

Appareil pour Mesures de Diffraction de Rayons X à Basse Température

PAR ALBERTO F. BONFIGLIOLI*

Service de Physique des Solides, Faculté des Sciences, Orsay (S. et O.), France

ET OLIVIER TESTARD

Service de Physique des Solides et de Résonance Magnétique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay (S. et O.) France

(Reçu le 27 Juillet 1963)

An apparatus for measuring X-ray scattering with the help of a counter goniometer at temperatures in the range 87 to 380 °K is described. The sample can be introduced into and taken from the apparatus under liquid nitrogen.

De très nombreux dispositifs de mesures de diffusion ou diffraction des rayons X à basse température ont été décrits (Steward, 1955). Dans la plupart des cas, ils sont destinés à refroidir des échantillons préalablement fixés et réglés sur l'appareil de mesure à la température ambiante. Le problème que nous avons rencontré dans l'étude d'alliages évoluant à des températures inférieures à l'ambiante (Bonfiglioli, 1962; Bonfiglioli & Levelut, 1963) ou de cristaux irradiés à la température de l'azote liquide (Perret, 1963) est

différent: il s'agit de prendre un échantillon dans l'azote liquide et de l'étudier sans jamais le réchauffer à l'ambiante. Le système que nous allons décrire permet cette manipulation ainsi que la mesure de la diffusion des rayons X au moyen d'un goniomètre à compteur, à une température fixée entre 87° et 380 °K.

L'agent réfrigérant est un courant d'azote, évaporé à partir du liquide et guidé jusqu'à l'échantillon par un conduit en forme de Π (Fig. 1). La puissance W_{ev} dissipée dans la résistance d'évaporation R_{ev} produit un courant d'azote d'un débit Q g.sec⁻¹, tel que $W_{ev} = C_{vp}Q$, où C_{vp} est la chaleur latente de vaporisation de l'azote. La vapeur initialement à la température d'ébullition de l'azote, 77 °K, remonte par un tube entouré d'une enceinte vide (le vide est simplement un vide primaire amélioré avec du charbon actif), elle passe sur une résistance de chauffage R_{ch} où est dissipée la puissance W_{ch} et la vapeur est réchauffée à la température T , tel que $W_{ch} = C_p Q (T - 77 \text{ °K})$, où C_p est la chaleur spécifique de l'azote. D'où

$$W_{ch}/W_{ev} = K(T - 77 \text{ °K}) \quad (1)$$

où K est une constante, $K = C_p/C_{vp} = 4,75 \times 10^{-3} \text{ °K}^{-1}$.

L'expression (1) n'est pas rigoureuse parce que nous avons négligé les pertes dans tout le parcours de la vapeur. Cependant, l'expérience montre que (1) est une bonne approximation: on trouve expérimentalement que la température T est une fonction linéaire du rapport des puissances. Le coefficient de proportionnalité est cependant différent de ce que l'on peut prévoir par (1) à cause des pertes, lesquelles sont d'ailleurs faciles à calculer à partir des valeurs expérimentales.*

Pour adapter le système de refroidissement à la chambre de diffraction, nous avons été conduits à deux montages différents. Tous les deux ont été conçus pour s'adapter à un goniomètre à platine horizon-

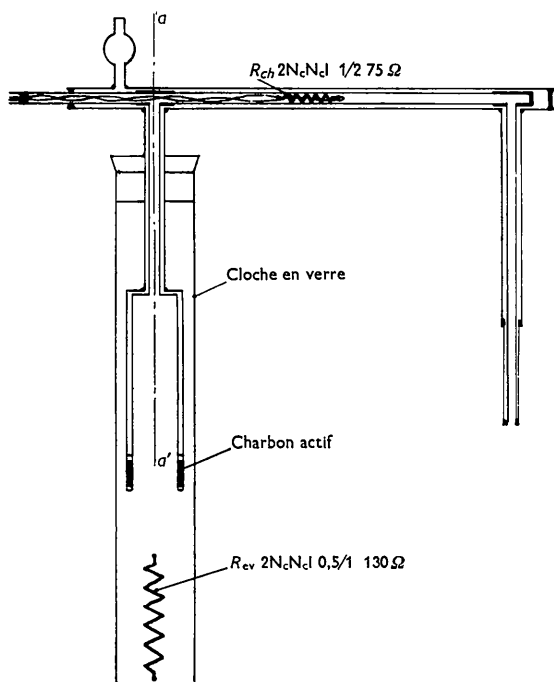


Fig. 1. Les résistances R_{ev} et R_{ch} sont des éléments chauffants 'THERMOCOAX', dont le type est indiqué en légende.

* Adresse permanente: Departamento de Metalurgia, Comision Nacional de Energia Atomica, Buenos Aires, Argentine.

* Ce dispositif n'est qu'une version d'un système construit et employé depuis plusieurs années par le groupe de basse température du Service de Physique des Solides au Centre d'Études Nucléaires de Saclay (France).

tale. Il serait possible sans difficulté de faire l'adaptation à d'autres goniomètres.

Le premier montage, très simple, ne permet l'entrée et la sortie des rayons X que dans un angle solide très restreint (étude d'une raie de diffraction, diffusion aux petits angles avec faisceau de faible hauteur, etc.). La chambre (Fig. 2) est simplement un bloc de

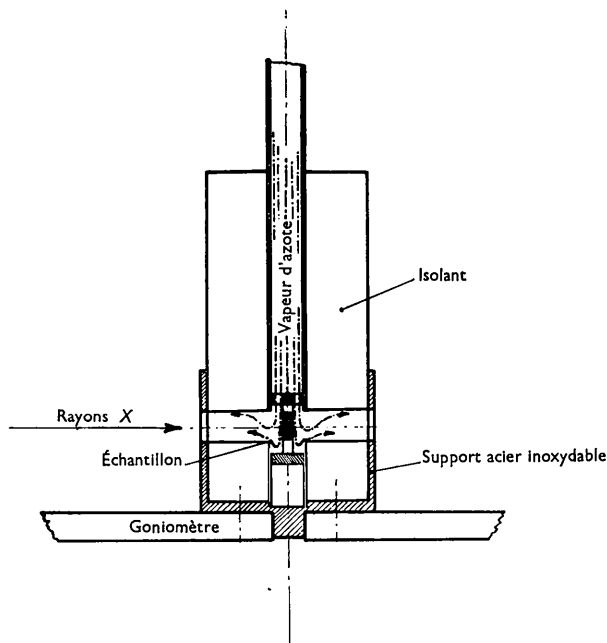


Fig. 2. Coupe schématique de la chambre pour l'étude de la diffusion dans un angle solide très restreint.

polystyrène expansé (connu dans le commerce sous le nom de SIPROR en France, et STEAROFAM aux États Unis), fixé par un support rigide sur le goniomètre. Deux étroits canaux permettent l'entrée et la sortie du faisceau des rayons X. Comme ces canaux sont petits (de section inférieure à 150 mm²) le courant d'azote sortant empêche le givrage de l'échantillon sans qu'aucun écran ne soit interposé sur le trajet du faisceau de rayons X. Cette chambre nous permet d'étudier la diffusion dans un domaine angulaire de 20° (2θ) environ.

Quand les conditions de l'expérience exigent des ouvertures plus grandes (rayons sortant sous un angle plus étendu, diffusion aux petits angles avec un faisceau haut) le système précédent est inefficace. L'échantillon doit être enfermé dans une chambre à double paroi, formant Dewar, avec fenêtres transparentes aux rayons X. Les fenêtres en 'MYLAR', que nous avons d'abord essayées ne sont pas satisfaisantes. En effet, elles ne sont pas étanches, et sont très fragiles. D'autre part, elles sont trop isolantes, et les fenêtres extérieures arrivent à se refroidir par rayonnement, ce qui produit une condensation sur elles. En plus le 'MYLAR' donne des anneaux de diffraction très gênants. C'est le béryllium qui nous a donné entière

satisfaction. Dans le modèle de chambre que nous avons construit (Fig. 3) pour étudier la diffusion aux petits angles, avec un faisceau suffisamment haut pour justifier le traitement théorique de 'faisceau infini' (Guinier & Fournet, 1955) les fenêtres en béryllium sont simplement des lames de 0,2 mm d'épaisseur. Elles sont assemblées à la chambre par des brides plates, l'étanchéité étant assurée à l'intérieur par des joints en plomb, et à l'extérieur par des joints toriques ordinaires. Ce modèle permet le passage d'un faisceau de rayons X de 35 mm de haut, et on peut explorer un domaine angulaire de 20° en 2θ, de chaque côté du faisceau direct. Dans des expériences qui exigent une ouverture angulaire plus grande, les fenêtres de passage des rayons X pourraient être deux cylindres concentriques en béryllium, fabriqués industriellement, et qui pourraient être soudés sans difficulté.

Dans tous les cas, l'échantillon est placé dans un porte-échantillon fixé à l'extrémité d'un tube d'acier inoxydable. La canne de sortie du dispositif en forme de Π vient s'engager librement dans ce tube ce qui permet une rotation facile de la chambre par rapport à la canne. Le porte-échantillon s'engage dans un logement ajusté de la chambre, ce qui assure la précision de sa position.

Pour mettre en place un échantillon à basse température, on le saisit avec des pinces et on le place dans le porte-échantillon sous azote liquide; on fait débiter un courant d'azote froid par le dispositif en forme de Π et, sans sortir l'échantillon de l'azote liquide on engage le tube qui supporte le porte-échantillon dans la canne de sortie du conduit en Π. Le tube support du porte-échantillon porte un cylindre isolant (en Sipror) qui peut coulisser parallèlement à l'axe du tube; avec l'échantillon toujours dans l'azote liquide, on fait coulisser le cylindre isolant de façon à couvrir le porte-échantillon. A ce moment, on peut le transporter vers la chambre sans difficulté, car le courant d'azote sortant du conduit en Π, maintiendra la température basse et empêchera toute condensation sur l'échantillon. Dans le premier modèle de chambre décrit (Fig. 2), le cylindre en Sipror constitue le corps de la chambre qu'on emmanche directement dans le support rigide au centre du goniomètre. Dans le deuxième modèle (Fig. 3), on doit prendre la précaution de remplir la chambre avec de l'azote liquide pour éviter que l'échantillon soit introduit dans une enceinte 'chaude'. Les vapeurs d'azote qui arrivent par le conduit en Π chassent le liquide et après un certain temps, la chambre finit par prendre la température des vapeurs. Le cylindre isolant, dans ce cas, est déplacé vers la partie supérieure du tube, une fois le porte-échantillon dans la chambre.

Dans les deux cas, l'ajustement en position se fait grâce au mouvement de rotation du Π autour de l'axe aa' (Fig. 1) et des déplacements vertical et horizontal du support à crémaillère sur lequel est placé le réservoir d'azote liquide.

Le système s'est montré très commode pour faire

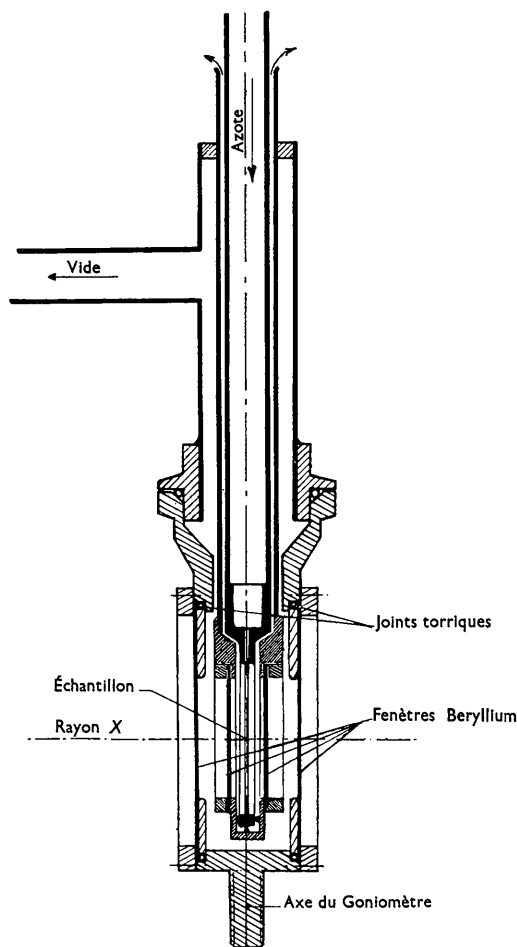


Fig. 3. Schéma de la chambre à double paroi.

des traitements thermiques à basses températures. Par exemple, il est très aisé de porter pendant un certain temps un échantillon à une température voulue, et après, revenir à une autre température plus basse à laquelle l'échantillon n'évolue pas, pour faire les mesures.

Dans la chambre à double paroi, l'inertie thermique est grande et par conséquent les changements de température sont trop lents. Pour cette raison, il n'est pas indiqué d'effectuer des traitements thermiques à l'intérieur de cette chambre. Il est préférable de les faire à l'extérieur, avec le porte-échantillon protégé par le cylindre isolant dans des conditions analogues à celles dans lesquelles on transporte l'échantillon à froid depuis le bain d'azote liquide à la chambre.

La température est reproductible et constante à une variation inférieure à $\pm 2^\circ\text{C}$ près. La descente de niveau d'azote liquide dans le réservoir commence à produire une dérive sensible dans la température au bout de 4 heures. Pour des expériences longues qui doivent se conduire en l'absence d'un opérateur, il serait très commode d'avoir un dispositif automatique pour maintenir le niveau d'azote liquide dans le réservoir, dans les limites convenables.

La consommation d'azote liquide est faible surtout pour la chambre à double paroi. La température est maintenue à 89°K avec une dépense inférieure à un $\frac{1}{2}$ litre par heure.

Notre appareil a été conçu pour recevoir des échantillons plats, d'épaisseur comprise entre 0,01 et 1,5 mm (échantillons métalliques polycristallins, ou cristaux avec faces planes clivées). Leur mise en place à froid ne soulève pas de grosses difficultés. Par contre, il ne serait pas possible de régler l'orientation d'un petit cristal placé sur une tête goniométrique. Il nous semble que vouloir à la fois, orienter d'une façon précise un cristal quelconque sur une tête de goniomètre, et le maintenir constamment à basse température, soulève des difficultés très grandes, vraisemblablement sans solution simple.

Nous sommes heureux de pouvoir manifester ici notre profonde gratitude à Monsieur le Professeur A. Guinier, pour l'intérêt qu'il a bien voulu nous accorder ainsi que pour ses nombreuses suggestions et son aide dans la préparation du manuscrit.

Nous remercions aussi Monsieur Herpin, Chef du Service de Physique des Solides et de Résonance Magnétique au Centre d'Études Nucléaires de Saclay, pour les facilités qu'il nous a accordées pendant la réalisation de ce travail.

Un de nous (A.B) a bénéficié de l'appui de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique et de la Comisión Nacional de Energia Atomica (Argentine).

Références

- BONFIGLIOLI, A. (1962). *J. Phys. Radium*, **23**, 817.
 BONFIGLIOLI, A. & LEVELUT, A. M. (1963). *Communication VI Assemblée Union Internationale de Cristallographie*, Rome, Italie. *Acta Cryst.* **16**, A 98.
 GUINIER, A. & FOURNET, G. (1955). *Small Angle Scattering of X-rays*. New York: Wiley.
 PERRET, R. (1963). Thèse 3ème Cycle, Université de Paris.
 STEWARD, E. G. (1955). In *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. (Peiser, Rooksby, Wilson ed.), London: The Institute of Physics.