

## Effet d'un Gradient Thermique sur l'Intensité des Rayons X Diffractés par un Cristal de Sulfate de Glycolle (T.G.S.)

PAR A. IZRAEL ET J. F. PETROFF

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université Paris VI, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 7 mars 1973, accepté le 6 avril 1973)

Anisotropic strains in anisotropic crystals (*i.e.* T.G.S. crystals) due to a uniform thermal gradient are calculated. The X-ray reflecting power of the sample is related to the strain gradient. Experimental measurements of the reflecting-power oscillations under an oscillating thermal gradient are compared with the results of calculations of the anisotropic strain-gradient oscillations and are in good agreement. Random fluctuations of the room temperature in normal operating conditions distort the sample sufficiently for the Pendellösung fringes on X-ray section topographs to be completely blurred.

### 1. Introduction

Au cours de l'étude d'échantillons de sulfate de glycolle par méthode de Lang, nous avons remarqué que des déformations importantes apparaissent dans les cristaux sous l'effet d'un gradient thermique soit appliqué, soit simplement dû aux variations aléatoires de la température ambiante. Pour interpréter ce phénomène, nous avons été conduits à calculer les déformations d'un cristal anisotrope sous l'effet d'un gradient thermique uniforme.

### 2. Déformation sous l'action d'un gradient thermique

L'effet d'un gradient thermique uniforme sur un cristal a été traité par Penning & Polder (1961) dans l'approxi-

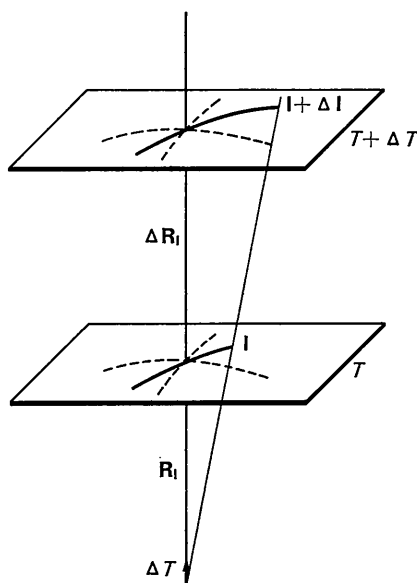


Fig. 1. Courbure d'un plan en une portion d'ellipsoïde sous l'effet d'un gradient thermique uniforme dans un milieu anisotrope.

mation du cristal isotrope. Le déplacement  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  d'un point  $\mathbf{r}$  du cristal sous l'effet d'un gradient thermique constant  $\nabla T$  est:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{r}[\mathbf{r} \cdot \nabla(\alpha T)] - \frac{1}{2}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r})\nabla(\alpha T)$$

où  $\alpha$  est le coefficient de dilatation thermique. L'origine des coordonnées est fixe:  $\mathbf{u}(0) = 0$ , ce qui signifie que la variation de la température à l'origine des coordonnées est supposée nulle.

La forte anisotropie thermique du T.G.S. nous a conduits à refaire ce calcul dans le cas anisotrope.

Soient  $\alpha_x$ ,  $\alpha_y$  et  $\alpha_z$  les coefficients de dilatation thermique dans les directions des trois axes principaux ortho-normés  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$ ,  $\mathbf{k}$  lorsque la température moyenne du cristal est  $T$ . Dans un milieu anisotrope en présence d'un gradient thermique (assez faible pour que les coefficients de dilatation thermique puissent être considérés comme constants), un plan perpendiculaire à la direction du gradient se courbera en une portion d'ellipsoïde. A chaque famille de droites parallèles de ce plan définies par un vecteur  $\mathbf{l}$  correspond donc un rayon de courbure  $\mathbf{R}_1$  différent (Fig. 1).

$\mathbf{R}_1$  est tel que:

$$\frac{|\mathbf{R}_1 + \Delta\mathbf{R}|}{|\mathbf{R}_1|} = \frac{|\mathbf{l} + \Delta\mathbf{l}|}{|\mathbf{l}|}$$

avec  $\Delta l_\eta = \Delta\mathbf{R} \cdot \nabla T \alpha_\eta \mathbf{l}_\eta$ .

Soit

$$\frac{1}{|\mathbf{R}_1|} = |(\nabla T)| \frac{\alpha_x l_x^2 + \alpha_y l_y^2 + \alpha_z l_z^2}{l_x^2 + l_y^2 + l_z^2}.$$

Considérons tout d'abord un gradient parallèle à l'axe  $z$ . Les composantes  $u_x$ ,  $u_y$ ,  $u_z$  du déplacement  $\mathbf{u}$  d'un point  $\mathbf{r}(x, y, z)$  sous l'effet de  $(\nabla T)_z$  se calculent de la manière suivante (en supposant toujours fixe la température du point origine des coordonnées) (Fig. 2):  $u_z$  est dû à la dilatation pure et à la courbure. La contribution de la dilatation pure est

$$u_{z1} = \frac{z^2 \alpha_z (\nabla T)_z}{2}.$$

La contribution de la courbure est

$$u_{z2} = -\frac{x^2 + y^2}{2R_{(xi+yj)}} = -\frac{\alpha_x x^2 + \alpha_y y^2}{2} (\nabla T)_z$$

d'où

$$u_z = \frac{(\nabla T)_z}{2} (\alpha_z z^2 - \alpha_x x^2 - \alpha_y y^2) ;$$

$u_x$  et  $u_y$  sont dus à la dilation pure. La variation de température au point  $r$  est  $T = z(\nabla T)_z$ ; les déplacements  $u_x$  et  $u_y$  valent donc:

$$u_x = xz\alpha_x(\nabla T)_z$$

$$u_y = yz\alpha_y(\nabla T)_z .$$

En décomposant un gradient de direction quelconque sur les trois axes propres en ajoutant les déplacements créés, on obtient pour le déplacement total:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{r}'(\mathbf{r} \cdot \nabla T) - \frac{1}{2} \nabla T(\mathbf{r}' \cdot \mathbf{r})$$

où  $\mathbf{r}'$  est le vecteur de composantes  $(\alpha_x x, \alpha_y y, \alpha_z z)$ .

### 3. Intensité des rayons X diffractés par un cristal de T.G.S. déformé par un gradient thermique

Dans un précédent article (Izrael, Petroff & Authier, 1972), nous avons signalé que l'intensité des rayons X diffractés par un cristal de T.G.S.

- augmente (pour certaines réflexions) avec la température jusqu'au point de Curie;
- varie lorsque le cristal est soumis à un gradient thermique appliqué ou aléatoire.

Nous avons proposé pour interpréter les fluctuations aléatoires de l'intensité, un modèle fondé sur une oscillation des parois; mais des expériences complémentaires et les calculs de déformation du T.G.S. sous l'effet d'un gradient thermique nous ont montré que ces fluctuations sont dues principalement à la dilatation thermique anisotrope.

#### (a) Conditions expérimentales

Du fait de la mauvaise conductivité thermique du T.G.S. (de l'ordre de  $2 \times 10^{-3}$  cal/cm sec deg) (Dimarova & Poplavko, 1969), un gradient thermique s'établit entre le coeur et les bords d'un échantillon lorsque la température extérieure de celui-ci varie rapidement. Les variations aléatoires de la température ambiante suffisent à établir un gradient thermique sur le cristal.

Pour étudier l'effet d'un gradient thermique oscillant sur un cristal de T.G.S., nous avons collé celui-ci sur un support isolant électriquement (donc mauvais conducteur thermique) et l'avons placé dans une cellule à circulation d'eau. Des oscillations de la température extérieure du cristal sont produites par la circulation alternative d'eau à deux températures différentes dans la cellule. La période de ces oscillations (2 mn) a été choisie assez longue pour que la température intérieure de la cellule varie effectivement, et assez courte pour qu'un gradient thermique subsiste entre l'intérieur et l'extérieur du cristal. L'amplitude des oscillations de

température varie entre 0,5 et 7°C. Nous avons observé des oscillations de l'intensité des rayons X diffractés de même période que les oscillations de température. Des oscillations de l'intensité des rayons X diffractés par le cristal sont également observés sur un échantillon monodomaine, et en phase paraélectrique. Elles ne sont donc pas uniquement liées à la ferroélectricité, et la dilatation thermique anisotrope du T.G.S. intervient de façon prépondérante comme le montrent les calculs ci-après.

Nous utilisons la réflexion 040 (angle de Bragg noté  $\theta$ ). Les lames de T.G.S. étudiées sont des lames taillées soit perpendiculairement à l'axe  $c$ , soit parallèlement aux axes  $b$  et  $c$  (les notations employées sont celles définies par Hoshino, Okaya & Pepinsky, 1959).

#### (b) Influence de la déformation sur l'intensité des rayons X diffractés

L'intensité des rayons X diffractés par un cristal déformé dépend de la déformation par l'intermédiaire de la dérivée seconde de la composante du déplacement  $\mathbf{u}$  sur le vecteur de diffraction  $\mathbf{h}$  (Kato, 1964)

$$\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{s}_o \partial \mathbf{s}_h} (\mathbf{h} \cdot \mathbf{u})$$

où  $\mathbf{s}_o$  et  $\mathbf{s}_h$  sont les vecteurs unitaires des directions incidentes et réfléchies.

Pour la réflexion 040, ce terme s'écrit

$$D = \left[ \frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \text{tg}^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \right] u_Y .$$

L'axe  $OY$  est parallèle au vecteur de diffraction  $\mathbf{h}$ , l'axe  $OZ$  est parallèle au vecteur  $(\mathbf{s}_o + \mathbf{s}_h)$ , l'axe  $OX$  complète le trièdre (Fig. 3).

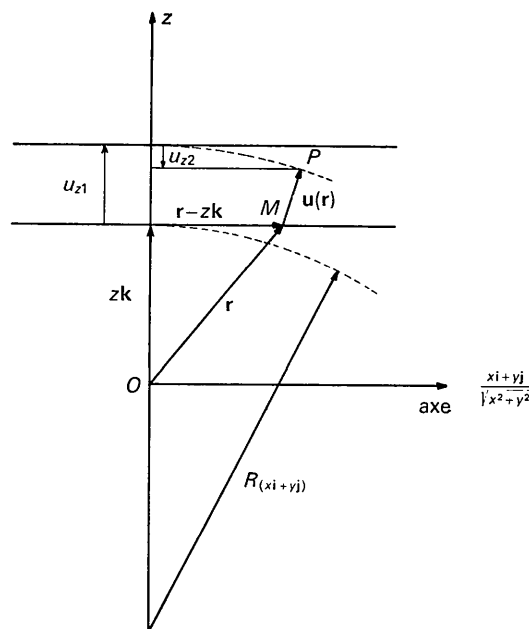


Fig. 2. Déplacement d'un point sous l'effet d'un gradient thermique uniforme dans un milieu anisotrope.

(c) *Forme de D pour un gradient thermique*

La position relative des axes principaux  $Ox, y, z$  par rapport aux vecteurs  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  de la maille élémentaire dépend de la température moyenne du cristal. Le vecteur  $\mathbf{b}$  est toujours confondu avec l'axe  $Oy$  puisque le T.G.S. est monoclinique. Soit  $\varphi$  l'angle entre l'axe propre  $Oz$  et le vecteur  $\mathbf{c}$  de la maille. Dans le repère  $Oxyz$  le terme  $D$  s'écrit :

– pour une lame perpendiculaire à l'axe  $\mathbf{c}$  :

$$D_{\perp} = -(\alpha_x \sin^2 \varphi + \alpha_z \cos^2 \varphi + \alpha_y \operatorname{tg}^2 \theta) (\nabla T)_y ;$$

– pour une lame parallèle aux axes  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$

$$D_{\parallel} = -(\alpha_x \cos^2 \varphi + \alpha_z \sin^2 \varphi + \alpha_y \operatorname{tg}^2 \theta) (\nabla T)_y .$$

En réflexion 040, la seule composante du gradient qui intervient est la composante parallèle à l'axe ferroélectrique. L'angle de Bragg est égal à  $6^{\circ}30'$  pour la raie  $K\alpha_1$  du molybdène utilisée, il est tel que  $\operatorname{tg}^2 \theta$  est de l'ordre de  $10^{-2}$ .

(d) *Valeurs de  $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$  et  $\varphi$* 

Des mesures des coefficients de dilatation thermique ont été effectuées par Ezhkova, Zhdanov & Umanskiï (1959), Ganesan (1962), Shibuya & Hoshino (1962), et Telle (1966), par différentes méthodes : rayons X, interférométrie, dilatométrie.

Nous avons comparé ces différentes mesures en calculant les coefficients propres de dilatation thermique, l'angle  $\varphi$  entre l'axe principal  $Oz$  et le vecteur  $\mathbf{c}$  de la maille, et pour chacun des auteurs, ceux des coefficients dans les directions  $\mathbf{a}, \mathbf{c}$ , perpendiculaire à  $\mathbf{a}$  et perpendiculaire à  $\mathbf{c}$  qui n'avaient pas été mesurés. [Les changements d'axes nécessaires pour se placer dans le repère  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ , défini par Hoshino *et al.* (1959), ont été effectués.]

Compte tenu des remarques de Shibuya & Hoshino (1962) (dont les mesures publiées ne sont pas suffisantes pour calculer tous les coefficients), nous avons fait ce calcul complet à partir des données numériques de Ganesan (1962) mais en changeant le signe du coefficient  $\alpha$  le long de l'axe  $\mathbf{a}$ . Dans ces conditions, ses résultats sont en bon accord avec ceux des autres auteurs, en particulier avec Telle (1966). Le Tableau 1 compare

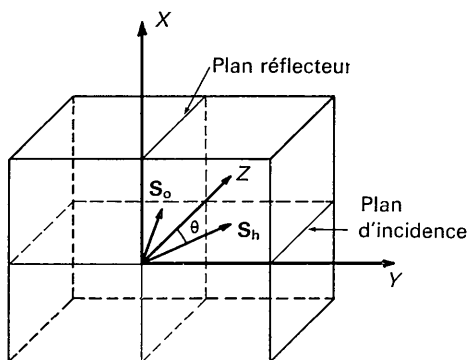


Fig. 3. Schéma de définition du trièdre  $OXYZ$ .

les valeurs de  $\varphi, \alpha_x, \alpha_y$  et  $\alpha_z$  calculées à partir des mesures de Telle (1966) et Ganesan (1962) avec et sans changement de signe du coefficient  $\alpha$  le long de l'axe  $\mathbf{a}$ .

Tableau 1. *Valeurs numériques des coefficients propres de dilatation thermique  $\alpha_x, \alpha_y$  et  $\alpha_z$ , et de l'angle  $\varphi$  entre l'axe propre  $Oz$  et l'axe  $\mathbf{c}$  de la maille du T.G.S., déduites des mesures de Telle (1966) (T1), des mesures de Ganesan (1962) (G2), des mesures de Ganesan en changeant le signe du coefficient de dilatation le long de l'axe  $\mathbf{a}$  (G3)*

$\alpha$  est exprimé dans  $(^{\circ}\text{C})^{-1}$  et les valeurs sont multipliées par  $10^6$ .

	Température	T1	G2	G3
	20°C		8°	8°
$\varphi$	45	4°	16	15
	60	16	0,5	17
	20		-2	-5
$\alpha_x$	45	-46	+21	-24
	60	+40	-43	+39
	20		-8	-8
$\alpha_y$	45	-53	-37	-37
	60	+61	+58	+58
	20		+86	+86
$\alpha_z$	45	+201	+161	+162
	60	-10	-8	-12

(e) *Comparaison entre les résultats expérimentaux et les calculs*

Nous avons utilisé les résultats du Tableau 1 pour calculer les termes  $D_{\parallel}$  et  $D_{\perp}$  dont dépend l'intensité des rayons X diffractés par l'échantillon. Nous comparons, dans le Tableau 2, ces valeurs avec les valeurs expérimentales du pourcentage d'oscillations à gradient thermique donné égal à  $10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  sur deux lames d'orientation différente (la différence de température entre le centre et les bords de l'échantillon est de  $2,5^{\circ}\text{C}$ ). Pour chacune des lames, l'accord entre calcul et expérience est bon bien que le gradient thermique ne soit pas uniforme dans les conditions expérimentales décrites [cf. § 2(f)].

Tableau 2. *Valeurs du terme D déduites des valeurs de  $\varphi, \alpha_x, \alpha_y$  et  $\alpha_z$  du Tableau 1, comparées aux valeurs expérimentales du pourcentage d'oscillations pour un gradient appliqué  $(\nabla T)_y = 10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$*

$D$  est exprimé en  $\text{cm}^{-1} (^{\circ}\text{C})^{-1}$  et les valeurs sont multipliées par  $10^6$ .

	Température	T1	G2	G3	% d'oscillations
	20°				
$D_{\parallel}$	45	+460	-320	+120	6
	60	-370	-430	-360	10
	20		-840	-840	35
$D_{\perp}$	45	-2000	-1500	-1500	53
	60	+50	+70	+70	6

Les résultats obtenus sur les deux lames ne sont pas directement comparables, car interviennent dans le pourcentage d'oscillations :

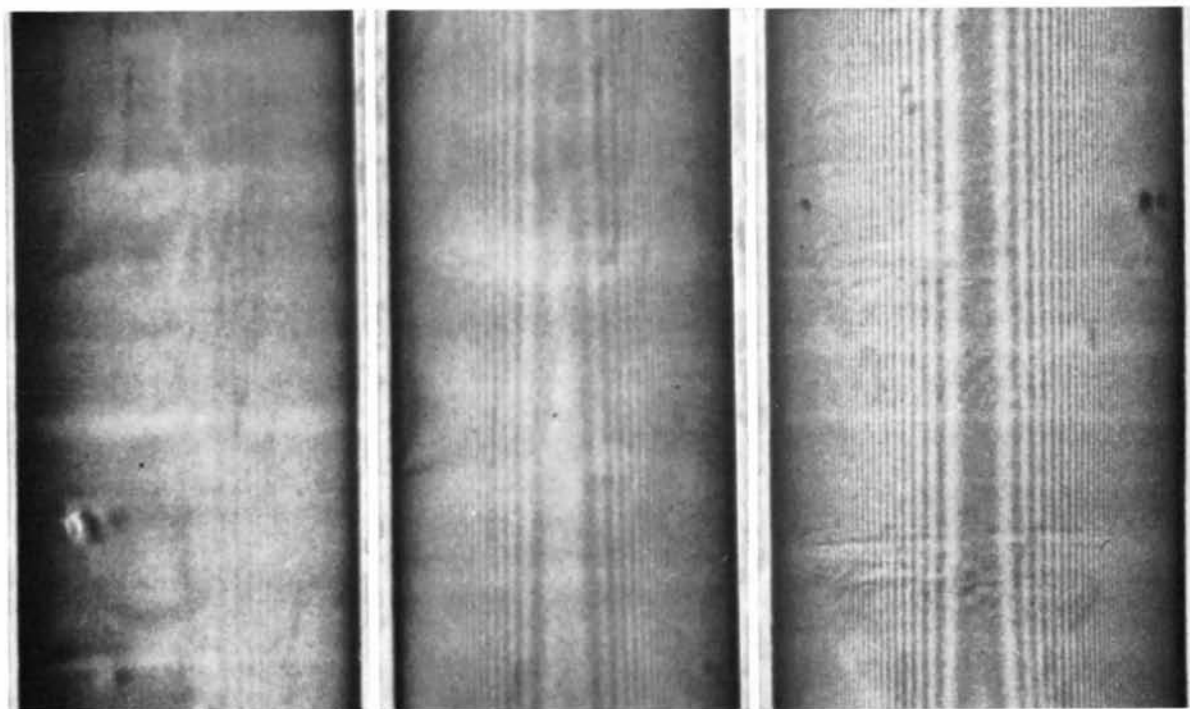


Fig. 5. Topographie en pose fixe de T.G.S., réflexion 040, Mo  $K\alpha_1$ ,  $60\times$ . (a) plan d'incidence  $bc$ ; température non régulée, (b) plan d'incidence  $bc$ ; température régulée; (c) plan d'incidence perpendiculaire à  $c$ ; température non régulée.

- l'épaisseur de la lame;
- la qualité cristalline de la lame;
- la position de la trace du faisceau sur la lame [cf. § 2(f)].

Toutefois, il est intéressant de remarquer pour une même réflexion 040 la différence dans l'effet d'un même gradient thermique quand on change le plan d'incidence. Ceci a été vérifié sur un échantillon de section carrée que nous avons tourné de façon à changer de plan d'incidence, sans changer ni de plan réflecteur ni de conditions thermiques.

(f) *Allure du gradient thermique à l'intérieur de l'échantillon*

Les oscillations de l'intensité des rayons X diffractés sont minimales au centre et sur les bords du cristal et maximales au  $\frac{1}{4}$  et au  $\frac{3}{4}$  de l'échantillon. Ces oscillations étant directement liées au gradient thermique  $(\nabla T)_y$ , celui-ci n'est donc pas uniforme, mais présente deux maxima comme le montre schématiquement la Fig. 4.

#### 4. Modification du contraste sur les topographies en pose fixe (méthode de Lang)

Les résultats obtenus montrent que des déformations dues au gradient thermique sont inévitables si la température du cristal n'est pas régulée. Les effets engendrés sont particulièrement importants dans certaines conditions expérimentales, par exemple: température ambiante, réflexion 040 ou 200, lame perpendiculaire à l'axe *c*. Dans ce cas, les franges de solution pendulaire dont la présence est un critère de la perfection du réseau cristallin, ne sont pas visibles sur les topographies en pose fixe [Fig. 5(a)]. Par contre, lorsque la température du cristal est régulée, les franges de solution pendulaire sont nettement visibles [Fig. 5(b)]. Au contraire, même sans réguler la température du cristal les franges de solution pendulaire sont visibles sur une lame taillée parallèlement aux axes *b* et *c*. [Fig. 5(c)].

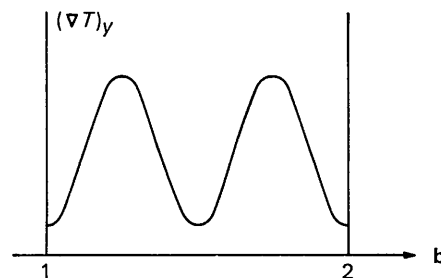


Fig. 4. Allure de la répartition du gradient thermique à l'intérieur du cristal. 1 et 2: bords du cristal.

Les résultats présentés ici montrent qu'un faible gradient thermique appliqué à un cristal de T.G.S. (par exemple, l'effet d'un courant d'air) suffit à diminuer sa perfection cristalline de façon nettement observable en topographies aux rayons X. D'autres cristaux anisotropes, ayant des coefficients de dilatation thermique importants, peuvent présenter les mêmes déformations. Ce phénomène devrait être pris en compte dans les études topographiques des cristaux de basse symétrie.

#### Références

- DIMAROVA, E. N. & POPLAVKO, Y. M. (1969). *Bull. Acad. Sci. USSR*, **33**, 332-335.
- EZHKOVA, Z. I., ZHDANOV, G. S. & UMANSKII, M. M. (1959). *Kristallografiya*, **4**, 249-252.
- GANESAN, S. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 81-87.
- HOSHINO, S., OKAYA, Y. & PEPINSKY, R. (1959). *Phys. Rev.* **115**, 323-330.
- IZRAEL, A., PETROFF, J. F. & AUTHIER, A. (1972). *J. Phys. Radium*, **33**, C2, 203-208.
- KATO, N. (1964). *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 971-985.
- PENNING, P. & POLDER, D. (1961). *Philips Res. Rep.* **16**, 419-440.
- SHIBUYA, I. & HOSHINO, S. (1962). *Japan J. Appl. Phys.* **1**, 249-252.
- TELLE, F. (1966). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **262**, 1087-1090.