

Études structurales *in situ* par diffraction de neutrons

Laetitia Laversenne⁽¹⁾ (laetitia.laversenne@neel.cnrs.fr) et Thomas C. Hansen⁽²⁾ (hansen@ill.fr)

(1) Institut Néel, CNRS & Université Grenoble Alpes, 25 avenue des Martyrs, 38042 Grenoble Cedex 9

(2) Institut Laue-Langevin (ILL), 71 avenue des Martyrs, 38042 Grenoble Cedex 9

De par leur faible absorption par la matière, les neutrons thermiques peuvent traverser des épaisseurs importantes de matériaux, sans atténuation significative. Ceci permet l'étude par diffraction de matériaux massifs dans des environnements complexes : tubes scellés, réacteurs chimiques, cellules de pression, cryostats, fours..., et dans des conditions extrêmes [1].

La technique de diffraction sur poudres permet des études cinétiques, lorsque les neutrons sont issus d'une source à haut flux et si l'on dispose d'un système de détection couvrant un grand domaine angulaire.

I - Le neutron et la diffraction de neutrons

Historique

Dans l'entre-deux-guerres, les avancées éclatantes des recherches liées à la radioactivité ont permis la mise en évidence du neutron, une particule neutre qui, avec le proton, compose tout noyau atomique. Prédite par Ernest Rutherford en 1920, l'existence du neutron fut confirmée expérimentalement par son disciple, James Chadwick, douze ans plus tard. Dès 1936, cette nouvelle particule est utilisée pour des expériences de diffraction et la technique se développe après la mise en fonctionnement des premiers réacteurs à fission en 1942. En 1949, C.G. Shull publie ses premiers travaux confirmant le caractère anti-ferromagnétique de MnO, par observation des pics de diffraction magnétique à une température inférieure à la température de Néel. En 1994, il reçoit le prix Nobel de physique pour « le développement de la technique de diffraction neutronique ».

Comment produit-on les neutrons ?

Les neutrons utilisés dans les expériences scientifiques sont produits par deux réactions différentes : la fission et la spallation. La réaction de *fission nucléaire* consiste à fragmenter en deux nucléides le noyau d'un atome lourd, dit fissible, tel que l'uranium ^{235}U . Cette réaction s'accompagne de l'émission de neutrons d'énergie proche de 2 MeV. Le second procédé, la *spallation*, consiste à désintégrer les atomes lourds d'une cible (plomb, mercure, tantale...) en les bombardant par des protons de très grande énergie. À chaque impact, un noyau émet 20 à 30 neutrons de plusieurs MeV.

Dans les deux cas, les neutrons émis ont une large distribution en énergie. De par la dualité onde-corpuscule, l'énergie

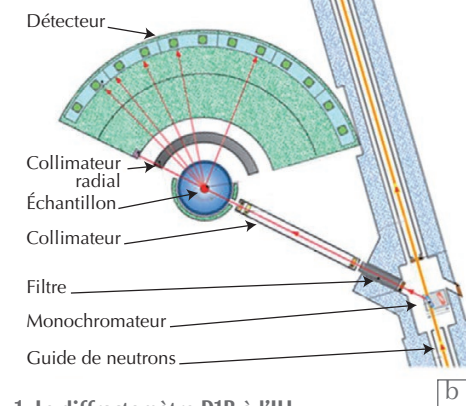
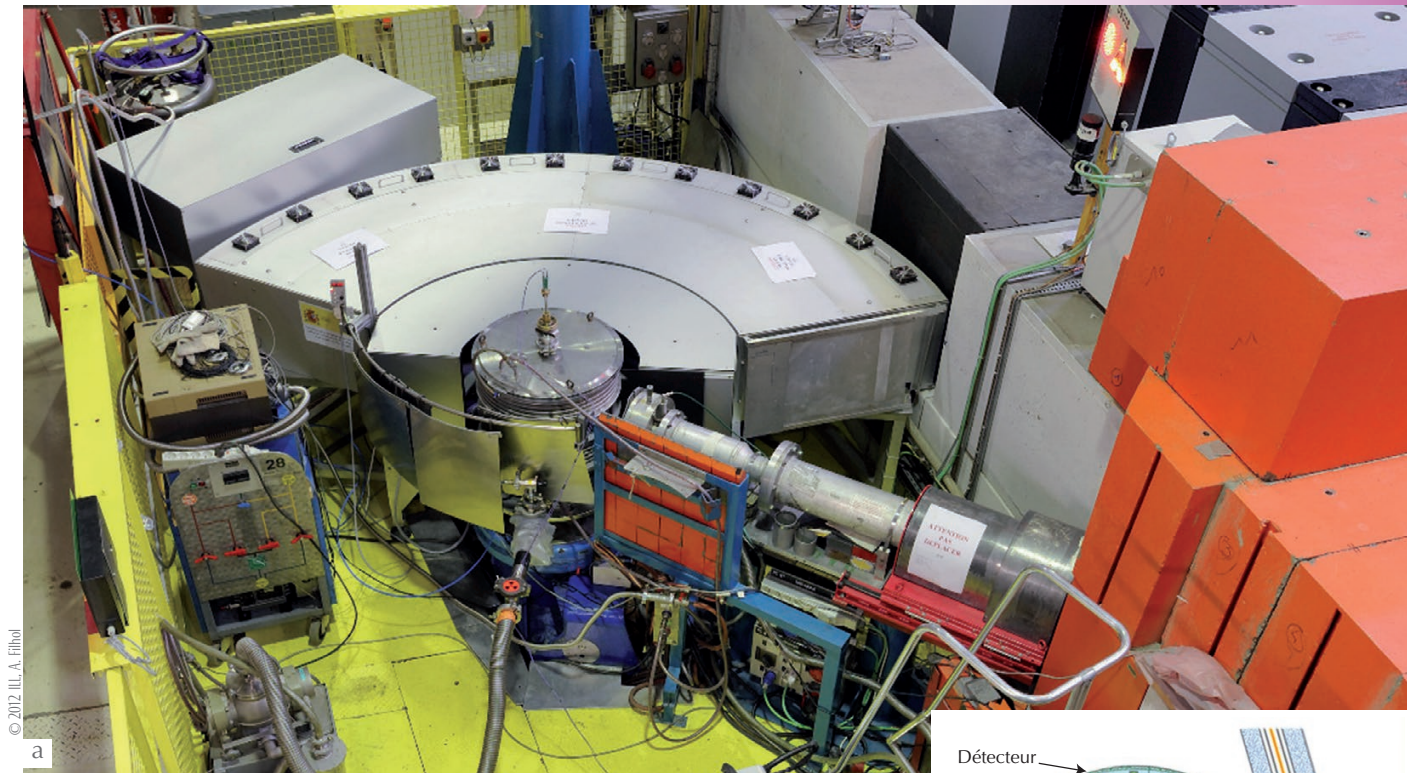
(cinétique) E du neutron est liée à la longueur d'onde λ de l'onde associée par la relation de L. de Broglie, $E = h^2/(2m\lambda^2)$ (où h est la constante de Planck, et m la masse du neutron). Avant d'être délivrés aux instruments, les neutrons sont « thermalisés », c'est-à-dire que leur énergie cinétique est réduite par des collisions inélastiques successives dans un modérateur. Pour les expériences scientifiques, on utilise les neutrons « chauds » ($E \sim 0,2$ eV, soit $\lambda \sim 0,6$ Å), « thermiques » ($E \sim 0,025$ eV, soit $\lambda \sim 1,8$ Å) et « froids » ($E \sim 5 \cdot 10^{-5}$ à 0,025 eV, soit $1,8 \text{ \AA} < \lambda < 40 \text{ \AA}$).

Les sources de neutrons destinées à la recherche

Les sources de neutrons sont rares ; il en existe une trentaine dans le monde dont une douzaine, avec des intensités très variables, installées en Europe. La source de neutrons thermiques la plus intense au monde est le réacteur à fission de l'Institut Laue-Langevin (ILL), un centre international installé à Grenoble en 1971. En Europe, le Royaume-Uni dispose d'une source à spallation, ISIS, située près d'Oxford, qui fonctionne en mode pulsé. La source à spallation la plus puissante, ESS (European Spallation Source), est actuellement en cours de construction à Lund en Suède. Elle devrait ouvrir en 2019 et devenir entièrement opérationnelle vers 2025.

Avantages et inconvénients de la diffraction neutronique

Dans le matériau irradié par le faisceau de neutrons, chaque atome diffuse l'onde incidente. La longueur d'onde des neutrons thermiques, comprise entre 0,6 et 3 Å, étant comparable aux distances inter-



1. Le diffractomètre DIB à l'ILL.
(a) Vue d'ensemble. (b) Schéma de principe.

© 2012 ILL, A. Filhol

atomiques, les ondes diffusées sans changement d'énergie (diffusion « élastique ») interfèrent et donnent des ondes diffractées. La diffraction des neutrons est donc une sonde de choix de l'arrangement cristallographique de la matière condensée. C'est une technique incontournable, car la nature de l'interaction des neutrons avec la matière, qui est différente de celle des rayons X, est porteuse d'informations complémentaires sur les structures atomique et magnétique [1].

Contraste

Pour les neutrons comme pour les rayons X, l'intensité d'une raie de diffraction est proportionnelle au carré de l'amplitude de l'onde diffractée. L'interaction entre les photons X et la matière est de nature électromagnétique et, par conséquent, dépend du nombre d'électrons associés à chaque noyau atomique ; plus précisément, le facteur de diffusion atomique f des rayons X est proportionnel au nombre atomique de l'élément. Ceci complique la différenciation des éléments voisins du tableau périodique ou l'observation des atomes légers en présence d'atomes plus lourds.

Les neutrons, eux, sont sensibles à l'interaction avec les nucléons constituant le noyau. L'amplitude de l'onde diffusée par un atome est proportionnelle à une quantité b , appelée la « longueur de diffusion », analogue pour les neutrons du facteur de diffusion f des rayons X.

b varie aléatoirement d'un élément à l'autre, d'un isotope à l'autre, peut être positive ou négative, mais reste de l'ordre de 10^{-12} cm. Ceci assure à la diffraction neutronique la possibilité de « voir » l'ensemble des éléments et de souvent distinguer des éléments voisins. Par ailleurs, un élément chimique peut être substitué par un de ses isotopes pour modifier avantageusement le contraste de diffusion entre les atomes constituant le matériau.

Sondage en volume

De par la nature de l'interaction neutron-matière, l'absorption des neutrons est généralement 100 à 1000 fois moins importante que dans le cas des rayons X (il existe néanmoins quelques éléments absorbant fortement les neutrons, comme le bore ou le cadmium). De plus, les faisceaux de neutrons étant très peu brillants (le nombre de neutrons délivrés par unité de temps et de surface est relativement faible), la diffraction neutronique nécessite beaucoup plus de matière qu'une expérience avec des rayons X.

Ce qui peut paraître comme un désavantage (et c'en est un quand l'échantillon n'est disponible qu'en faible quantité), s'avère souvent être un atout, car c'est l'échantillon tout entier dans son volume qui est analysé, et pas seulement une fine couche de surface.

En diffraction de neutrons sur poudre, le volume typique d'un échantillon est de la taille d'un doigt, il peut parfois être réduit à quelques millimètres cubes.

Pénétration

De par leur faible absorption par la matière, les neutrons peuvent traverser des épaisseurs importantes (souvent centimétriques) de matériaux sans atténuation significative. Ceci permet l'étude d'échantillons dans un contenant, comme un tube scellé confinant un échantillon dangereusement radioactif ou un récipient archéologique renfermant un produit d'époque. Cette pénétration permet également l'utilisation de dispositifs tels qu'un réacteur chimique, une cellule de pression, un four ou un cryostat, dans lesquels le matériau est soumis à des conditions particulières.

Ceci fait de la diffraction neutronique l'outil de choix pour réaliser des expériences de suivi de l'évolution structurale *in situ* et en temps réel d'échantillons soumis à des conditions variables de pression, température, atmosphère gazeuse, champ magnétique, etc.

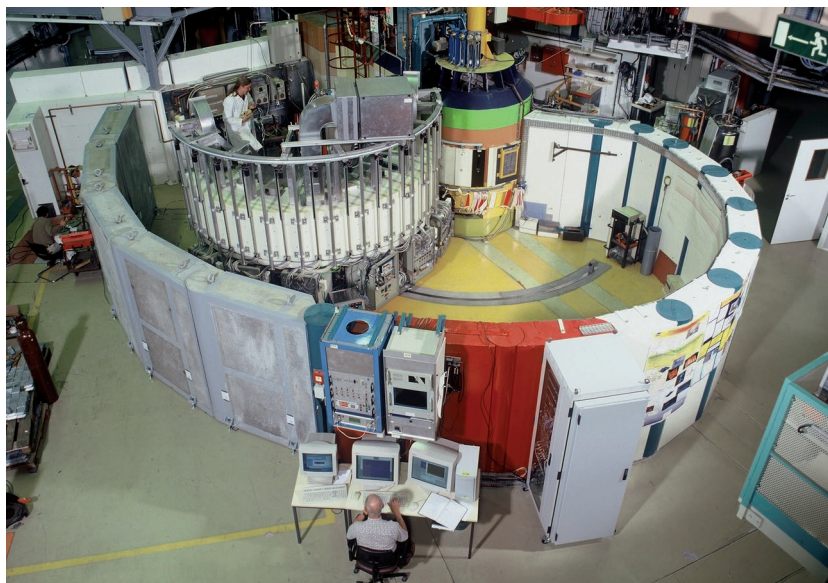
Magnétisme

Le neutron, particule électriquement neutre, possède un moment magnétique qui interagit avec ceux portés par les électrons non appariés des atomes magnétiques du matériau, généralement des éléments de transition ou de terres rares. Cette interaction est caractérisée par une longueur de diffusion magnétique, b_M . Lorsque les moments magnétiques s'ordonnent en dessous d'une température critique (de Curie ou de Néel) pour donner une structure ferromagnétique ou antiferromagnétique, il apparaît alors sur les diagrammes de diffraction de neutrons des réflexions de Bragg magnétiques, qui se superposent ou non aux réflexions de Bragg nucléaires. Dans le cas de l'antiferromagnétisme, la maille magnétique est différente de la maille cristallographique, et on observe des réflexions de Bragg purement magnétiques (voir figure 5). Ainsi, la diffraction de neutrons révèle à la fois la structure cristallographique grâce à l'interaction nucléaire, et la structure magnétique qui décrit l'arrangement, l'amplitude et les directions des moments portés par les atomes magnétiques de l'échantillon. L'intensité des réflexions magnétiques de Bragg est du même ordre de grandeur que celle des réflexions nucléaires.

Principe de fonctionnement d'un diffractomètre de neutrons pour poudres

Les principes de la diffraction sur poudres et de celle sur monocristal décrits pour les rayons X s'appliquent aux neutrons. Comme nous l'avons vu précédemment, en plus de la diffraction magnétique, beaucoup plus intense et d'analyse plus directe avec les neutrons, les sondes X et neutroniques se distinguent par des pouvoirs de diffusion atomique (et donc des intensités relatives des pics de Bragg) différents, et par la flexibilité apportée par la substitution isotopique dans le cas des neutrons.

La diffraction neutronique sur poudres est souvent réalisée en configuration de *Debye-Scherrer*, avec un faisceau incident continu de neutrons monochromatiques. Le principe de fonctionnement sera présenté au travers des instruments D1B et D20 de l'ILL. Les éléments principaux sont la source de neutrons, le monochromateur qui sélectionne la longueur d'onde,



2. Vue d'ensemble du diffractomètre D20.

l'échantillon dans son environnement et le détecteur de neutrons diffractés.

Dans le cas de D1B, les neutrons thermiques sont acheminés par réflexion totale sur les parois internes d'un *guide* d'une centaine de mètres de longueur et de dimensions latérales de quelques centimètres, depuis le réacteur jusqu'à la zone expérimentale. Les neutrons polychromatiques atteignent alors le monochromateur. Cet assemblage de cristaux orientés dévie, dans la direction de l'échantillon par réflexion de Bragg, uniquement les neutrons ayant une certaine longueur d'onde. La mosaïcité des cristaux (*i.e.* la légère désorientation relative des différentes parties du cristal) définit en partie la résolution instrumentale, c'est-à-dire la possibilité de distinguer deux réflexions de Bragg voisines. Deux monochromateurs différents permettent d'accéder aux longueurs d'onde 2,52 Å et 1,28 Å. Pour arriver jusqu'à l'échantillon, les neutrons monochromatiques traversent successivement un filtre qui supprime la contamination des ordres supérieurs de diffraction, un moniteur qui mesure le flux incident, et un collimateur (en matériau absorbant les neutrons) qui réduit la divergence du faisceau. La zone échantillon permet de placer un four, un cryostat, un cryoaimant ou tout autre environnement. Les neutrons diffractés par l'échantillon traversent ces environnements et atteignent le détecteur. Les neutrons diffusés par les environnements peuvent être arrêtés par un collimateur radial.

Le détecteur se présente sous la forme d'un arc de cercle (« banane ») positionné à une distance de 1,5 m de l'échantillon.

Il est composé de cellules individuelles, réparties uniformément sur le domaine angulaire 2θ . 1280 cellules couvrent 128° avec une définition de $0,1^\circ$. Les neutrons ne sont détectables qu'indirectement, après avoir généré des particules secondaires chargées. Aujourd'hui, on utilise généralement des détecteurs à ionisation de gaz à base d'un isotope artificiel de l'hélium, ^3He . Le neutron incident est capturé par un noyau de ^3He , qui, en se décomposant, produit des particules chargées qui déclenchent une avalanche électronique dans un champ électrique régnant au niveau de l'anode collectrice. En quelques minutes d'acquisition, un histogramme unidimensionnel correspondant aux comptages cumulés sur chaque cellule du détecteur est obtenu. Les données sont directement utilisables pour l'identification et la quantification des phases.

D20 a été conçu plus récemment sur le même schéma. Placé plus près du réacteur à l'extrémité d'un simple *tube*, il bénéficie d'un flux incident de neutrons beaucoup plus intense, qui permet des acquisitions en moins d'une seconde. Il offre également une plus grande flexibilité d'utilisation, avec quatre monochromateurs focalisant verticalement et plusieurs *angles de sortie*, permettant ainsi d'exploiter différentes réflexions pour chacun des monochromateurs. En conséquence, plusieurs longueurs d'onde sont accessibles entre 0,8 et 2,4 Å, avec des conditions variées pour la *résolution* et le flux. Enfin, D20 dispose d'un détecteur « banane » original à micropistes, avec une couverture angulaire de 154° .

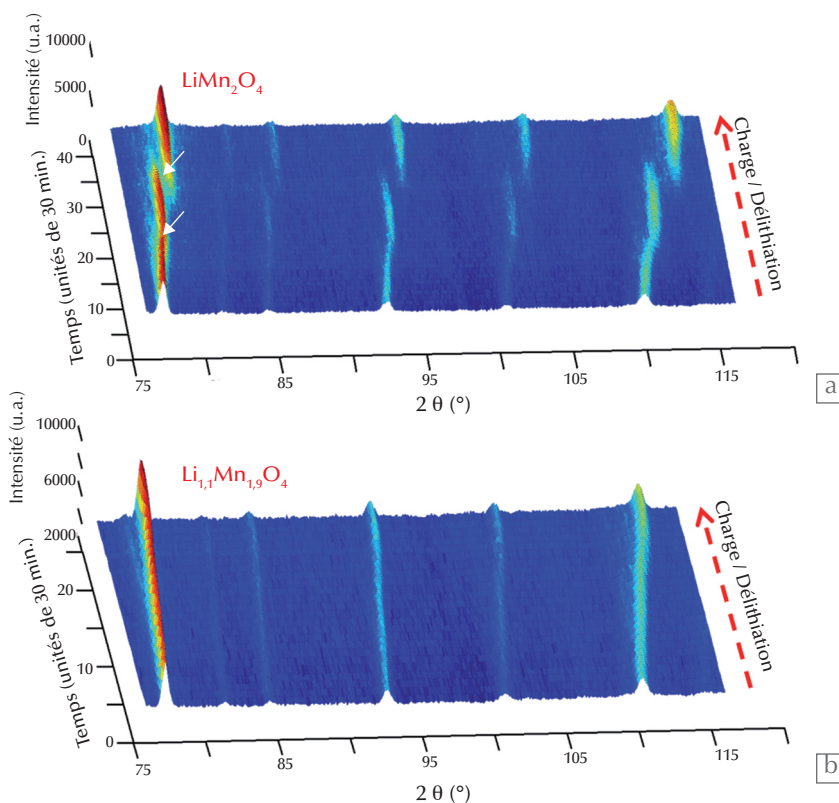
II – Exemples d'études *in situ*

Une expérience de diffraction *in situ* consiste à enregistrer le signal de diffraction d'un échantillon soumis au changement contrôlé d'au moins un paramètre des conditions physiques : la température, la pression, le champ magnétique ou électrique, l'atmosphère gazeuse. Pour cela, l'échantillon est contenu dans un environnement plus ou moins complexe (cellule haute pression, température extrême, réacteur chimique, cellule électrochimique), souvent encombrant. Au cours de ces expériences, les processus physiques ou chimiques lors du changement des conditions peuvent être suivis en temps réel. La majorité des études de diffraction de neutrons *in situ* sont effectuées sur des poudres, parce que l'on obtient ainsi en peu de temps une vue globale du comportement du matériau (qui n'est d'ailleurs que rarement disponible sous forme de monocristal de taille suffisante). Pour les études *in situ*, un diffractomètre de poudres doit combiner une forte intensité du faisceau incident et un large détecteur à localisation, permettant l'enregistrement de diagrammes de diffraction en continu et présentant une grande fiabilité temporelle. Dans la suite, nous présentons quelques exemples d'expériences *in situ*, parfois en temps réel, et couvrant différents domaines.

Réactions chimiques en temps réel

Cellules électrochimiques pour l'étude des électrodes de batteries

Les neutrons sont devenus un outil incontournable dans l'étude des batteries lithium-ion, en raison du pouvoir de diffusion relatif du lithium, bien plus important qu'avec les rayons X. Dans une expérience réalisée avec une cellule électrochimique conçue avec un alliage ne donnant pas de raie de Bragg, on a étudié l'évolution d'électrodes $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ lors de leur chargement électrochimique [2], ce qui correspond à la désintercalation du lithium dans le matériau. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés toutes les 30 minutes pendant 12 à 18 heures. Comme le montre la figure 3, suivant la composition initiale de l'électrode ($\text{Li}_{1,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ ou LiMn_2O_4), la désintercalation du lithium donne lieu à des comportements différents. LiMn_2O_4 subit deux transformations



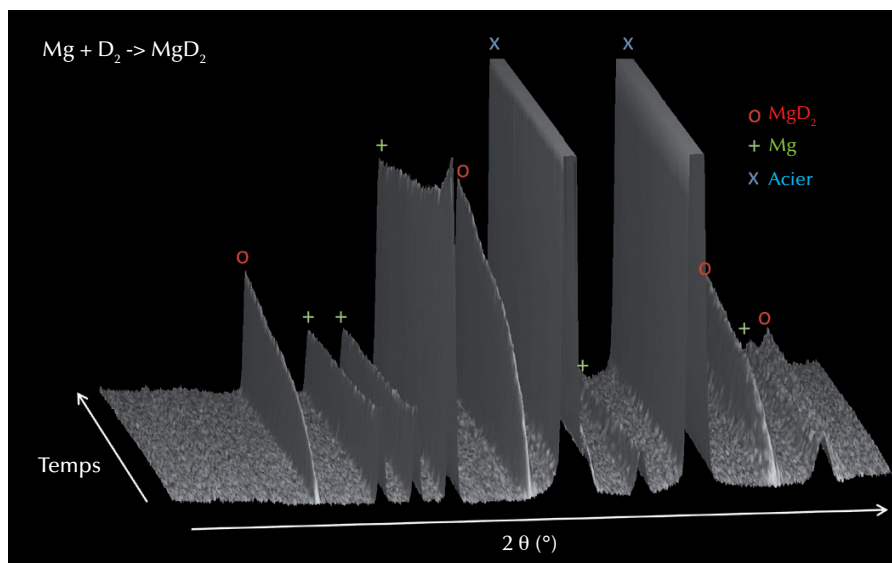
3. Évolution temporelle des diagrammes de diffraction de neutrons sur poudres de deux électrodes $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, lors du chargement électrochimique, d'après la référence [2]. Intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction 2θ (en abscisse) pour plusieurs valeurs du potentiel de charge, qui augmente presque linéairement avec le temps (en ordonnée, où une unité correspond à 30 minutes). (a) Composition initiale LiMn_2O_4 : lors de la charge, on observe deux changements de phase successifs, qui se traduisent par des discontinuités des angles de diffraction 2θ (indiquées par des flèches blanches). (b) Composition initiale $\text{Li}_{1,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$: lors de la charge, la désintercalation du lithium se traduit par une diminution continue du paramètre cristallin (augmentation de 2θ) : le composé reste monophasé.

structurales qui s'accompagnent de variations importantes de volume. Lors des charges et décharges successives de la batterie, ces transformations sont responsables de la fatigue de l'électrode, de la décroissance de sa capacité et, donc, d'une durée de vie plus courte. Le composé $\text{Li}_{1,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ reste sous la forme d'une solution solide lors du processus de charge électrochimique, et se révèle beaucoup plus prometteur pour l'application visée.

Absorption d'hydrogène pour le stockage de l'énergie

De nombreux métaux et composés intermétalliques réagissent avec l'hydrogène pour former des hydrures. Ces composés sont considérés pour le stockage de l'énergie. Pour la localisation et l'étude des mécanismes d'insertion de l'hydrogène dans ces structures, les neutrons sont un outil de prédilection. Souvent, l'hydrogène est remplacé par son isotope,

le deutérium ^2D , qui présente une plus grande longueur de diffusion et une contribution au fond continu plus faible que celles de l'hydrogène, ^1H . Pour l'étude des hydrures, le composé est contenu dans une cellule de réaction solide-gaz connectée à un appareillage permettant à la fois le contrôle de l'atmosphère gazeuse (pression, composition) et la mesure, en temps réel, des quantités d'hydrogène absorbé et désorbé. La cellule de réaction solide-gaz peut être insérée dans un four ou un cryostat, pour effectuer des mesures dans des conditions de température non ambiante. Différents composés intermétalliques, mais également des hydrures complexes d'éléments légers, sont régulièrement étudiés pour déterminer les mécanismes réactionnels. La figure 4 présente la formation de MgD_2 , lors de l'hydruration d'une poudre de magnésium soumise à une pression de 13 bars de deutérium à 350°C .



4. Évolution temporelle du diagramme de diffraction enregistré lors de l'hydratation d'une poudre de magnésium, réalisée à 350°C sous une pression de 13 bars de deutérium. On observe l'apparition puis la croissance des raies de diffraction de MgD_2 (indiquées par les cercles rouges). Les croix bleues indiquent les raies de diffraction du conteneur en acier. (L. Laversenne *et al.*, non publié.)

>>>

Stroboscopie pour des processus rapides et cycliques

Lorsqu'un processus de transformation réversible est trop rapide pour permettre que des diagrammes exploitables soient enregistrés de façon séquentielle, il est possible de le répéter de façon cyclique et de procéder à une accumulation de mesures enregistrées. Ces mesures *stroboscopiques* permettent d'accroître la résolution temporelle.

La méthode a été mise en œuvre pour l'étude *in situ* du comportement mécanique d'un matériau composite constitué d'une poudre d'alliage à mémoire de forme (NiMnGa) enrobée dans une matrice polyuréthane [3]. Avec une machine de traction, l'échantillon (un barreau de 10 mm de long) a été soumis, toutes les deux secondes, à un étirement et une contraction de 0,4 mm. De façon synchronisée, 100 diagrammes de diffraction, d'une durée de 20 ms chacun, ont été enregistrés pendant chaque cycle. Le résultat après une heure d'expérience, soit 1800 cycles, est l'obtention de 100 diagrammes de 36 secondes, ce qui est suffisant pour l'analyse des données. L'étude a permis de montrer que, alors que la déformation appliquée suivait une dépendance temporelle sinusoïdale, la réponse du matériau (variations des

contraintes et déformations internes, déduites du changement dans le temps des positions des raies de Bragg) était non sinusoïdale et retardée.

Études de matériaux sous haute pression

Les études de diffraction sous haute pression permettent d'explorer les diagrammes de phase structuraux et magnétiques en faisant varier les distances interatomiques, et ainsi de tester des modèles théoriques de physique de la matière condensée. Elles sont très importantes pour la compréhension de la structure interne des planètes et en particulier de la Terre. Un exemple intéressant, nécessitant l'utilisation de la diffraction de neutrons, est l'étude sous pression du comportement de l'eau et de la glace salées.

L'eau, dans la nature, contient des quantités considérables d'ions dissous. Il était admis que les sels – expulsés lors du gel de l'eau pour former des hydrates, coexistant avec de la glace pure – modifiaient peu les propriétés structurales de l'eau à l'état solide. Peu d'études avaient été menées sur les propriétés de l'eau salée sous haute pression. Dans une expérience *in situ* menée sur D2O, au sein d'une cellule de pression refroidie

avec un cryogénérateur, sur un échantillon de volume $\sim 1 \text{ mm}^3$, il a été démontré qu'il est possible d'incorporer des quantités importantes de sels dans une glace obtenue par recristallisation sous haute pression d'une solution aqueuse contenant du LiCl [4]. Contre toute attente, la glace amorphe salée cristallise à partir de 4 GPa sous la forme de glace VII, la structure stable de l'eau dans ces conditions. L'incorporation du sel est confirmée par l'augmentation du volume de la maille. L'existence de la « glace salée » a des conséquences importantes pour la modélisation des satellites de glace gravitant dans notre système solaire.

Thermodiffraction

L'étude des transformations structurales et des modifications de microstructure en fonction de la température est indispensable pour comprendre les propriétés des matériaux. La thermodiffraction consiste à collecter des diagrammes de diffraction à intervalles réguliers de température pour caractériser les transitions structurales ou magnétiques, les modifications de microstructure, ou les mécanismes de vieillissement et de décomposition. La gamme de températures accessibles dépend de l'environnement de l'échantillon. Pour effectuer ces études, l'ILL dispose d'un ensemble de cryostats et de fours permettant de couvrir le domaine entre 15 mK (cryostat à dilution utilisant un mélange d'hélium 3 et d'hélium 4) et 2000 K.

Nous avons étudié la cristallisation partielle de verres chalcogénures $Cu_{15}As_{30}Te_{55}$ envisagés pour la thermoélectricité, une méthode de conversion de l'énergie thermique en énergie électrique. Le contrôle de la fraction de nanocristaux As_2Te_3 dispersés dans la matrice vitreuse permet d'ajuster la résistivité électrique du matériau et donc d'optimiser le rendement de ces composites vitrocéramiques dans un dispositif thermoélectrique destiné à fonctionner dans le domaine intermédiaire de température (entre 300 et 500 K) [5].

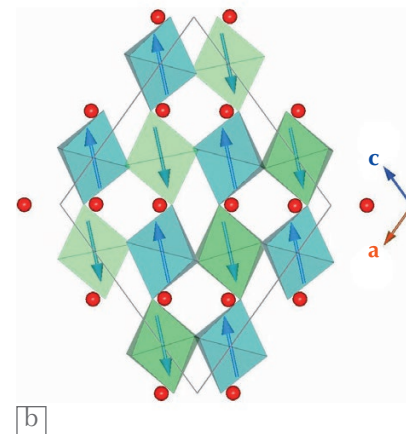
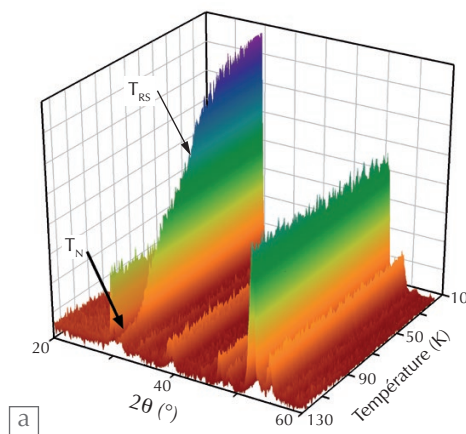
Études de magnétisme par thermodiffraction

Le suivi en température du diagramme de diffraction neutronique d'un matériau est un excellent moyen de détecter ses transitions de phases magnétiques.

Ainsi, à titre d'exemple, la figure 5a présente l'évolution d'une partie du diagramme de diffraction neutronique du

composé multiferroïque BiCrO_3 , enregistré entre 2 et 130 K [6]. Ce composé présente à $T_N = 114$ K une mise en ordre des moments magnétiques des ions Cr^{3+} de type antiferromagnétique qui se traduit, au refroidissement, par l'apparition sur le diffractogramme de pics de Bragg d'origine magnétique. En dessous de $T_{RS} = 80$ K, l'intensité de ces raies magnétiques varie, ce qui indique un changement d'orientation des moments magnétiques atomiques. La structure antiferromagnétique à 2 K (fig. 5b) est formée d'un arrangement des moments magnétiques alterné le long des trois directions de l'espace.

Ce type d'analyse des diagrammes de phase magnétiques par thermodiffraction neutronique est maintenant classique en diffraction de poudres, et peut être également réalisé sous pression ou sous l'application d'un champ externe électrique ou magnétique.



5. Étude par thermodiffraction de l'ordre magnétique dans BiCrO_3 .

(a) Évolution en température du diagramme de diffraction neutronique, où l'on peut observer successivement sur la raie de diffraction magnétique à $2\theta = 30^\circ$, la transition de mise en ordre antiferromagnétique à la température de Néel $T_N = 114$ K, puis une transition de réorientation de *spin* entre 60 et 80 K.

(b) Représentation de la structure magnétique de BiCrO_3 à 2 K. Les moments magnétiques des ions Cr^{3+} , représentés par des flèches bleues, sont au centre des octaèdres de coordination (en vert et bleu), dont les six sommets sont occupés par les ions O^{2-} . Les cercles rouges sont les ions Bi^{3+} . (Adapté des références [6, 7].)

III – Perspectives

Conceptions instrumentales pour élargir les possibilités d'études *in situ*

Les paramètres primordiaux sont l'intensité du faisceau et la résolution. L'accès à une plus forte intensité, tout en conservant une grande résolution, permettra l'étude de réactions plus rapides, et l'utilisation d'échantillons plus petits, notamment pour leur étude en conditions extrêmes. Les diffractomètres neutroniques sont conçus pour irradier, avec un maximum de neutrons, un échantillon dont la hauteur standard est de quelques centimètres. Les nouveaux matériaux réfléchissant les neutrons, développés pour la conception de guides neutroniques, permettent de focaliser un faisceau monochromatique sur un volume d'échantillon très petit ; cependant, cela s'accompagne d'une détérioration de la résolution instrumentale.

Parmi les exemples de nouveaux dispositifs pour l'étude *in situ* des matériaux, nous développons actuellement sur D1B une balance thermogravimétrique, transparente aux neutrons, qui permettra d'étudier simultanément en temps réel les modifications de structure et les variations de masse d'un matériau lors d'une réaction solide-gaz. Ce type d'environnement est particulièrement adapté à l'étude des mécanismes de réactions d'absorption et de désorption de gaz, d'oxydation ou de réduction, de décomposition thermique, etc.

Le potentiel des méthodes *in situ* est sous-exploité par les industriels

Les expériences *in situ* demandent de l'imagination et de l'ingéniosité pour être mises en place, mais elles permettent

de caractériser une très large gamme de processus physico-chimiques en temps réel et dans des conditions très proches des conditions d'exploitation.

Ceci inclut notamment les procédés industriels tels que ceux exploités pour la production du ciment et du béton, ou le raffinage et la fonderie en métallurgie. Cette démarche garantirait à l'industriel d'acquérir une meilleure connaissance des procédés qu'il met en œuvre, en vue de leur amélioration. Les industriels collaborent parfois avec les universitaires, souvent par l'intermédiaire du financement d'un projet de thèse, et c'est l'équipe universitaire qui réalise les expériences de diffraction neutronique *in situ*.

Bien qu'ouvrant des potentialités en termes financiers (par amélioration des rendements, par exemple), cette piste reste largement sous-exploitée. ■

Références

1• Pour une introduction en langue française à la diffraction de neutrons, voir les cours des écoles thématiques de la Société française de neutronique, en particulier *Études structurales par diffraction de neutrons* (JDN 15, mai 2007) et *Neutrons et matériaux* (JDN 10, 2001), publiés par EDP Sciences.

2• M. Bianchini, E. Suard *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 25947.

3• J. Feuchtwanger, P. Lázpita *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **20** (2008) 104247.

4• S. Klotz, L.E. Bove *et al.*, *Nature Mater.* **8** (2009) 405.

5• J.B. Vaney, G. Delaizir *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 8190.

6• C. Darie, C. Goujon *et al.*, *Solid State Sci.* **12** (2010) 660.

7• C.V. Colin, A. Pérez *et al.*, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 224103.