

Etude de la Diffusion de la Lumière par un Monocristal de Chlorure de Sodium

PAR MICHÈLE NOTTIN

Laboratoire de Physique Cristalline, Faculté des Sciences, 91 Orsay, France

(Reçu le 24 février 1970)

The intensity of the light scattered by a Ca^{2+} doped NaCl single crystal was measured. It may be attributed to three types of scattering units (impurity precipitates): (1) Spherical precipitates. (2) Isotropic cylindrical precipitates which lie along the $\langle 110 \rangle$ directions. They are arranged in pairs building four arm crosses in the $\{100\}$ planes. (3) Anisotropic cylindrical precipitates which lie approximately along the $\langle 100 \rangle$ directions. They build six arm stars. The dimensions of those scattering units strongly depend on thermal treatments.

Introduction

Le flux lumineux diffusé par un cristal parfait est dû aux ondes d'agitation thermique. Des calculs théoriques permettent de prévoir les lois simples auxquelles satisfait ce flux lumineux: il est proportionnel à la température absolue T et inversement proportionnel à λ_0^4 , où λ_0 est la longueur d'onde incidente.

Les premières études expérimentales (Taurel, 1952; Taurel & Chapelle, 1953, 1955; Humphreys-Owen, 1955; Taurel & Champier, 1953) ont montré que les flux diffusés par différents monocristaux de chlorure de sodium ne satisfont généralement pas à ces lois théoriques. Ils sont beaucoup plus intenses que le prévoit la théorie (environ 100 fois plus pour un cristal de qualité courante) et dépendent fortement de l'orientation du cristal par rapport au faisceau incident.

Au cours de travaux plus récents, Theimer et collaborateurs ont supposé que ces éléments diffusants sont constitués par les dislocations chargées entourées d'un nuage de défauts ponctuels (Theimer & Plint, 1958; Plint, Theimer & Sibley, 1958; Theimer, Plint & Sibley, 1960; Theimer & Canfield, 1962; Sibley, 1963; Plint & Breig, 1964).

Il semble maintenant établi que, dans la plupart des cas, les éléments diffusants sont constitués par des précipités d'impuretés (Girard, 1963; Kanturek & Suk,

1963; Girard-Nottin & Benoit, 1965; Girard-Nottin & Taurel, 1965; Taurel & Girard-Nottin, 1966; Abaev & Kornfeld, 1966; Hauret & Girard-Nottin, 1966). Ceci est en accord avec le fait que les propriétés du flux diffusé par un même cristal dépendent essentiellement des traitements thermiques subis par ce cristal.

Le cristal de chlorure de sodium que nous étudierons ici a été obtenu par la méthode de Kyropoulos dans l'air. Sa cristallisation a été suivie d'un refroidissement très lent entre 800 et 20°C (environ 10°C par jour).

L'impureté essentielle que contient ce cristal est du calcium, en concentration de l'ordre de 10 ppm. Les autres impuretés sont présentes en quantités beaucoup plus faibles.

Nous avons pu disposer d'un bloc monocristallin de grandes dimensions ($10 \times 10 \times 20$ cm) très homogène et nous avons vérifié que le flux lumineux diffusé était indépendant de la position du volume diffusant dans le cristal.

Une étude préliminaire a montré que les dislocations et les joints de grains de ce cristal étaient décorés par des précipités visibles en ultramicroscopie (Girard-Nottin & Taurel, 1965).

L'observation de l'évolution de cette décoration au cours d'un chauffage lent du cristal a permis de mettre en évidence la dissolution des précipités à 400°C, et, lors d'un refroidissement lent, leur réprécipitation à

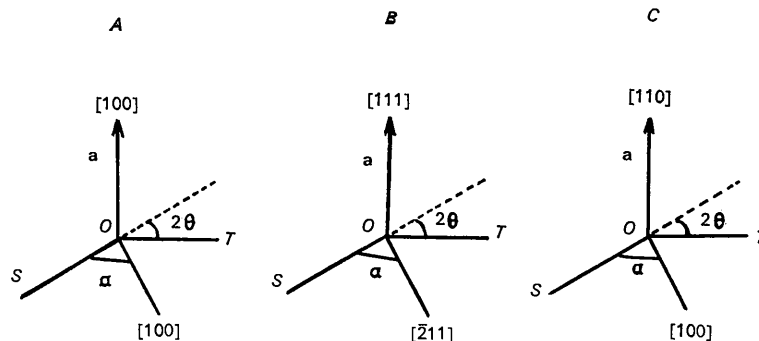


Fig. 1. Orientation des échantillons *A*, *B* et *C*, *a* axe du cylindre, *SO* direction du faisceau incident, *OT* direction du faisceau diffusé, 2θ angle de diffusion.

350°C en des sites préférentiels le long des lignes de dislocation.

Nous indiquerons, dans une première partie, les résultats des mesures du flux lumineux diffusé globalement par des échantillons ayant subi un lent refroidissement et nous proposerons un modèle d'éléments diffusants qui rend compte des caractéristiques de la lumière diffusée par un tel cristal.

Nous étudierons ensuite l'influence de différents traitements thermiques sur les résultats obtenus.

1. Etude des flux lumines diffusés globalement par un cristal ayant subi un lent refroidissement

Le montage utilisé a été décrit antérieurement (Taurel & Girard-Nottin, 1966).

L'échantillon a la forme d'un cylindre d'axe perpendiculaire au plan de diffusion. Il peut tourner autour de cet axe et l'on enregistre, pour un angle de diffusion 2θ donné, les variations du flux diffusé lors d'une rotation complète du cylindre autour de son axe. L'angle de diffusion peut varier de 15° en 15° entre 45° et 135°.

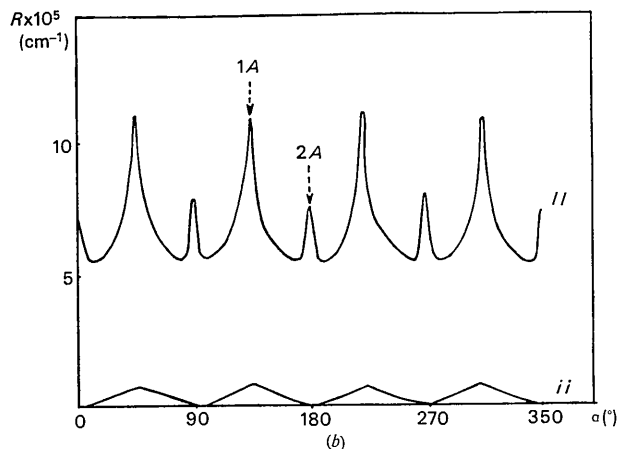
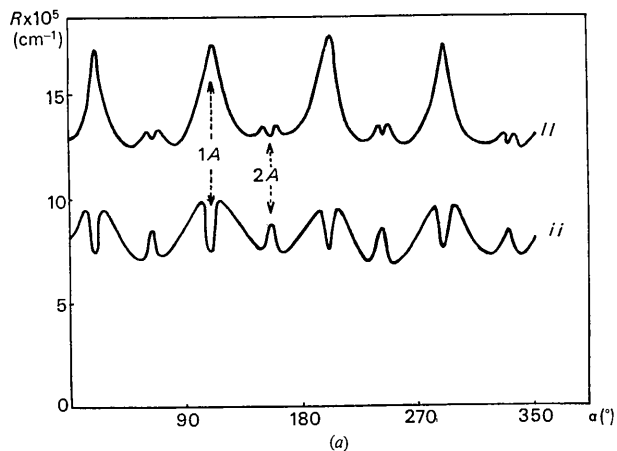


Fig.2. Cristal A. Variations des rapports de Rayleigh R_{11} et R_{ii} en fonction de l'angle α ($\lambda_0=4358 \text{ \AA}$). (a) $2\theta=45^\circ$, (b) $2\theta=90^\circ$.

Les orientations des différents échantillons étudiés sont indiquées Fig. 1.

Nous conviendrons par la suite d'affecter de 2 indices toute grandeur proportionnelle à l'intensité diffusée. Le premier caractérisera l'orientation du champ électrique incident et le second l'orientation du vecteur champ électrique diffusé. i se rapportera à un vecteur champ électrique perpendiculaire au plan de diffusion et 1 à un vecteur champ électrique parallèle au plan de diffusion.

1.1. Résultats expérimentaux

Les Figs. 2 à 4 représentent, pour un angle 2θ donné, les flux diffusés par les cylindres A, B et C lorsque α varie de 0 à 360°.

Ces résultats ont été obtenus en lumière polarisée pour une longueur d'onde incidente $\lambda_0=4358 \text{ \AA}$. On a effectué des mesures analogues en lumière incidente de longueur d'onde $\lambda_0=5460$ et $\lambda_0=5780 \text{ \AA}$.

Les flux diffusés dépendent fortement de l'angle α : il apparaît des maximums de diffusion dont le nombre, les positions et les largeurs dépendent de l'orientation du cylindre et de l'angle de diffusion.

1.2. Origine des maximums de diffusion

Pour chaque orientation A, B ou C, les positions des maximums de diffusion dépendent de l'angle de diffusion.

Dans le cas de l'orientation A, par exemple, il apparaît 8 maximums pour l'angle de diffusion $2\theta=90^\circ$ (Fig. 2): on peut les grouper en 2 familles de maximums de même intensité:

$$4 \text{ maximums de type } 1A \text{ pour } \alpha_1 = \frac{\pi}{4} + k \frac{\pi}{2},$$

$$4 \text{ maximums de type } 2A \text{ pour } \alpha_2 = k \frac{\pi}{2}.$$

Il est possible d'établir une filiation entre les maximums qui apparaissent aux différents angles de diffusion:

(1) Pour un angle de diffusion 2θ donné, les 4 maximums de type 1A ont lieu pour un angle α_1 tel que:

$$\alpha_1 = \theta + k \frac{\pi}{2}.$$

(2) Les maximums de type 2A ont lieu lorsque:

$$\alpha_2 = \theta + \frac{\pi}{4} + k \frac{\pi}{2}.$$

Ceci suggère que les maximums sont dûs à la présence d'éléments diffusants dans les plans $\{100\}$ et $\{110\}$.

Les principaux résultats relatifs aux cristaux A, B et C sont regroupés dans les Tableaux 1(a), 1(b) et 1(c).

1.3. Interprétation des résultats expérimentaux

Il est possible d'interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux en supposant que les éléments diffusants sont rectilignes et orientés suivant les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$.

Nous les représenterons par la suite par des cylindres circulaires d'axe $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$.

Comme le cristal est homogène, nous supposons que, par unité de volume, le nombre des éléments diffusants est le même pour toutes les orientations cristallographiques équivalentes.

Nous serons conduits à admettre que les éléments $\langle 100 \rangle$ sont légèrement désorientés par rapport à cette orientation moyenne et que leur répartition n'est pas de révolution autour de l'axe $\langle 100 \rangle$: nous appellerons N'_1 le nombre, par unité de volume, des éléments parallèles à un plan $\{110\}$ et N'_2 le nombre des éléments parallèles à un plan $\{100\}$.

Ces hypothèses rendent compte des résultats qualitatifs relatifs au nombre et à la position des maximums.

Orientation A

Dans ce cas, N' éléments parallèles à la direction $\langle 001 \rangle$ fournissent un flux diffusé indépendant de l'orientation.

Les plans de réflexion responsables des maximums de type 1A contiennent N' éléments diffusants parallèles au plan de diffusion et $2N$ éléments diffusants symétriques deux à deux par rapport à l'axe du cylindre et faisant avec le plan de diffusion un angle de 45° .

Les plans de réflexion responsables des maximums de type 2A contiennent N éléments parallèles à la direction $\langle 110 \rangle$ situés dans le plan de diffusion.

Orientation B

Dans le cas du cristal d'orientation B, on ne trouve aucun élément perpendiculaire au plan de diffusion.

Les 12 maximums que permet de prévoir le modèle proposé appartiennent à l'un des 2 types suivants:

- 6 maximums de type 1B. Pour $2\theta = 90^\circ$, ils ont lieu lorsque $\alpha = \frac{\pi}{4} + k\frac{\pi}{3}$. Chacun d'entre eux fait intervenir N éléments d'orientation $\langle 110 \rangle$ faisant avec le plan de diffusion un angle γ voisin de 35° et N' éléments d'orientation $\langle 100 \rangle$ faisant avec le plan de diffusion un angle γ voisin de 55° .

- 6 maximums de type 2B. Pour $2\theta = 90^\circ$, ils ont lieu lorsque $\alpha = 15^\circ + k\frac{\pi}{3}$. N éléments $\langle 110 \rangle$ parallèles au plan de diffusion participent alors à la diffusion.

Orientation C

Lorsque α varie, N éléments d'orientation $\langle 110 \rangle$ donnent un flux diffusé indépendant de l'orientation. Il apparaît d'autre part 8 maximums que nous pouvons classer en trois groupes:

- 2 maximums de type 1C. Ils ont lieu lorsque $2\theta = 90^\circ$ pour $\alpha = 135^\circ + k\pi$. N éléments d'orientation $\langle 110 \rangle$ parallèles au plan de diffusion et $2N'$ éléments d'orientation $\langle 100 \rangle$ faisant avec le plan de diffusion un angle $\gamma = 45^\circ$ donnent naissance à ces maximums.

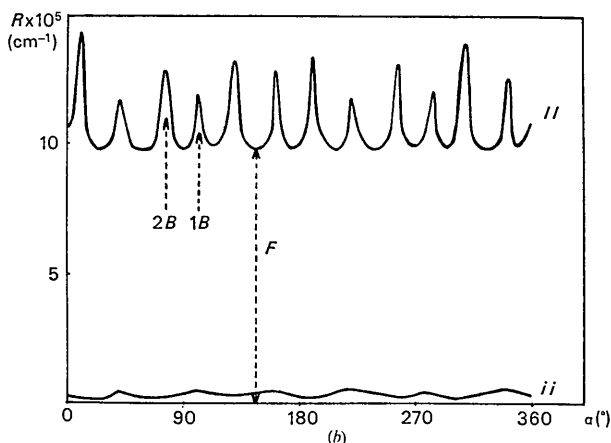
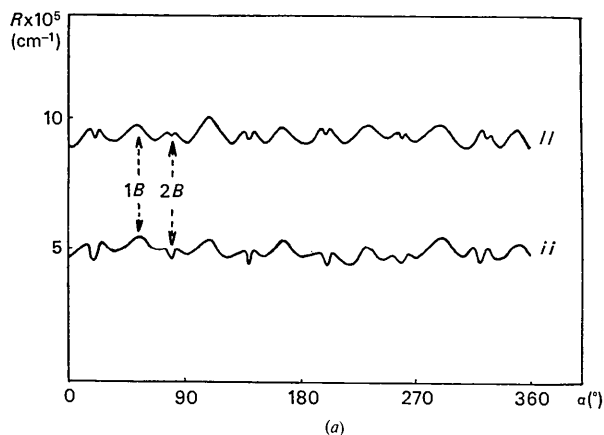





Fig. 3. Cristal B. Variations des rapports de Rayleigh R_{11} et R_{ii} en fonction de l'angle α ($\lambda_0 = 4358 \text{ \AA}$). (a) $2\theta = 45^\circ$, (b) $2\theta = 90^\circ$.

Tableau 1(a). Cristal d'orientation A

	Fond	Maximum 1A	Maximum 2A
$\alpha_{\max}(2\theta = 90^\circ)$		$\frac{\pi}{4} + k\frac{\pi}{2}$	$k\frac{\pi}{2}$
Plan réflecteur		$\{100\}$	$\{110\}$
Éléments diffusants			
	$N'\langle 100 \rangle$	$N'\langle 100 \rangle$ $2N\langle 110 \rangle$	$N\langle 110 \rangle$

- 4 maximums de type 2C. Lorsque $2\theta=90^\circ$, ils apparaissent pour les angles $\alpha=10^\circ+k\pi$ et $\alpha=80^\circ+k\pi$. Ils font intervenir $2N$ éléments d'orientation $\langle 110 \rangle$ faisant avec le plan de diffusion un angle de 30° .

- 2 maximums de type 3C. Ils ont lieu lorsque $2\theta=90^\circ$ pour les orientations du cristal définies par $\alpha=45^\circ+k\pi$ et font intervenir N' éléments d'orientation $\langle 100 \rangle$ parallèles au plan de diffusion.

Les résultats expérimentaux [Figs. 2(b), 3(b) et 4(b)] sont en accord avec ce modèle.

1.4. Mise en évidence d'éléments diffusants possédant la symétrie sphérique

Dans les cas d'observation A et C, il intervient des éléments $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$ perpendiculaires au plan de diffusion. Ces éléments fournissent un flux diffusé indépendant de l'orientation du cristal.

Il n'en est pas ainsi, par contre dans le cas du cristal B: les éléments $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ donnent naissance à des pics de diffusion de type 1B ou 2B et nous avons été conduits à faire l'hypothèse de l'existence d'une autre catégorie d'éléments diffusants responsables du fond continu de diffusion [fraction F du flux total, Fig. 3(b)].

Le diagramme de diffusion correspondant à cette fraction F est indiqué Fig. 5. On peut l'interpréter comme le diagramme de diffusion d'un ensemble de particules sphériques d'indice relatif m voisin de 1.

Les expressions classiques des rapports de Rayleigh caractérisant la diffusion par un tel ensemble de particules sont les suivantes, en l'absence de corrélations entre les ondes diffusées.

$$R_{II} = N_S \frac{2\pi^2}{\lambda^4} V^2 (m-1)^2 G(u)^2$$

$$R_u = R_{II} \cos^2 2\theta$$

où

V est le volume d'une sphère

N_S le nombre de sphères par cm^3

et

λ la longueur d'onde dans le cristal.

La fonction $G(u)$ est définie par:

$$G(u) = 3 \frac{\sin u - u \cos u}{u^3}$$

$$u = \frac{4\pi a}{\lambda} \sin \theta$$

où a est le rayon des sphères.

On peut interpréter le diagramme expérimental en supposant que toutes les sphères ont un rayon a de l'ordre de 650 Å. Ce modèle rend compte de la variation du flux diffusé en fonction de la longueur d'onde incidente.

La valeur du rapport de Rayleigh à 90° nous permet de déterminer la quantité $K = N_S(m-1)^2$

$$K = 3,3 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}.$$

Il est vraisemblable que les édifices sphériques que nous avons mis en évidence sont des régions du cristal où la concentration en impuretés est supérieure à la concentration moyenne dans le cristal.

Tableau 1(b). Cristal d'orientation B




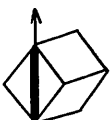

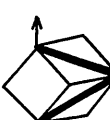
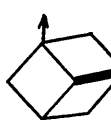
	Fond	Maximum 1B	Maximum 2B
$\alpha_{\max}(2\theta=90^\circ)$		$\frac{\pi}{4} + k \frac{\pi}{6}$	$\frac{\pi}{3} + k \frac{\pi}{6}$
Plan réflecteur		{110}	{211}
Eléments diffusants		 $N\langle 110 \rangle$ $N'\langle 100 \rangle$	 $N\langle 110 \rangle$

Tableau 1(c). Cristal d'orientation C

	Fond	Maximum 1C	Maximum 2C	Maximum 3C
$\alpha_{\max}(2\theta=90^\circ)$		$10^\circ + k\pi$	$135^\circ + k\pi$	$45^\circ + k\pi$
Plan réflecteur		{100}	{111}	{110}
Eléments diffusants	 $N\langle 110 \rangle$	 $2N'\langle 100 \rangle$ $N\langle 110 \rangle$	 $2N\langle 110 \rangle$	 $N'\langle 100 \rangle$

L'impureté prépondérante est l'ion Ca^{2+} (environ 10 ppm).

Supposons que la quantité totale de calcium qui entre dans la constitution des édifices sphériques soit de l'ordre de 5 ppm.

A basse température, cette impureté se trouve sous forme de dipôles constitués par un ion Ca^{2+} et une lacune d'ion Na^+ . Soit N_L le nombre de dipôles ainsi constitués: $N_L \approx 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. La polarisabilité associée à un tel dipôle serait de l'ordre de $2 \times 10^{-24} \text{ c.g.s.}$ (Theimer & Plint, 1958).

Lorsqu'on fait l'hypothèse que ces dipôles sont associés et constituent les sphères responsables du 'fond continu' de diffusion, on peut calculer le nombre N' de dipôles que contient chaque sphère par cm^3 :

$$N'_L = \frac{N_L}{N_S V_S}$$

L'indice moyen m de la particule sphérique que l'on déduit de la relation $\frac{4\pi}{3} N'_L \alpha = \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1}$ est de l'ordre de 1,01.

Il en résulte une valeur de N_S de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} .

La distance moyenne entre deux édifices sphériques serait donc de l'ordre de 5 microns.

1.5. Etude des éléments parallèles à $\langle 110 \rangle$

N éléments $\langle 110 \rangle$ déterminent le maximum $2B$. Le maximum $2C$ est dû à la présence simultanée de N éléments $[110]$ d'une part et N éléments $[101]$ d'autre part dans les conditions de réflexion. Ceci est en accord avec le fait que le flux diffusé dans le cas d'un maximum $2C$ est le double de celui que l'on mesure dans le cas du maximum $2B$.

Le diagramme de diffusion relatif au maximum $2B$ est indiqué Fig. 6.

La loi de Rayleigh-Gans $R_{ii} = R_{II} \cos^2 2\theta$ est bien vérifiée: l'indice relatif des éléments diffusants est donc proche de 1.

(a) Détermination de la longueur des éléments

Au voisinage d'un maximum de diffusion ayant lieu pour la valeur α_0 de l'angle α , l'expression générale du rapport de Rayleigh caractérisant la diffusion par un ensemble de N particules cylindriques d'indice relatif voisin de 1 peut s'écrire (Van de Hulst, 1957).

$$R = NKE^2(v)$$

où

$$E(v) = \frac{\sin v}{v}$$

$$v = \frac{2\pi l}{\lambda} \sin \theta \sin |\alpha - \alpha_0|,$$

l étant la longueur des cylindres.

K est une fonction de l'angle de diffusion 2θ de l'indice des particules, de leurs dimensions, mais elle est en première approximation indépendante de $(\alpha - \alpha_0)$.

L'étude de la variation de la demi-largeur ε des maximums de diffusion à mi hauteur en fonction de l'angle de diffusion 2θ permet de déterminer l'ordre de grandeur de la longueur l des éléments diffusants:

$$E^2 \left(\frac{2\pi l}{\lambda} \sin \theta \sin \varepsilon \right) = 0,5.$$

On obtient un bon accord avec les résultats expérimentaux pour $l = 3\mu$ (Tableau 2).

(b) Etude du diagramme de diffusion

Le diagramme de diffusion (Fig. 6) est essentiellement caractérisé par la valeur de son facteur de dissymétrie à 45° $\delta = 0,35$ très inférieur à l'unité.

Nous avons envisagé deux interprétations possibles de cette propriété.

(1) Les éléments diffusants se comportent comme des cylindres constitués d'une partie centrale d'indice $n + \Delta n_1$ supérieur à l'indice moyen n du cristal, entourée d'une coquille cylindrique d'indice $n - \Delta n_2$ inférieur à l'indice moyen n .

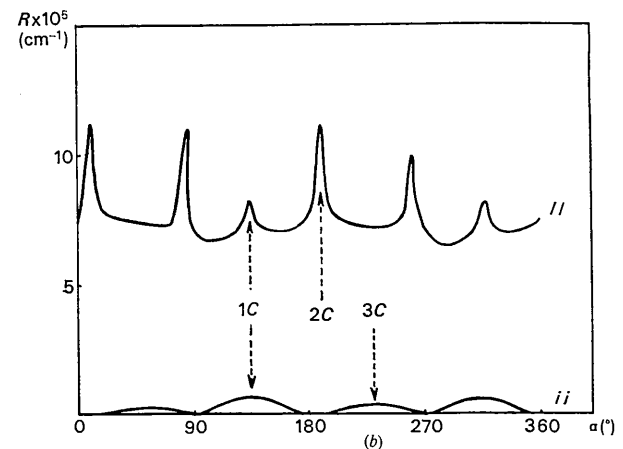
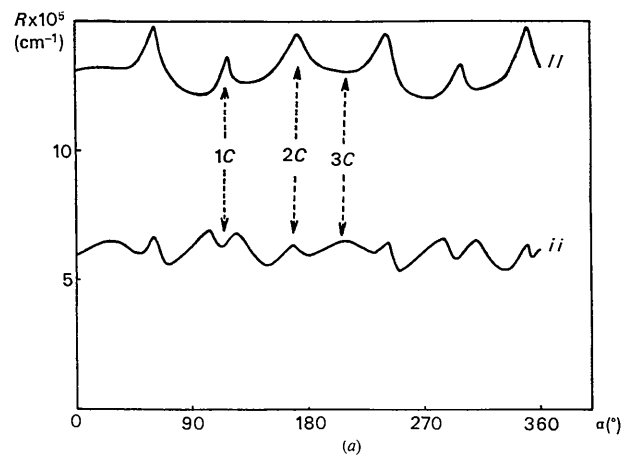


Fig. 4. Cristal C. Variations des rapports de Rayleigh R_{II} et R_{ii} en fonction de l'angle α ($\lambda_0 = 4358 \text{ \AA}$). (a) $2\theta = 45^\circ$, (b) $2\theta = 90^\circ$.

Le rapport de Rayleigh caractérisant la diffusion par un tel ensemble d'éléments diffusants, dans les conditions de réflexion, est le suivant:

$$R_{II} = N \frac{2\pi^2 n^2}{\lambda_0^4} l^2 [(\Delta n_1 + \Delta n_2) S_1 F_1 - \Delta n_2 (S_1 + S_2) F_2]^2.$$

λ_0 est la longueur d'onde dans le vide

l la longueur des éléments diffusants

$S_1 = \pi a_2$ où a_1 est le rayon du cylindre d'indice $n + \Delta n_1$

$S_2 = \pi(a + a_2)^2 a_2$ étant l'épaisseur de la 'coquille' d'indice $n - \Delta n_2$

$$F_1 = F \left(\frac{4\pi a_1}{\lambda} \sin \theta \right)$$

$$F_2 = F \left(\frac{4\pi a_2}{\lambda} \sin \theta \right).$$

La fonction $F(u)$ est définie par $F(u) = \frac{2}{u} J_1(u)$ où J_1 est la fonction de Bessel d'ordre 1.

On rend bien compte du diagramme de diffusion expérimental avec les valeurs suivantes de a_1 et a_2 .

$$a_1 = 450 \text{ \AA} \quad a_2 = 570 \text{ \AA}.$$

La ségrégation des impuretés qui conduit à la formation de précipités résulte d'un processus de diffusion des défauts ponctuels dans le réseau.

On peut supposer qu'il se forme autour d'une zone relativement riche en impuretés d'indice supérieur à l'indice moyen du cristal, une zone appauvrie d'indice inférieur.

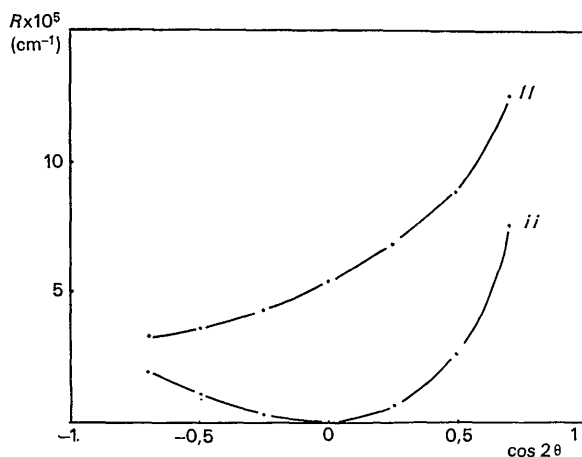


Fig. 5. Cristal B. Diagramme de diffusion du fond continu ($\lambda_0 = 4358 \text{ \AA}$). ··· Points expérimentaux. — Courbe théorique calculée pour un ensemble de sphères de rayon 650 Å.

Une telle hypothèse a été faite dans le cas d'alliages métalliques (Walker & Guinier, 1953) ainsi que dans le cas de verres contenant du titane (Maurer, 1962).

(2) On peut également supposer que les éléments diffusants se comportent comme des cylindres homogènes suffisamment proches les uns des autres pour qu'il soit nécessaire de tenir compte des corrélations entre les ondes diffusées par deux éléments voisins.

Le calcul classique de Debye (1962) relatif à un ensemble de particules sphériques peut s'étendre à un ensemble de N particules cylindriques d'axes de rayon a , de hauteur l parallèles les unes aux autres.

Lorsque les 'conditions de réflexion' sont réalisées, le rapport de Rayleigh s'écrit:

$$R_{\text{corr}} = R \left[1 - NW' F \left(\frac{8\pi a}{\lambda} \sin \theta \right) \right].$$

R désigne le rapport de Rayleigh que l'on calculerait en négligeant les corrélations.

W' est le volume d'un cylindre de longueur $2l$ et de rayon $2a$.

On obtient un bon accord avec les résultats expérimentaux pour $a = 365 \text{ \AA}$ et $NW' = 1$.

Il en résulte que la distance moyenne entre deux précipités serait de l'ordre du micron. C'est l'ordre de grandeur de la distance qui sépare deux précipités visibles en ultramicroscopie le long d'une ligne de dislocation.

1.6. Etude des éléments parallèles à $\langle 100 \rangle$

Le seul cas d'observation où n'interviennent que des éléments diffusants parallèles à la direction $\langle 100 \rangle$ est le cas 3C du Tableau 1(c).

La constatation la plus importante qui peut être faite est que la composante ii du flux diffusé à angle droit n'est pas négligeable [Fig. 4(b)].

Deux hypothèses permettent d'interpréter cette propriété:

1ère hypothèse: l'indice relatif du milieu qui constitue l'élément diffusant est nettement différent de 1. La théorie rigoureuse de la diffusion de la lumière montre que l'intensité diffusée à angle droit pour la composante ii augmente vite avec les dimensions de la particule.

2ème hypothèse: l'indice relatif de l'élément diffusant est voisin de 1, mais le milieu qui constitue le matériau est anisotrope.

L'étude de la fraction du flux lumineux indépendante de l'orientation dans le cas du cylindre A permet de justifier la seconde hypothèse. En effet, dans ce cas, le fond continu est dû, d'une part aux éléments à symétrie sphérique et d'autre part, aux éléments parallèles à la direction [001] qui restent perpendiculaires au plan de diffusion [Tableau 1(a)]. La composante ii

Tableau 2. Comparaison entre les valeurs expérimentales de ε et les valeurs calculées pour $l = 3\mu$

2θ (°)	135	120	105	90	75	60	45
$\varepsilon_{\text{mesuré}}$ (°)	1° 30'	2	2	2	2° 30'	4	7
$\varepsilon_{\text{calculé}}$ (°)	2	2	2	2° 30'	3	4	6

est alors pratiquement nulle pour l'angle de diffusion $2\theta=90^\circ$. Ceci est incompatible avec la première hypothèse.

Nous supposons donc que chaque élément diffusant est une particule cylindrique homogène constituée d'un matériau anisotrope, d'axe parallèle à la direction $\langle 100 \rangle$ et de rayon petit devant la longueur d'onde. L'hypothèse que l'ellipsoïde des indices associé au matériau est de révolution autour de l'axe de la particule nous permet d'interpréter les résultats expérimentaux.

Le calcul des rapports de Rayleigh R_{II} et R_{ii} relatifs à ce modèle, fournit, en fonction des susceptibilités $\bar{\chi} + \Delta\chi_1$, parallèle à l'axe du cylindre et $\bar{\chi} + \Delta\chi_0$ perpendiculaire à cet axe :

$$R_{II} = \frac{N' \pi^2 W^2}{2\lambda_0^4} (\Delta\chi_0 \cos^2 \gamma + \Delta\chi_1 \sin^2 \gamma)^2$$

et

$$R_{ii} = \frac{N'^2 W^2}{2\lambda_0^4} \left(\frac{\Delta\chi_0 - \Delta\chi_1}{2} \cos^2 \gamma + \frac{\Delta\chi_0(1 + \sin^2 \gamma) + \Delta\chi_1 \sin^2 \gamma}{2} \cos 2\theta \right)^2.$$

Dans cette expression, W représente le volume d'une particule et γ l'angle que fait l'axe du cylindre avec le plan de diffusion.

N' est le nombre de particules par unité de volume.

Cette hypothèse est susceptible de plusieurs vérifications.

(a) Comparaison des cas 1B et 3C

Il est possible de rendre compte des maximums de flux lumineux diffusé relatifs aux cas 1B et 3C. Le 'plan de réflexion' est alors un plan (110). Comme nous l'avons signalé antérieurement, les résultats ne peuvent

s'interpréter quantitativement qu'en supposant les éléments diffusants légèrement désorientés par rapport à la direction $\langle 100 \rangle$. Nous appelons N' le nombre par cm^3 de ces éléments diffusants qui interviennent lorsque le plan de réflexion est un plan $\{100\}$.

Nous indiquons (Tableau 3) les valeurs théoriques et expérimentales des maximums de diffusion.

(b) Comparaison des maximums 1A et 1C

Les éléments actifs en diffusion, d'axes voisins de la direction $\langle 001 \rangle$ sont situés dans un plan (100). Leur nombre N'_2 par unité de volume n'est pas forcément égal au nombre N'_1 précédent.

Les résultats expérimentaux relatifs à ces deux cas d'observation sont indiqués dans le Tableau 4.

Dans le cas des maximums 1C, les deux familles d'éléments $\langle 001 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$ interviennent simultanément; lorsqu'on fait l'hypothèse (a) (Tableau 4) que

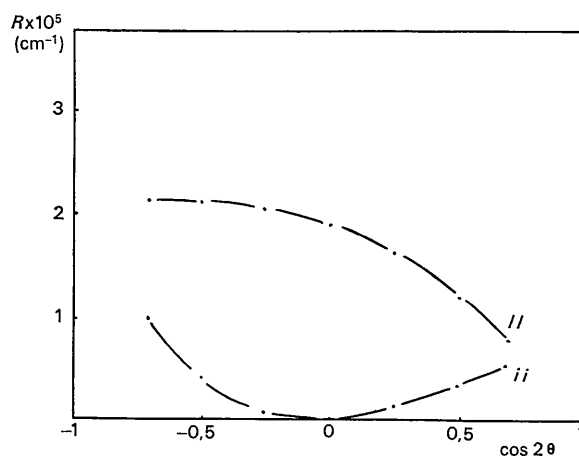


Fig. 6. Diagramme de diffusion expérimental relatif au maximum 2B ($\lambda_0 = 4358 \text{ \AA}$).

Tableau 3. Comparaison des maximums 1C et 3C

	R_{ii} maximum 1B $\gamma = 35^\circ$	R_{ii} maximum 3C $\gamma = 0$	$\frac{R_{ii}(\gamma=0)}{R_{ii}(\gamma=35^\circ)}$
Valeurs théoriques	$\frac{N'_1(\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0)^2}{9}$	$\frac{N'_1(\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0)^2}{4}$	2,2
Valeurs expérimentales	$0,10 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$	$0,25 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$	2,5

Tableau 4. Comparaison des maximums 1A et 1C

Cas d'observation	1A $\gamma = 0$	1C $\gamma = 45^\circ$
Nombre d'éléments diffusants 100	N'_2	$2N'_2$
R_{ii} expérimental ($\times 10^5$) (cm^{-1})	0,75	0,75
R_{ii} calculé (unité arbitraire)	$\frac{N'_2(\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0)^2}{4}$	(a) $\frac{N'_2(\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0)^2}{8}$ (b) $\frac{N'_2(\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0)^2}{4}$

chaque élément diffusant cylindrique est indépendant des autres éléments, le rapport de Rayleigh calculé pour $2\theta=90^\circ$ est deux fois plus faible que dans le cas du maximum *A*. Ceci est en désaccord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons donc supposé (hypothèse *b*) que les éléments $\langle 100 \rangle$ sont groupés 3 par 3 de manière à constituer des 'étoiles' à 6 branches résultant de l'association de 3 éléments $[100]$ $[010]$ et $[001]$ (Fig. 7).

(c) Détermination du rapport N'_1/N'_2

Si l'on compare les résultats obtenus dans les cas des maximums 3*C* et 1*A*, on obtient les résultats suivants (Tableau 5).

On en déduit pour le rapport N'_1/N'_2 une valeur de l'ordre de $\frac{1}{3}$: le nombre des éléments cylindriques anisotropes voisins de la direction $[001]$ serait donc trois fois plus grand dans un plan (010) que dans un plan (110) .

Cette désorientation des éléments diffusants a pour effet d'élargir les maximums de diffusion. L'effet qui en résulte est indépendant de l'angle de diffusion. Ceci est en accord avec le fait que la largeur du maximum 3*C* ne dépend pas de l'angle de diffusion.

(d) Détermination du rapport $\Delta\chi_0/\Delta\chi_1$

La valeur de l'angle de diffusion $2\theta_0$ pour laquelle s'annule le rapport de Rayleigh R_{ii} relatif au maximum 3*C* permet de déterminer le rapport $\Delta\chi_0/\Delta\chi_1$.

$$\text{tg}^2 \theta_0 = \frac{\Delta\chi_0}{\Delta\chi_0 \sin^2 \gamma + \Delta\chi_1 \cos^2 \gamma}$$

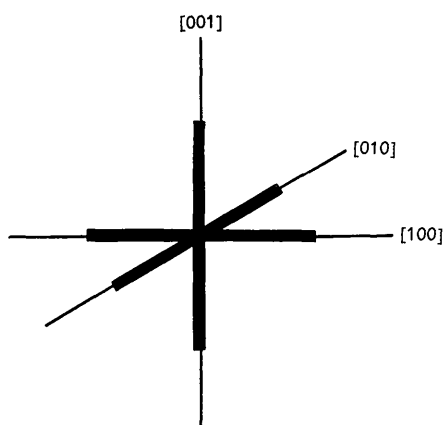


Fig. 7. Modèle d'édifice anisotrope.

$2\theta_0$ est de l'ordre de 120°

soit $\Delta\chi_0/\Delta\chi_1 \simeq 3$.

1.7. Vérification des interprétations données précédemment

Les modèles d'éléments diffusants que nous venons de proposer permettent d'interpréter l'ensemble des diagrammes de diffusion relatifs aux différents maximums.

Envisageons le maximum 1*B* par exemple (Fig. 8).

Il intervient simultanément *N* éléments $\langle 110 \rangle$ et N'_1 éléments $\langle 100 \rangle$.

L'hypothèse la plus simple consiste à supposer que l'intensité diffusée est égale à la somme des intensités que diffuserait chaque ensemble seul: elle ne rend pas compte des résultats expérimentaux.

Par contre, lorsqu'on tient compte des corrélations entre les ondes diffusées par les éléments de types différents, il est possible de rendre compte du diagramme expérimental (Fig. 8).

Le rapport de Rayleigh caractérisant la diffusion par l'ensemble des éléments dans les 'conditions de réflexion' s'écrit alors:

$$R = R_{1\text{corr}} + R_{2\text{corr}} - R_3$$

$R_{1\text{corr}}$ est le rapport de Rayleigh calculé pour l'ensemble des éléments $\langle 100 \rangle$.

$R_{2\text{corr}}$ est le rapport de Rayleigh calculé pour l'ensemble des éléments $\langle 110 \rangle$.

Le terme R_3 rend compte des corrélations entre les ondes diffusées par deux éléments de types différents:

$$R_3 = 2\sqrt{NN'_1} \sqrt{R_1 R_2} V_0 F \left(\frac{4\pi a}{\lambda} \sin \theta \right)$$

R_1 et R_2 sont les rapports de Rayleigh que l'on calculerait pour chacun des ensembles d'éléments $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ en négligeant les corrélations entre les ondes diffusées par 2 éléments de même type.

V_0 est le volume délimitant autour d'une particule l'espace à l'intérieur duquel on ne peut pas trouver le centre d'une autre particule.

L'accord avec les résultats expérimentaux est réalisé pour $\sqrt{NN'_1} V_0 = 0,5$.

Il est possible, à l'aide de ces mêmes hypothèses, de rendre compte des diagrammes de diffusion relatifs aux maximums 1*A* 1*C* et 2*A*.

Les valeurs de $\sqrt{NN'_1} V_0$ que l'on détermine ainsi sont toutes du même ordre de grandeur.

Tableau 5. Comparaison des maximums 3*C* et 1*A*

Plan de réflexion	3 <i>C</i> {110}	1 <i>A</i> {100}
R_{ii} calculé	$\frac{N'_1 (\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0)^2}{4}$	$\frac{N'_2 (\Delta\chi_1 - \Delta\chi_0)^2}{4}$
R_{ii} expérimental ($\times 10^5$) (cm ⁻¹)	0,25	0,75

On est conduit, de plus, à supposer que les édifices isotropes représentés par des cylindres d'axe $\langle 110 \rangle$ ne sont pas indépendants, mais sont groupés par paires et constituent dans les plans $\{100\}$ des 'étoiles à quatre branches' (Fig. 9).

1.8. Origine des 'dédoubléments' de certains maximums

L'ensemble des hypothèses que nous avons faites sur les différents types d'éléments diffusants nous permet de rendre compte du dédoublement de certains maximums que l'on observe aux petits angles de diffusion [Figs. 2(a), 3(a), 4(a)].

Examinons par exemple le cas du maximum 2B:

N_1' éléments cylindriques anisotropes d'axe voisin d'une direction $\langle 100 \rangle$ et N éléments isotropes d'axe parallèle à une direction $\langle 110 \rangle$ déterminent l'existence de ce maximum.

Si les flux lumineux diffusés par ces différents éléments étaient indépendants, le flux total diffusé serait égal à la somme des flux lumineux diffusés par chacun des 2 ensembles d'éléments (Fig. 10).

Soit α_0 la valeur de l'angle α pour laquelle on obtient un maximum 1B lorsque l'angle de diffusion est 2θ .

Lorsque $\alpha_0 - \alpha_2 < \alpha < \alpha_0 - \alpha_1$ ou $\alpha_0 + \alpha_1 < \alpha < \alpha_0 + \alpha_2$ une partie des éléments anisotropes désorientés par rapport à la direction $\langle 100 \rangle$ contribue à la diffusion.

Au contraire, lorsque la condition $\alpha_0 - \alpha_1 < \alpha < \alpha_0 + \alpha_1$ est réalisée, 2 types d'éléments interviennent simultanément. Les corrélations entre les différents éléments se traduisent, nous l'avons vu plus haut par une diminution importante du flux diffusé globalement.

Il en résulte le 'dédoublément' du maximum que nous observons dès que le flux lumineux global diffusé par l'ensemble est inférieur à celui que diffuseraient les éléments d'orientation moyenne $\langle 100 \rangle$ s'ils étaient seuls.

Un tel phénomène ne peut avoir lieu que lorsque les éléments isotropes d'orientation $\langle 110 \rangle$ et des éléments anisotropes d'orientation moyenne $\langle 100 \rangle$ se trouvent simultanément dans les conditions de réflexion, ce qui exclut les cas des maximums 2B et 2C. Ceci est bien conforme aux résultats expérimentaux (Figs. 2 à 4).

En résumé, nous avons montré que l'on peut rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux à température ordinaire en supposant que les éléments responsables de la diffusion de la lumière dans ce cristal appartiennent à l'un des trois catégories suivantes:

(1) des édifices sphériques isotropes, d'indice proche de l'indice moyen du cristal; leur rayon est de l'ordre de 650 Å et ils sont répartis au hasard.

(2) des précipités cylindriques isotropes d'orientation $\langle 110 \rangle$, de rayon de l'ordre de 350 Å et d'indice voisin de celui du cristal. Ils forment dans les plans $\{100\}$ des édifices à 4 branches.

(3) des précipités cylindriques anisotropes formant des édifices à 6 branches. Leurs directions moyennes

sont celles des axes cristallographiques du chlorure de sodium. Ces édifices sont légèrement désorientés par rapport à cette orientation moyenne.

A la différence des édifices à symétrie sphérique, ils se forment au voisinage des dislocations et des joints de grains.

2. Rôle des traitements thermiques

Le cristal A a été porté pendant plusieurs heures à des températures déterminées, puis trempé à température ordinaire. Il a été maintenu à chacune de ces températures 2 heures lors d'une première expérience, 18 heures au cours d'une seconde opération.

Les premières modifications n'apparaissent que lorsque la température du chauffage atteint 400°C.

2.1. Résultat d'un chauffage à 400°C suivi d'une trempe (Fig. 11)

(a) Durée du chauffage: 2 heures

La brusque diminution de l'intensité diffusée s'accompagne de la disparition des maximums 1A et 2A que nous avons attribués à des édifices cylindriques.

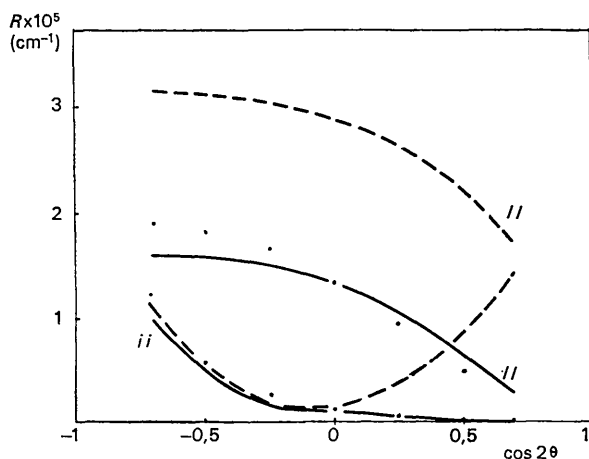


Fig. 8. Diagramme de diffusion relatif au maximum 1B ($\lambda_0 = 4358 \text{ \AA}$). ··· Points expérimentaux. ---- Courbe calculée sans tenir compte des corrélations. — Courbe calculée en tenant compte des corrélations.

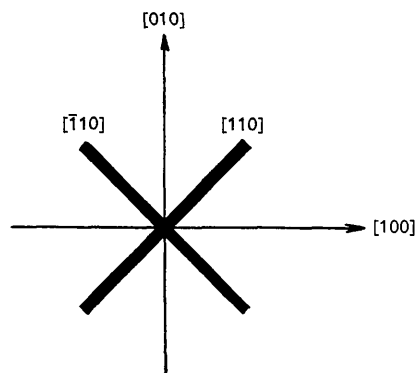


Fig. 9. Modèle d'édifice isotrope.

Ce stade correspond à la première phase de la dissolution des précipités observés en ultramicroscopie (Girard-Nottin & Taurel, 1965). Il subsiste un fond continu indépendant de l'orientation dont on peut déterminer le diagramme de diffusion. On obtient un bon accord avec les résultats expérimentaux lorsqu'on suppose que les éléments diffusants sont des sphères d'indice voisin de 1 et de rayon $a_2 = 390 \text{ \AA}$.

(b) *Durée du chauffage: 18 heures*

Les maximums de diffusion disparaissent complètement: le diagramme de diffusion que l'on détermine alors caractérise des particules dont toutes les dimensions sont petites vis à vis de la longueur d'onde (inférieures à 300 \AA). Les mesures de diffusion ne permettent pas, dans ce domaine, d'obtenir de précision supplémentaire sur les éléments diffusants.

Les traitements thermiques à des températures supérieures à 400°C suivis de trempe n'entraînent aucune variation nouvelle de l'intensité diffusée.

Lorsque la température de recuit devient supérieure à 600°C , il apparaît dans le cristal des cavités qui modifient les résultats des mesures. Nous avons veillé à ne pas dépasser sur l'échantillon *A* la température de 500°C .

2.2. Résultats d'un recuit à 500°C suivi d'un refroidissement lent

Après avoir subi les traitements thermiques que nous venons de décrire, le cristal *A* a été recuit à 500°C puis refroidi à la vitesse de 10°C par jour jusqu'à la température ordinaire.

Les études ultramicroscopiques préalables nous faisaient prévoir que ce traitement ferait réapparaître des précipités d'impuretés: c'est bien ce que l'on obtient.

Il se trouve, sans doute à cause d'un défaut d'uniformité de la température dans le four du recuit, que cette reprécipitation n'est pas homogène. On peut dis-

tinguer 2 régions nettement différentes que nous noterons 1 et 2.

Dans la région 1, la reprécipitation apparaît uniforme dans tout le volume, à l'exclusion toutefois des dislocations et des joints de grains qui ne sont pas décorés.

Le flux diffusé que l'on mesure alors est indépendant de l'orientation du cristal par rapport au faisceau incident.

Le diagramme de diffusion expérimental relatif à cette partie du cristal est compatible avec l'existence d'éléments diffusants sphériques, d'indice relatif voisin de 1 et de rayon a de l'ordre de 270 \AA .

L'observation ultramicroscopique de la région 2 révèle l'existence d'éléments diffusants qui décorent les dislocations et les joints de grains. Ils se superposent à un fond diffusant uniforme analogue à celui que l'on observe dans la région 1.

Le flux diffusé dépend alors beaucoup de l'orientation du cristal par rapport au faisceau incident. Les

positions des maximums $\left(\alpha = \frac{\pi}{4} + k\frac{\pi}{2}\right)$ sont compatibles avec l'hypothèse d'éléments diffusants orientés dans les plans $\{100\}$.

Les résultats essentiels sont donc les suivants:

- Les maximums du flux diffusé en fonction de l'orientation du cristal sont liés à l'existence de précipités observables en ultramicroscopie le long des dislocations et des joints de grains.

- Un recuit à 400°C suivi d'une trempe permet d'obtenir la dissolution de ces précipités. Les dimensions des associations qui se forment alors à température ordinaire sont trop faibles pour que les mesures de diffusion permettent de les préciser.

- Un traitement thermique à 500°C suivi d'un refroidissement lent permet d'obtenir la reprécipitation des impuretés sous forme d'édifices de plus grandes dimensions.

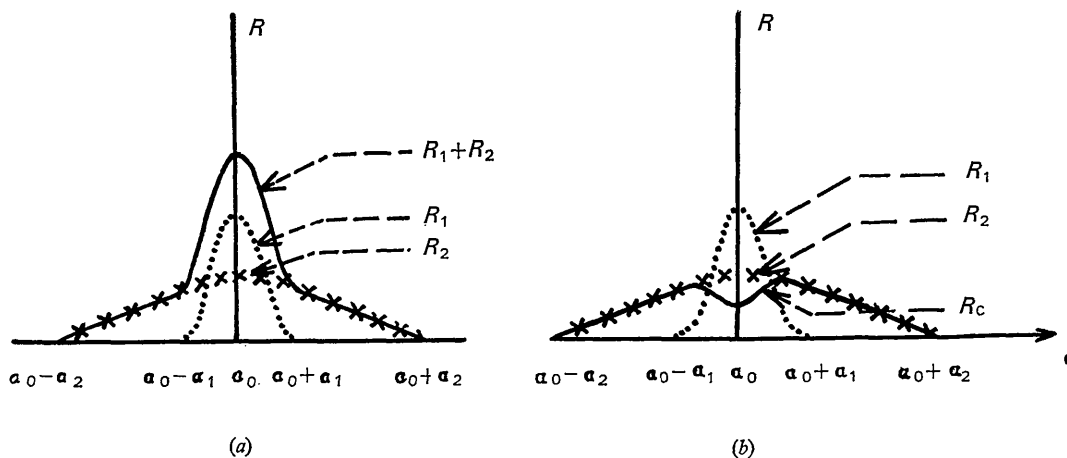


Fig. 10. Interprétation des dédoublements. \cdots Rapport de Rayleigh R_1 calculé pour N éléments d'orientation $\langle 110 \rangle$. $\times \times \times$ Rapport de Rayleigh R_2 calculé pour N_1' éléments d'orientation voisine de $\langle 100 \rangle$. (a) — Somme des rapports de Rayleigh $R_1 + R_2$. (b) — Rapport de Rayleigh global calculé en tenant compte des corrélations (R).

Conclusion

Nous avons pu montrer que dans le cas d'un échantillon de chlorure de sodium contenant du calcium, les éléments responsables de la diffusion constituent 3 types d'édifices dont l'indice est voisin de celui du cristal pur :

(1) Des édifices sphériques de rayon voisin de 650 Å.

(2) Des édifices cylindriques isotropes parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$.

Leur rayon moyen est de 360 Å et leur longueur de l'ordre de 3μ . Ils sont associés 2 à 2 et constituent des croix à 4 branches dans les plans $\{100\}$.

(3) Des éléments cylindriques anisotropes sensiblement parallèles aux axes quaternaires, qui constituent des étoiles à six branches.

Il est possible que ces deux derniers types d'édifices correspondent à des impuretés de natures différentes.

Les précipités disparaissent par chauffage à 400°C.

Lorsque le chauffage est suivi d'une trempe à température ordinaire, aucun précipité ne se manifeste. Le flux diffusé devient très faible.

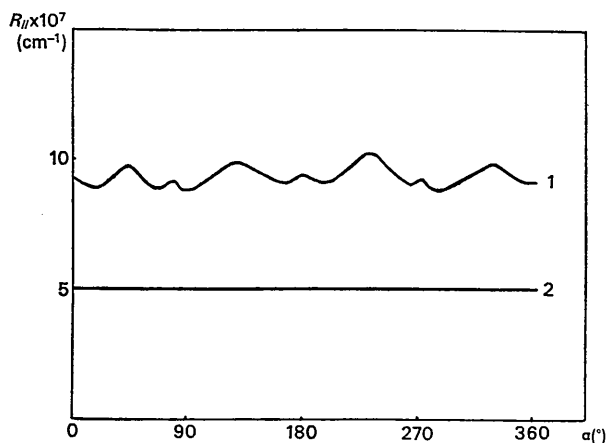


Fig. 11. Cristal A. Variation du rapport de Rayleigh R_{II} en fonction de l'angle α pour $2\theta = 90^\circ$, après traitement thermique à 400°C ($\lambda_0 = 4358 \text{ \AA}$). Courbe 1: durée du traitement 2 heures. Courbe 2: durée du traitement 18 heures.

Lorsqu'au contraire, ce chauffage est suivi d'un refroidissement lent les précipités réapparaissent. Le rapport entre les concentrations des divers types de précipités est très sensible au cycle de température réalisé. Il est vraisemblable que suivant la température, une même impureté peut précipiter sous des formes différentes et donner naissance à des édifices de type sphérique ou cylindrique.

Références

- ABAEV, M. I. & KORNFELD, M. I. (1966). *Sov. Phys. Solid State*, **5**, 2271.
- DEBYE, P. W. (1962). *Topics in Chemical Physics*. Amsterdam: Elsevier.
- GIRARD, M. (1963). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **257**, 2639.
- GIRARD-NOTTIN, M. & BENOIT, J. P. (1965). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **261**, 4049.
- GIRARD-NOTTIN, M. & TAUREL, L. (1965). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **260**, 4198.
- HAURET, G. & GIRARD-NOTTIN, M. (1966). *Phys. Stat. Sol.* **17**, 881.
- HUMPHREYS-OWEN, S. P. F. (1955). *Proc. Phys. Soc.* **B68**, 325.
- KANTUREK, J. & SUK, K. (1963). *Czech. J. Phys.* **B13**, 800.
- MAURER, R. D. (1962). *J. Appl. Phys.* **33**, 2132.
- PLINT, C. A. & BREIG, H. L. (1964). *J. Appl. Phys.* **35**, 2745.
- PLINT, C. A., THEIMER, O. & SIBLEY, W. A. (1958). *Ann. Phys.* **5**, 342.
- SIBLEY, W. A. (1963). *Phys. Rev.* **132**, 2065.
- TAUREL, L. (1952). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **234**, 2443.
- TAUREL, L. & CHAPPELLE, J. (1953). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **237**, 1510.
- TAUREL, L. & CHAPPELLE, J. (1955). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **240**, 743.
- TAUREL, L. & CHAMPIER, G. (1953). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **236**, 1549.
- TAUREL, L. & GIRARD-NOTTIN, M. (1966). *J. Phys.* **27**, C3, 25.
- THEIMER, O. & CANFIELD, J. (1962). *J. Appl. Phys.* **33**, 570.
- THEIMER, O. & PLINT, C. A. (1958). *Ann. Phys.* **3**, 408.
- THEIMER, O., PLINT, C. A. & SIBLEY, W. A. (1960). *Ann. Phys.* **9**, 445.
- VAN DE HULST (1957). *Light Scattering by Small Particles*. New York: John Wiley.
- WALKER & GUINIER, A. (1953). *Acta Met.* **1**, 568.