SCHA-PH 73-1242

PROGRES RECENTS EN DIFFRACTOMETRIE X SOUS TRES HAUTES PRESSIONS

Ph. Schaufelberger, H. Merx et M. Contré
Commissariat à l'Energie Atomique
Centre d'Etudes de Bruyères-le-Châtel
Laboratoire Hautes Pressions
B.P. N° 61 - 92120 MONTROUGE

Extrait des comptes rendus du colloque Rayons X et Matière

SIEMENS **Monaco 1973**

PROGRES RECENTS EN DIFFRACTOMETRIE X SOUS TRES HAUTES PRESSIONS

Ph. Schaufelberger, H. Merx et M. Contré
Commissariat à l'Energie Atomique
Centre d'Etudes de Bruyères-le-Châtel
Laboratoire Hautes Pressions
B. P. N° 61 - 92120 MONTROUGE

RESUME

Il existe à première vue une certaine incompatibilité entre les exigences de la radiocristallographie et la nécessité de confiner un matériau pour pouvoir le comprimer jusqu'à des pressions de l'ordre de 100 000 atmosphères.
Après avoir passé en revue les différents aspects du problème, des résultats récents obtenus à l'aide d'un appareillage original construit dans notre laboratoire seront donnés.

Introduction

Bien que certaines études radiocristallographiques aient pu être effectuées a posteriori sur des échantillons soumis à des pressions de plusieurs dizaines de kilobars puis récupérés après trempe, notre connaissance des phases cristallines qui apparaissent sous l'effet de la pression est encore très limitée. La plupart des transformations allotropiques dues à la pression et tout spécialement celles qui concernent les éléments sont en effet parfaitement réversibles, ce qui oblige à avoir recours à des techniques d'analyse in situ, relativement délicates.

L'étude des structures cristallines sous très hautes pressions a débuté il y a environ une vingtaine d'années, mais les progrès effectués ont été très lents comparés aux perfectionnements d'autres méthodes de mesures physiques sous contraintes élevées. Il est en effet particulièrement difficile, même aujourd'hui, d'obtenir un diagramme de diffraction de bonne qualité à des pressions supérieures à quelques dizaines de kilobars.(1, 2).

Pourtant, le développement de cette technique nouvelle est devenu d'autant plus nécessaire que la plupart des hypothèses qui ont pu être formulées dans le passé sur la structure probable des phases hautes pressions se sont révélées particulièrement décevantes. De plus, outre son apport irremplaçable du point de vue structural, la diffractométrie X sous très hautes pressions est un outil extrêmement séduisant qui permet non seulement d'appréhender l'aspect cinétique et par conséquent, les mécanismes profonds des transformations de phases sous hautes pressions, mais rend également possible la détermination d'un grand nombre de données de base, sur les paramètres d'état des solides. C'est en outre, paradoxalement la seule technique qui permet actuellement de mesurer avec précision la pression elle-même lorsqu'elle dépasse 50 kbar. Pour des pressions de cet ordre, en effet, il n'existe plus, du fait de la complexité de l'appareillage, de relation simple entre la force appliquée, la surface des pièces d'appui et la pression résultante. La pression doit être alors définie comme la dérivée partielle de l'énergie libre d'Helmholtz par rapport au volume, à température constante, d'un composé de référence dont on possède une équation d'état rigoureuse d'où l'on tire une isotherme P = f(a), a étant le paramètre de la maille que la diffractométrie X permet de mesurer à chaque stade de l'expérience. (3).

Principes Généraux

Le problème essentiel qu'il convient de résoudre est bien entendu un problème d'accessibilité dont nous allons essayer d'analyser les implications sur le plan des techniques instrumentales. Il existe en effet, une incompatibilité certaine entre les exigences de la radiocristallographie et la nécessité de confiner l'échantillon étudié pour pouvoir le comprimer. Les différentes solutions qui ont été retenues résultent donc presque toujours d'un compromis plus ou moins heureux dont les principaux facteurs limitatifs sont, suivant les cas :

- des performances en pression médiocres,
- une répartition inhomogène de la pression au voisinage de l'échantillon,
- des techniques d'analyse d'autant plus limitées que l'accessibilité est réduite.

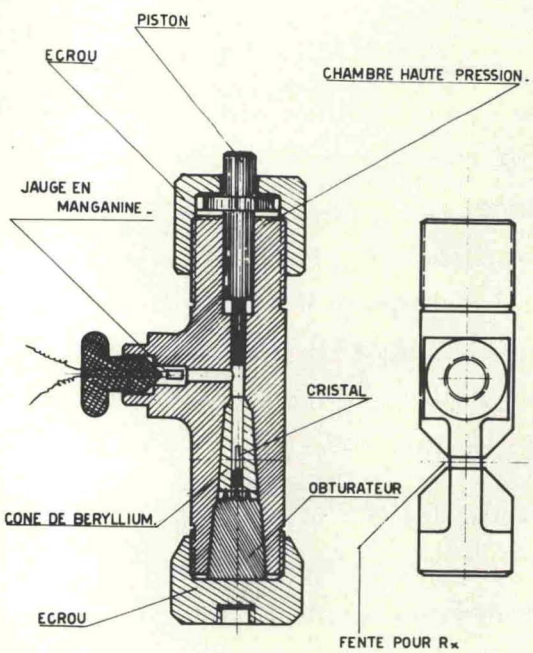


FIG. 1
Chambre pour Rayons X d'après L.F. Vereschagin

Voyons tout d'abord quelles sont les principales méthodes qui sont couramment utilisées pour introduire le faisceau primaire au sein du milieu comprimé et recueillir le rayonnement diffracté par l'échantillon.

1) L'enceinte haute pression peut être rendue transparente vis à vis du rayonnement d'analyse ; c'est le cas des "bombes" en B_4C ou en béryllium. L'utilisation de ces différents matériaux pose cependant de gros problèmes de résistance mécanique et cette catégorie d'appareils répond trop souvent à ce que l'on est en droit d'attendre de leur dénomination. Pour dépasser 20 kbar avec quelques chances de succès, la chambre de Be où B_4C doit être frettée énergiquement par des bagues en acier, ce qui limite alors l'accessibilité dans de fortes proportions.

Le diamant monocristallin est un matériau transparent beaucoup plus intéressant, car lorsqu'il est convenablement orienté, ses caractéristiques mécaniques permettent d'atteindre des pressions très élevées. Malheureusement, il semble que tous les appareils qui ont été réalisés avec des pièces d'appui en diamant souffrent du même défaut : une miniaturisation intense qui est extrêmement préjudiciable à une bonne répartition des contraintes au niveau de l'échantillon lorsque la pression dépasse 40 kbar.

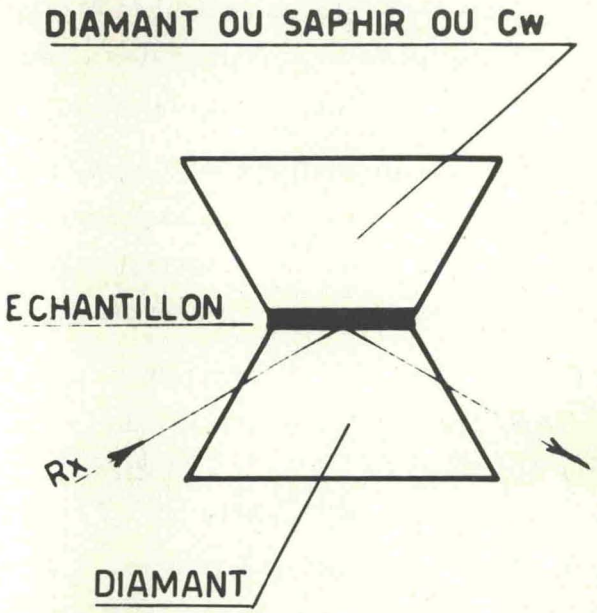


FIG. 2
Enclume de Owen et Col.

2) Il est également possible d'opérer au travers des joints de compression que forment la plupart des appareils générateurs de très hautes pressions en milieu solide ; dans ce dernier cas, ce sera bien entendu le milieu transmetteur de pression qui devra être transparent vis à vis du rayonnement d'analyse et le choix de ce milieu (BN, mélange HLi + B, résines chargées en Bore) est assez délicat, car il doit en outre présenter des caractéristiques mécaniques bien particulières et être de préférence amorphe pour ne pas donner de réflexions parasites. Il faut remarquer à propos des appareils de ce type, dont certaines versions paraissent séduisantes en raison de leur simplicité, qu'une bonne répartition des contraintes au voisinage de l'échantillon, impose dans la plupart des cas un appareillage complexe et relativement difficile à mettre en oeuvre.

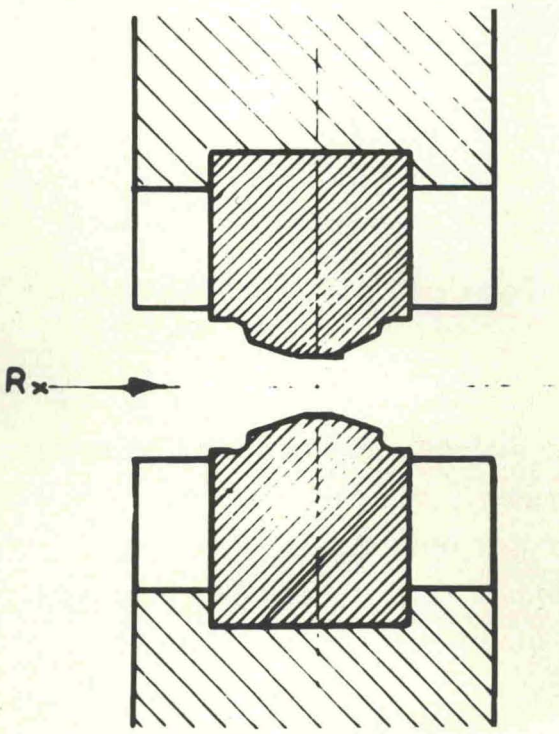


FIG. 3.
Enclume de Jamieson

Quelles vont être maintenant les conséquences de ce problème d'accessibilité sur le plan des techniques X utilisables ?

1) Les diagrammes obtenus à partir de poudres ou de polycristaux ne nécessitent qu'un plan ou une portion de plan pour l'analyse. Ce sont, pour cette raison, les techniques de poudres qui sont le plus couramment utilisées sous très hautes pressions.

Elles ont cependant un défaut important : c'est d'être extrêmement sensibles aux phénomènes d'orientation préférentielle et de croissance des cristallites, qui ne manquent pas de se produire à la suite d'un ou plusieurs changements de phase lorsque la répartition des contraintes au voisinage de l'échantillon n'est pas homogène, d'où l'importance primordiale de ce facteur.

En outre, la plupart des études sont effectuées en transmission sur des échantillons fixes et si elles conviennent relativement bien à la détermination des paramètres d'état, les informations obtenues sont souvent incomplètes lorsqu'il s'agit de déterminer la structure de phases complexes.

2) Les méthodes de diffractométrie X sur monocristaux donnent des informations beaucoup plus intéressantes, mais nécessitent une portion d'espace beaucoup plus étendue. Or, l'accessibilité maximum que l'on peut atteindre actuellement se limite à un angle solide de $\pi/2$ stéradian. Ceci écarte l'utilisation des méthodes telles que la diffractométrie à 3 ou 4 cercles ou les méthodes de Weissenberg ou de Jong-Bouman.

Par contre, la méthode de précession de Buerger dans laquelle la famille de plans réciproques étudiés décrit un mouvement de révolution, convient relativement bien. Bien entendu, il convient de faire croître un monocristal d'orientation convenable et de le préserver de toute discontinuité de contrainte, ce qui limite généralement l'utilisation d'une telle technique aux environs de 40 kbar.

3) Quel que soit l'appareillage haute pression utilisé, le rayonnement X devra traverser une quantité notable de matière, il est donc indispensable d'avoir recours à un rayonnement pénétrant au détriment bien entendu de la résolution. C'est le rayonnement du $K\alpha$ du molybdène $\lambda = 0,71$ Å qui est utilisé dans la plupart des cas.

Notons également qu'une technique de comptage doit être en général préférée à une technique de film ; le milieu transmetteur de pression qui entoure l'échantillon diffuse en effet une bonne partie du rayonnement X et l'on éliminera en partie ce rayonnement diffusé par un réglage approprié des fentes situées devant le compteur. Ce réglage s'opère cependant au détriment de l'intensité et l'enregistrement devra être effectué au pas à pas si l'on veut obtenir une bonne résolution.

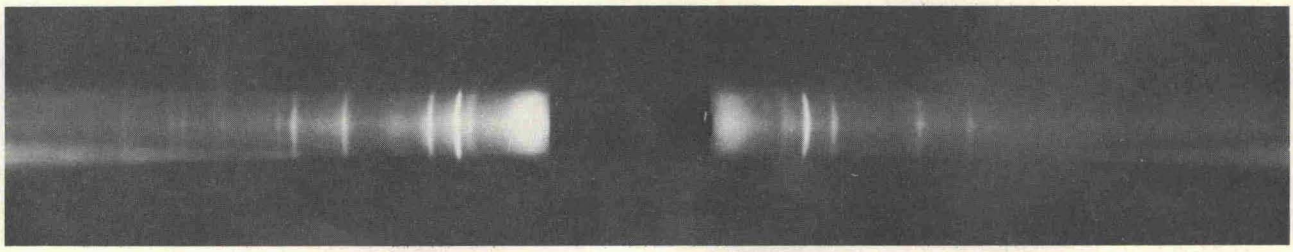


FIG.4

Cliché D. S. de l'argent à 25 kbar d'après Mc. Whan

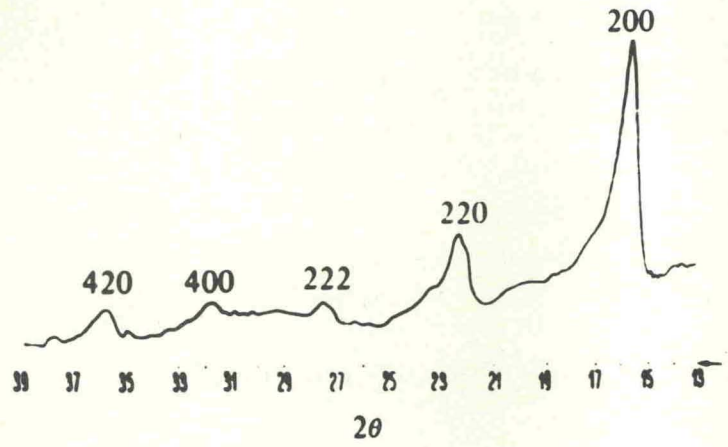


FIG. 5

Diffractogramme de NaCl à 120 kbar d'après Kolobyanina et Kabalkina

Enfin, il existe aujourd'hui une technique très séduisante pour tourner ce problème d'accessibilité : c'est la diffractométrie non dispersive. Ce sont les neutroniciens qui, les premiers, ont appliqué cette méthode d'analyse à l'étude des structures sous très hautes pressions.(4). Or, on sait qu'il existe depuis peu des détecteurs très sélectifs (diodes Ge ou Si dopées ou non) qui permettent de discriminer l'énergie des photons X diffractés par un échantillon cristallin ; l'analyse X non dispersive devient donc possible sous pression mais les premiers résultats obtenus sont encore assez médiocres, car il est difficile de déduire le spectre d'émission du tube et avoir ainsi accès à des mesures précises d'intensité. La résolution est en outre, à l'heure actuelle, encore environ 5 fois plus faible qu'avec les techniques conventionnelles. Il est préférable, pour cette raison, d'associer cette méthode à une chaîne de mesures plus classique.

On voit que l'appareillage idéal n' est pas encore né, puisqu'il devrait à la fois supporter des

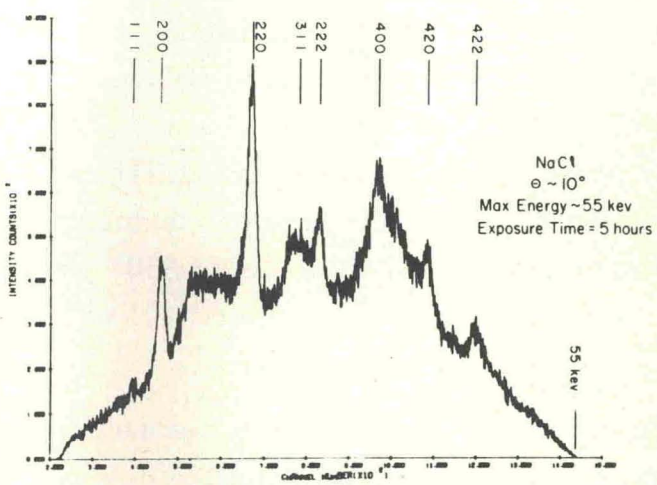


FIG. 6

Diffractogramme non dispersif de NaCl à 26 kbar d'après Freud et Lamori.

efforts considérables et enserrer l'échantillon de tous côtés pour assurer une pluriaxialité parfaite de contraintes, tout en ménageant une accessibilité totale.

Techniques expérimentales et résultats

Sans prétendre apporter une solution définitive, l'appareil qui a été conçu dans notre laboratoire, la presse hexaédrique, répond au double but d'obtenir une pression aussi homogène que possible au sein d'un milieu transmetteur solide et un plan d'analyse entièrement dégagé permettant d'opérer en transmission comme en réflexion. Des pressions de l'ordre de 100 kbar peuvent être aisément atteintes et l'homogénéité de la répartition des contraintes revêt, comme nous l'avons signalé plus haut, une importance particulière, d'autant que l'on voulait pouvoir bénéficier des conditions de Bragg-Brentano qui requièrent une configuration rigoureusement plane de l'échantillon. (5, 6).

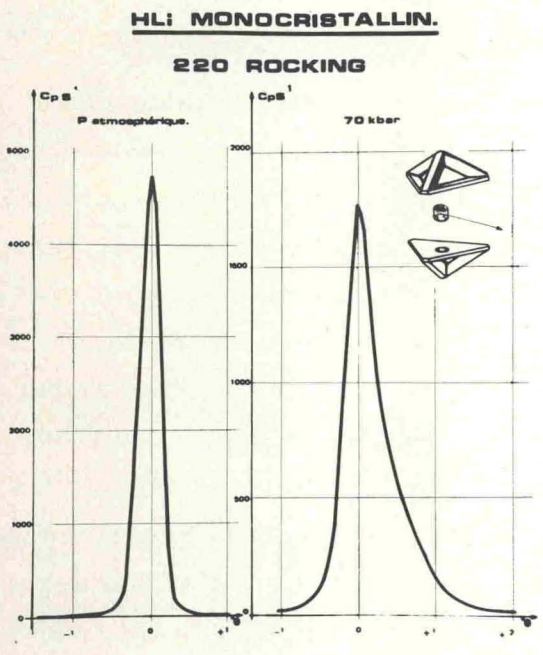


FIG. 7
Presse hexaédrique : Analyse sous pression de la réflexion 220 de HLi monocristallin

L'excellente répartition des contraintes au voisinage de l'échantillon a été l'objet d'expériences récentes qui ont montré que l'on pouvait suivre la réflexion 220 d'un monocristal de HLi jusqu'à 70 kbar sans dommages notables pour l'échantillon dont la désorientation moyenne reste inférieure au degré.

La presse hexaédrique est un appareil générateur de très hautes pressions à enclumes multiples comportant 6 vérins hydrauliques de 300 Tonnes munis, à leurs extrémités, d'enclumes en CW dont la convergence engendre un volume hexaédrique isocèle. On voit que le solide comprimé, au centre duquel est placé l'échantillon à étudier, possède un plan de symétrie qui le rend particulièrement bien adapté aux mesures de diffractométrie X par la méthode des poudres, en transmission comme en réflexion ; on dispose en effet d'un angle de 360° pour introduire le faisceau X ou recueillir le rayonnement diffracté par l'échantillon au travers des trois joints de compression contenus dans ce plan.

Un diffractomètre spécial à commande numérique a été également réalisé afin de tirer le meilleur parti possible des avantages pouvant résulter de la géométrie retenue. Il est constitué d'un statif rigide et d'un ensemble de deux couronnes mobiles qui permettent, si l'on utilise la méthode Debye-Scherrer, de simuler

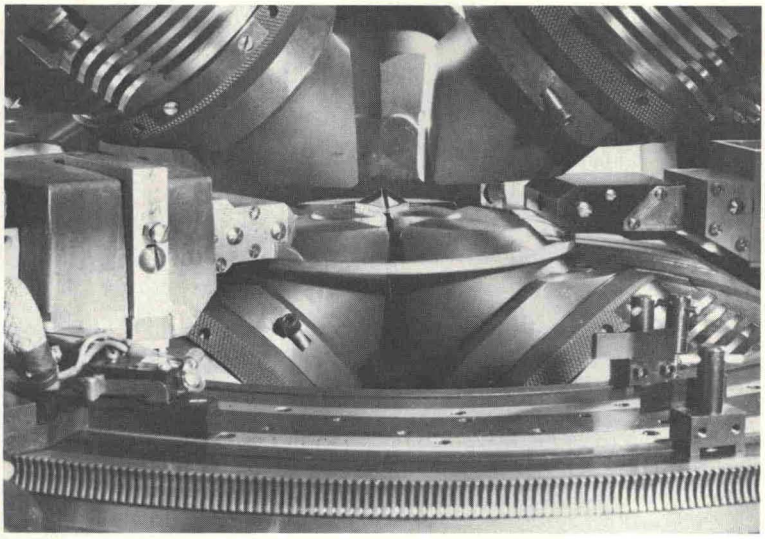


FIG. 8

Presse hexaédrique : détail du plan d'analyse montrant la disposition du diffractomètre et la cellule haute pression.

une rotation de l'échantillon sur lui-même par une oscillation rapide de l'ensemble tube - compteur à angle de Bragg constant, mais surtout d'opérer en pseudo-focalisation par réflexion - Méthode de Bragg - Brentano - grâce à un mouvement θ , $-\theta$ de grande précision (7).

Afin d'évaluer les performances de l'appareillage, une étude radiocristallographique a été entreprise sur le bismuth (8,9).

Le bismuth présente un diagramme de phase relativement complexe sur lequel on peut remarquer une anomalie de la courbe de fusion et 7 formes allotropiques distinctes. L'existence des phases I à V est connue depuis longtemps puisqu'elles ont été mises en évidence par Bridgman dès 1942 (10), mais il n'en est pas de même en ce qui concerne leur structure cristalline ; en effet, seules les phases I, stable à la pression atmosphérique, et II, obtenue par diffraction neutronique, ont pu être déterminées. Ceci est dû, en majeure partie, au nombre atomique élevé de cet élément (Z = 83) et au fait qu'il diffracte très mal et se prête volontiers à des phénomènes d'orientation préférentielle qui rendent l'analyse radiocristallographique de ses phases hautes pressions très difficile, d'où l'échec de très nombreuses tentatives (11,12,13,14,15,16) en vue de déterminer en transmission la structure des phases II et III.

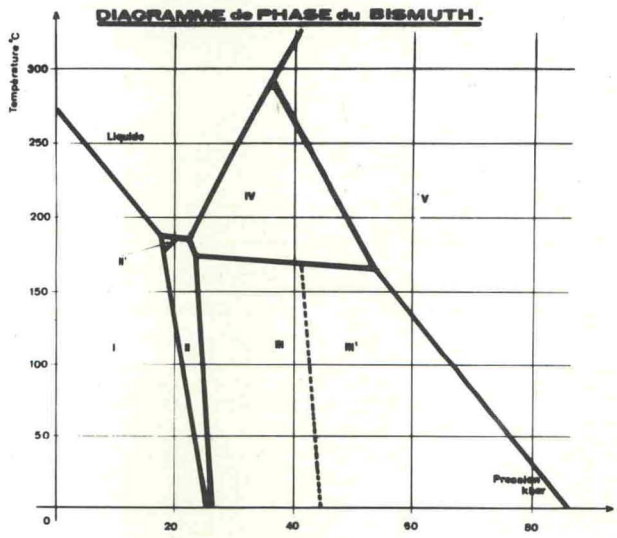


FIG. 9

Diagramme de phase du bismuth d'après F.P. Bundy

La structure cristalline du bismuth V a pu être obtenue à 90 kbar à la température ambiante par diffractométrie de rayons X en réflexion suivant la méthode

de Bragg - Brentano. Le réseau est cubique centré Im 3m à 2 atomes par maille situés aux points de coordonnées (0, 0, 0) et (1/2, 1/2, 1/2). Le paramètre cristallin est de 3,800 ± 0,005 Å et l'accord entre intensités observées et calculées pour dix réflexions X se traduit par un facteur résiduel de 0,1, ce qui est très satisfaisant pour un travail à des pressions aussi élevées. D'autres essais sont en cours sur les phases III et IV.

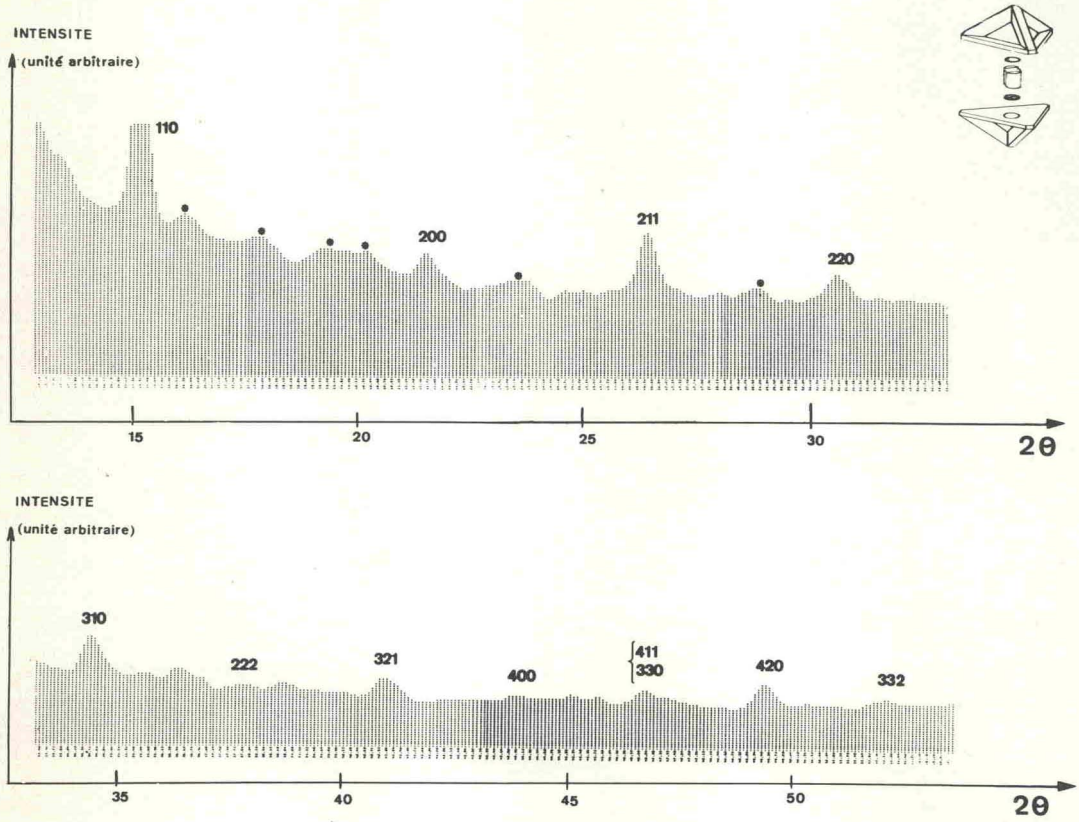


FIG. 10

Diffractogramme du bismuth V à 90 kbar et 25°C

TABLEAU 1 - Bismuth V : Résultats

Raie n°	h k l	d (Å)		I/I_1	
		mesuré	calculé	mesuré	calculé
1	1 1 0	2,673	2,6870	100	100
2	2 0 0	1,889	1,9000	16	20
3	2 1 1	1,545	1,5513	30	45
4	2 2 0	1,338	1,3435	18	15
5	3 1 0	1,198	1,2017	24	21
6	2 2 2	1,095	1,0970	5	5
7	3 2 1	1,014	1,0156	15	24
8	4 0 0	0,9494	0,9500	2	2
9	4 1 1 / 3 3 0	0,8933	0,8957	6	12
10	4 2 0	0,8497	0,8497	14	6
11	3 3 2	0,8083	0,8102	5	5

Conclusion

Malgré une certaine complexité de l'appareillage qui résulte des difficultés mêmes de la mesure, la technique utilisée semble très prometteuse et devrait permettre d'apporter à l'avenir une contribution non négligeable à l'étude des structures sous pressions élevées.

Bibliographie

1. J.C. Jamieson and A.W. Lawson, J. Appl. Phys., 33 , 776,780 (1962)
2. M.D. Banus, High Temperatures High Pressures, 1 , 483,514 (1969)
3. D.L. Decker, W.A. Basset, L. Merrill, H.T. Hall and J.D. Barnett, High Pressure Calibration - a critical review, High Pressure Data Center, B.Y.U., Provo, Utah.
4. R.M. Brugger, R.B. Bennion, Phys. Lett. 24 A, 714 (1967).
5. M. Contré, Brevet N° 395.599 du 8 Mars 1965.
6. M. Contré, High Temperatures - High Pressures, 1, 339-356, (1969).
7. Ph. Schaufelberger, M. Contré, 2ème Colloque International sur les Méthodes analytiques par rayonnement X, Toulouse, Septembre 1971.
8. Ph. Schaufelberger, M. Contré, H. Merx, High Temperatures - High Pressures, 4, 111, (1972).
9. Ph. Schaufelberger, H. Merx, M. Contré, à paraître dans High Temperatures - High Pressures.
10. P.W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts. Sci. 74, 425-440 (1942).
11. L.F. Vereschagin, I.V. Brandt, Soviet Phys. Doklady, 1, 312 (1957).
12. S.C. Jamieson, A.W. Lawson, N.D. Nachtrieb, Rev. Sci. Instr., 30, 1016, (1959).
13. J.S. Kasper, J.E. Hilliard, J.W. Cahn, V.A. Phillips, W.A.D.C. Tech. Rept. General Electric Co. (Schnectady, N.Y.) 59-747, (1960).
14. C.J. Piermarini, C.W. Weir, J. Res. Nat. Bur. Std., A66, 325, (1962).
15. T.R.R. McDonald, E. Gregory, G.S. Barberich, D.B. McWhan, T.H. Geballe J.W. Hull, Phys. Lett., 14, 16, (1965).
16. S.S. Kabalkina, Y.N. Kolobyanina, L.F. Vereschagin, Soviet Phys. JETP, 31, 259-263 , (1970).

Siemens S.A., Service Instrumentation Scientifique,
39-47, Bld. Ornano, 93200 Saint-Denis
Tél. 243.30.20

SIEMENS SOCIETE ANONYME

Imprimerie MUSIN
Mars 1974