D_x [26, 27]. La figure de droite présente le volume à l'ambiante des différentes structures cristallines rencontrées pour les phases YFe₂D_x en fonction de la teneur en deutérium [27, 28].

3.2 Transitions structurales accompagnant la désorption de l'hydrogène de YFe₂

L'étude en température de la diffraction neutronique permet aussi de mettre en évidence les transitions structurales et changements de phases qui ont lieu dans le matériau. Ainsi la figure 5 présente l'évolution du diffractogramme de neutrons enregistré au cours du chauffage sous vide de YFe₂D_{4.2} [26, 27]. Les raies du porte-échantillon en acier apparaissent aussi sur le diagramme de diffraction. Ce composé YFe₂, qui fait partie des phases de Laves, est largement étudié car absorbant une large quantité d'hydrogène, il présente un potentiel intéressant en terme de stockage de l'énergie. Il est notable que le diagramme présenté figure 5 change à plusieurs reprises au cours du chauffage, cela correspond à des transitions de phases successives comme indiqué sur la partie droite de la figure 5. Ainsi à température ambiante lorsque la quantité d'hydrogène (ici de deutérium) diminue, la structure des composés YFe₂D_x passe successivement de rhomboédrique, à cubique C15, puis à une phase quadratique (tétraogonale) puis à une maille cubique de paramètre de maille double ceci jusqu'à retrouver la structure cubique dite C15 caractéristique des phases de Laves. Il est alors possible par analyse Rietveld de suivre les taux d'occupation de chacun des sites interstitiels au cours de la désorption [26, 29]. Signalons que des études similaires de désorption de l'hydrogène ont été menées sur d'autres systèmes tel que R₂Fe₁₇H_x [29] présentant des sites interstitiels divers ou pour d'autres réactions solide gaz [30, 31].

3.3 Réaction électrochimique

Le comportement des matériaux dans leurs conditions réelles d'utilisation diffère parfois notablement de celui observé dans des situations idéales. C'est particulièrement le cas en électrochimie. Il est donc important de pouvoir suivre l'évolution des matériaux d'électrodes en conditions réelles dans une cellule électrochimique en cours de fonctionnement, ceci a conduit à développer différentes cellules dédiées aux études par diffraction neutronique [32–34]. A titre d'exemple une cellule électrochimique est présentée sur la partie droite de la figure 6 mais d'autres configurations ont été développées pour effectuer des expériences *in situ*. Ce type de cellules a été utilisé pour étudier de nombreuses électrodes (positives comme négatives) de batteries ces dernières années sur les instruments D1B ou sur D20 de l'ILL [32–34]. Ce fut le cas des systèmes LaNi₅D_x [32] mais aussi des électrodes d'hydroxydes de nickel [34] ou d'autres systèmes [35, 36]. Il est clair que l'étude *in situ* de ces électrodes nécessite de traverser non seulement un porte échantillon (en silice) mais aussi l'électrolyte, l'électrode de travail (carbone, grille

Figure 6. Gauche : diffractogramme de poudre enregistré *in situ* au cours de la réaction électrochimique d'oxydation de $\text{SrCo}_2\text{O}_{2.5}$ représentation en fonction du transfert de charge (Instrument D20). Les structures correspondantes aux cas extrêmes Brownmillerite et Perovskite sont représentées à gauche [37]. Droite : exemple de cellule électrochimique utilisée pour l'étude *in situ* d'électrode de batteries [32, 34].

de nickel) et bien sûr le matériau à étudier – cf partie droite de la Figure 6. Les neutrons, très pénétrants dans la matière, offrent alors un avantage important par rapport à d'autres rayonnements. Signalons que pour optimiser le rapport signal sur bruit une solution deutérée est généralement utilisée pour l'électrolyte. L'étude des conducteurs ioniques bénéficie aussi largement de la diffraction neutronique *in situ*, il est ainsi aisé de suivre la teneur en ions et leurs localisations au cours de la réaction électrochimique. Cela a été réalisé sur de nombreux systèmes en particulier ceux mettant en jeu des éléments légers difficiles à localiser par d'autres techniques que la diffraction neutronique : H, Li, O, C... La partie gauche de la figure 6 illustre une étude de l'oxydation électrochimique à température ambiante de la Brownmillerite $\text{SrCo}_2\text{O}_{2.5}$ en Perovskite $\text{SrCoO}_{3.0}$ [37]. La transformation structurale correspondante est schématisée à côté du diffractogramme. Dans les premières étapes, la Brownmillerite coexiste avec une phase cubique déficiente en oxygène de type $\text{SrCoO}_{2.75}$, puis pour de plus forte teneur en oxygène, une phase supplémentaire de stoechiométrie $\text{SrCoO}_{2.82}$ apparaît, phase caractérisée par une mise en ordre 3D des atomes d'oxygène. La présence de pics de surstructure correspondant à cette phase $\text{SrCoO}_{2.82}$ de symétrie quadratique est indiquée sur le diffractogramme par les ellipsoïdes [37]. Cette étude a donc permis de démontrer élégamment la mise en ordre des oxygènes au cours de leur intercalation et ceci même à température ambiante.

Quelques autres exemples d'étude de réaction solide gaz avec l'oxygène peuvent être trouvés dans les références suivantes [37, 38].

L'étude *in situ* par diffraction neutronique, de réaction chimique n'est pas limitée aux quelques cas présentés ci-dessus. Plus généralement au-delà des réactions solide-gaz ou électrochimiques, il est aussi possible de suivre les réactions d'hydratation-déshydratation, ou par exemple d'étudier les réactions d'intercalation de molécules dans une matrice graphitique ou autre [39]. Les réactions d'adsorption dans les nanotubes de carbone sont aussi largement analysées *in situ* par diffraction neutronique [40, 41].

4. ÉTUDE DE TRANSITION STRUCTURALES PHOTOINDUITES

Certains matériaux moléculaires présentent la particularité d'être photo-excitable c'est-à-dire que leurs propriétés magnétiques, optiques ou électroniques peuvent être significativement modifiées sous une irradiation lumineuse. Ils présentent à ce titre un intérêt en vue de futures mémoires optiques

Figure 7. Sur le diagramme de Laue de gauche, les flèches indiquent le changement de position des pics de Bragg au passage de l'état bas spin à l'état haut spin du composé $\text{Fe}(1\text{-}n\text{-propyltetrazole})_6(\text{BF}_4)_2$ [42]. La partie droite montre, en suivant l'évolution relative des paramètres de mailles a/c , qu'à 2K la photo-conversion complète du monocristal peut être réalisée en environ une heure. La longueur d'onde λ était de 473 nm [43].

réinscriptibles dans le domaine du stockage de l'information et font l'objet de nombreuses études. Ainsi, A. Goujon et coll. ont pu obtenir le composé $[\text{Fe}(1\text{-}n\text{-propyltetrazole})_6](\text{BF}_4)_2$ dans un état haut spin grâce à une transition bas spin-haut spin photoinduite par activation laser [42, 43]. Pour cette expérience, une canne porte échantillon spéciale a été développée permettant de réaliser la photo excitation du monocristal dans un cryostat et ainsi de mener une étude structurale *in situ* par diffraction neutronique dans l'état haut spin métastable. La figure 7, indique les évolutions des taches de Bragg entre les deux états de spin enregistrés sur le diffractomètre VIVALDI [22]. Ce type d'étude qui permet donc de suivre sous excitation (optique ici) les modifications de structure a démontré le caractère continu de la transformation photoinduite [42, 43]. La partie droite de la figure 7 illustre la modification des paramètres de maille au cours de la transition structurale induite. Dans ce cas, on peut suivre quelle est la durée d'irradiation nécessaire pour obtenir une photoconversion complète. Une analyse structurale fine a pu être menée, ce qui a permis de montrer que d'importants changements structuraux interviennent au passage de l'état bas spin du Fe^{II} à l'état haut spin en particulier les distances Fe-N sont notablement allongées passant de 1,97 à 2,18 Å.

5. ÉTUDES PAR DIFFRACTION RÉSOLUES EN TEMPS

Comparé à leur équivalent statique, le principal avantage des expériences résolues dans le temps réside dans leur potentialité à étudier non plus des échantillons figés mais les processus de transformation de la matière condensée sous l'action de diverses perturbations externes telles que température, réactifs chimiques, etc. Ce type d'expériences de diffraction permet par exemple :

- de mettre en évidence des structures transitoires à courtes durées de vie,
- d'élucider le mécanisme des transformations à partir de la mesure des modifications structurales et microstructurales subies par les cristallites de l'échantillon,
- de mesurer la cinétique des transformations à partir de l'évolution au cours du temps de la fraction massique de chacune des phases cristallisées contenues dans la poudre,
- d'étudier les phénomènes hors équilibres.

Figure 8. a) Thermodiffractogramme enregistré au cours de l'étape de décomposition de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(\text{D})_x$ (palier de 1 h à 720 °C). b) Évolution du facteur d'échelle au cours de la décomposition à différentes températures de palier : 720, 680 et 600 °C. Le profil type de température est indiqué dans le cas du palier à 720 °C [44].

Nous illustrerons les mesures de processus irréversibles au travers de deux exemples et indiquerons ensuite quelques spécificités des expériences stroboscopiques pour l'étude de phénomènes réversibles.

5.1 Décomposition d'une phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sous hydrogène

Un des procédés d'élaboration d'aimant permanent de type Nd-Fe-B de hautes performances, dit HDDR (Hydrogenation Decomposition, Desorption, Recombination) consiste à utiliser l'hydrogène pour maîtriser la microstructure fine de ces aimants et en optimiser les propriétés magnétiques [44–47]. Ce procédé nécessite la décomposition de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ pour mieux en contrôler la recristallisation ensuite. La figure 8 présente les deux premières étapes de ce processus (procédé HD). La poudre industrielle décomposée *in situ* sous une pression de 0,8 bar de deutérium (isotope préféré à l'hydrogène pour réduire le bruit de fond du diagramme de diffraction). Le profil de température utilisé est représenté dans la figure 8b, il comporte une montée en température 400°/h jusqu'à 720 °C, puis un palier de 1 h à 720 °C. Au départ, le diagramme de diffraction est caractéristique de la phase quadratique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ qui est la phase majoritaire constitutive de l'aimant ainsi que d'une phase additionnelle de type $\text{Nd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ ($x = 0, 0.1$). A partir de 600 °C, la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ commence à disparaître. Simultanément du fer apparaît ainsi qu'un hydru de néodyme NdD_x . Après une heure à 720 °C, la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ d'origine a complètement disparu. Au cours de l'affinement des diffractogrammes obtenus, il est aisé de suivre les proportions de chaque phase en présence au travers du facteur d'échelle de celle-ci. Ainsi la figure 8b présente une comparaison des conditions de réaction de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sous D_2 à différentes températures, il ressort clairement de cette étude comparative que si la réaction de décomposition est terminée rapidement après le début du palier à 720 °C, le processus est incomplet après 1 heure de palier à 680 °C et qu'une température de 600 °C est insuffisante pour initier la décomposition de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sous hydrogène. La comparaison des conditions de réaction présentée dans la figure 8b renseigne donc sur la thermodynamique et la cinétique de la décomposition. Il a pu être montré que la formation de fer lors de la décomposition peut elle aussi être significativement ralentie en ajustant la température de palier [41–46]. Puisqu'il reste une certaine quantité de phase non décomposée à 680 °C, l'ajustement de la température de réaction peut être mis à profit pour conserver des germes de

Figure 9. Évolution temporelle d'une partie du diffractogramme de neutrons au cours de la réaction auto-propagée de synthèse de Ti_3SiC_2 . Chaque diagramme de poudre a été enregistré sur une durée de 500 ms [48] la durée totale du diffractogramme représentée ici est de 110 secondes.

phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ qui permettront de favoriser l'étape ultérieure de recristallisation. En outre, le suivi des paramètres de maille au cours de la réaction permet de suivre la quantité de deutérium inséré dans la structure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ avant décomposition. La détermination de la localisation des atomes de deutérium dans la structure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ayant été effectuée par ailleurs par diffraction neutronique haute résolution [47].

5.2 Réactions très rapides : cas de la réaction autopropagée de synthèse de Ti_3SiC_2

Les études résolues en temps sont très utiles pour suivre les cinétiques de réaction, le plus souvent l'échelle de temps caractéristique est de l'ordre de la minute voire de quelques minutes, c'est le cas de nombre de réactions chimiques ou de transitions de phases. Il est alors aisé de suivre l'évolution du diagramme de diffraction des neutrons en temps réel comme nous l'avons vu dans le cas de l'étude précédente sur les aimants de type $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Certaines réactions sont par contre ultra rapides et nécessitent des acquisitions rapides, c'est le cas en particulier des réactions de combustions ou des réactions dites autopropagées [48] qui sont de ce fait difficiles à maîtriser. Le composé Ti_3SiC_2 présente à la fois de bonnes propriétés mécaniques et une résistance correcte à l'oxydation en outre il combine stabilité à haute température et une bonne conduction de la chaleur. Cela fait de Ti_3SiC_2 un excellent candidat pour les applications dans l'aéronautique telles que les aubes de turbines d'avions. Il est cependant difficile d'obtenir ce composé sous forme pure même si plusieurs modes de synthèse ont été testés. A ce jour, le procédé le plus rapide de synthèse qui ait été étudié en temps réel par diffraction neutronique est la synthèse de Ti_3SiC_2 par réaction explosive auto entretenue à haute température à partir d'un mélange Ti/SiC/C . Cette mesure a été réalisée avec une résolution temporelle de 300 ms sur le diffractomètre D20 de l'Institut Laue Langevin [48]. Un exemple d'évolution du diffractogramme est donné figure 9, cette étude a mis en lumière l'existence de 5 étapes dans la synthèse du matériau ; étapes qui diffèrent sensiblement de celles observées pour d'autres méthodes de synthèse. Ainsi la

réaction de combustion est rapidement initiée après la transformation $\alpha(\text{hcp}) \rightarrow \beta(\text{bcc})$ du titane que l'on observe au début du diagramme de diffraction. Cela se produit à des températures supérieures à 880 °C. Puis, le titane réagit avec le carbone libre et brusquement une phase intermédiaire est formée en approximativement 0,5 seconde. Cette phase persiste alors à peine quelques secondes avant de laisser place à la nucléation-croissance de la phase Ti_3SiC_2 . L'étude a permis de découvrir l'existence de cette phase intermédiaire mais aussi d'en estimer la composition : solution solide de Si dans une structure de type TiC. D'autres modes de synthèse de ce composé Ti_3SiC_2 ont aussi été testés *in situ* sous flux de neutrons couvrant plus de quatre décades de temps de résolution, pour plus d'information se reporter aux publications [48–51]. Le procédé d'élaboration de Ti_3SiC_2 par réaction autopropagée est très rapide, l'étude neutronique a démontré qu'il présente des mécanismes différents des procédés plus lents [48–51]. Signalons qu'en dépit de la rapidité du processus de combustion, une température de 2500 K a été atteinte au cours de la synthèse.

L'étude de phénomènes très rapides tels que ceux-ci est facilitée sur les sources à haut flux de neutrons, mais le flux disponible n'est pas le seul facteur à prendre en compte, le pouvoir diffractant de l'échantillon peut aussi être une limite plus sévère. Une discussion des facteurs limitant l'acquisition peut être trouvée dans la référence [2].

6. CONCLUSION

La diffraction neutronique peut désormais être utilisée largement pour analyser le comportement des matériaux dans des conditions réelles d'utilisation. Nous avons vu qu'il est maintenant possible d'effectuer des expériences dans une large gamme temporelle puisque les temps d'acquisition peuvent aller d'une fraction de seconde à l'heure. Signalons le caractère non destructif de la diffraction neutronique qui en fait un outil de choix lorsque l'objet à étudier ne doit pas être altéré, et en particulier pour les études d'objets archéologiques, cet aspect est plus largement traité dans les références suivantes [4,52]. Les études *in situ* ont d'abord été initiées dans les sources continues (réacteur de l'ILL en particulier), elles sont maintenant aussi possibles sur certaines sources à spallation comme sur l'instrument GEM à ISIS. Il est clair que ces dernières années furent riches en développement instrumental comme l'atteste la mise au point de spectromètres comme D20, GEM ou VIVALDI, qui ont considérablement élargi le champ des études accessibles par diffraction neutronique *in situ*. Des améliorations notables sont encore attendues dans les prochaines années avec le lancement des sources à spallation de dernière génération mais aussi avec l'important potentiel d'amélioration des diffractomètres sur les réacteurs [53] qui devrait permettre de gagner encore un ordre de grandeur de flux détecté autorisant soit l'étude de phénomènes 10 fois plus rapides, soit celle de volume d'échantillons nettement plus réduits qu'actuellement. Si la diffraction neutronique sur poudre est une excellente technique pour étudier *in situ* les transitions de phases structurales, elle n'est cependant pas la seule, nous avons ainsi évoqué le potentiel de la diffraction sur monocristaux et l'apport important des développements expérimentaux récents. La palette des techniques neutroniques est large, d'autres techniques peuvent aussi être utilisées *in situ* et parfois en temps réel, diffusion des neutrons aux petits angles, radiographie neutronique, réflectométrie voire la spectrométrie trois axes pour n'en citer que quelques unes. Pour plus de détails, le lecteur est prié de se reporter aux articles suivants ainsi qu'aux références qu'ils contiennent [2, 4, 5].

Remerciements

Ce cours est dédié à la mémoire de Jean Pannetier enthousiaste pionnier de la diffraction neutronique *in situ*. Je tiens à remercier certains collègues avec lesquels j'ai eu le plaisir de travailler ces dernières années, au premier rang desquels Michel Latroche, Yves Chabre et Laurent Duclaux.

Références

- [1] Pannetier J., in *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter*, Baruchel J., Hodeau J. L., Lehmann M., Regnard J. R. and Schlenker C., *EDP sciences Publisher* (1993), p. 425.
- [2] Isnard O., *J. de Phys. IV*, **103** (2003) 133–171.
- [3] Isnard O., *J. Optoelectronics and Advanced Materials* **8** (2006) 411–417.
- [4] Isnard O., *Comptes Rendus de Physique* **8** (2007) 789–805.
- [5] Isnard O., Usefulness of neutron scattering investigation in materials science in press *J. Optoelectronics and Advanced Materials* (2007).
- [6] <http://www.ill.fr> the yellow book.
- [7] Convert P., Thèse Université de Grenoble (1975).
- [8] Convert P., Fruchart D., Roudaut E. and Wolfers dans P., Position Sensitive Detection of Thermal neutrons (ed. Convert P. et Forsyth J. B.) 302 Academic Press (1983).
- [9] Williams W.G., Ibberson R.M., Day P. and Enderly J.E., *Physica B* **241-243** (1998) 234–236.
- [10] Hannon A.C., *Nucl. Instr. Met. In Phys. A* **551** (2005) 88–107.
- [11] Soubeyroux J. L., et N. Claret *Phys. A* **74** (2002) S1025.
- [12] Soubeyroux J. L., Pelletier J.M. and Perrier de la Bâthie R., *Physica B* **276-278** (2004) 905.
- [13] Soubeyroux J. L., *J. Alloys and Compds.* **356-357** (2003) 635–638.
- [14] Kilcoyne S. H., *Physica B: Condensed Matter*, **350** (2004) 91–97.
- [15] Christensen A. N., Lehmann M. S. and Pannetier J., *J. Appl. Cryst.* **18** (1985) 170–172.
- [16] Castellote M., Alonso C., Andrade C., Turrillas X. and Campo J., *Cement and Concrete Research* **34** (2004) 1633–1644.
- [17] Prokhnenko O., Ritter C., Arnold Z., Isnard O., Kamarad J., Pirogov A., Teplykh A. and Kuchin A., *J. Appl. Phys.* **92-1** (2002) 385–391.
- [18] Prokhnenko O., Arnold Z., Kamarad J., Ritter C., Isnard O. and Kuchin A., *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 113909-1 to 8.
- [19] Goncharenko I., Mirebeau I., Markosyan A.S., Cadavez-Perez P. and Le Bihan T., *Phys. Rev. B* **72** (2005) 014420.1–014420.6.
- [20] Apetrei A., Mirebeau I., Goncharenko I., Andreica D. and Bonville P., *J. Phys. Condens. Matter* **19** (2007) 145214-1 to 9.
- [21] Teplykh A., Pirogov A., Kuchin A., Prokhnenko O., Ritter C., Arnold Z. and Isnard O., *Appl. Phys. A* **74** (2002) S577–S579.
- [22] McIntyre G.J., Lemée-Cailleau M. H. and Wilkinson C., *Physica B* **385-386** (2006) 1055–1058.
- [23] Chung E. M. L., Lees M. R., McIntyre G. J., Balakrishnan G., Hague J. P., Visser D., Paul D. Mc K. and Wilkinson C., *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004), p. 7837.
- [24] Lyubina J., Isnard O., Gutfleisch I. O., Müller K. H. and Schultz L., *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 094308.
- [25] Lyubina J., Opahle I., Richter M., Gutfleisch O., Müller K. H., Schultz L. and Isnard O., *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 032506.
- [26] Leblond T., Paul-Boncour V., Cuevas F., Isnard O. and Fernandez J. F. (in press).
- [27] Leblond T. Thèse (2006) Université de Paris XII.
- [28] Paul-Boncour V. and Percheron-Guegan A. *J. Alloys and Compounds*, **293-295** (1999) 237–242.
- [29] Isnard O., Soubeyroux J. L., Miraglia S., Fruchart D., Garcia L. M. and Bartolomé J., *Physica B* **180-181** (1992) 629–631.
- [30] Fruchart D., Isnard O., Miraglia S., Pontonnier L., Soubeyroux J. L. and Fruchart R., *J. Alloys and Comp.*, **203** (1994) 157–163.
- [31] Isnard O., Soubeyroux J. L., Miraglia S., Fruchart D., Garcia L. M. and Bartolomé J., *Physica B* **180-181** (1992) 624–626.

- [32] Latroche M., Chabre Y., Percheron-Guegan A., Isnard O. and Knosp B., *J. Alloys and Comp.* **330-332** (2002) 787–791.
- [33] Vannier R. N., Pernot E., Anne M., Isnard O., Nowogrocki G. and Mairesse E. G., *BI₄V₂O₁₁ Solid State Ionics* **157** (2003) 147–153.
- [34] Bardé F., Palacin M. R., Chabre Y., Isnard O. and Tarascon J. M., *Chem. Mater.* **16** (2004) 3936–3948.
- [35] Chabre Y. and Pannetier J., *Progress Solid State Chem.* **23** (1995) 1–130.
- [36] Rippert M., Pannetier J., Chabre Y. and Poinsignon C., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **210** (1991) 359–365.
- [37] Le Toquin R., Paulus W., Cousson A., Prestipino C. and Lamberti C., *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 13161.
- [38] Tolla B., Demourgues A., Isnard O., Menetrier M., Pouchard M., Rabardel L. and Seguelong T., *J. Mater. Chem.* **12** (1999) 3131–3136.
- [39] Goldmann M., Pannetier J., Beguin F. and Gonzalez B., *Synthetic Metals*, **23** (1988) 133–138.
- [40] Los S., Azaïs P., Pelenq R., Breton Y., Isnard O. and Duclaux L., *J. Phys. Chem. Solids* **67** (2006) 1122.
- [41] Challet S., Azaïs P., Pelenq R., Isnard O., Soubeyroux J. L. and Duclaux L., *J. Phys. Chem. Solids* **65** (2004) 541–544.
- [42] Goujon A., Gillon B., Debede A., Cousson A., Gukasov A., Jeftic J., McIntyre G.J. and Varret F. *Phys. Rev. B* **73** (2006) 104413.
- [43] Goujon A., Gillon B., Gukasov A., Jeftic J., Nau Q., Codjovi E. and Varret F., *Phys. Rev. B* **67** (2003) 220401(R).
- [44] Liesert S., Thèse Université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).
- [45] Liesert S., Fruchart D., de Rango P. and Soubeyroux J. L., *J. Alloys and Compds.* **253-254** (1997) 140–143.
- [46] Soubeyroux J. L., Fruchart D., Liesert S. and de Rango P., *Physica B* **241-243** (1997) 341–343.
- [47] Isnard O., Yelon W.B., Miraglia S. and Fruchart D., *J. Appl. Phys.* **78-3** (1995) 1892–1898.
- [48] Riley D. P., Kisi E. H., Hansen T. C. and Hewat A. W., *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 2417–24.
- [49] Wu E., Riley D. P., Kisi E. H. and Smith R. I., *J. Europ. Ceram. Soc.* **25** (2005) 3503–3508.
- [50] Wu E., Kisi E. H., Kennedy S. J. and Studer A. J., *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 2281–2288.
- [51] Wu E., Kisi E. H., Kennedy S. J. and Smith R. I., *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 3084–3086.
- [52] Kockelmann W., Siano S., Bartoli L., Visser D., Hallebeek P., Traum R., Linke R., Schreiner M. and Kirfel A., *Appl. Phys. A Materials Science & Processing* **83** (2006) 175–182.
- [53] Hewat A.W., Fischer H.E., Guerard B. and Thomas M., DRACULA diffractometer and H12 beam tube renewal project ILL internal report.