



Diffraction aux basses et très basses températures

ANF : Diffraction sous conditions extrêmes ou atypiques /
Traitement et outils avancés

- Introduction « basses » températures
- Comment fait-on du « froid » ?
- Quels sont les dispositifs utilisés ?
- Exemples de dispositifs
- Et pour les cristallographes ?
- Préparation d'échantillons
- Présentation des résultats
- Conclusion ?

- Définition très large et floue
- Différents domaines
- Différentes époques

- Définition très large et floue
- Différents domaines
- Différentes époques

	Basses Températures	Très basses
quidam	<0°C	<-30°C

- Définition très large et floue
- Différents domaines
- Différentes époques

	Basses Températures	Très Basses Températures	Ultra Basses Températures
quidam	<0°C	<-30°C	Naaaaaann !

- Définition très large et floue
- Différents domaines
- Différentes époques

	Basses Températures	Très Basses Températures	Ultra Basses Températures
quidam	<0°C	<-30°C	Naaaaaann !
TBT	<77K	<4K	<100mK

- Définition très large et floue
- Différents domaines
- Différentes époques
- Et pour la communauté des cristallographes ?

	Basses Températures	Très Basses Températures	Ultra Basses Températures
quidam	<0°C	<-30°C	Naaaaaann !
TBT	<77K	<4K	<100mK
cristallographes	<290K ?	<77K ?	<4K ?

- Observation de transitions de phases et accès à des structures basses températures : mises en ordre, magnétisme (in situ)
- Meilleure densité électronique, déplacement atomiques (études multipolaires)
- Protéger les échantillons (échauffement ou air)
- « Meilleure structure »
- Because I can

- Evaporation fluide cryogénique

Régulation réalisée par un mélange de gaz réchauffé et de gaz froid (1971, Silver & Rudman) 100K

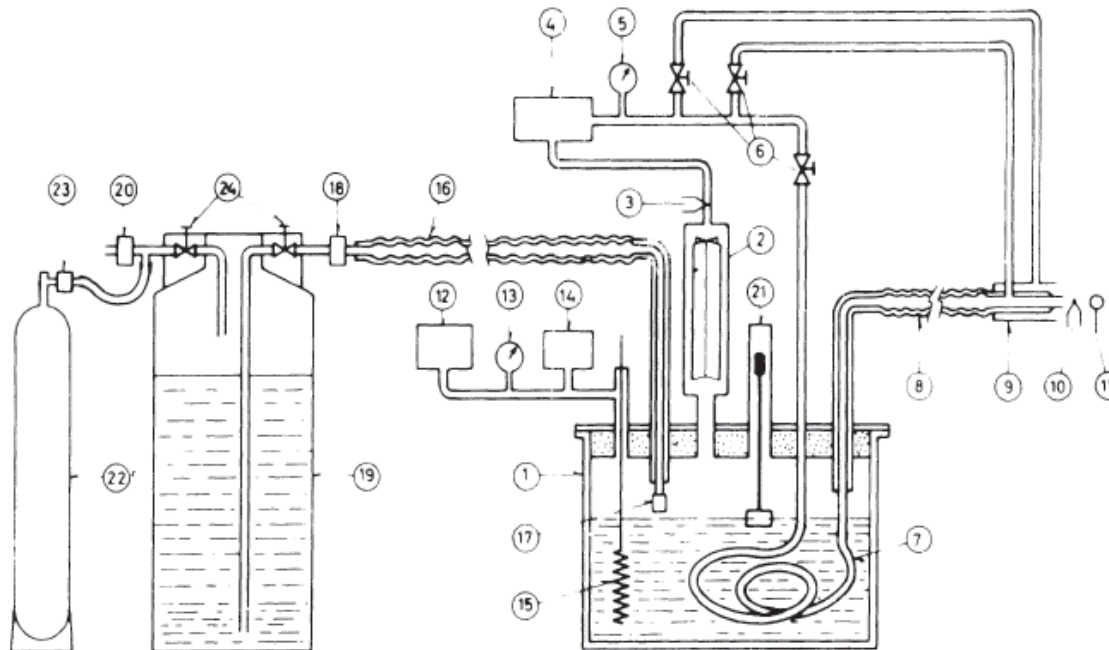
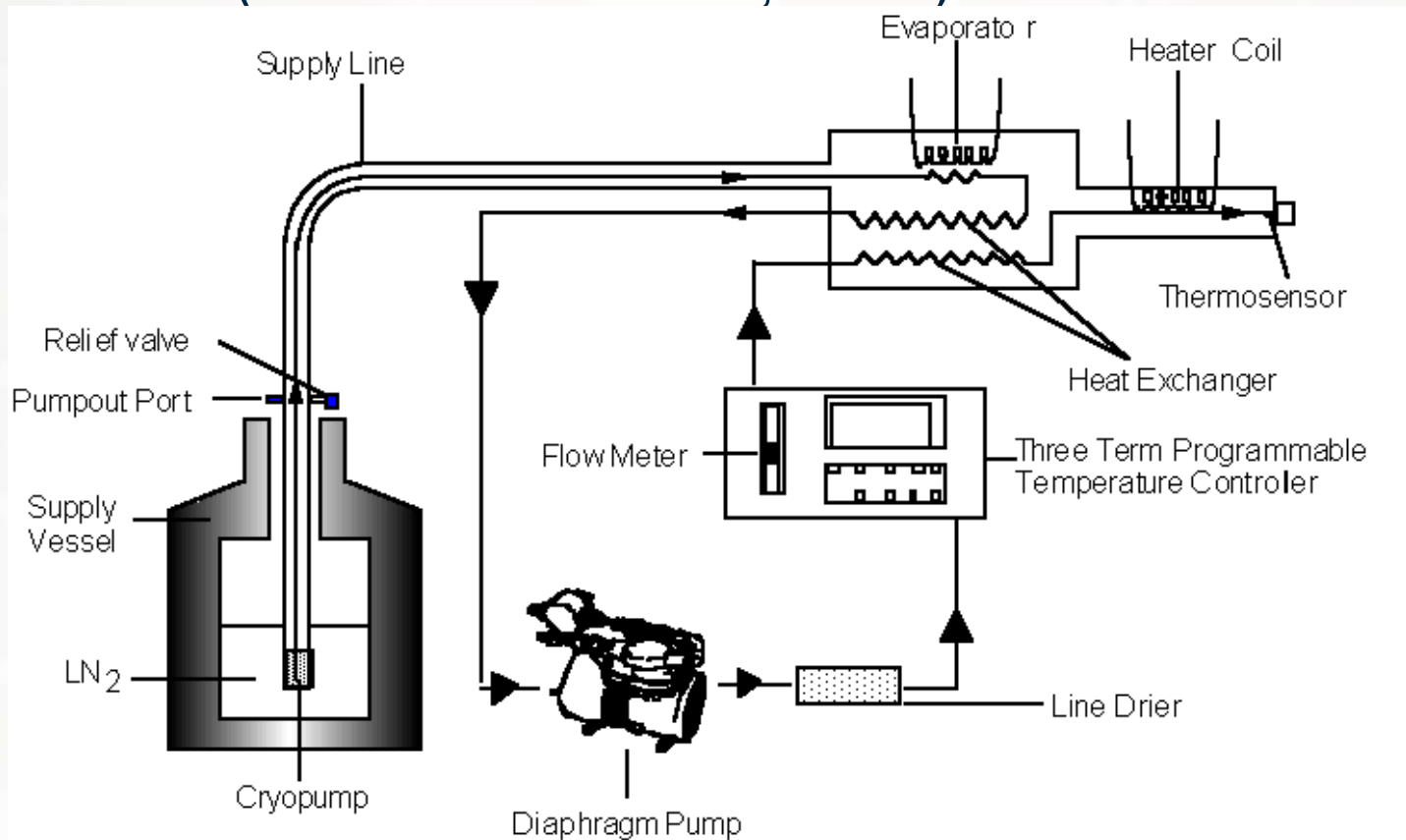


Fig. 2. Schematic diagram of the Risoe gas-stream low-temperature system.

K. Larsen - The Application of Charge Density Research 10 Chemistry and Drug Design
 Edited by G. A. Jeffrey and J. F. Piniella, Plenum Press, New York, 1991

- **Pompage fluide cryogénique : cryostream**
Régulation réalisée par gaz refroidi et chauffé par résistance. (Cosier and Glazer, 1986) 80K – 320K



- Cryostat à bain d'hélium
- Avant 1970, premier commercial en 1971, cryostat orange ILL 1975
- Permet de descendre à 4K (voir 1,8K)
- Demande remplissages d'hélium ET d'azote ET un vide d'isolation

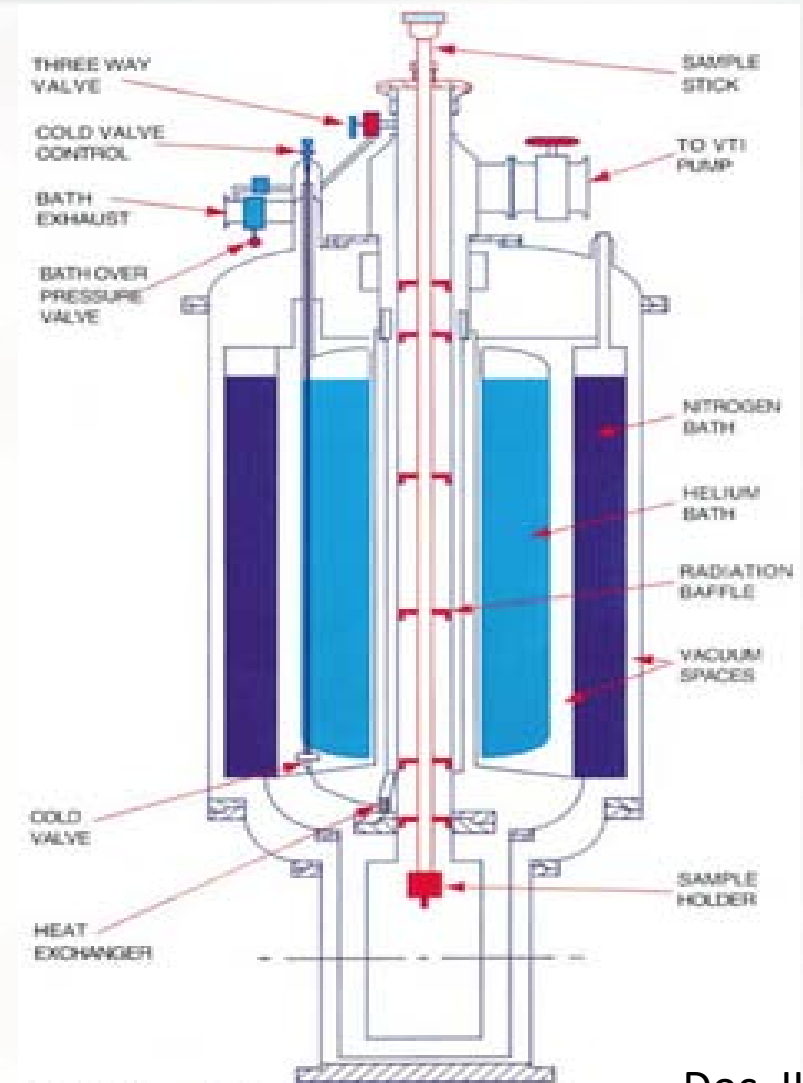


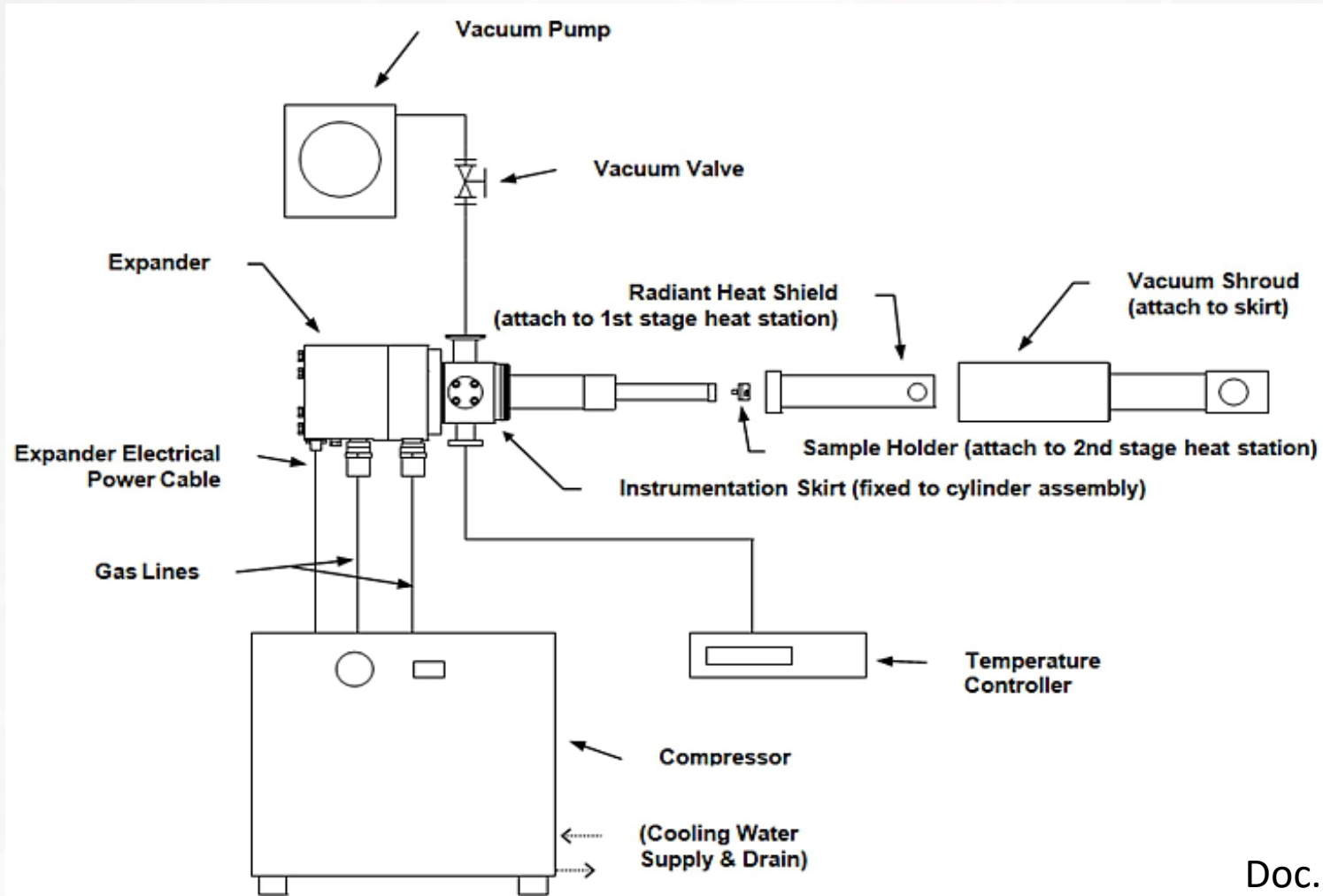
Fig. 2. Schematic of Orange Cryostat.

Doc. ILL

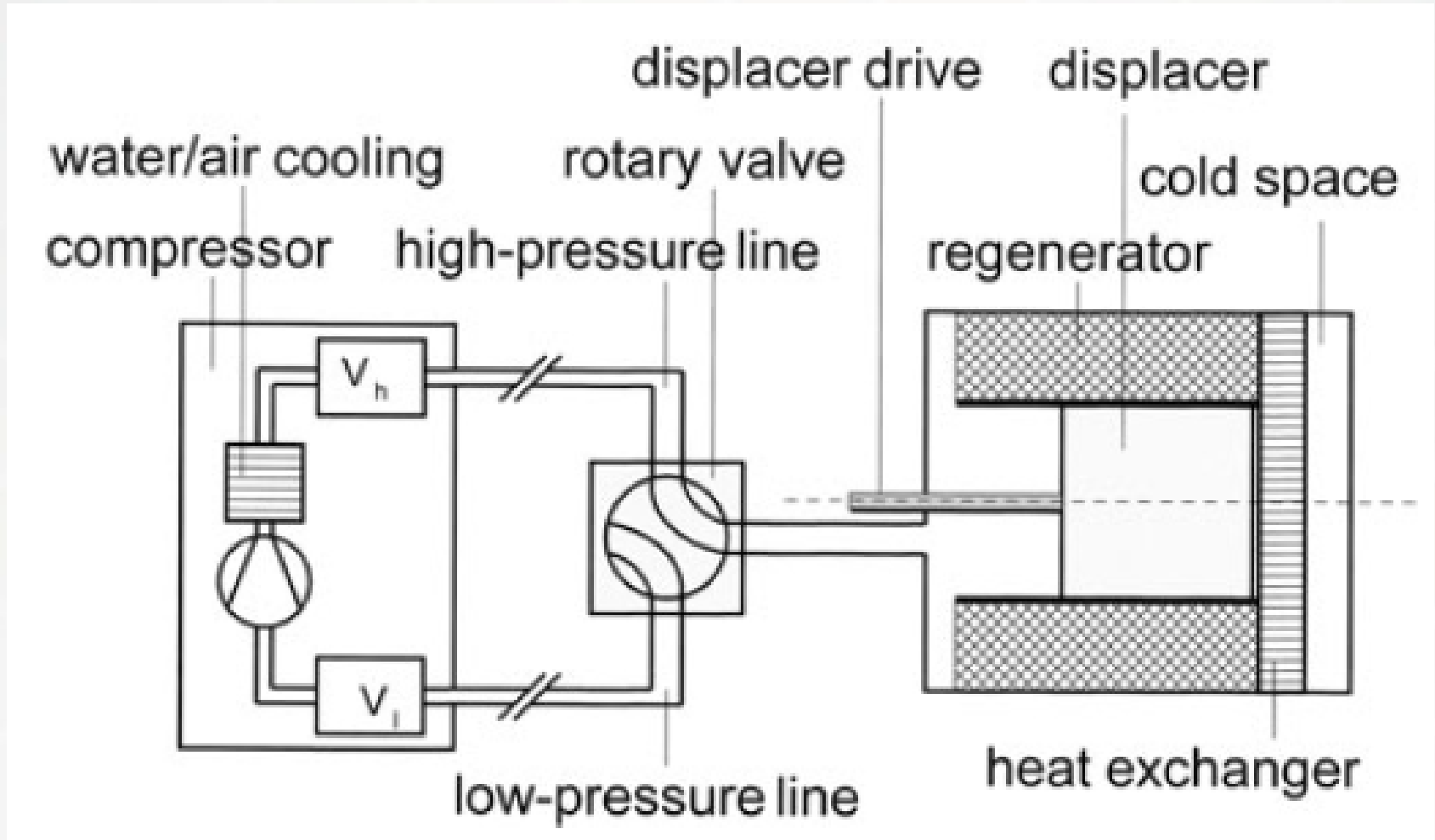
	Avantages	Inconvénients
Flux Gazeux	<ul style="list-style-type: none"> Facile à mettre en œuvre Robuste Echantillon toujours visible Alignement en froid possible 	<ul style="list-style-type: none"> Seulement 80K Nécessité d'air sec pour protéger contre le dépôt de glace Gradient de température si mal positionné Difficile avec les poudres, quasi impossible avec les films
Cryostat à bain	<ul style="list-style-type: none"> Températures jusqu'à 4K Meilleur contrôle de la température 	<ul style="list-style-type: none"> Pertes d'hélium Faible rendement Assez massif Echantillon pas ou peu visible

- Les cryostats à bain peuvent en théorie être montés sur des goniomètres, mais beaucoup de problème techniques
- Les cryostreams à flux sont pratiques, mais ne descendent pas assez bas.
- D'où la naissance des cryomachines à cycle fermé.
- Permettait de descendre à 10K (puis 4K et maintenant 1,8K)
- Peu volumineux car compresseur en général déporté
- Se monte facilement, du moins sur un gros goniomètre.

- Le cryocooler suivant le cycle de Gifford MacMahon (GM)

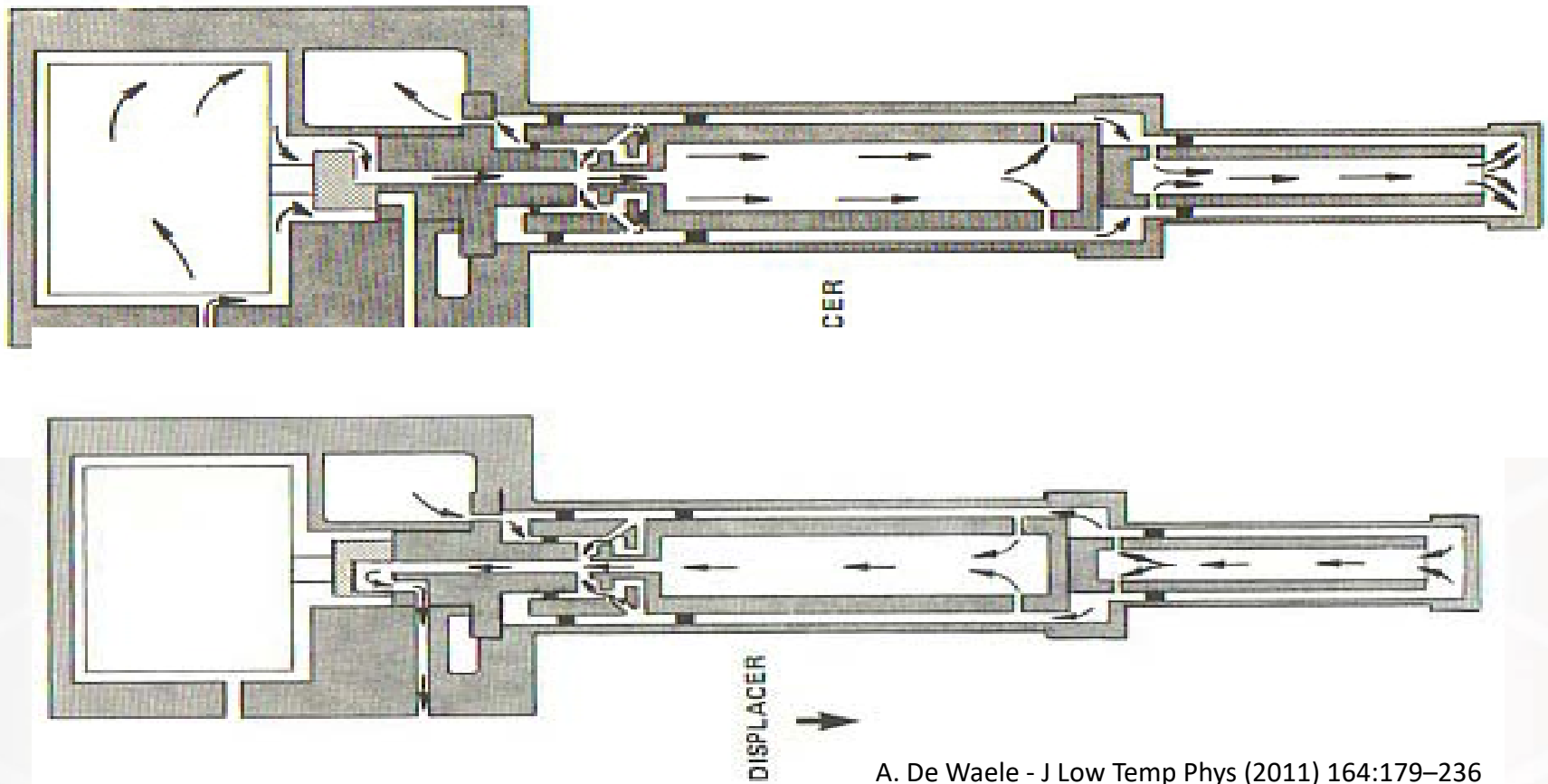


Doc. ARS



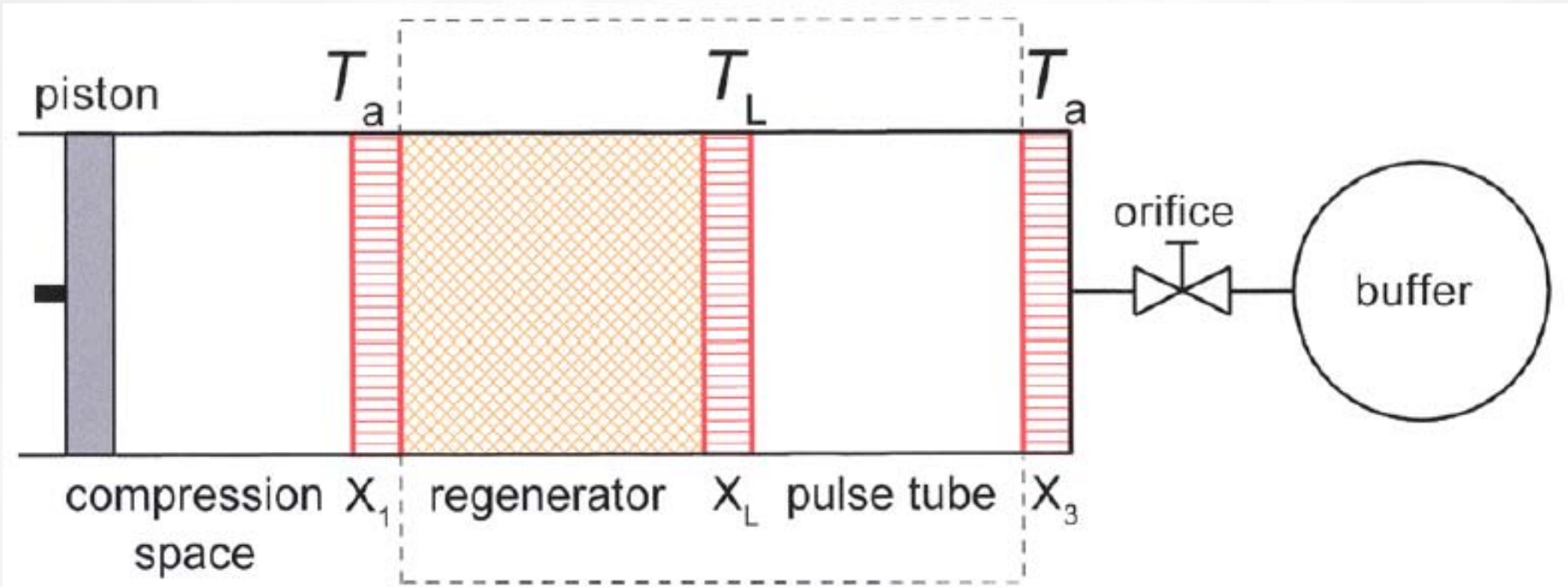
A. De Waele - J Low Temp Phys (2011) 164:179–236

- Élément régénérateur se déplaçant

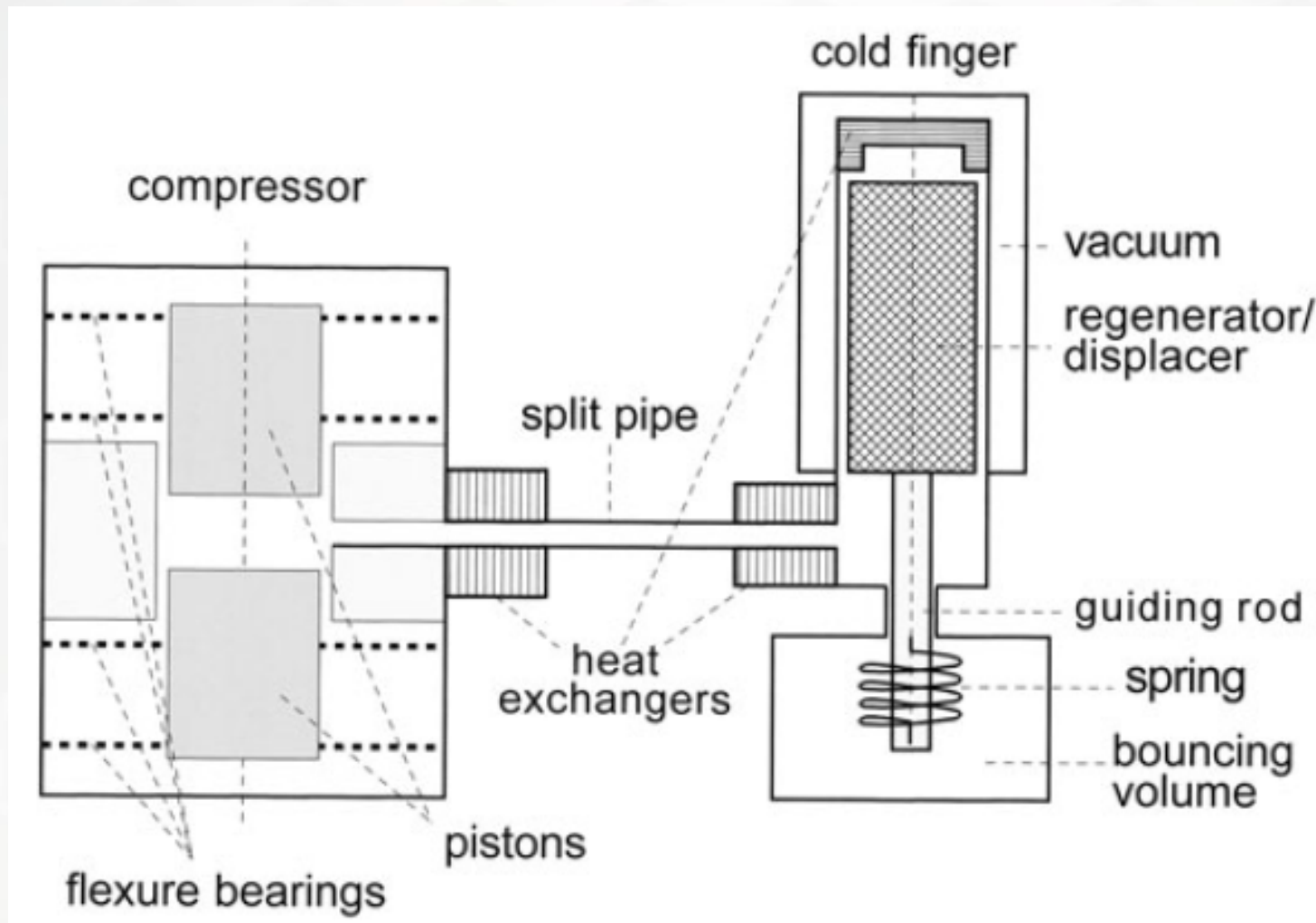


A. De Waele - J Low Temp Phys (2011) 164:179–236

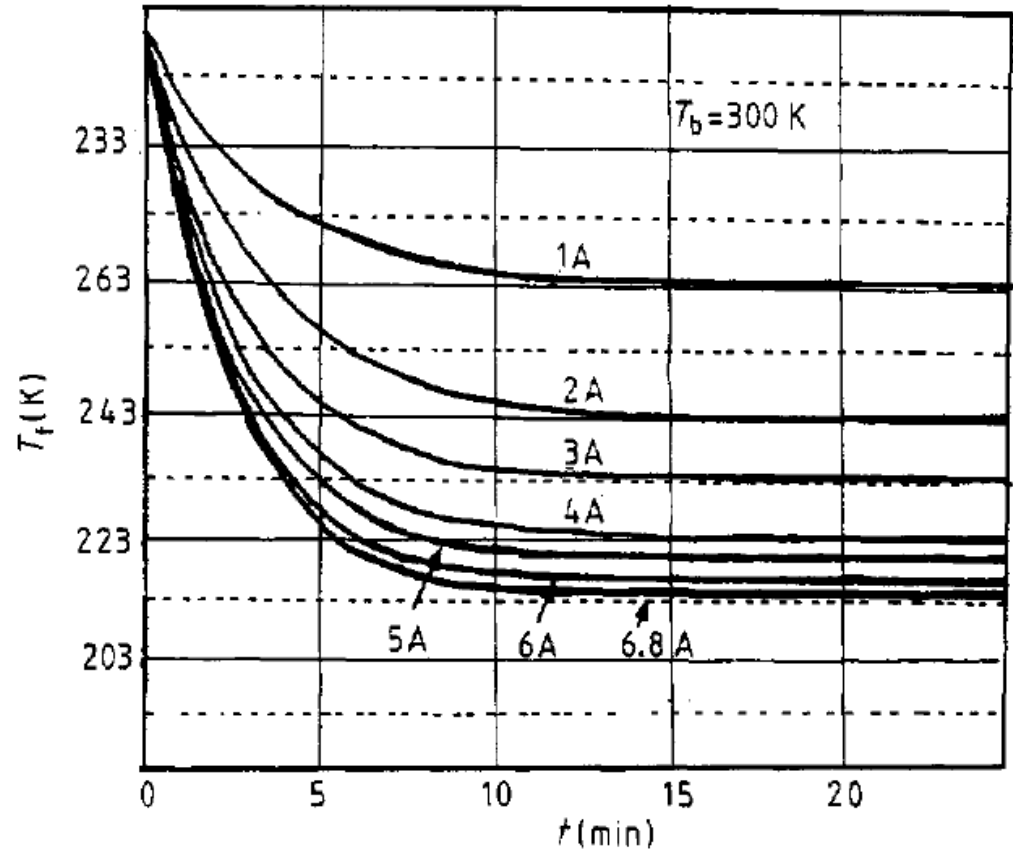
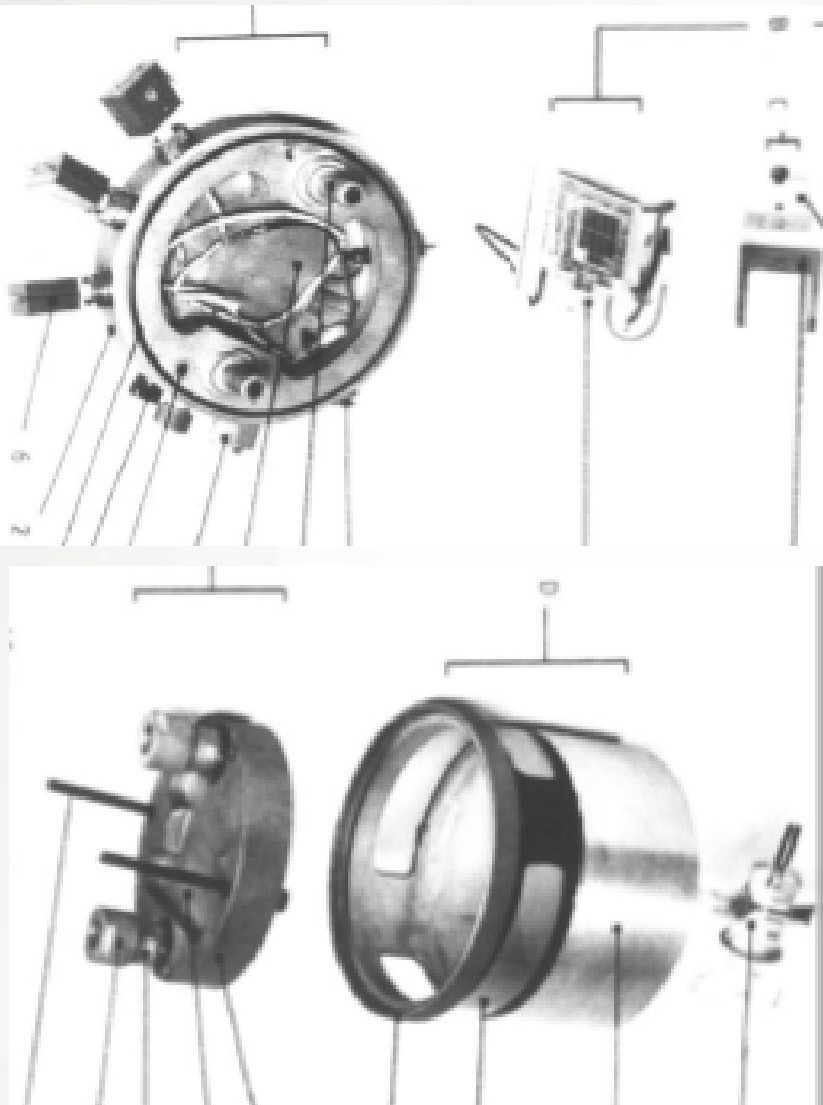
- Pulse Tube



A. De Waele - J Low Temp Phys (2011) 164:179–236



A. De Waele - J Low Temp Phys (2011) 164:179–236



D. Keravis - J. Phys. E: Sci. Instrum. 19 (1986)

● Différences entre les GM et les PT

- 1/ Prix : les GM sont en général moins chers
- 2/ Vibrations : les PT vibrent moins ($5/2\mu\text{m}$ contre $20/5\mu\text{m}$)
- 3/ Direction de fonctionnement
- 4/ PT légèrement plus volumineux, à cause tube d'inertance
- 5/ PT plus fiable, car moins d'éléments mécaniques

- Des dizaines de fournisseurs fabriquent ce genre d'instruments (pour le spatial, le refroidissement industriel)
- Certains ont développé des cryomachines spécifiquement pour la cristallographie, citons sans être exhaustif : ARS, Janis, Oxford.
- Catalogue très fourni avec de multiples options de têtes, de puissance, de température
- A l'origine, surtout pour les gros goniomètres (neutrons, synchrotron, mais maintenant Bruker, Oxford et Malvern les proposent aussi avec leurs diffractomètres



Cryostream
Liq. N₂ - 80K



Cobra
Gaz. N₂ - 80K



N-Helix
Gaz. He - 28K



Phenix
GM-12K



Janis-SHI
GM-4K



Janis-SHI
PT-3K

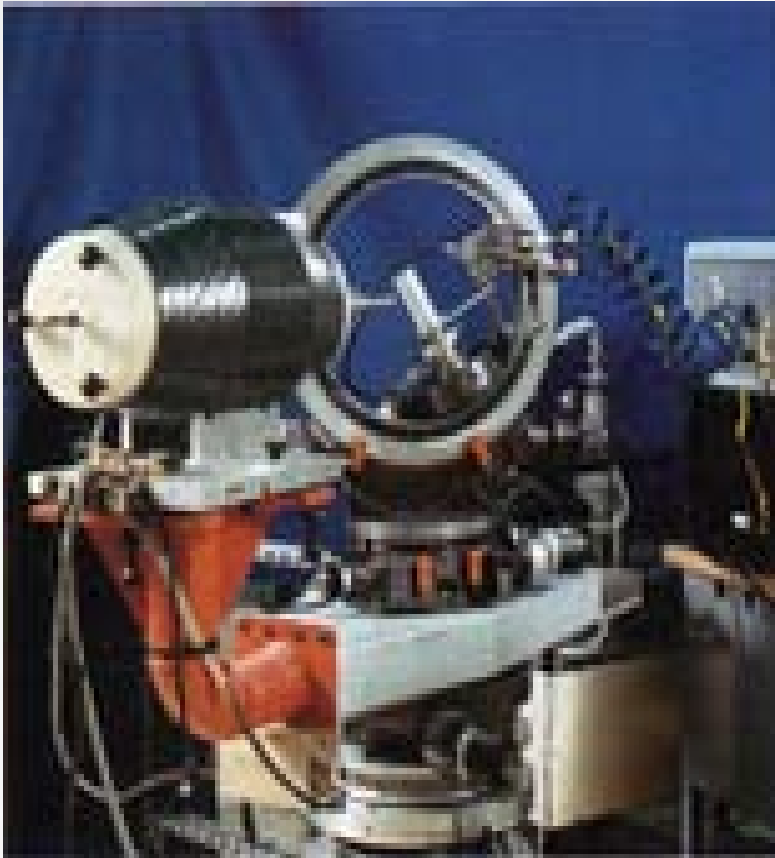


Janis-SHI
PT-1,5K



Janis-SHI
PT-Dil-9mK

Neutrons D9 ILL

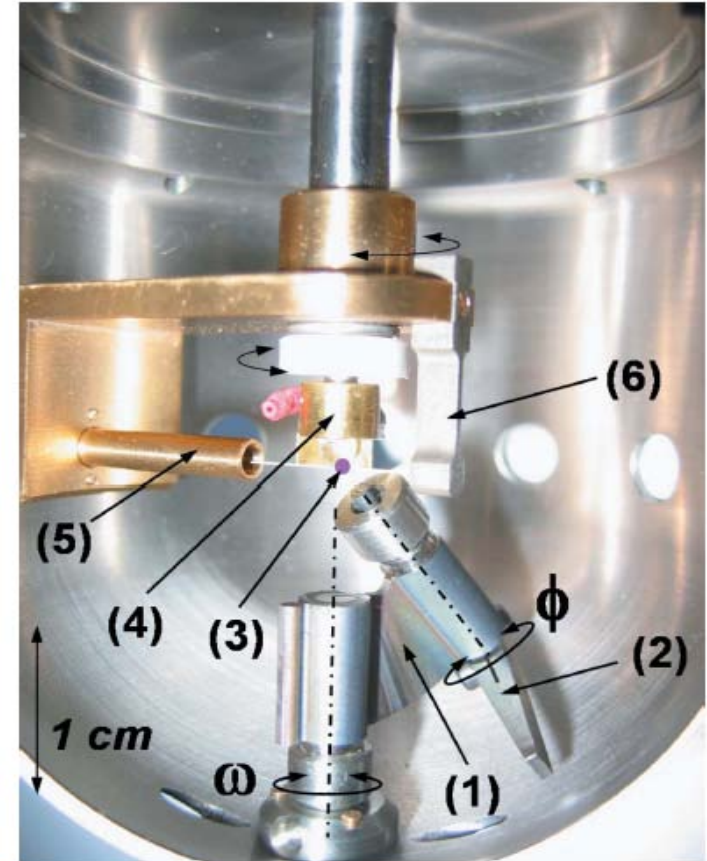
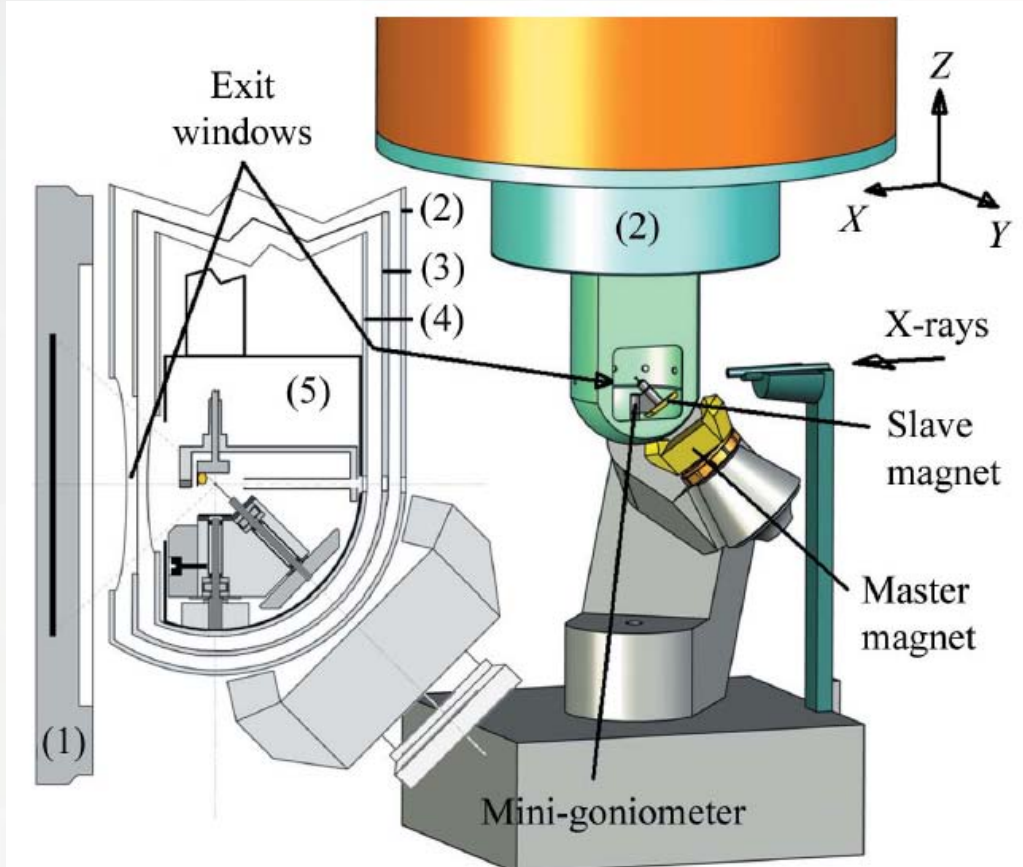


1981 : 70K



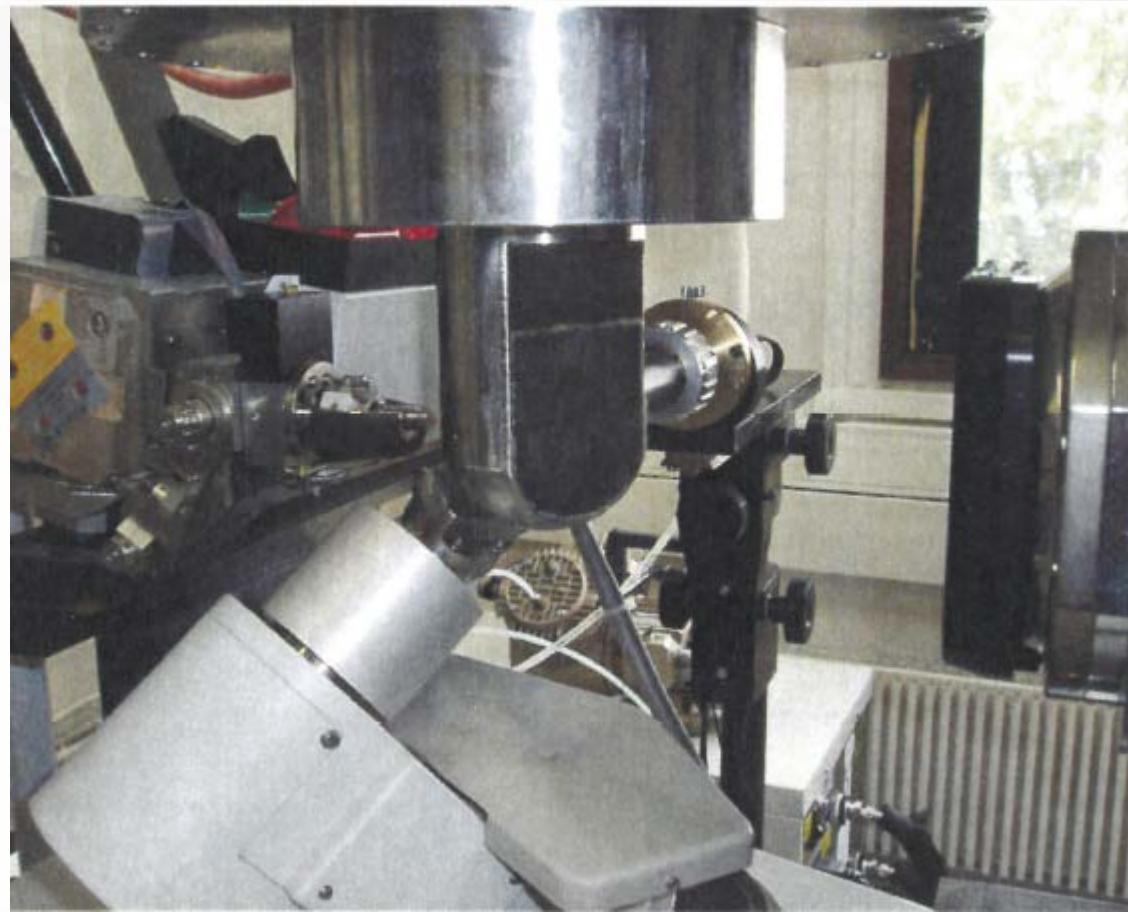
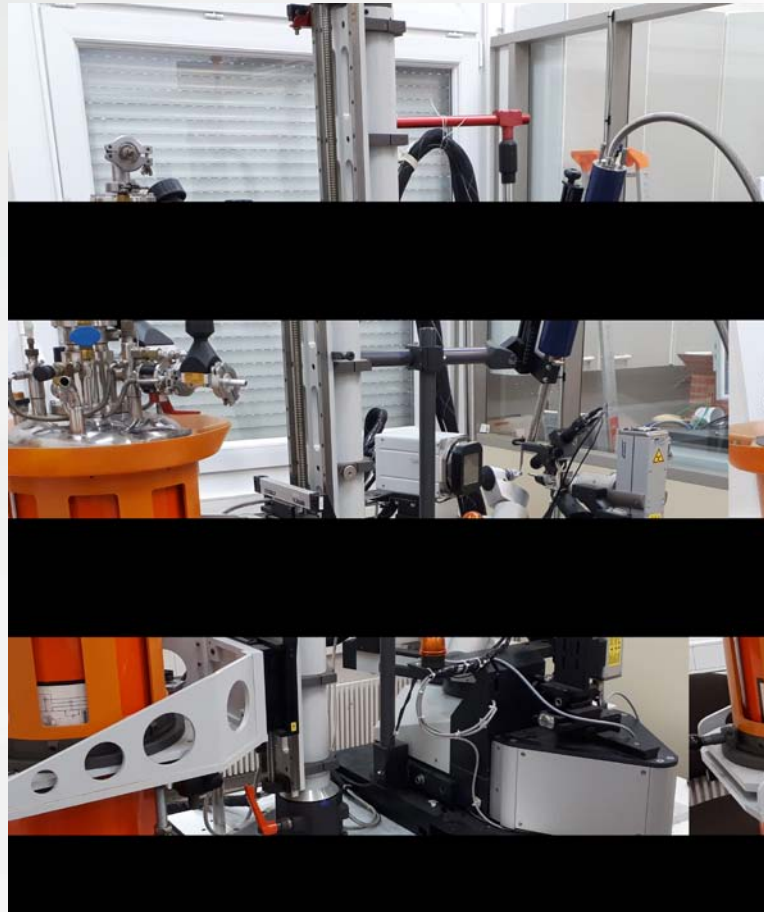
2001 : 2K

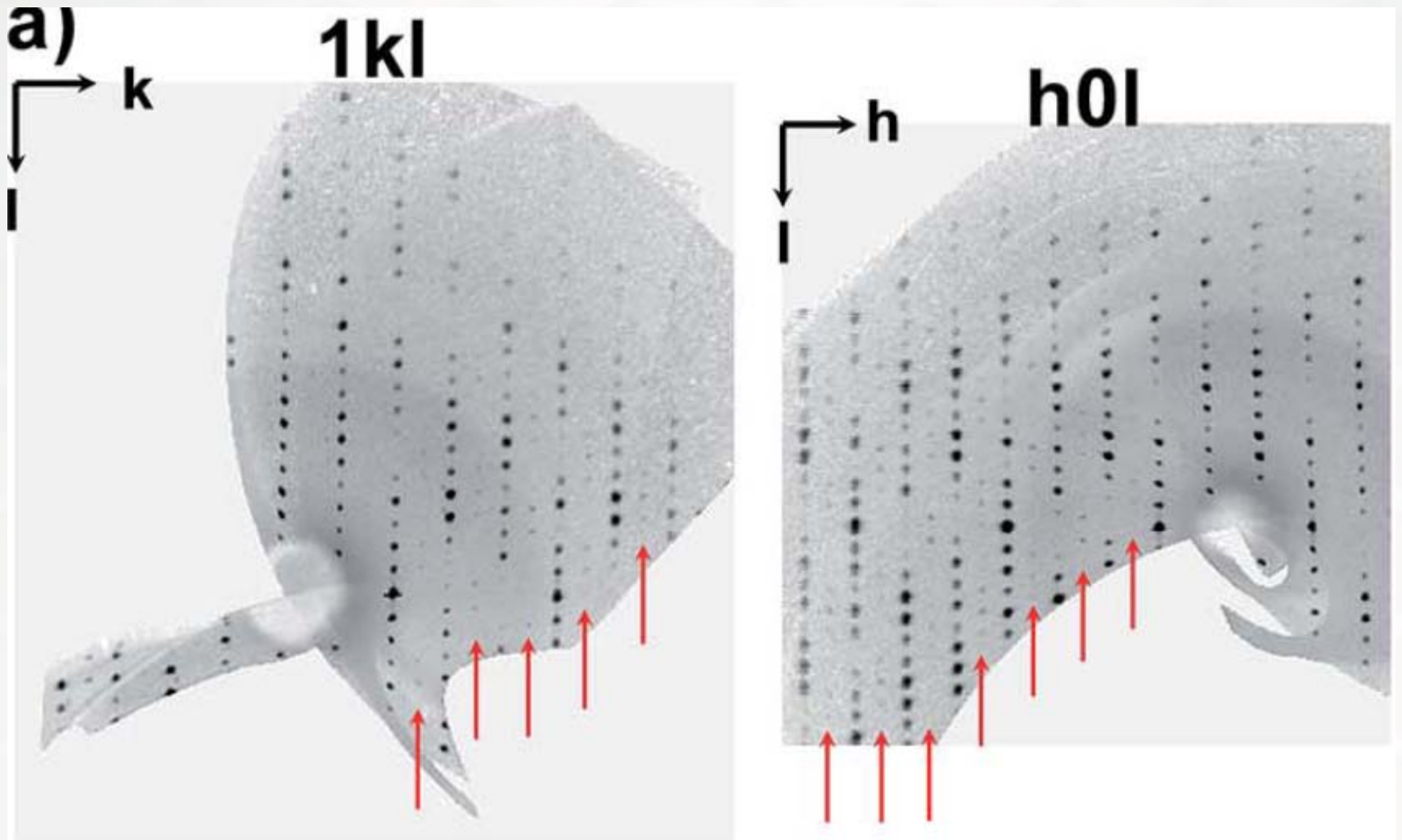
Kappa-CCD + cryostat bain Helium (Argoud, 1989 – Fertey, 2007)



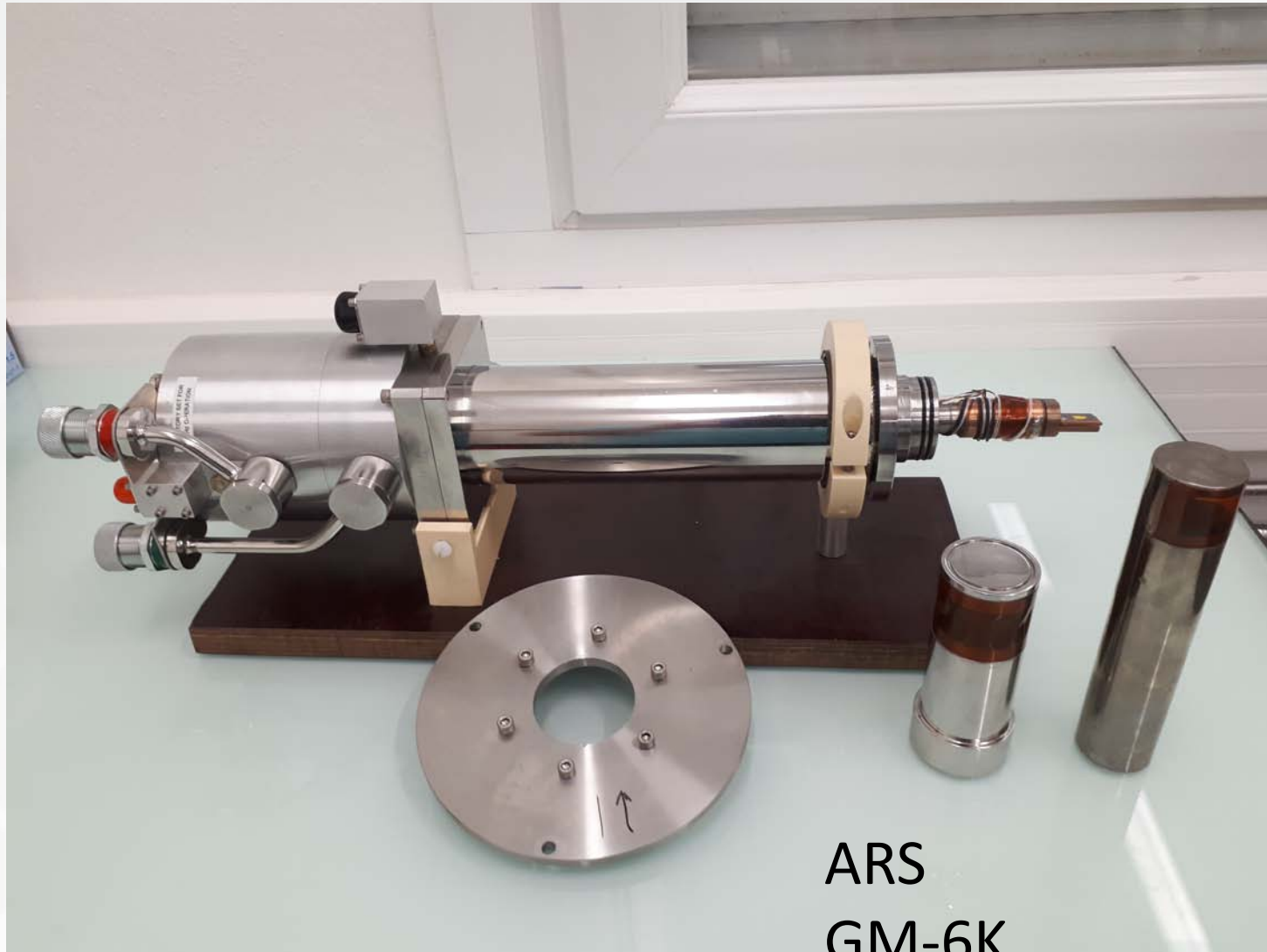
R. Argoud - *J. Appl. Cryst.* (1989). 22, 584-591

P. Fertey - *J. Appl. Cryst.* (2007). 40, 526-531

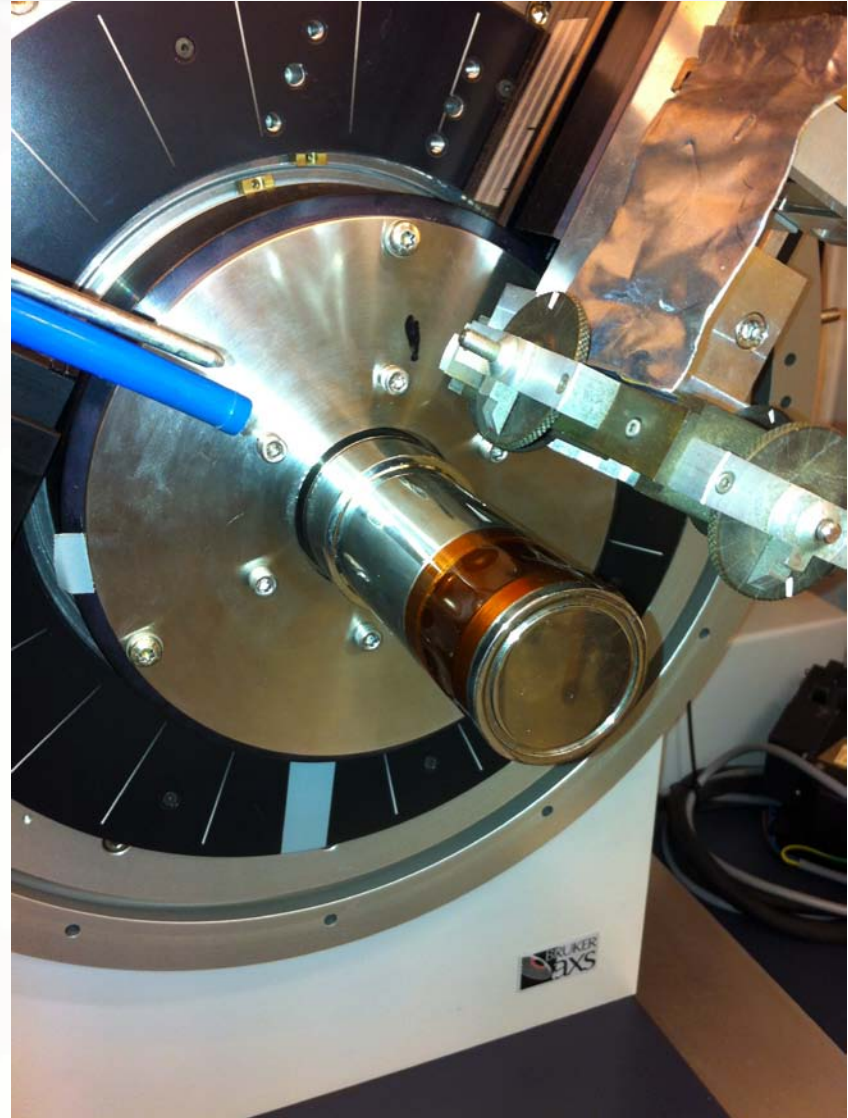


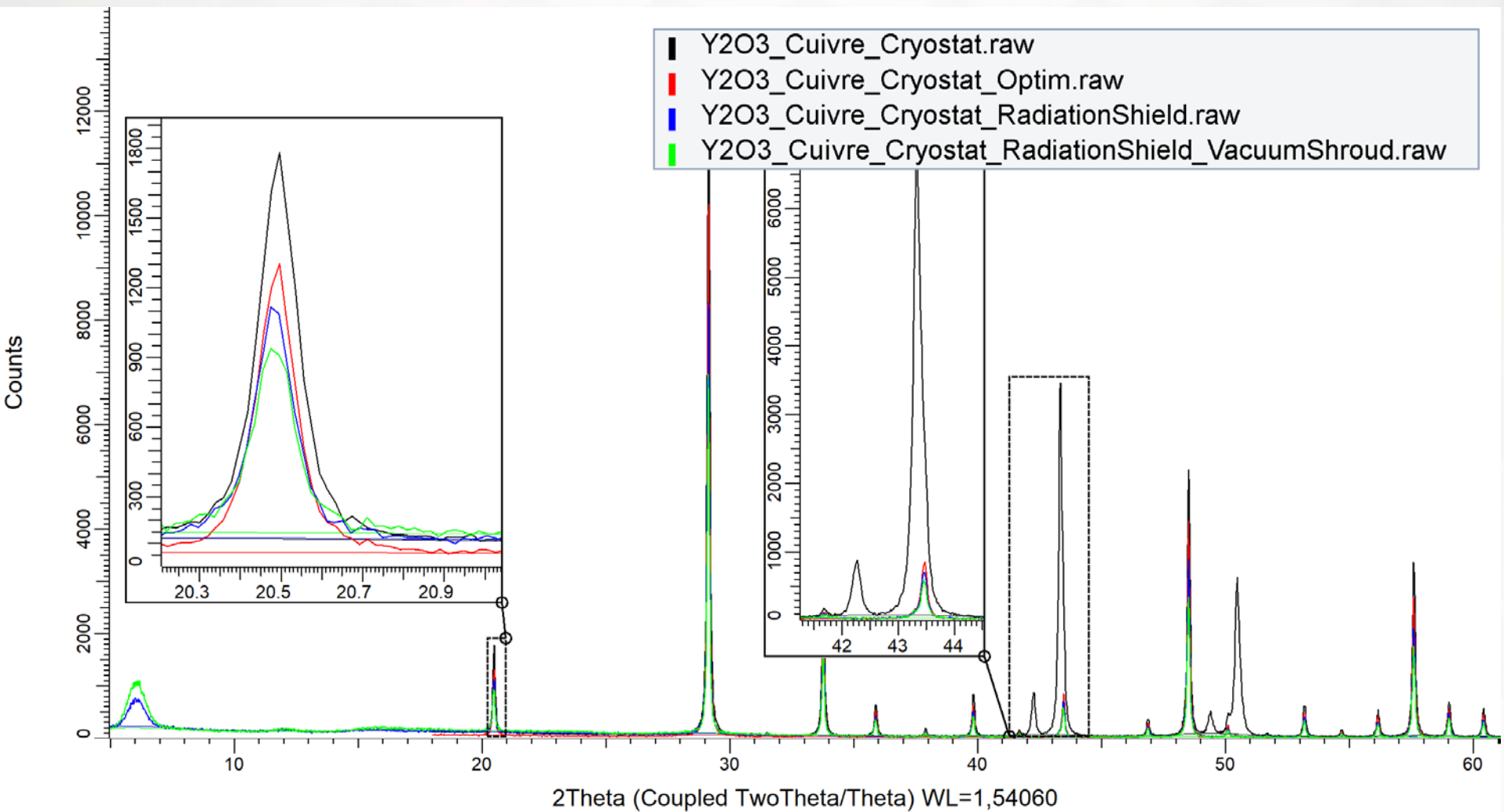


R. David - J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 9457



ARS
GM-6K





- Difficulté d'alignement car :
 - Soit on ne voit pas le cristal (motorisations et scans nécessaires)
 - Soit celui-ci est excentré sans ajustement possible (le positionnement doit être proche dès le début)
- Contraintes à basses températures sur le collage du cristal
 - Utilisation de cire d'abeille ou de paraffine (pousser la clim)
 - Si cristal assez gros et inorganique, la super-glue fonctionne

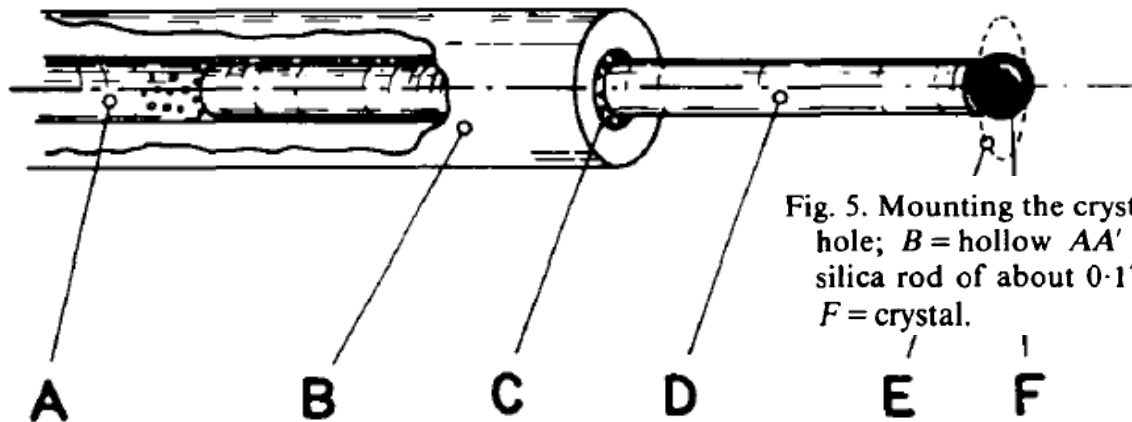
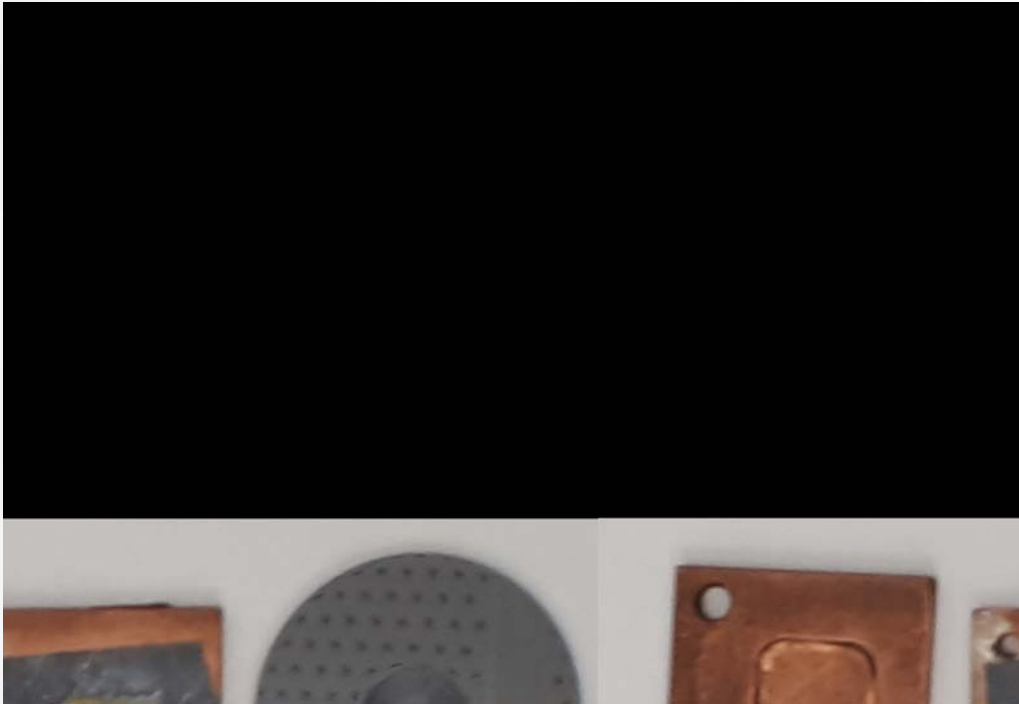


Fig. 5. Mounting the crystal on the AA' axis. A = 0.2 mm diameter hole; B = hollow AA' rotation axis; C = silicone grease; D = silica rod of about 0.17 mm diameter; E = crystal setting area; F = crystal.

R. Argoud - *J. Appl. Cryst.* (1989). 22, 584-591

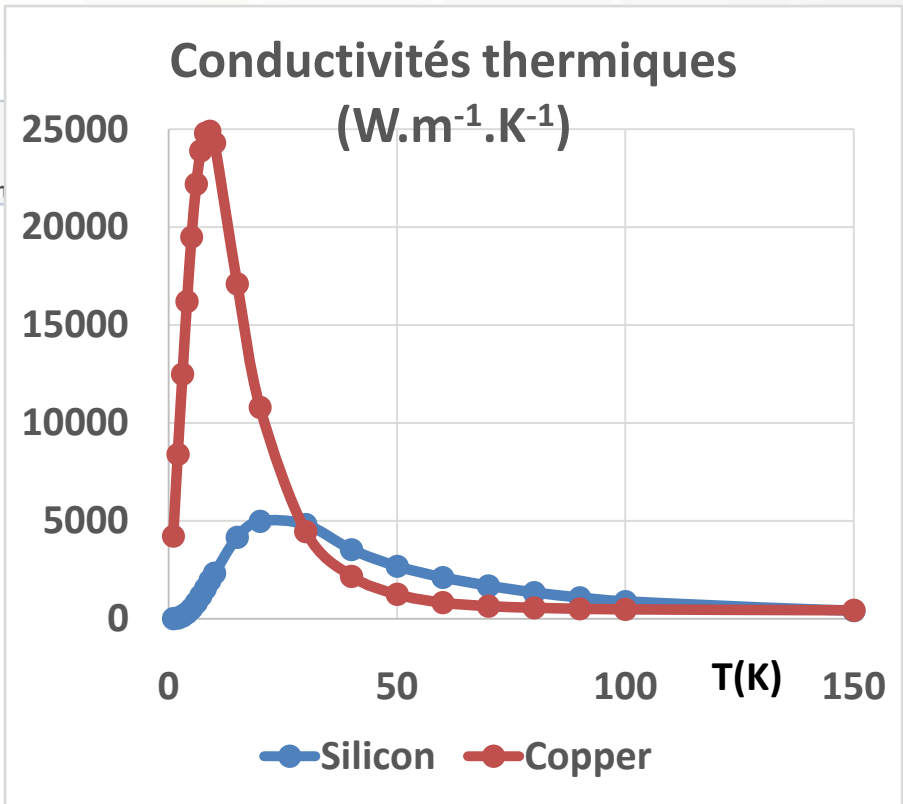
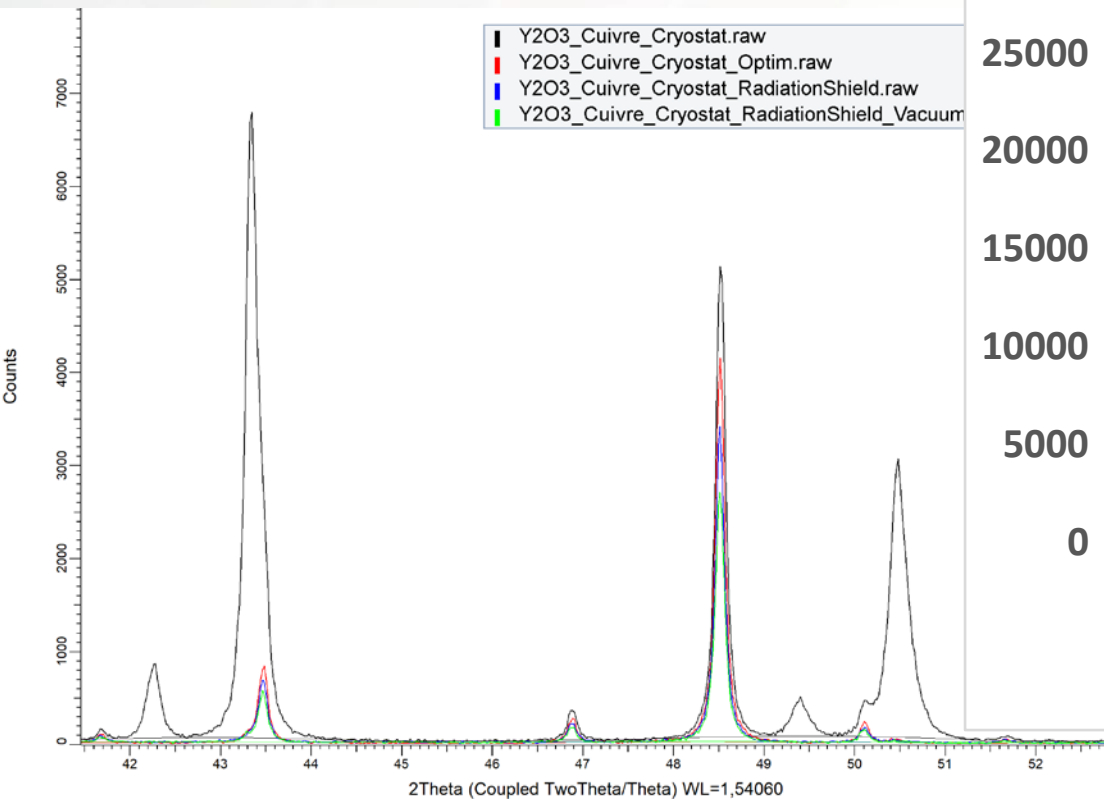
- Problème principal : le transfert thermique
 - Du doigt froid au support
 - Du support au porte-échantillon
 - Du porte-échantillon à l'échantillon
 - Dans l'échantillon lui-même



- Quel liant, pâte thermique ?
 - Apiezon N (trichlo)
 - Vernis GE (solide)
 - Stycast (définitif)
 - Laque Ag

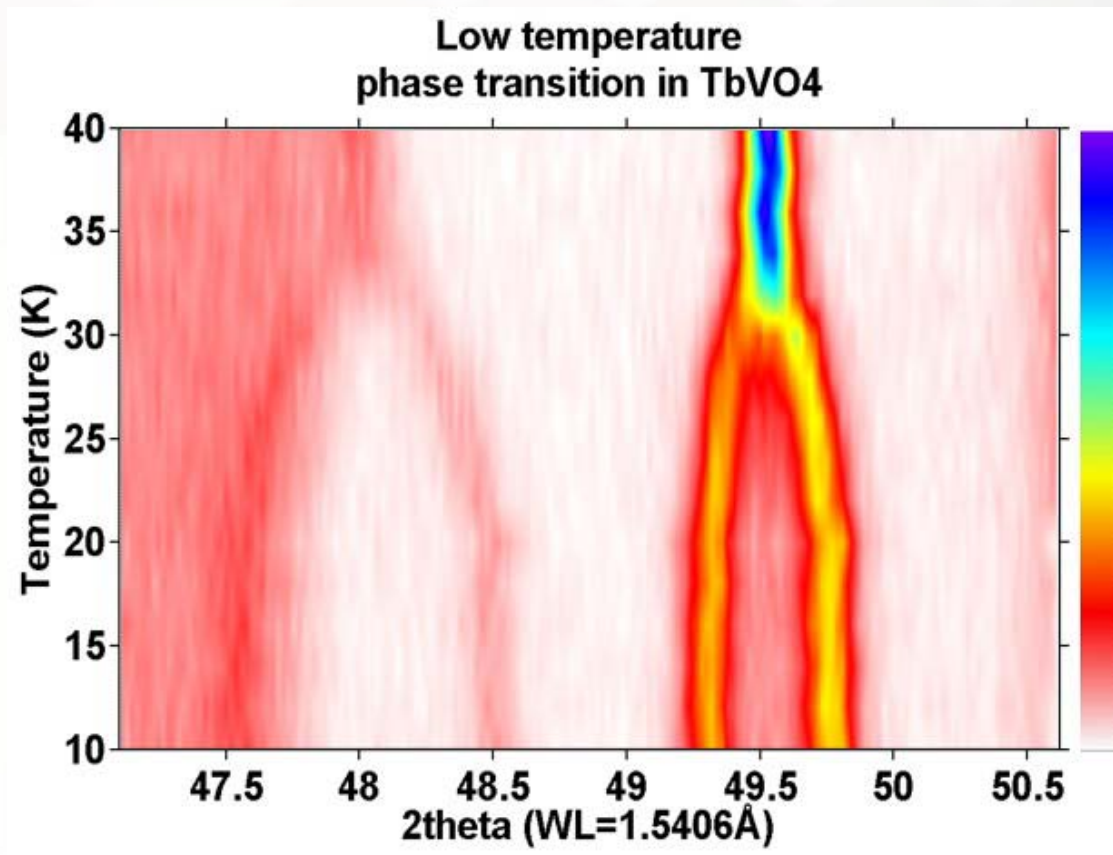


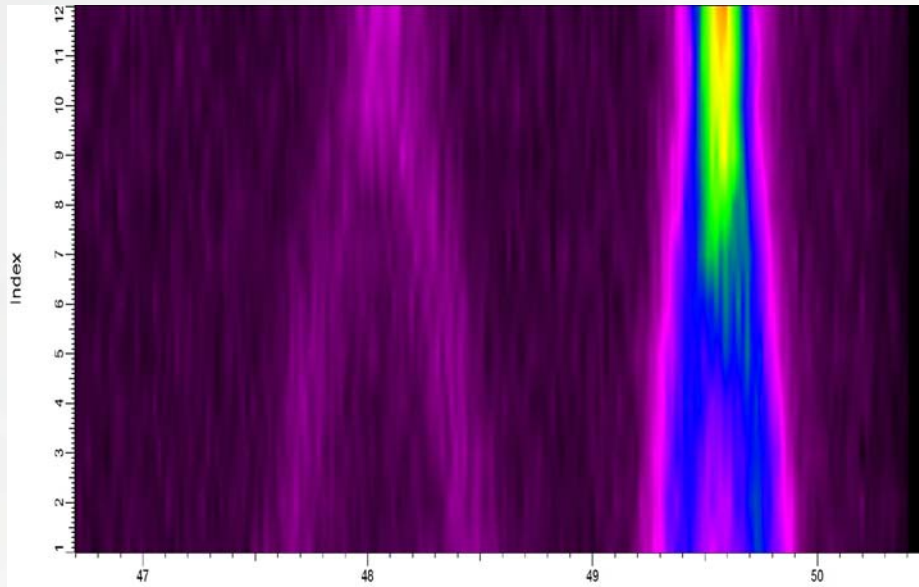
- Problème secondaire, la contribution du porte échantillon
 - Utilisation de silicium (553)



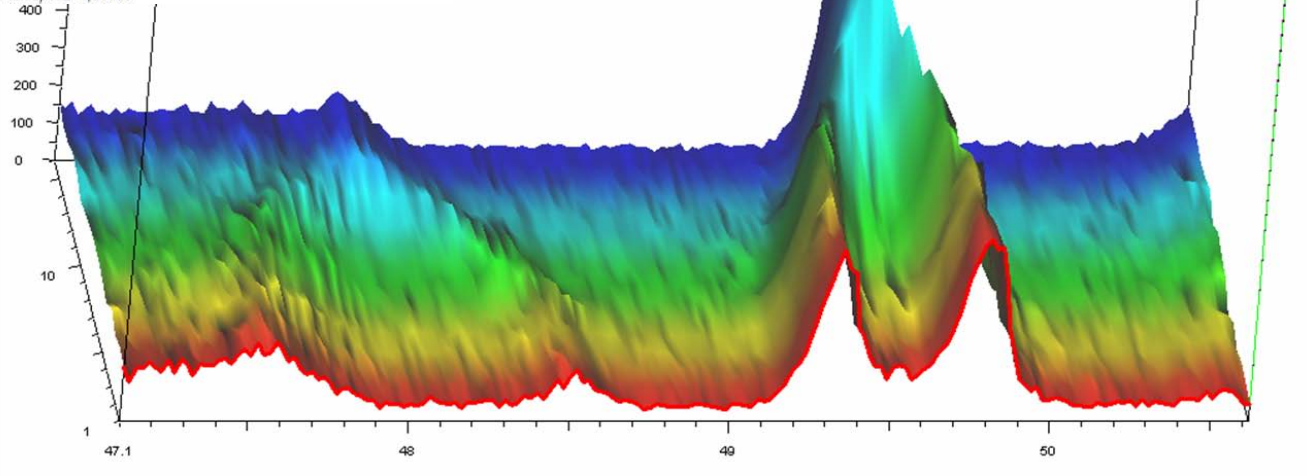
- Calibration des capteurs et thermocouples
 - Diode silicium
 - Cernox,

- Calibration avec un standard pour les poudres et films
 - Position capteur pas toujours idéale (ex TbVO₄)





2Theta (PSD fixed) WL=1,54060



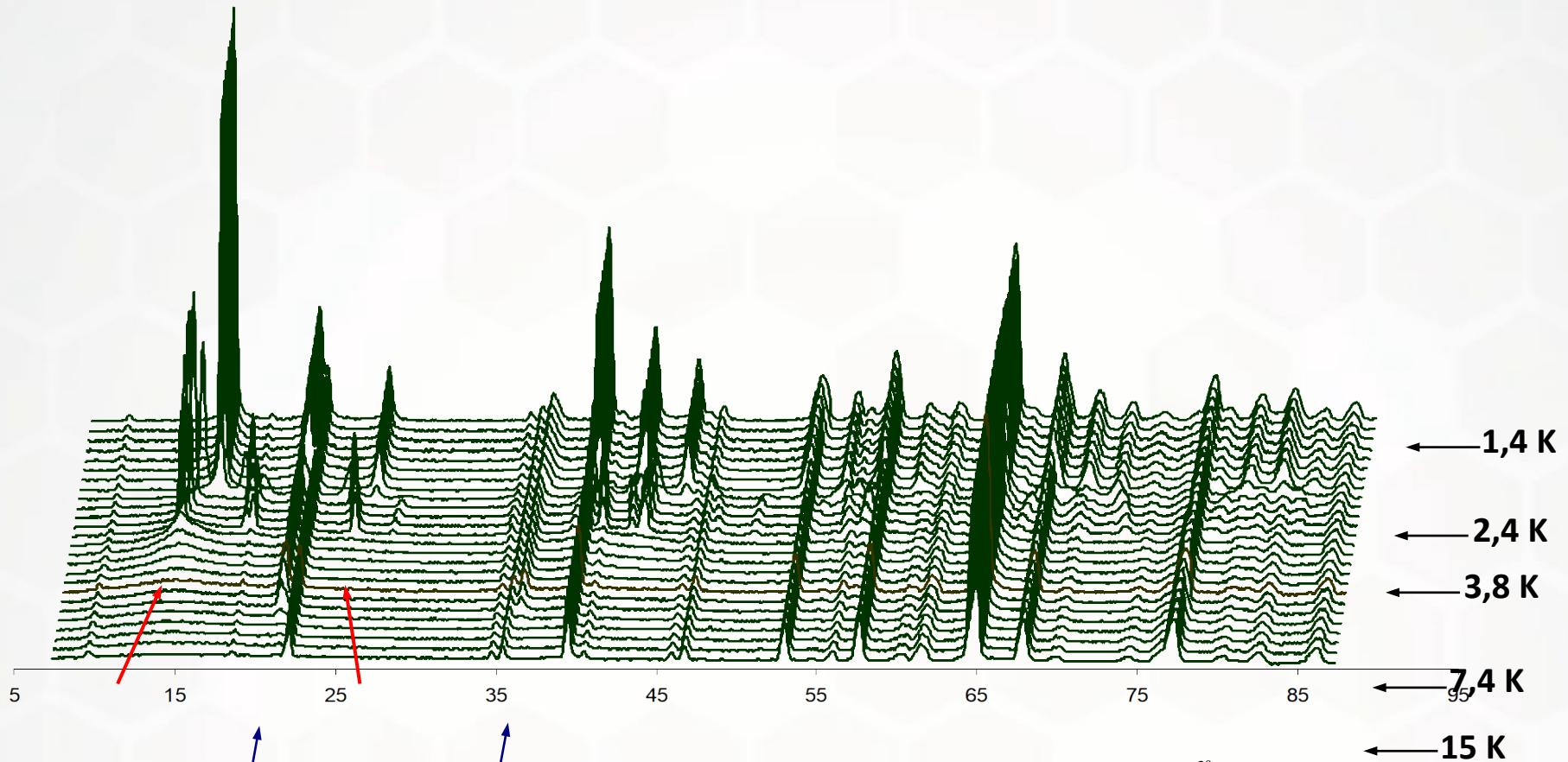


Figure 4 : Apparition d'une transition magnétique

Figure III-3 : Diagramme représentant l'évolution en température des diffractogrammes

- En ai-je vraiment besoin ?
- Grands instruments (en général, le local contact gère ça, et il trouvera la solution (ou pas))
- Au laboratoire :
 - Poudres et films
 - GM pour (4K-325K)
 - Cryostream si $>80\text{K}$ (Attention gradient de température et résolution)
 - Monocristaux
 - Cryostream si $>80\text{K}$
 - N-Helix si $28\text{K} < T < 80\text{K}$
 - Cryostat à bain si $<28\text{K}$