

on the axis  $\langle 4, \bar{1}, 0 \rangle$ . The remark in Table 1 shows that the symmetry operation belongs to a  $4_3$ -axis through  $\langle 4, \bar{1}, 0 \rangle$ .

### Appendix\*

For settings other than those listed in I.T., matrices  $\mathbf{M} = (\mathbf{A}, \mathbf{r})$  can occur with  $(\mathbf{A})$ 's not belonging to one of the types (i) to (iv). In this case one can proceed as follows. (The formulae are valid for arbitrary unit cells; the *Procedure* given above is obtained as a special case for certain unit cells and settings.)

First  $F$  is determined from  $\text{tr}(\mathbf{A})$  and  $\det(\mathbf{A})$  as described above under *Procedure*. Two cases are then distinguished.

(1)  $\det(\mathbf{A}) = +1$ :  $n$ -fold rotation or screw axis. For  $n > 1$  the direction of the axis is given by the solutions  $\mathbf{q}$  of the system of equations

$$(\mathbf{A} - \mathbf{E})\mathbf{q} = \mathbf{0} \text{ where } \mathbf{E} \text{ is the unit matrix.} \quad (5)$$

The translation component  $\mathbf{t}$  (always parallel to  $\mathbf{q}$ ) is

$$\mathbf{t} = \frac{1}{n} \mathbf{B} \mathbf{r} \text{ with} \quad (6)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{A}^{n-1} + \mathbf{A}^{n-2} + \dots + \mathbf{E}. \quad (7)$$

The points  $\mathbf{x}$  on the axis are the solutions of the system of equations

$$\mathbf{A}\mathbf{x} + \mathbf{r} = \mathbf{x} + \mathbf{t}, \text{ i.e.} \quad (8a)$$

$$(\mathbf{A} - \mathbf{E})\mathbf{x} = \left( \frac{1}{n} \mathbf{B} - \mathbf{E} \right) \mathbf{r}. \quad (8b)$$

For  $n=2$ ,  $\mathbf{x} = \frac{1}{2}\mathbf{r}$  is a special solution of (8b) and hence is a point on the axis.

The intersections of the axis with the planes (100), (010), and (001), if they exist (at least one does) are obtained by putting  $x_1=0$ ,  $x_2=0$ , and  $x_3=0$  respectively in (8a) or (8b).

\* This section requires a basic knowledge of linear algebra.

(2)  $\det(\mathbf{A}) = -1$ ; inversion axis  $\bar{n}$ . There are three different cases.

$$n=1; \text{ see (i), } F = \bar{1}.$$

$$n=2; F = \bar{2} = m.$$

The vectors  $\mathbf{q}$  normal to the mirror or glide plane are obtained by solving

$$(\mathbf{A} + \mathbf{E})\mathbf{q} = \mathbf{0}. \quad (9)$$

The translation component  $\mathbf{t}$  is given by

$$\mathbf{t} = \frac{1}{2}(\mathbf{A} + \mathbf{E})\mathbf{r}. \quad (10)$$

The points  $\mathbf{x}$  of the plane are the solutions of

$$\mathbf{A}\mathbf{x} + \mathbf{r} = \mathbf{x} + \mathbf{t}, \text{ i.e.} \quad (11a)$$

$$(\mathbf{A} - \mathbf{E})\mathbf{x} = \frac{1}{2}(\mathbf{A} - \mathbf{E})\mathbf{r}. \quad (11b)$$

Special solution:  $\mathbf{x} = \frac{1}{2}\mathbf{r}$ .

Intersections with coordinate axes [100], [010], and [001], if existing (at least one does) are obtained by putting  $\mathbf{x} = (x_1, 0, 0)$ ,  $(0, x_2, 0)$ , and  $(0, 0, x_3)$  respectively in (11a) or (11b).

$n > 2$ : The inversion axes are at the same time rotation axes ( $4:2$ ,  $\bar{3}$  and  $\bar{6}:3$ ). The direction of such a rotation axis is given by the solutions  $\mathbf{q}$  of (9).

There are no translation components:  $\mathbf{t} = \mathbf{0}$ .

The inversion point  $\mathbf{x}$  (centre of symmetry for  $\bar{3}$ ; intersection of 3 and  $m$  for  $\bar{6}$ ) is the (unique) solution of

$$\mathbf{A}\mathbf{x} + \mathbf{r} = \mathbf{x}, \text{ i.e.} \quad (12a)$$

$$(\mathbf{A} - \mathbf{E})\mathbf{x} = -\mathbf{r}. \quad (12b)$$

We should like to thank Mr V. Gramlich and Dr W. E. Klee, Karlsruhe for their valuable help in finding a simple and understandable presentation.

*Acta Cryst.* (1967). **23**, 352

## Étude Radiocristallographique Point par Point d'une Lamelle Monocristalline de $\text{BaTiO}_3$ par la Méthode de Lambot-Vassamillet et Influence du Champ Électrique

PAR L. CASTET ET G. MESNARD

*Laboratoire d'Électronique et de Physique du Solide de la Faculté des Sciences de Lyon, France*

(Reçu le 30 janvier 1967)

The method allows observations of disorientations and parametral variations in barium titanate plates in connexion with the texture of domains. The effect of an applied electric field changed according to the texture of the region observed in the crystal, and it was possible to determine the piezoelectric behaviour on the microscopic scale.

### Introduction

Diverses méthodes permettent l'étude de perturbations locales dans les cristaux par diffraction des rayons X.

Le degré de perfection du cristal et la nature de l'imperfection étudiée conditionnent le choix de la méthode. Pour les cristaux de  $\text{BaTiO}_3$ , suffisamment imparfaits, on peut appliquer la théorie cinématique et le pouvoir

réflecteur est le même sur toute la surface du cristal. Par contre les désorientations et les variations de distances réticulaires déterminent en chaque point les directions des rayons incidents tombant sous l'incidence de Bragg et des rayons réfléchis correspondants. La méthode de Lambot-Vassamillet, sensible aux variations angulaires des directions des rayons réfléchis, convient particulièrement bien à l'étude de ces deux types d'imperfections.

Nous avons développé l'emploi de cette méthode pour des mesures quantitatives en distinguant les deux effets. On a étudié ainsi la texture des domaines du titanate de baryum et l'influence d'un champ électrique sur la structure. Toutes les mesures ont été faites à la température ambiante.

### Dispositif expérimental

#### Description générale

Un monochromateur à quartz courbé du type Johansson fait converger les rayons issus d'un tube à foyer linéaire ( $0,08 \times 6$  mm) suivant deux lignes verticales correspondant aux radiations  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du cuivre (Fig. 1). L'élimination de  $K\alpha_2$  n'est pas nécessaire; cette raie permet le plus souvent de confirmer les résultats obtenus avec  $K\alpha_1$ . Des fentes délimitent l'ouverture angulaire du faisceau et permettent d'obtenir après le monochromateur un faisceau homogène. Le monocristal étudié est placé au 'foyer'  $F$  déterminé par photographie, son axe de rotation coïncidant avec la ligne de focalisation. Il peut être amené en position de réflexion par rotation autour de cet axe. Les rayons réfléchis impressionnent un film disposé à la périphérie d'une chambre cylindrique dont l'axe est l'axe de rotation du cristal. Le rayon de la chambre étant bien connu, les variations angulaires sont déterminées avec précision; l'utilisation d'une radiation caractéristique conduit à des temps de pose très courts (de 30 secondes à quelques minutes).

#### Distinction entre désorientation et variation de paramètre

L'enregistrement d'une seule image ne permet pas de déterminer directement la nature de la perturbation;

mais le montage a été conçu de façon que l'on puisse enregistrer les réflexions de la famille de plans verticaux considérés pour deux positions symétriques de ces plans par rapport aux rayons incidents. On peut ainsi distinguer et mesurer directement les deux perturbations; une position donne leur somme, l'autre leur différence.

#### Pouvoir de résolution

La partie irradiée du cristal se compose de deux bandes  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  de  $50 \mu$  de largeur et quelques millimètres de hauteur. Dans le plan d'incidence horizontal, un point du cristal reçoit des rayons de toutes les directions contenues dans l'angle d'ouverture  $\omega$  du faisceau ( $1^\circ 30'$  environ). Dans un plan vertical l'angle d'ouverture  $\omega'$  du faisceau est déterminé par la hauteur de la source et la distance cristal-monochromateur—source (on avait  $SIF = 277$  mm et  $\omega' = 1^\circ 30'$ ).

Le pouvoir de résolution correspond aux dimensions sur le film de la tache associée à un point géométrique de la surface du cristal. Suivant la verticale, la dimension est le produit de l'angle  $\omega'$  par la distance échantillon-film, soit 1,65 mm. Suivant l'horizontale, en l'absence de désorientation, la largeur de la tache est celle des grains de l'émulsion photographique; elle augmente si le cristal est perturbé.

Le pouvoir de résolution vertical peut être amélioré en interposant sur le trajet des rayons, à la sortie du monochromateur, des fentes de Soller ou une fente horizontale; on peut par exemple le rendre inférieur à 0,1 mm, mais on n'explore en une seule fois qu'une faible partie du cristal (Fig. 2).

#### Largeur instrumentale d'une tache de réflexion

Lambot, Vassamillet & Dejacé (1953) ont donné l'expression de cette largeur. La contribution due à l'ouverture spectrale de la radiation n'intervient qu'aux grands angles. L'influence de la pénétration du faisceau est négligeable, l'épaisseur diffractante était de quelques microns pour  $BaTiO_3$ . L'influence de la divergence verticale peut être rendue très faible en introduisant la fente horizontale. En définitive la largeur de la tache est limitée essentiellement par la largeur du foyer; le calcul montre qu'elle lui est inférieure dans certaines conditions. Nous avons effectivement obtenu des images

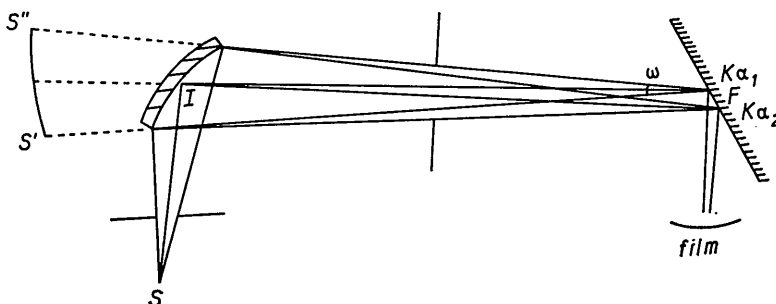


Fig. 1. Trajet des rayons issus d'un point  $S$  de la source. Section par un plan horizontal.

de largeur inférieure à 50  $\mu$  (par exemple, image de la réflexion 204).

#### Sensibilité du dispositif

Le dispositif est très sensible aux désorientations et aux variations de distances réticulaires des plans réflecteurs verticaux. La lecture des clichés s'effectuant à l'agrandisseur, on apprécie aisément un décalage de 25  $\mu$  en un point quelconque de la verticale et même, dans certains cas, de 10  $\mu$ .

On en déduit la sensibilité pour une désorientation d'axe normal au plan d'incidence; pour notre dispositif le plus petit angle  $\delta$  appréciable était de l'ordre de 30''.

La sensibilité aux variations de distance réticulaire était de  $2,5 \cdot 10^{-5}$  Å pour le plan (105) souvent utilisé, et  $3,5 \cdot 10^{-5}$  Å pour le plan (005).

L'image d'un point géométrique de la surface étant une portion de courbe verticale (intersection du cône de réflexion avec le film), les images se recouvrent verticalement et le dispositif ne permet pas d'apprécier les désorientations d'axe parallèle au plan d'incidence, à moins d'introduire la fente horizontale limitant la divergence  $\omega'$ . Des fentes fines de Soller donneraient un meilleur résultat, mais pour des raisons d'encombrement nous ne les avons pas utilisées.

#### Étude de cristaux de BaTiO<sub>3</sub> à domaines lamellaires

##### Contrôle de la méthode

Les cristaux choisis, obtenus par la méthode de Remeika (1954), se présentent sous la forme de minces lamelles à structure tétragonale comportant des domaines 'c' dont l'axe polaire est normal à la surface, et des domaines 'a' dont l'axe polaire forme un angle ( $90^\circ - 2\eta$ ) avec l'axe polaire des domaines 'c'. La direction autour de laquelle a lieu la désorientation due à l'angle de macle  $2\eta$  est dans le plan du cristal, parallèle à la frontière de deux domaines. Observés au microscope polarisant ces cristaux manifestent une texture simple avec peu de domaines.

Nous les avons d'abord utilisés pour contrôler la méthode, en mesurant directement l'angle de macle  $2\eta$  et la différence ( $c - a$ ),  $c$  étant pris dans un domaine 'c' et  $a$  dans un domaine 'a'. Nous avons amené en coïncidence la ligne de focalisation et la ligne frontière de deux domaines; la distance angulaire de deux raies donnait la somme de l'angle de macle  $2\eta$  et de l'angle

$\Delta\theta$  correspondant à la variation de paramètre  $c - a$ . En faisant subir au cristal une rotation de  $90^\circ$  dans son plan la désorientation  $2\eta$  n'intervient plus (son axe de rotation est dans le plan d'incidence) et on mesure directement  $\Delta\theta$ .

On a trouvé  $2\eta = 31'5$ ,  $c - a = 0,0436$  Å, d'où  $(c - a)/a \sim 1\%$ .

Ce sont bien approximativement les résultats prévus. Cependant l'angle de macle est inférieur à la valeur prévue par le calcul à partir de  $c$  et  $a$ . Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par Bousquet, qui opérait avec des méthodes d'investigation semblables (Bousquet, Lambert, Quittet & Guinier, 1963).

#### Cristal étudié

Les cristaux polydomaines présentent diverses anomalies de structure que nous avons pu déceler par la méthode développée plus haut. Celle-ci permet d'obtenir une topographie détaillée de chaque cristal. Pour présenter les résultats, nous allons considérer un cristal particulier qui comporte des régions de textures variées. La Fig. 3 représente la disposition des domaines telle qu'on l'obtient à l'aide du microscope polarisant. On y trouve notamment:

- une structure fine et dense de domaines (région 1);
- une région comportant des domaines 'a' bien séparés et avec deux orientations différentes de l'axe  $c$  (région 2);
- une étendue assez grande de cristal 'c' monodomaine (région 3).

#### Exploration du cristal parallèlement à sa grande dimension

Les bandes formant les domaines 'a' sont alors à  $45^\circ$  du plan d'incidence. Dans la région 3 monodomaine le paramètre  $c$  est rigoureusement constant sur les bandes d'exploration à la précision de  $1,7 \cdot 10^{-4}$  Å, soit  $4 \cdot 10^{-5}$  en valeur relative.

Dans la région 1 le paramètre est différent et une distorsion de la maille qui se traduit par un flou de l'image, se manifeste, surtout aux grands angles où la sensibilité aux variations de paramètre est plus grande; la Fig. 4 l'indique pour la réflexion d'ordre 5 des plans (001). Le paramètre  $c$  est plus voisin de  $a$  (les variations angulaires enregistrées pour les 2 positions symétriques sont dans le sens des  $\theta$  croissants); l'effet est à peine

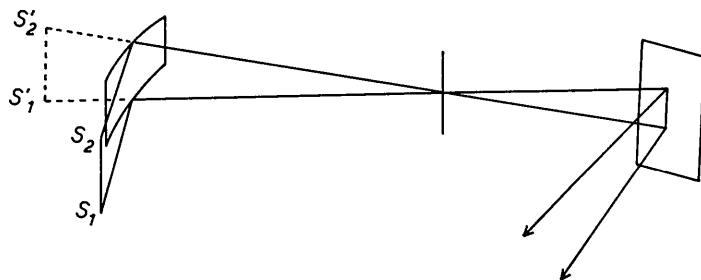


Fig. 2. Hauteur verticale de la région explorée sur le cristal après introduction de la fente.

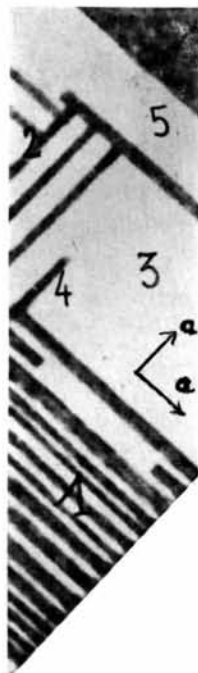


Fig. 3. Cristal 'c' étudié renfermant des domaines 'a' ( $\times 10$ ).

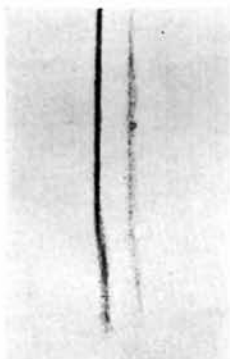


Fig. 4. Images  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  données par la réflexion 005 présentant une distorsion dans la région 1 (partie inférieure du cliché) ( $\times 5$ ).

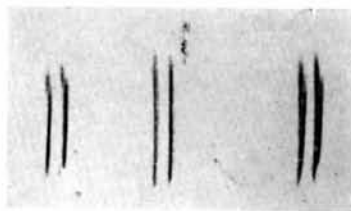


Fig. 5. Réflexions 005 de la région 3 et des régions limitrophes respectivement avec champ, sans champ et avec et sans champ ( $\times 3$ ).

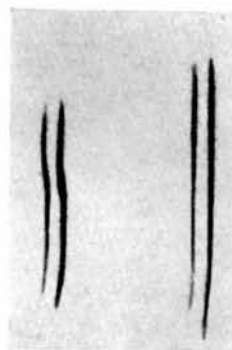


Fig. 6. Réflexions 005 pour les régions 1-2, avec champ et sans champ ( $\times 3$ ).

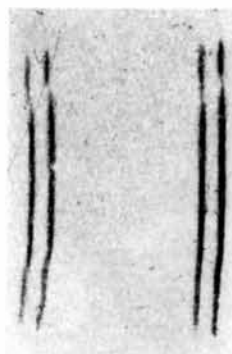


Fig. 7. Réflexions 005 pour les régions 1-3-5, avec champ et sans champ ( $\times 3$ ).

décelable pour la réflexion 002; il est aisément observé pour la réflexion 005. On trouve:  $\Delta c = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ .

On peut dire, en accord avec Anliker, que la configuration en domaines gêne la déformation tétragonale (Anliker, Brugger & Kanzig, 1954), mais ses observations concernaient des cristaux de très petite taille. Plus récemment Lambert a mesuré des tétragonalités faibles sur des cristaux à quadrillage régulier (Lambert, Quittet, Taupin & Guinier, 1964).

Dans ce mode d'exploration nous n'avons pas décelé de désorientation susceptible d'être introduite par le maillage, les conditions n'étant pas très favorables à la mesure.

#### *Exploration avec les frontières de domaines parallèles et perpendiculaires au plan d'incidence*

On a fait subir au cristal une rotation de  $45^\circ$  dans son plan. Pour la zone 4 du cristal 'c' voisine d'un domaine 'a' qui traverse une partie de cette région 'c', nous observons, lorsque la frontière des deux domaines est perpendiculaire au plan d'incidence, une torsion autour d'un axe parallèle à cette frontière, limitée à la hauteur du domaine 'a'. Les images symétriques des différents plans verticaux pour les réflexions 004, 005, 204, 105, 104 prouvent qu'il y a rotation (de  $1'$  par exemple) sans variation de paramètre. Cet effet peut être attribué au maillage qui se ferait sentir à distance, avec atténuation de la rotation au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la frontière des domaines.

Le paramètre  $c$  de la région 5 est très légèrement inférieur à celui de la région 3:  $c_3 - c_5 = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ .

Dans la position où le domaine 'a' isolé séparant les régions 3 et 5 est horizontal, la désorientation due au maillage n'intervient pas et l'écart angulaire des rayons réfléchis par le cristal 'c' et ce domaine donne directement la différence des paramètres  $a$  du domaine 'a' et  $c$  du cristal 'c'.

La différence des paramètres est:

$$c - a = 0,017 \text{ \AA}.$$

Pour les poudres on obtient couramment  $c - a = 0,044 \text{ \AA}$  et, pour les cristaux normaux,  $c - a = 0,0399 \text{ \AA}$ ; on se trouve donc en présence d'un domaine ayant un paramètre  $a$  anormal relativement voisin de  $c$ .

On a d'ailleurs mesuré les paramètres  $a$  et  $c$  du cristal 'c' avec la même chambre par la méthode du cristal tournant en limitant le faisceau incident.

On a trouvé:

$a = 4,0088 \text{ \AA}$ , en utilisant la réflexion sur les plans (105) et  $c = 4,0334 \text{ \AA}$ , à partir des réflexions 004 et 005.

On en déduit:

$c - a = 0,024 \text{ \AA}$ . Le cristal 'c' présente donc lui-même une tétragonalité relativement faible:  $(c - a)/a \approx 0,6\%$ .

Le paramètre  $a$  des domaines 'a' de la région 2 est normal.

On voit en définitive que la texture cristalline poly-domaine s'écarte beaucoup de la texture idéale où chaque domaine serait un morceau d'un cristal parfait.

Toutefois la mise en évidence de ces écarts a exigé une technique d'investigation très fine.

D'autre part, la tétragonalité serait susceptible de varier entre d'assez larges limites; on tend à se rapprocher de la forme cubique, comparativement aux résultats signalés dans les travaux anciens. Pour les cristaux ferroélectriques qui ne sont pas piézoélectriques dans la phase non polaire, tels que  $\text{BaTiO}_3$ , la déformation de la maille (spontanée + induite) par rapport à la structure cubique est proportionnelle au carré de la polarisation. La polarisation spontanée varierait donc d'un point à l'autre du cristal.

### Comportement électromécanique

#### *Observations générales*

Il est intéressant d'étudier point par point le comportement des cristaux de titanate de baryum sous l'action d'un champ électrique (déformation de la maille, effet piézoélectrique inverse, évolution des domaines, etc.). Nous raisonnerons sur le même cristal que précédemment afin de montrer les anomalies liées à la présence de multiples domaines. Une couche d'aluminium était déposée par évaporation sous vide sur les deux faces planes de la plaquette cristalline: on a pu ainsi appliquer un champ statique  $E$  intense (environ  $4 \times 10^4 \text{ volts.cm}^{-1}$ ). La différence de potentiel nécessaire (460 volts) était fournie par une batterie de piles. Les rayons X ne sont pas sensiblement absorbés par les électrodes et les temps de pose restent très courts. Le champ est donc appliqué suivant l'axe polaire du cristal 'c', et perpendiculairement à cet axe pour les domaines 'a'.

La première observation importante concerne la portion monodomaine 3; elle subit une déformation très nette, associée à l'effet piézoélectrique, et, au voisinage d'une frontière de ce domaine, une rotation d'axe parallèle à la frontière, aisément mesurable lorsque cet axe est vertical. La Fig. 5 représente ce comportement, ainsi que celui que l'on obtient dans les régions limitrophes 1 et 5, les bandes de domaines de ces régions étant horizontales. Nous avons enregistré sur le même film, de gauche à droite, le doublet  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  successivement (en le décalant) sous champ, sans champ, et les deux cas superposés.

Le cliché montre en outre que l'image du domaine 'c' de la région 5 (partie supérieure du cliché) subit un décalage vertical dans un plan méridien, sans décalage azimutal. Il n'y a donc pas de variation de paramètre pour ce domaine; le décalage ne doit pas être attribué à une migration de domaine (nous n'avons d'ailleurs pas observé de déplacement de paroi au microscope); l'image de la région 3 diminue de longueur. Ce comportement se retrouve en de nombreux points du cristal. Il serait dû aux rotations d'axes parallèles aux frontières des domaines horizontaux. Les rotations ont une amplitude variable d'un point à un autre et le sens peut être différent d'une zone à une autre (il est lié à la direction de la polarisation spontanée). La région 3

serait devenue concave, d'où la diminution de longueur de son image. Certains domaines pourraient faire charnière; l'image de la région 5 se rabat en partie sur l'image de la région 3 par suite d'une rotation différente. On le voit grâce à la variation différente du paramètre. Le phénomène est plus spectaculaire encore sur le cliché 6 concernant les régions 1 et 2 où les frontières de domaines sont inclinées de 45° sur la verticale: on voit bien les rotations différentes des plans de part et d'autre d'un domaine charnière.

On retrouve une diminution de longueur sur la Fig. 7 pour lequel le cristal est encore exploré suivant sa grande dimension à travers les régions 1, 3 et 5; l'interruption de la raie due au domaine 'a' séparant les régions 3 et 5 met bien en évidence le raccourcissement de l'image de la région 3. Ces diverses rotations ont été confirmées par les diagrammes de Laue en retour.

Le même cliché (partie inférieure) et son symétrique montrent que dans la région 1 le champ n'introduit qu'une très faible variation de paramètre. Cependant l'image devient plus sinueuse.

Les bandes des domaines étant à 45° du plan d'incidence, le montage est sensible aux rotations d'axe parallèle aux frontières des domaines et les clichés montrent l'existence de rotations des domaines.

Le domaine 'a' séparant les régions 3 et 5 s'incline aussi autour d'un axe parallèle à ses frontières sans variation appréciable de paramètre; il subit en outre un effet d'entraînement dû à la rotation des domaines 'c' voisins.

Dans la région 4, en plaçant la frontière de domaine verticalement, on voit que le champ provoque un accroissement considérable de la torsion des plans, une rotation générale d'axe parallèle à la frontière et une déformation très importante de la maille.

En résumé le comportement varie beaucoup d'une zone à l'autre en ce qui concerne le paramètre. D'autre part des rotations correspondant à des variations de l'angle de macle ont été mises en évidence; il semble que certains domaines jouent le rôle de charnière.

#### Quelques résultats quantitatifs

Dans la région monodomaine, pour différentes positions du cristal, nous avons obtenu la même dilatation  $\Delta c$  du paramètre  $c$  de la maille, en utilisant les réflexions 004, 005, mais les rotations étaient variables, en relation avec la direction de la frontière la plus voisine.

Ainsi pour une réflexion 005, on a trouvé

$$\begin{aligned} \Delta\theta + \varepsilon &= 18'45 \\ \Delta\theta - \varepsilon &= -4\frac{1}{2}' \\ \text{d'où} \quad \varepsilon &= 11\frac{1}{2}' \text{ et } \Delta\theta = 7', \\ \text{ce qui conduit à} \quad \Delta c &= 25 \cdot 10^{-4} \text{ \AA} \\ \text{et} \quad \Delta c/c &= 6,2 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Pour une réflexion 004 au même point, on a trouvé

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 11\frac{1}{2}' \text{ et } \Delta\theta = 2\frac{1}{2}', \\ \text{d'où} \quad \Delta c &= 25 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Dans une autre position plus éloignée des domaines 'a' pour une réflexion 005, on a obtenu:

$$\varepsilon = 1'80 \text{ et } \Delta\theta = 7'20, \\ \text{ce qui conduit à } \Delta c = 26 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}.$$

Dans la région 4, deux zones se manifestent, avec les deux valeurs suivantes, relativement élevées, de  $\Delta c$ :

$$48 \cdot 10^{-4} \text{ \AA} \text{ et } 40 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}.$$

Un diagramme de cristal tournant réalisé dans cette région en utilisant la même chambre mais un collimateur linéaire redonne ces deux résultats pour les parties inférieures et supérieures de la tache de diffraction (axe de rotation du cristal parallèle à la frontière). Pour le plan (105), il y a même rupture et on obtient deux taches décalées. Pour le plan ( $\bar{1}05$ ) la tache est plus floue et plus courte en présence du champ, ce qui traduit la distorsion de la maille.

#### Discussion des résultats. Déformation piézoélectrique

Pour un cristal piézoélectrique non ferroélectrique la relation entre la déformation, la contrainte et le champ électrique est donnée par les équations

$$x_h(E, X) = \sum_{i=1}^3 d_{ih} E_i - \sum_{i=1}^6 s_{ih} X_i + \dots, \quad (h=1 \dots 6), \quad (1)$$

$x_1, x_2, x_3$  étant les composantes d'allongement respectivement suivant les axes  $x, y, z$  (parallèles aux axes  $a, b, c$  du cristal),

$x_4, x_5, x_6$  les composantes de cisaillement

$E_i$ , les composantes du champ

$d_{ih}$ , les coefficients piézoélectriques

$s_{ih}$ , les coefficients d'élasticité

$X_i$ , les composantes de la contrainte.

Le premier groupe de termes représente l'effet piézoélectrique inverse. Nous n'avons pas introduit l'effet de second ordre (quadratique), c'est-à-dire que nous avons négligé l'électrostriction devant l'effet piézoélectrique. Nous n'avons pas appliqué de contraintes extérieures.

La ferroélectricité complique la situation. La structure en domaines évolue sous l'action du champ appliqué et introduit des éléments additionnels dans les composantes de la déformation. Puisque nous effectuons des mesures microscopiques point par point ces éléments sont mis en évidence, ainsi que les influences mutuelles des domaines.

Les cristaux de BaTiO<sub>3</sub> entre 5 et 120° présentent les symétries de la classe 4 mm; d'autre part le champ appliqué est normal aux faces de la lame. Là où les contraintes sont négligeables, les équations (1) se réduisent, pour les domaines 'c', à

$$\begin{aligned} x_1 = x_2 = d_{31} E_3 = d_{31} E \quad (d_{31} < 0) \\ x_3 = d_{33} E \quad (d_{33} > 0) \end{aligned} \quad (2)$$

(ces domaines ne présentent que des déformations d'allongement) et, pour les domaines 'a' où

$$\begin{aligned} d_{14} &= d_{15}, \text{ à} \\ x_4 &= d_{15}E_2 = d_{15}E \end{aligned} \quad (3)$$

(ces domaines ne présentent que des déformations de cisaillement).

Les observations faites s'expliquent par les relations (1), (2) et (3). Excepté au voisinage des domaines 'a', les déformations du cristal 'c' consistent essentiellement en un allongement de la maille conformément aux équations (2).

Par contre les domaines 'a' sont soumis à un cisaillement mais l'équation (3) n'est pas applicable, ces domaines petits n'étant pas libres de contraintes. Les mouvements de rotation observés sont en relation avec cet effet dont l'influence s'étend aux domaines 'c' contigus.

Compte tenu des difficultés d'analyse des déformations d'une structure polydomaine, le seul résultat quantitatif rigoureux concerne le coefficient  $d_{33}$ . C'est ainsi que les rotations observées pour les domaines 'a' sont supérieures à la rotation qui serait due à un simple cisaillement, compte tenu de la valeur de  $d_{15}$  ( $11,76 \cdot 10^{-6}$  C.G.S.) donnée par Berlincourt & Jaffe (1958).

La déformation piézoélectrique d'allongement enregistrée pour le domaine 'c' loin des parois est constante quelque soit la rotation subie par les plans au point considéré. La valeur numérique du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  obtenu est  $4,6 \cdot 10^{-6}$  C.G.S.

La valeur donnée par Berlincourt & Jaffe est  $2,57 \cdot 10^{-6}$  C.G.S., tandis que la valeur de Caspari & Merz (1950) est  $3,96 \cdot 10^{-6}$  C.G.S., mais il s'agissait de

mesures macroscopiques qui sont moins significatives si l'on a pas affaire à un cristal parfaitement monodomaine.

Pour la région 4, les équations (2) donneraient les valeurs plus élevées  $7,5 \cdot 10^{-6}$  et  $9 \cdot 10^{-6}$  C.G.S. En fait ces équations ne sont plus valables en raison des contraintes.

### Conclusion

On a voulu montrer le caractère complexe du comportement structural des cristaux de titanate de baryum avec et sans champ électrique appliqué; on a pu mettre en évidence des rotations d'axes parallèles aux frontières des domaines sous l'action du champ, des déformations de la maille variable d'un point à l'autre. Avec les modifications apportées à la méthode de Lambot-Vassamillet la carte des variations spatiales des distances réticulaires et des désorientations peut être obtenue sans ambiguïté et avec une bonne précision, en utilisant des temps de pose très courts et avec des réglages aisés.

### Références

- ANLIKER, M., BRUGGER, H. R. & KANZIG, W. (1954). *Helv. Phys. Acta*, **27**, 99.  
 BERLINCOURT, D. & JAFFE, H. (1958). *Phys. Rev.* **80**, 1082.  
 BOUSQUET, C., LAMBERT, M., QUITTET, A. M. & GUINIER, A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 989.  
 CASPARI, M. E. & MERZ, W. J. (1950). *Phys. Rev.* **111**, 143.  
 LAMBERT, M., QUITTET, A. M., TAUPIN, C. & GUINIER, A. (1964). *J. Phys. Radium*, **25**, 345.  
 LAMBOT, H., VASSAMILLET, L. & DEJACE, J. (1953). *Acta Metallurg.* **1**, 711.  
 REMEIK, J. P. (1954). *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 940.

*Acta Cryst.* (1967). **23**, 357

## The Resolution Function in Neutron Diffractometry

### I. The Resolution Function of a Neutron Diffractometer and its Application to Phonon Measurements\*

BY M. J. COOPER† AND R. NATHANS

*Brookhaven National Laboratory, Upton, New York, U.S.A.*

(Received 31 October 1966)

The general features of the resolution function of a crystal diffractometer and its experimental determination are considered. An analytic expression is derived for its form for a three-crystal diffractometer assuming Gaussian mosaic and collimation functions. Under these conditions the loci of constant probability are shown to be ellipsoids and the application of the resolution function to neutron measurements is discussed with particular reference to inelastic phonon measurements. Experimental evidence is presented in support of these considerations.

### Introduction

The resolution of neutron diffractometers has been considered by a number of authors because of two

\* Work performed under the auspices of the U.S. Atomic Energy Commission.

† Present address: Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berks, England.

substantially different effects which it may have on the results of neutron scattering experiments.

On the one hand focusing effects may result in increasing both the maximum intensity and the sharpness of diffraction peaks, as has been discussed by Caglioti and his coworkers (Caglioti, Paoletti & Ricci, 1958, 1960; Caglioti & Ricci, 1962; Caglioti, 1964; Caglioti & Tocchetti, 1964, 1965), Shull (1960) and Willis (1960)