

Zeitschrift: Ingénieurs et architectes suisses
Band: 105 (1979)
Heft: 7

Artikel: Détermination de la taille de petits cristaux par diffraction électronique
Autor: Solliard, Christian / Duc, Pierre
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-73820>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 22.11.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

2.6 Les stratégies énergétiques

Un certain nombre de stratégies sont prévues afin de donner un poids différent aux contraintes agissant sur :

les prix,
la sécurité,
l'environnement.

Des analyses de sensibilité feront varier :
la quantité des ressources,

les prix de l'énergie,
l'environnement (nucléaire et CO₂),
le produit national brut.

De plus, les technologies sont classées en catégories permettant de simuler une

date d'introduction accélérée sur le marché et un taux d'implantation accéléré³.

3. Conclusion

Le modèle décrit est actuellement appliqué à quelques pays (USA, Royaume-

³ Voir à ce sujet : *An International Programme for Evaluating Energy Technologies and Strategies*, par F. ALTDORFER, M. FINNIS, ST. RATH-NAGEL, présenté à la Conférence on Energy and Community development, Athènes, 10-15 juillet 1978.

Uni, RFA, Japon) pour éliminer les stratégies sans fondement. Dans un deuxième temps, chaque pays de l'AIE choisira ses stratégies et c'est ensuite qu'un modèle global sera conçu.

Les résultats, objet de la phase 3, seront prêts en 1979, après que des critères de choix aient été explicités.

Adresse de l'auteur :

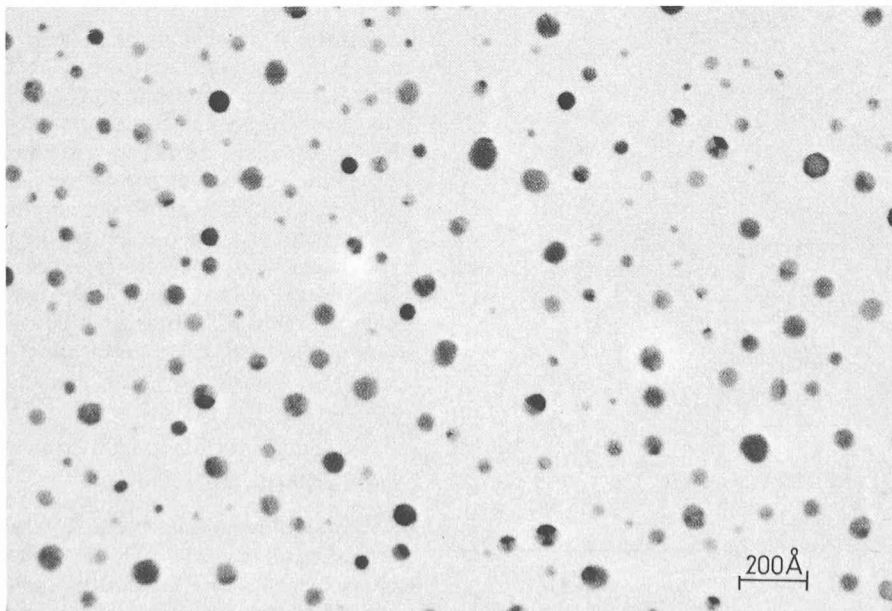
Jean-Michel Toinet
Institut de production d'énergie
de l'École polytechnique fédérale
Avenue Dapples 17
1006 Lausanne

Détermination de la taille de petits cristaux par diffraction électronique

par Christian Solliard et Pierre Duc, Lausanne

La physique des petits agrégats (ou petits cristaux) étudie les propriétés de systèmes composés de quelques atomes jusqu'à quelques milliers d'atomes, soit des tailles comprises entre quelques angströms et quelques centaines d'angströms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Pour de tels systèmes, l'importance de la surface par rapport au volume conduit à l'apparition de propriétés nouvelles que l'on appelle « effet de taille » (dans un agrégat de 150 atomes, soit une taille d'environ 15 \AA , plus de 60 % des atomes sont à la surface). On aura ainsi un effet de taille thermodynamique, par exemple l'abaissement de la température de fusion lorsque la taille des cristaux diminue, effet mis en évidence expérimentalement en particulier pour l'or [1]¹. On peut également observer un effet de taille « structural » lorsque l'énergie superficielle devient comparable à certaines énergies de volume (énergie de déformation...).

Fig. 1. — Micrographie électronique d'un échantillon d'or obtenu par évaporation sous vide sur un film mince de carbone amorphe. Taille moyenne: 70 \AA .



Abstract :

The size of small crystals has sometimes been determined by electron diffraction, using the Scherrer formula $D = \lambda/\Delta\theta$ which is a relation between the angular width of the Debye-Scherrer diffraction rings, the crystal diameter D and the electron wavelength. By electron diffraction and microscopy measurements, we have shown that this method does not apply in that simple way in the case of gold crystals smaller than 200 \AA . These results can be understood in considering the particular structure of the crystals.

Effet de taille structural

La forme d'équilibre pour un cristal est celle bien connue de Wulff [2] qui minimise l'énergie de surface. Pour plusieurs métaux cubiques à faces centrées (abrégiés cfc), la forme de Wulff est un cubo-octaèdre avec des plans (111) et (100) à l'extérieur. Pourtant, l'observation en microscopie électronique de petits cristaux de métaux cfc (Or, Argent, etc.) fait apparaître à l'intérieur des cristaux des contrastes, généralement en forme de triangle ou de losange, qui ne peuvent être expliqués par ce modèle (fig. 1).

L'observation des figures de diffraction électronique obtenues à partir d'échantillons d'or fabriqués par évaporation sous vide sur une face fraîchement clivée de NaCl a permis à Ino [3] de concevoir un modèle de particule dite « multimâclée » expliquant ces contrastes. En particulier, le modèle icosaédrique est constitué d'un empilement de 20 tétraèdres (structure cfc, plans (111) à l'extérieur) ayant un sommet commun et séparés entre eux par des mâcles (faute d'empilement des plans (111)). Cet édifice de symétrie quinaire (on ne peut plus parler de cristal au sens de la cristallographie classique) ne « remplit » pas l'espace : le « défaut de fermeture » existant entre les tétraèdres serait comblé par une déformation du réseau de

¹ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie en fin d'article.

chaque tétraèdre. Une telle déformation a d'ailleurs été mise en évidence pour les plans (111) par microscopie électronique à haute résolution sur des cristaux d'or ayant une structure décaédrique [4] (cinq tétraèdres ayant une arête commune).

De nombreux travaux confirment l'existence de structures anormales, pentagonales ou icosaédriques, pour les métaux cfc : Kimoto et Nishida [5] dans le cas de particules d'or, d'argent, de nickel et de palladium obtenues par évaporation dans un gaz rare, Allpress et Sanders [6] (or, palladium et nickel sur du mica) et Gillet [7, 8] (or sur du NaCl) dans le cas de dépôts obtenus par évaporation sous vide.

Stabilité des structures « multimâclées »

Des calculs d'énergies basés sur des modèles d'interaction entre les atomes [9, 10] montrent que pour les très petits agrégats (13, 55 et 147 atomes en particulier) la forme icosaédrique est favorisée par rapport à la structure cfc normale. Cela a été confirmé par les expériences de Farges [11] dans le cas d'un jet moléculaire d'Argon obtenu par détente du gaz à travers une buse. Pour les cristaux de plus grande taille, un point de vue est alors de considérer la structure icosaédrique comme un état métastable résultant de la croissance atome par atome autour d'un germe initial ayant déjà la symétrie quinaire caractéristique [12]. Dans une approche différente, Ino [13] a montré, en faisant un bilan des énergies de surface, de déformation et de mûclage que le modèle icosaédrique est

thermodynamiquement plus stable qu'un cristal de Wulff de même volume, jusqu'à une taille limite qui est d'environ 100 Å pour l'or. En somme, l'icosaèdre est plus stable que le cristal de Wulff tant que le gain d'énergie de surface réalisé en mettant des faces (111) (faible énergie superficielle) à l'extérieur est plus grand que l'énergie de mûclage et l'énergie nécessaire pour déformer les tétraèdres. Lorsque l'on recuit des cristaux d'or compris entre 50 et 150 Å pour les amener à l'équilibre thermodynamique, on constate effectivement que le nombre de cristaux ayant une structure icosaédrique augmente [14]. D'autre part, l'expérience de Yagi [15] réalisée sur la croissance in situ de cristaux d'argent sur MoS₂ montre que la coalescence entre deux cristaux peut conduire, par un réarrangement des atomes à la formation d'un cristal icosaédrique.

Détermination de la taille par diffraction électronique

La taille moyenne d'une poudre cristalline, c'est-à-dire d'un échantillon constitué d'un grand nombre de cristaux d'orientations aléatoires est quelquefois déterminée à partir de la largeur des raies de diffraction électronique par la formule de Scherrer [16]

$$D = \lambda L / \Delta$$

où D = diamètre des cristaux,

λ = longueur d'onde des électrons (0,0536 Å pour 50 kV),

L = longueur de caméra = distance échantillon-fente d'analyse,

Δ = largeur intégrale des anneaux de diffraction.

Cette méthode de détermination de la taille peut être intéressante lorsque les échantillons ne se prêtent pas à une étude par microscopie électronique, en particulier pour des cristaux ayant une taille inférieure à 30 Å.

Le but du travail de diplôme était de déterminer dans quelle mesure cette formule est encore applicable pour des cristaux d'or, sachant que leur structure est « anormale ».

Il faut remarquer que, en plus de l'élargissement résultant de la taille finie des cristaux, d'autres facteurs peuvent intervenir :

- Un élargissement dû à l'instrumentation (dispersion angulaire du faisceau électronique, dimensions de la fente d'analyse).
- Un élargissement dû aux défauts cristallins, en particulier aux déformations du réseau.

L'instrument utilisé pour ces mesures est un diffractographe électronique de 50 kV. La figure de diffraction (anneaux de Debye-Scherrer) est balayée devant une fente d'analyse, les intensités électroniques étant mesurées à l'aide d'un détecteur semi-conducteur et d'une chaîne de comptage. Les échantillons ont été obtenus par évaporation sous vide d'or sur un support mince de carbone amorphe, suivie d'un recuit à 650°C pendant une heure (fig. 1). Leur distribution de taille a été déterminée par microscopie électronique.

Sur la figure 2, nous avons représenté la largeur intégrale de l'anneau (220) (unités arbitraires) en fonction de l'inverse du diamètre moyen des cristaux, ceci pour sept échantillons ayant une taille comprise entre 50 Å et 170 Å ; l'élargissement dû à l'instrumentation a déjà été déduit, par déconvolution. On constate qu'il y a un désaccord important entre la droite ajustée par régression sur ces points et la droite correspondant aux prévisions de la formule de Scherrer (traitillé) :

a) La droite expérimentale ne passe pas par l'origine ; lorsque D tend vers l'infini, on a un élargissement résiduel qui peut s'interpréter comme un effet des déformations du réseau cristallin. Les points représentés par des cercles ont été calculés à partir des points expérimentaux en tenant compte d'un élargissement $\Delta_e = 240$ de type gaussien ; cette valeur, ajustée de manière à annuler l'élargissement résiduel correspond à une déformation $e = 2\%$, calculée à l'aide de l'expression donnée par Schoening [17].

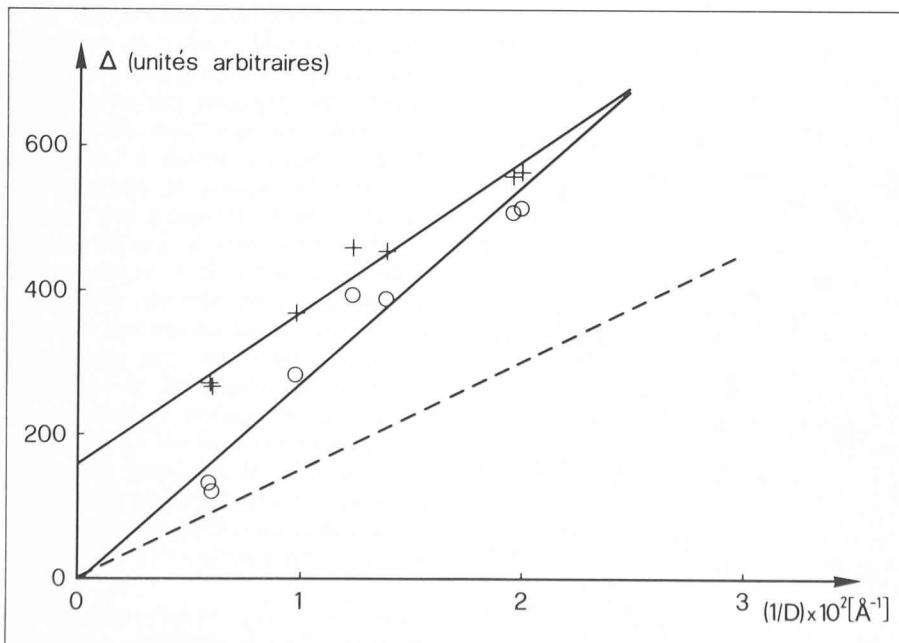
$$\Delta_e = L e \operatorname{tg} \theta$$

θ = angle de diffraction

b) Ayant tenu compte de l'effet des déformations, la pente de la droite passant par les cercles est alors environ 1,8 fois plus grande que la pente

Fig. 2. — Largeur intégrale Δ de l'anneau (220) en fonction de l'inverse du diamètre des cristaux.

+ = Résultats expérimentaux
○ = Résultats corrigés en tenant compte d'une déformation du réseau
--- = Droite correspondant à la formule de Scherrer.



de la droite de Scherrer. Cela signifie que ce n'est pas le cristal entier qui diffracte, mais seulement une sous-partie du cristal, que l'on peut appeler domaine de cohérence.

Ces résultats sont en bon accord avec le modèle de particule multimâclée proposé par Ino [3]. En effet, dans le modèle icosaédrique, les sous-parties diffractantes sont des tétraèdres ou des couples de tétraèdres. Or, le rapport entre la largeur d'un anneau de diffraction pour une sphère de volume V et pour un tétraèdre de volume $V/20$ est d'environ 2,45 (approximativement $\sqrt[3]{20}$), et d'environ 1,95 pour un couple de tétraèdres. La valeur expérimentale de 1,8 que nous obtenons est donc en bon accord avec les chiffres si l'on tient compte du fait que tous les cristaux n'ont probablement pas une structure MTP.

Quant à la valeur de 2 % obtenue pour les déformations, il faut la comparer aux déformations du tétraèdre, toujours dans le modèle icosaédrique :

$$e_{[110]} = e_{[112]} = 2,95 \%$$

$$\text{et } e_{[111]} = 4,89 \%$$

Références:

- [1] BUFFAT PH., BOREL J.-P. : *Phys. Rev. A13* (1976), 2287.
- [2] DEFAY R., PRIGOGINE I. : *Tension superficielle et adsorption*, Desoer (1951).
- [3] INO S. : *J. Phys. Soc. Japan* 21 (1966), 346.
- [4] KOMODA T. : *Jap. J. Appl. Phys.* 7 (1968), 27.
- [5] KIMOTO K., NISHIDA I. : *J. Phys. Soc. Japan* 22 (1967), 940.
- [6] ALLPRESS J. G., SANDERS J. V. : *Surf. Sci.* 7 (1967), 1.
- [7] GILLET E., GILLET M. : *J. Cryst. Growth* 13/14 (1972), 212.
- [8] GILLET E., GILLET M. : *Thin Solid Films* 15 (1973), 249.
- [9] FUKANO Y., WAYMAN M. : *J. Appl. Phys.* 40 (1969), 1656.
- [10] HOARE M. R., PAL P. : *Adv. Phys.* 20 (1971), 161.
- [11] FARGES J. : Thèse de doctorat. Univ. Paris-Sud (1977).
- [12] GILLET M. : *J. Cryst. Growth* 36 (1976), 239.
- [13] INO S. : *J. Phys. Soc. Japan* 27 (1969), 941.
- [14] SOLLIARD C., BUFFAT PH., FAES F. : *J. Cryst. Growth* 32 (1976), 123.
- [15] YAGI K., TAKAYANAGI K., KOBAYASHI K., HONJO G. : *J. Cryst. Growth* 28 (1975), 117.
- [16] GUINIER A. : *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod-Paris (1964).
- [17] SCHOENING I. R. L. : *Acta Cryst.* 18 (1965), 975.

Ainsi, l'interprétation de la largeur des raies de diffraction confirme l'existence de structures anormales de type multimâclé. Cela montre également que la formule de Scherrer ne peut pas être appliquée sans autre pour des petits cristaux cfc qui se mâclent facilement, tels l'argent, l'or, le cuivre, etc.

Adresse des auteurs :

Christian Solliard et Pierre Duc
Laboratoire de physique expérimentale
Ecole polytechnique fédérale
Avenue de Cour 33
1007 Lausanne

Actualité

En marge de l'ouverture du tunnel routier du St-Gothard en 1980: la solution du ferroutage

Le plus long tunnel d'autoroute du monde (une piste pour chaque direction) doit être ouvert au trafic motorisé en 1980. Le service d'information des transports publics (LITRA) a déjà attiré l'attention de l'opinion publique en juillet de l'an dernier sur les effets économiques pour la plupart négatifs qui en résulteront pour les chemins de fer. Par ailleurs, l'importance pour le rail de voir se réaliser la conception globale des transports a été mise en même temps en évidence pour permettre aux différentes entreprises de transport d'égaliser à long terme leurs chances concurrentielles. Les lignes suivantes ont surtout pour but de mieux mettre en lumière des aspects techniques de ce secteur de trafic qui ne peut laisser indifférents les chemins de fer.

Au moment de l'ouverture du tunnel routier, les tronçons partiels Wassen-Goeschenen et Beckenried-tunnel de Seelisberg (deux pistes par direction)-Flüelen, actuellement encore en construction, devraient pouvoir être mis en exploitation, selon la programmation. Sur la rampe nord Amsteg-Meitschligen de la N2, le tracé est parfaitement adapté aux conditions topographiques extrêmement tourmentées et difficiles.

Pour franchir les zones dangereuses d'éboulements et d'avalanches, les tracés ont été conçus presque exclusivement en tunnel, sur des ponts ou des viaducs adossés à la montagne. C'est sur ce tronçon d'autoroute que la déclivité est la plus forte de toute la rampe nord, soit en moyenne de 4,6 à 5 % sur une distance d'environ quatre kilomètres.

Goulet ?

Selon les expériences faites aussi bien dans notre pays qu'à l'étranger, les autoroutes accusant de telles déclivités présentent plus de risques. Pour des raisons de sécurité du trafic, ces tronçons devraient être dotés d'une voie de marche lente pour les transports lourds et les automobiles remorquant des caravanes ou des bateaux, par suite de leur faible vitesse, et sur la descente d'une piste de ralentissement. Au contraire, le tronçon d'autoroute dont il est question n'est équipé ni de l'une ni de l'autre sur toute sa longueur de quatre kilomètres. Aucune zone n'est prévue non plus pour les cas de panne ou de stationnement.

Ce sont des considérations financières qui doivent avoir dicté l'exécution de ces travaux, puisque chaque kilomètre de route revient à quelque 30 millions de francs dans ce secteur.

En cas de panne sur ce tronçon, les véhicules défectueux s'arrêtent donc sur le chemin de roulement général. Dans de

telles situations délicates, il s'agit pour les automobilistes ou les chauffeurs, le cas échéant pour les personnes accompagnantes, de réagir énergiquement. Les véhicules à moteur suivants doivent pouvoir se diriger à temps sur la voie de dépassement, soit avant que ne survienne l'accident classique dû à la collision ou avant l'embouteillage. Dans cette région de montagnes, un brusque changement du temps peut rapidement rendre les chaussées glissantes et des tronçons de ponts verglacés, ainsi qu'engendrer des collisions en chaîne.

Ce n'est pas seulement sur le tronçon de route mentionné que l'augmentation attendue du trafic lourd se répercutera défavorablement sur la fluidité du trafic.

La commission CGST et le Conseil fédéral veulent certes s'en tenir expressément à la charge maximale admissible de 28 tonnes par camion. Mais la puissance différente des moteurs de camions du pays et de l'étranger (CH: minimum 10 ch par tonne brute, P.-B: 5 ch, I: 5 ch, B: 5 ch, RFA: 6 ch) influencera très probablement la régularité des courants de trafic. Le fait de dépasser et d'être constamment dépassé peut gêner l'autre trafic et augmenter les risques d'accidents. Les limitations de vitesse déjà prescrites à 80 km/h et une interdiction éventuelle de dépasser peuvent diminuer partiellement les mises en danger.

Ces mesures sont-elles suffisantes ? Vu les considérations ci-dessus, les centres touristiques régionaux et les autorités cantonales compétentes devront-ils se charger d'une certaine direction ou limi-