

Etude par Diffraction de Neutrons des Déplacements Atomiques Moyens dans ThC et ThC_{0.77} à 4 et 250 K

PAR V. MOISY-MAURICE ET C. H. DE NOVION

SESI, CEN, BP n°6, 92260 Fontenay-aux-Roses, France

ET P. CONVERT

Institut Laue–Langevin, 156X Centre de Tri, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 11 décembre 1979, accepté le 18 mai 1980)

Abstract

A neutron diffraction study of Debye–Waller factors has been performed on ThC and ThC_{0.77} powder samples at 4 and 250 K on the high-resolution diffractometers D1A and D1B of HFR (Grenoble); 25 diffraction lines were resolved and analysed with wavelength $\lambda = 1.21 \text{ \AA}$ on D1A, and 22 lines with $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$ on D1B. In the case of ThC, it is shown that the results ($B_{\text{Th}} = 0.07 \pm 0.05 \text{ \AA}^2$ and $B_{\text{C}} = 0.40 \pm 0.08 \text{ \AA}^2$ at 4 K; $B_{\text{Th}} = 0.32 \pm 0.08 \text{ \AA}^2$ and $B_{\text{C}} = 0.68 \pm 0.08 \text{ \AA}^2$ at 250 K) are mainly due to the thermal vibrations. For ThC_{0.77}, we find $B_{\text{Th}} = 0.23 \pm 0.03 \text{ \AA}^2$ and $B_{\text{C}} = 0.47 \pm 0.05 \text{ \AA}^2$ at 4 K, and $B_{\text{Th}} = 0.48 \pm 0.04 \text{ \AA}^2$ and $B_{\text{C}} = 0.69 \pm 0.05 \text{ \AA}^2$ at 250 K. The enhancements of the Debye–Waller factors compared to the stoichiometric case are attributed to the static distortions induced by the presence of 23% vacancies in the carbon sublattice. The mean-square static displacements of thorium and carbon atoms are found to be about 1% of the lattice parameter: $\sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle_{\text{Th}}} = 0.08 \pm 0.03 \text{ \AA}$ and $\sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle_{\text{C}}} \approx 0.05 \pm 0.03 \text{ \AA}$.

Introduction

Les carbures d'actinides de structure NaCl partagent avec ceux de métaux de transition un certain nombre de propriétés physiques remarquables (température de fusion élevée, grande dureté, conduction métallique, ...), la raison pour laquelle ce type de composé a depuis longtemps attiré l'attention des expérimentateurs et des théoriciens.

Mais la propriété commune à laquelle nous nous intéressons ici est celle de pouvoir accommoder une forte proportion de lacunes dans le sous-réseau carbone: en particulier, la phase ThC_{1-x} s'étend environ de ThC_{0.67} à ThC_{0.98} (de Novion, 1976). L'influence de la présence de ces lacunes en forte concentration sur les propriétés physiques des carbures métalliques a fait l'objet de nombreuses études (Toth,

1971; de Novion, 1976); par contre, leur effet est encore mal connu au niveau microscopique (structures atomique et électronique). Dans cet article, une étude au niveau atomique est présentée dans le cas particulier de ThC_{1-x} en proposant une évaluation des déplacements statiques des deux types d'atomes (amplitude quadratique moyenne) par rapport aux sites du réseau de base quand on y introduit 23% de lacunes de carbone.

Pour cela, des mesures de facteurs Debye–Waller intervenant dans les spectres de diffraction de neutrons ont été effectuées à 4 et 250 K sur des échantillons en poudre de ThC_{0.77} et de son homologue (quasi-) stoechiométrique ThC: en effet, un facteur Debye–Waller représente l'atténuation de l'intensité des raies de diffraction lorsque les atomes du solide étudié ne se trouvent pas exactement sur les sites du réseau; dans le cas de ThC, cet effet est essentiellement dû aux vibrations thermiques; par contre, pour ThC_{0.77}, à l'effet thermique s'ajoute celui des déplacements statiques des atomes.

Il est intéressant de remarquer que le carbure de thorium est un composé particulièrement favorable pour un tel type d'étude: les amplitudes de diffusion cohérente de neutrons du thorium et du carbone ($0,99$ et $0,66 \times 10^{-14} \text{ m}$ respectivement) permettent une étude statistique convenable de l'ensemble du spectre de diffraction dans tout le domaine de composition ThC_{1-x}; ceci n'est par contre pas le cas pour la plupart des carbures de métaux de transition. De plus, le choix d'un composé à grand paramètre cristallin est recommandé pour que le plus grand nombre de réflexions soit observable sur le spectre de diffraction à longueur d'onde de neutrons donnée.

Théorie

D'après la théorie de la diffraction de neutrons, pour un composé diatomique de structure NaCl, l'intensité des raies diffractées par un échantillon polycristallin de

forme cylindrique s'exprime de façon simple en fonction des amplitudes de diffusion cohérente b et des facteurs Debye-Waller $W = B \sin^2 \theta / \lambda^2$ relatifs à chaque type d'atome (Bacon, 1962). Dans le cas de ThC_{1-x} , après correction d'absorption et de diffusion diffuse thermique, l'intensité de la raie d'indices hkl s'écrit:

$$I_{hkl} = J_0 j_{hkl} |F_{hkl}|^2 / \sin \theta \sin 2\theta, \quad (1)$$

les facteurs de structure étant définis par

$$F_{hkl} = b_{\text{Th}} e^{-W_{\text{Th}}} \pm (1-x) b_{\text{C}} e^{-W_{\text{C}}}. \quad (2)$$

Dans ces formules, les signes + et - correspondent respectivement aux réflexions d'indices hkl tous pairs ou tous impairs, J_0 est une constante caractéristique de la géométrie du diffractomètre et de l'échantillon, et j_{hkl} est le nombre de plans participant à la réflexion dans la direction de diffraction 2θ .

Par conséquent, à partir des intensités intégrées I_{hkl} des raies expérimentales, les quantités

$$f_{hkl} = (I_{hkl} \sin \theta \sin 2\theta / j_{hkl})^{1/2} \quad (3)$$

doivent, suivant que h , k et l sont tous pairs ou impairs, satisfaire à l'une des deux relations

$$f_{\pm}(u) = \alpha e^{-B_{\text{Th}} u} \pm \beta e^{-B_{\text{C}} u} \quad (4)$$

avec $u = \sin^2 \theta / \lambda^2$.

Par un ajustement aux moindres carrés des f_{hkl} aux formules (4) il est possible de déterminer à partir d'un spectre de diffraction:

- d'une part, les valeurs des paramètres α et β qui doivent vérifier la relation $\beta/\alpha = (1-x) b_{\text{C}}/b_{\text{Th}}$,
- d'autre part, celles de B_{Th} et B_{C} qui sont liées au désordre atomique dans ThC_{1-x} .

Les contributions possibles à ce désordre sont principalement:

(i) *l'effet thermique*: pour un composé cubique, dans l'approximation harmonique des vibrations thermiques, les facteurs Debye-Waller correspondants W_{therm} s'écrivent en fonction du carré de l'amplitude quadratique moyenne des déplacements associés $\langle \Delta x^2 \rangle_{\text{therm}}$, sous la forme (Krivoglaz, 1969):

$$\begin{aligned} W_{\text{therm}} &= (8\pi^2/3) \langle \Delta x^2 \rangle_{\text{therm}} (\sin^2 \theta / \lambda^2) \\ &= B_{\text{therm}} \sin^2 \theta / \lambda^2; \end{aligned} \quad (5)$$

(ii) *l'effet statique*: il est habituellement admis que l'on peut de même associer aux distorsions statiques du réseau dues aux défauts ponctuels, impuretés, dislocations, etc. un facteur d'atténuation s'écrivant (Cochran & Kartha, 1956):

$$W_{\text{stat}} \simeq (8\pi^2/3) \langle \Delta x^2 \rangle_{\text{stat}} (\sin^2 \theta / \lambda^2) = B_{\text{stat}} \sin^2 \theta / \lambda^2 \quad (6)$$

à condition que les déplacements atomiques statiques par rapport aux sites du réseau soient faibles devant la valeur a du paramètre cristallin (Krivoglaz, 1969).

Dans un cristal réel, les effets thermiques et statiques agissent simultanément; dans les cas fréquents où ils sont tous les deux faibles et non corrélés entre eux, il est possible d'associer à chaque type d'atome i dans le composé un facteur d'atténuation total (Krivoglaz, 1969):

$$W^i = W_{\text{stat}}^i + W_{\text{therm}}^i. \quad (7)$$

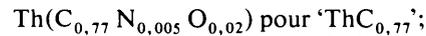
Expérience

Les échantillons de ThC et $\text{ThC}_{0,77}$ utilisés pour l'expérience ont été préparés par frittage sous vide à 1770 K de graphite et d'hydruure de thorium (thorium Van-Arkel: taux pondéral d'impuretés métalliques $\leq 300 \times 10^{-6}$). Ils ont été caractérisés par analyse chimique et diffraction de rayons X et de neutrons (de Novion, Fender & Just, 1976):

- seule la phase NaCl était présente dans les deux échantillons;
- les compositions chimiques sont résumées par les formules:



et



- les paramètres cristallins respectifs déduits de notre étude aux neutrons sont:

$$a = 5,346 \text{ \AA} \text{ pour ThC et } 5,320 \text{ \AA} \text{ pour ThC}_{0,77}.$$

Pour les mesures de spectres de diffraction de neutrons, chaque échantillon, préalablement réduit en poudre, a été placé sous atmosphère d'argon dans un conteneur cylindrique (diamètre intérieur 13 mm, épaisseur 0,5 mm, hauteur 30 mm) en alliage de titane et de zirconium; la composition de cet alliage - $\text{Ti}_{0,67} \text{Zr}_{0,33}$ - est telle que l'amplitude cohérente effective de diffusion de neutrons soit nulle, permettant ainsi d'éviter tout phénomène de diffraction parasite.

Les mesures ont été effectuées à l'Institut Laue-Langevin, à Grenoble (France), sur les diffractomètres à haute résolution D1A, puis D1B; ces appareils sont décrits en détails dans le manuel de l'ILL (1977). Le Tableau 1 récapitule l'ensemble des expériences effectuées.

Tableau 1. Liste des expériences de diffraction de neutrons numérotées dans leur ordre chronologique

	T (K)	D1A (MD)	D1A (MF)	D1B (MD)
ThC _{0,77}	4	(1)		(6)
	250	(2)		
ThC	4		(3)	(5)
	250		(4)	

MD = monochromateur droit; MF = monochromateur focalisant.

Les longueurs d'onde de mesure ont été choisies de façon à optimiser le flux de neutrons sur l'échantillon et le nombre de raies observées: 25 raies pour $\lambda = 1,21 \text{ \AA}$ sur D1A (réflexion 311 du monochromateur en germanium); 22 raies pour $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ sur D1B (réflexion 553 du monochromateur Ge). Dans les deux cas, toutes les raies étaient parfaitement résolues. Cependant lors des expériences effectuées sur ThC avec D1A [expériences (3) et (4) du Tableau 1], le spectromètre avait été récemment équipé d'un monochromateur focalisant à courbure fixée pour $\lambda = 1,9 \text{ \AA}$; il en a résulté sur les spectres de diffraction mesurés avec $\lambda = 1,21 \text{ \AA}$ une légère dissymétrie des raies d'indices hkl élevés. Nous avons donc tenu à répéter les expériences à 4 K sur le diffractomètre à multi-détecteur D1B [(5) et (6) dans le Tableau 1]. Comme nous le verrons par la suite, les facteurs d'atténuation d'intensités des raies déterminés à partir des spectres enregistrés sur les deux appareils sont voisins.

Au cours des mesures effectuées à 4 et à 250 K, la stabilisation de la température des échantillons était assurée à 1 K près par un cryostat à circulation d'hélium gazeux.

Résultats

Il a été nécessaire d'évaluer l'ordre de grandeur des différentes corrections à effectuer sur les intensités intégrées des raies de diffraction expérimentales avant d'utiliser ces quantités pour des calculs de facteurs Debye-Waller; il s'agit essentiellement des corrections d'absorption et de diffusion diffuse thermique.

— *L'absorption de neutrons* est due principalement aux atomes de thorium [$\sigma_a(\text{Th}) = 4,43 \times 10^{-28} \text{ m}^2$ pour $\lambda = 1,21 \text{ \AA}$ (Bacon, 1962)], et les corrections associées — qui dépendent légèrement de l'angle de diffraction — sont voisines de 10%.

— D'autre part, on sait que le terme de *diffusion diffuse thermique* intervenant au pied des pics de Bragg dépend des vitesses comparées des neutrons incidents et du son dans le matériau (Willis, 1970). Ici, pour $\lambda = 1,21 \text{ \AA}$, $v_{\text{neutrons}} = 3285 \text{ m s}^{-1}$ est comprise entre les vitesses du son longitudinale ($v_1 = 4693 \text{ m s}^{-1}$) et transversale ($v_t = 2581 \text{ m s}^{-1}$) — valeurs calculées dans un polycristal de UC, composé isomorphe de ThC et de température de Debye voisine (Padel, 1970); donc, seuls les phonons acoustiques transverses doivent donner lieu à une correction de diffusion diffuse thermique notable (Suortti, 1967); de plus, à 4 K, les processus d'annihilation de phonons sont interdits. Une évaluation grossière de cette correction est possible en utilisant la formule de Chipman & Paskin (1959) à partir des facteurs Debye-Waller purement thermiques que nous avons calculés pour ThC; dans le cas le plus défavorable, celui de la réflexion 822-660, $I_{\text{TDS}}/I_{\text{Bragg}}$ a été trouvé égal à $1,5 \times 10^{-3}$ à 4 K et $7 \times$

10^{-3} à 250 K: ceci est négligeable devant l'incertitude expérimentale qui est de l'ordre de 2% pour la même raie de diffraction.

Les résultats expérimentaux après correction d'absorption sont indiqués pour ThC et ThC_{0.77} à 4 K sur la Fig. 1 (f_{hkl} en fonction de $u = \sin^2 \theta / \lambda^2$). La Fig. 2 permet de comparer les effets de température sur chacun des échantillons. Dans chaque cas les fonctions d'ajustement f^\pm définies en (4) sont représentées.

Les paramètres B_{Th} , B_{C} et β/α , ainsi que le facteur de confiance

$$R = \sum |f_{\text{mes.}}^2 - f_{\text{cal.}}^2| / \sum f_{\text{mes.}}^2$$

correspondant à chaque cas sont répertoriés dans le Tableau 2.*

La comparaison de β/α expérimental à sa valeur théorique — calculée en tenant compte des impuretés d'oxygène et d'azote présentes dans le sous-réseau de carbone des deux échantillons — est satisfaisante dans tous les cas; les amplitudes de diffusion cohérente de neutrons intervenant dans β/α calculé sont respective-

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35367: 3 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

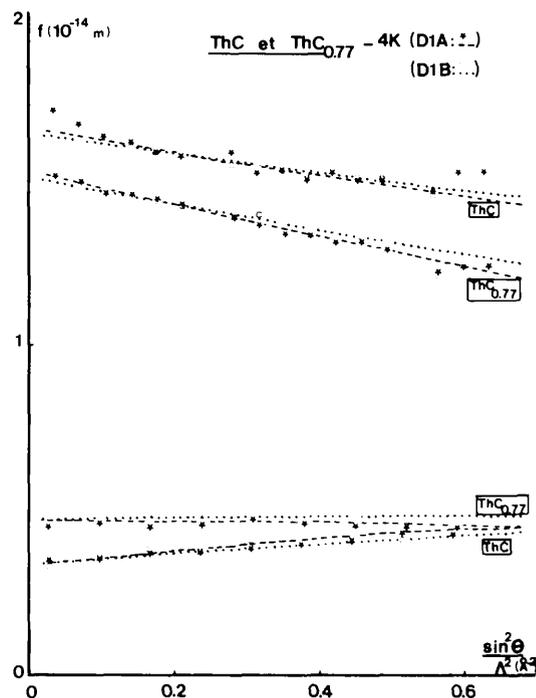


Fig. 1. Facteurs de structure de ThC et ThC_{0.77} mesurés à 4 K sur D1A et D1B. Points expérimentaux: * pour D1A; □ pour D1B. Courbes d'ajustement: --- pour D1A; ··· pour D1B.

Remarque: la suppression de la dernière raie des spectres de D1A dans les données du calcul ne modifie pas les courbes d'ajustement.

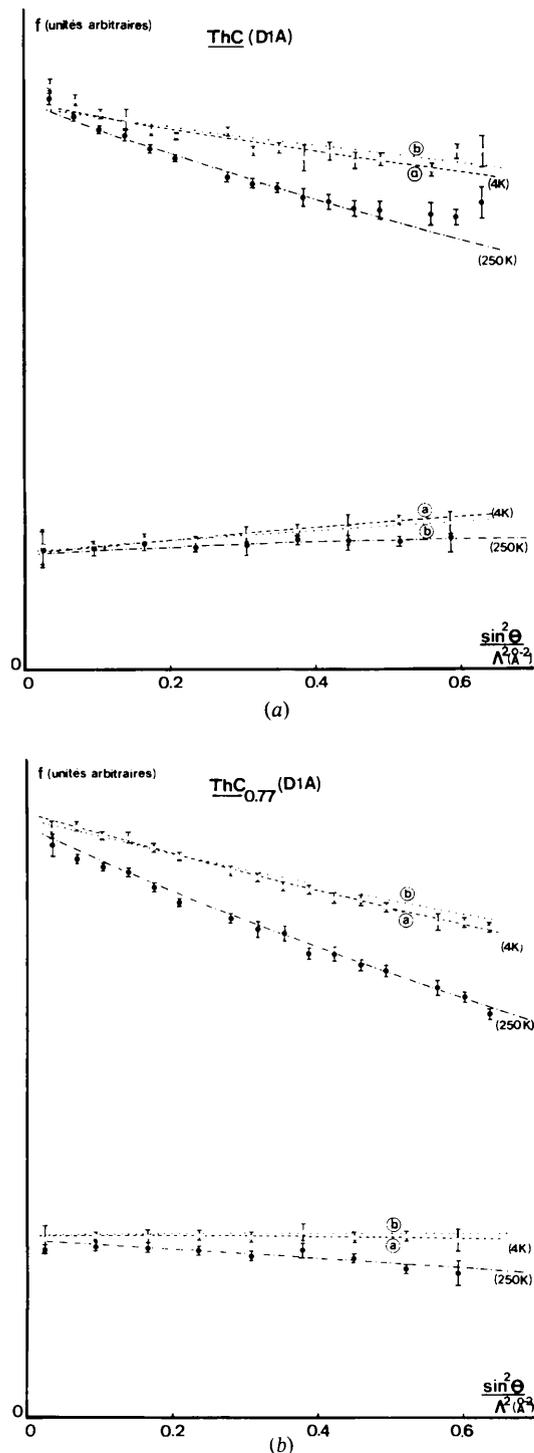


Fig. 2. Facteurs de structure (unités arbitraires) de ThC (a) et ThC_{0.77} (b) mesurés à 4 et 250 K sur D1A. Les barres d'erreur correspondent à une incertitude de mesure au risque de 30%; elles tiennent compte d'une part des incertitudes de comptage de l'intensité intégrée des raies et du bruit de fond, d'autre part de l'écart entre cette intensité intégrée et celle d'une gaussienne ajustée sur le profil de la raie. Les courbes d'ajustement correspondant à chaque cas sont indiquées par --- (D1A) et ···· (D1B) à 4 K, et par - - - - (D1A) à 250 K.

ment: $b_{\text{Th}} = 0,99 \times 10^{-14}$, $b_{\text{C}} = 0,661 \times 10^{-14}$, $b_{\text{O}} = 0,577 \times 10^{-14}$ et $b_{\text{N}} = 0,940 \times 10^{-14}$ m (Bacon, 1962).

L'augmentation surprenante aux grands angles des f mesurés sur le diffractomètre D1A avec le monochromateur focalisant [Fig. 2b, expériences (3) et (4)] et la forte valeur du facteur R correspondant à ces deux expériences sont attribuées à l'existence probable de longueurs d'ondes parasites (voir paragraphe *Expérience*). Malgré tout, les courbes ajustées ainsi que les paramètres calculés dans les expériences à 4 K sont voisins de ceux obtenus sur D1B avec un monochromateur droit.

Discussion

On trouvera en première colonne du Tableau 3 les carrés des amplitudes quadratiques moyennes de déplacements atomiques $\langle \Delta x^2 \rangle = (3/8\pi^2)B$ déduites des valeurs expérimentales des B .

Notre principal but ici est d'isoler dans ces $\langle \Delta x^2 \rangle$ les contributions purement statiques. Pour cela, il faut déterminer par le calcul les $\langle \Delta x^2 \rangle_{\text{therm.}}$, afin d'extraire ensuite, en se basant sur la formule (6), les termes statiques indépendants de la température:

$$\langle \Delta x^2 \rangle_{\text{stat.}} = \langle \Delta x^2 \rangle - \langle \Delta x^2 \rangle_{\text{therm.}}$$

Ne connaissant pas les spectres de phonons de ThC et de ThC_{0.77}, nous nous sommes bornés à utiliser une méthode de calcul simplifiée des $\langle \Delta x^2 \rangle_{\text{therm.}}$ (Hewat, 1972); cette méthode ne nécessite en effet que la connaissance des températures de Debye θ_D et d'Einstein θ_E associées respectivement aux phonons acoustiques et optiques du composé. Pour ThC, $\theta_D = 262$ K (Danan, 1975) et $\theta_E = 454$ K (Wedgwood, 1974), tandis que pour ThC_{0.77}, $\theta_D = 238$ K (Maurice, Boutard & Abbé, 1979) et $\theta_E = 504$ K (Wedgwood & de Novion, 1974): nous en avons déduit les résultats à 4 K indiqués dans la deuxième colonne du Tableau 3.

La validité à basse température des formules de Hewat pour le calcul des amplitudes de vibrations thermiques a été vérifiée dans un composé voisin, ZrC: l'écart avec un calcul basé sur la donnée complète du spectre de phonons (Feldman, 1975) n'excède pas 8%.

Par contre, aucun calcul n'a pu être fait à 250 K, puisque cette température est voisine de celle de Debye de ThC_{1-x}, domaine dans lequel les formules simplifiées pour les modes acoustiques ne sont pas applicables.

La comparaison entre résultats expérimentaux et calculés permet de faire les remarques suivantes:

(i) Les $\langle \Delta x^2 \rangle$ mesurés à 4 K dans le composé stoechiométrique diffèrent peu des $\langle \Delta x^2 \rangle_{\text{therm.}}$ calculés: l'accord est bon pour les atomes de thorium, tandis qu'il est possible d'attribuer l'écart entre calcul et expérience dans le cas des atomes de carbone, au fait que l'amplitude des vibrations de ces atomes légers est

Tableau 2. Paramètres ajustant les fonctions $f_{\pm}(u) = \alpha e^{-B_{Th}u} \pm \beta e^{-B_C u}$ aux facteurs de structure expérimentaux
$$R = \frac{\sum |f_{mes.}^2 - f_{cal.}^2|}{\sum f_{mes.}^2}$$

Echantillon	T		Numéro expérience	B_{Th} (Å ²)	B_C (Å ²)	β/α mesure	β/α calculé	R
ThC	4 K	D1A (MF)	(3)	0,07 ± 0,06	0,45 ± 0,06	0,68 ± 0,02	0,667	0,031
		D1B (MD)	(5)	0,07 ± 0,04	0,36 ± 0,04	0,66 ± 0,02	0,667	0,016
	250 K	D1A (MF)	(4)	0,32 ± 0,08	0,68 ± 0,08	0,67 ± 0,03	0,667	0,032
ThC _{0,77}	4 K	D1A (MD)	(1)	0,26 ± 0,02	0,49 ± 0,03	0,54 ± 0,02	0,530	0,010
		D1B (MD)	(6)	0,20 ± 0,03	0,45 ± 0,07	0,52 ± 0,02	0,530	0,023
	250 K	D1A (MD)	(2)	0,48 ± 0,04	0,69 ± 0,05	0,54 ± 0,02	0,530	0,022

Tableau 3. Carrés des amplitudes quadratiques moyennes de déplacement globales et thermiques des atomes de thorium et de carbone évaluées dans ThC et ThC_{0,77} à 4 K et 250 K

La différence en dernière colonne représente une évaluation des déplacements statiques dans ThC_{0,77}.

T (K)	Echantillon	Type d'atome	Expérience	1 $\langle \Delta x^2 \rangle$ mesuré (Å ²)	2 $\langle \Delta x^2 \rangle_{therm.}$ calculé (Å ²)	3 $\langle \Delta x^2 \rangle_{therm.}$ estimé (Å ²)	4 $\langle \Delta x^2 \rangle - \langle \Delta x^2 \rangle_{therm.}$
4	ThC	Thorium	D1A (3)	0,0025 ± 0,0020	0,0024	0,0027	0,0075 ± 0,0040
			D1B (5)	0,0026 ± 0,0014			
		Carbone	D1A (3)	0,0171 ± 0,0020	0,0105		
			D1B (5)	0,0136 ± 0,0015			
	ThC _{0,77}	Thorium	D1A (1)	0,0102 ± 0,0020	0,0026	0,0028	0,0046 ± 0,0037
		Carbone	D1A (1)	0,0190 ± 0,0021	0,0116	0,0188	0,0002 ± 0,0041
	D1B (6)	0,0172 ± 0,0015	0,0150	0,0022 ± 0,0030			
250	ThC	Thorium	D1A (4)	0,0122 ± 0,0027			
		Carbone	D1A (4)	0,0257 ± 0,0038			
	ThC _{0,77}	Thorium	D1A (2)	0,0186 ± 0,0015		0,0132	0,0054 ± 0,0042
		Carbone	D1A (2)	0,0274 ± 0,0015		0,0284	-

trop grande pour satisfaire à l'approximation harmonique, base de tous les calculs théoriques. Ceci montre qu'en l'absence de lacunes, la contribution aux facteurs Debye-Waller des autres défauts tels que impuretés, dislocations, joints de grains, ... est faible devant celle des vibrations thermiques.

(ii) D'autre part, les variations des propriétés de phonons du carbure de thorium augmentent les amplitudes de vibrations calculées d'environ 6% entre ThC et ThC_{0,77}. Compte tenu de cette différence à basse température, et en la supposant du même ordre de grandeur à 250 K, nous avons indiqué en troisième colonne du Tableau 3 les valeurs estimées des $\langle \Delta x^2 \rangle_{therm.}$ pour ThC_{0,77}.

(iii) Par différence entre les $\langle \Delta x^2 \rangle$ mesurés (première colonne du Tableau 3) et les $\langle \Delta x^2 \rangle_{therm.}$ estimés (troisième colonne) il est possible d'évaluer les déplacements statiques induits par les lacunes de carbone dans ThC_{0,77}: les valeurs de ces $\langle \Delta x^2 \rangle_{stat.}$ sont répertoriées en dernière colonne du même tableau; dans la mesure où les incertitudes sur ces résultats sont de l'ordre de 4×10^{-3} Å² pour les deux types d'atomes, nous pouvons déduire que dans ThC_{0,77} les atomes de

thorium sont déplacés de leurs sites en moyenne de $[\langle \Delta x^2 \rangle_{stat.} (Th)]^{1/2} = 0,08 \pm 0,03$ Å (1,4% du paramètre cristallin); les déplacements des atomes de carbone ont une amplitude plus faible: la borne supérieure des résultats de toutes les expériences est égale à 0,07 Å, et la valeur résultant du spectre le plus fiable - mesuré à 4 K sur D1B [expériences (5) et (6)] - est voisine de $[\langle \Delta x^2 \rangle_{stat.} (C)]^{1/2} \simeq 0,05$ Å (1% du paramètre cristallin).

Les quantités ainsi trouvées sont du même ordre de grandeur que les résultats d'un calcul de statique de réseau (Lesueur, 1976): à partir des constantes de forces déduites des courbes de dispersion de phonons mesurées par diffusion inélastique de neutrons, et en supposant que le potentiel d'interaction entre atomes est central, ce calcul donne pour 23% de lacunes de carbone sans interaction dans UC (composé aux propriétés voisines de celles de ThC):

$$\frac{[\langle \Delta x^2 \rangle_{stat.} (U)]^{1/2}}{a} \simeq 0,6 \text{ à } 0,8\%$$

$$\frac{[\langle \Delta x^2 \rangle_{stat.} (C)]^{1/2}}{a} \simeq 1,0 \text{ à } 1,2\%$$

Si en moyenne les déplacements mesurés et calculés sont du même ordre de grandeur, par contre les valeurs relatives du désordre des atomes de métal et de carbone sont inversées. Cela est sans doute lié au fait que la proportion de défauts dans $\text{ThC}_{0,77}$ est trop élevée pour que leur interaction puisse être négligée; il faudrait de plus tenir compte dans le calcul de la variation des constantes de forces avec la composition.

Enfin, il est intéressant de mentionner les résultats d'expériences similaires par diffraction de neutrons – étude de spectres complets – par Karimov, Ern, Chidrov & Faïzoullaïev (1977), ou de rayons X – étude d'une seule raie de diffraction – par Timofeeva & Klochkov (1974), à 300 K sur des carbures de métaux de transition. En particulier, les valeurs des amplitudes de déplacements statiques moyennées sur les deux types d'atomes données par ces auteurs pour le composé $\text{ZrC}_{0,8}$ sont respectivement 2 et 1,4%, valeurs légèrement supérieures au désordre trouvé dans $\text{ThC}_{0,77}$.

Les auteurs tiennent à adresser leurs remerciements à P. Wolfers pour son programme d'intégration des raies de diffraction de neutrons et à L. Zuppiroli pour ses conseils lors de l'ajustement des courbes. Nous remercions particulièrement D. Lesueur pour ses commentaires judicieux.

References

BACON, G. E. (1962). *Neutron Diffraction*. Oxford University Press.

- CHIPMAN, D. R. & PASKIN, A. (1959). *J. Appl. Phys.* **30**, 1992–2002.
- COCHRAN, W. & KARTHA, G. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 941–943.
- DANAN, J. (1975). *J. Nucl. Mater.* **57**, 280–282.
- FELDMAN, J. L. (1975). *Phys. Rev. B*, **12**, 813–814.
- HEWAT, A. W. (1972). *J. Phys. C*, **5**, 1309–1316.
- ILL (1977). *Neutron Beam Facilities at the HFR Available for Users*, pp. 17–25.
- KARIMOV, I., ERN, V. T., CHIDROV, I. & FAÏZOULLAIEV, F. (1977). *Fiz. Met. Metalloved.* **44**, 184–186.
- KRIVOGLAZ, M. A. (1969). *Theory of X-ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals*, pp. 220–248. New York: Plenum Press.
- LESUEUR, D. (1976). Non publié.
- MAURICE, V., BOUTARD, J. L. & ABBÉ, D. (1979). *J. Phys.* **40**, C4, 140–141.
- NOVION, C. H. DE (1976). *Plutonium and Other Actinides*, édité par H. BLANCK & R. LINDNER, pp. 877–891. Amsterdam: North-Holland.
- NOVION, C. H. DE, FENDER, B. E. F. & JUST, W. (1976). *Plutonium and Other Actinides*, édité par H. BLANCK & R. LINDNER, pp. 893–901. Amsterdam: North-Holland.
- PADEL, A. (1970). *Rapp. CEA*, R 3953, p. 36.
- SUORTTI, P. (1967). *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A6*, n° 240.
- TIMOFEEVA, I. & KLOCHKOV, L. A. (1974). *Refractory Carbides*, édité par G. V. SAMSONOV, pp. 239–246. New York et London: Consultants Bureau.
- TOTH, L. E. (1971). *Transition Metal Carbides and Nitrides*. New York et London: Academic Press.
- WEDGWOOD, F. A. (1974). *J. Phys. C*, **7**, 3203–3218.
- WEDGWOOD, F. A. & DE NOVION, C. H. (1974). Non publié.
- WILLIS, B. T. M. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 396–401.

Acta Cryst. (1980). **A36**, 921–929

Paracrystals and Growth-Disorder Models

BY T. R. WELBERRY, G. H. MILLER AND C. E. CARROLL

Research School of Chemistry, Australian National University, PO Box 4, Canberra, ACT 2600, Australia

(Received 24 September 1979; accepted 16 May 1980)

Abstract

Some problems of the paracrystal model of diffraction from distorted lattices are discussed. The relationship between paracrystals and crystal growth-disorder models is established and the latter are used to generate examples of distorted lattices having many of the properties envisaged for paracrystals without some of the drawbacks.

1. Introduction

The concept of the 'paracrystal' was introduced by Hosemann and co-workers and extensively developed

by them over a number of years prior to the publication of a book (Hosemann & Bagchi, 1962) containing a summary of the work. Since that time the paracrystal model has been widely used as a theoretical model for describing the diffraction properties of distorted lattices. Because of its success in describing observed diffraction effects qualitatively or even semi-quantitatively the mathematical basis of the model went unquestioned for many years until Perrett & Ruland (1971) discovered that the 'ideal paracrystal' model predicted density fluctuations dependent on the size of the crystal, contrary to experimental experience with high polymers. This inadequacy has been removed in practice by use of the so-called α^* law (Hosemann,