

Étude Point par Point de la Surface d'un Cristal par des Méthodes du Type Berg-Barrett

PAR C. BOUSQUET, M. LAMBERT, A. M. QUITTET ET A. GUINIER

Service de Physique des Solides, Faculté des Sciences d'Orsay, S. et Oise, France

(Reçu le 22 janvier 1963)

The Berg-Barrett method is applied to rather imperfect crystals (various types of BaTiO_3). The contrast of the image depends on the local variations not of the reflecting power, but of the orientation and the spacing of the reflecting planes, and also on the divergence of the incident beam. Different Berg-Barrett images combined with the measure of the direction of the reflected rays give a detailed and accurate map of the crystal texture.

Les méthodes de diffraction des rayons X désignées sous le nom général de Berg-Barrett (Barrett, 1945) ont pour but d'établir une correspondance point par point entre la surface d'un cristal et l'image obtenue sur une plaque photographique recevant les rayons diffractés par cette surface.

Quand l'objet est un cristal voisin de l'état parfait (cas des imperfections cristallines isolées) les rayons réfléchis sont, pour une longueur d'onde donnée, très sensiblement parallèles pour toute la surface irradiée. Mais le pouvoir réflecteur, qui dépend du coefficient d'extinction local, augmente dans les régions perturbées: les lignes de dislocations, les plans de glissement, les interfaces entre sous-grains et les accidents superficiels comme les rayures, apparaissent sur l'image avec un contraste qui peut être très grand.

Si le cristal est assez imparfait, son pouvoir réflecteur est égal en chaque point à celui prévu par la théorie cinématique: il est donc constant pour toute la surface du cristal. Par contre les désorientations entre cristallites et les variations de distances réticulaires déterminent en chaque point la direction des rayons incidents en position de réflexion, et des rayons réfléchis correspondants. Donc, si le faisceau incident avait une divergence suffisante pour qu'il y ait possibilité de réflexion en chaque point et, si le film sensible était placé immédiatement contre le cristal, il n'y aurait aucun contraste sur l'image. C'est en modifiant la divergence du faisceau incident ainsi que la distance de l'objet à la plaque photographique qu'on peut obtenir des images contrastées; il est possible, en variant convenablement le dispositif expérimental, de réunir des données précises sur l'état local du cristal du point de vue orientation et paramètre.* Ce sont ces possibilités que nous avons utilisées pour l'étude de la structure en domaines de cristaux de titanate de baryum. Nous montrons ici, sur deux exemples, comment l'utilisation successive des diverses techniques permet de donner une descrip-

tion détaillée d'un cristal. Nous réservons à un autre article l'exposé complet des résultats relatifs aux différents cristaux de titanate de baryum.

Description du montage

La source de rayons X est le foyer d'un tube à anticathode de cuivre ayant la forme d'un rectangle vertical de dimensions apparentes $0,2 \times 2$ mm. De plus, une fente F (Fig. 1), devant le tube, permet de réduire la hauteur h de la source de 2 mm à 0,1 mm. D'un point de l'échantillon situé à la distance $D = 250$ mm, la source est vue sous un angle de $3'$ dans un plan horizontal, et sous un angle pouvant varier de $30'$ à $1,5'$ dans un plan vertical (Bousquet, 1962). Par rotation autour de l'axe horizontal de son plan, l'échantillon peut être amené en position de réflexion. Il peut être également traduit dans son plan, de façon à changer la partie irradiée. Pour des raisons d'encombrement matériel, le film ne peut être approché à moins de 5 mm de l'échantillon; c'est en général une émulsion à grains fins permettant un agrandissement de l'ordre de 50. Le film est protégé du faisceau direct par un écran B (barre de cuivre épaisse), mais malgré cette précaution, et bien que le rayonnement incident soit filtré, il subsiste sur les photographies un voile de diffusion parfois gênant.



Fig. 1. Montage I: section par un plan vertical.

Les plans réflecteurs étant parallèles à la surface du cristal, on recueille sur le film l'image d'une bande du cristal ayant la forme d'un rectangle. Comme l'angle d'incidence varie peu le long d'une ligne perpendiculaire au plan d'incidence, la dimension

* Weissman & Evans (1954) et Weissman (1956) ont déjà donné quelques exemples de ces méthodes.

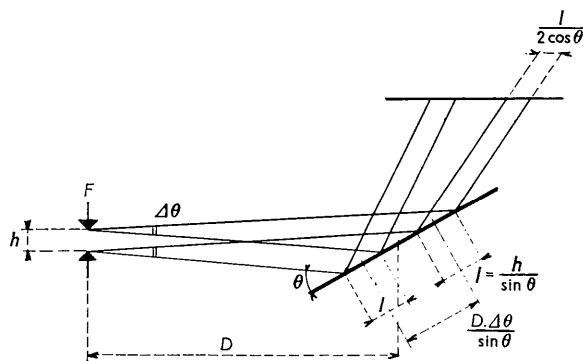


Fig. 2. Largeur de la région explorée sur le cristal et dimension de l'image sur le film.

On a représenté ici le cas où deux régions du cristal sont simultanément en position de réflexion: l'écart des angles de Bragg $\Delta\theta$ provient de la présence de deux longueurs d'onde différentes ou de deux distances réticulaires différentes.

correspondante, fixée par l'appareillage, est de 10 mm. Parallèlement au plan d'incidence, et pour une longueur d'onde donnée, l'autre dimension est égale à $h/\sin\theta$ (Fig. 2). Dans le cas du titanate de baryum, la réflexion utilisée est 002 ou 200, θ est voisin de $22^\circ 30'$, la bande explorée sur le cristal a pour largeur 0,3 mm pour $h=0,1$ mm. Dans le cas du rayonnement du cuivre, composé du doublet $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, on obtient l'image de deux bandes de cristal de largeur $h/\sin\theta$, séparées de $D(\theta_{\alpha_2}-\theta_{\alpha_1})/\sin\theta$ soit 0,6 mm (Fig. 2). Remarquons que l'image obtenue n'est pas semblable à l'objet mais que la dimension parallèle au plan d'incidence est multipliée par $1/2 \cos\theta$, la dimension transversale étant conservée.

Le pouvoir de résolution est défini par les dimensions, sur le film de l'image d'un point géométrique de la surface cristalline. Perpendiculairement au plan d'incidence il est déterminé par la largeur de la source et les rapports des distances source-cristal et cristal-film, soit dans nos conditions expérimentales 4μ . Parallèlement au plan d'incidence la largeur de l'image est plus complexe puisqu'elle est déterminée, non seulement par la hauteur de la fente, mais encore par l'état du cristal. Si le cristal est sans désorientation notable et si la fente est assez fine pour qu'une seule composante du doublet $K\alpha$ puisse être réfléchi, la largeur de la raie réfléchi est donnée par la taille des grains de l'émulsion photographique soit 1μ ; mais, si on augmente la largeur de la fente, on peut avoir simultanément la réflexion $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, ce qui donne deux petites raies distantes de 8μ . Enfin quand le cristal est perturbé la largeur de la tache image devient plus grande à mesure que la hauteur de la fente-source augmente.

Méthodes d'étude

La propriété caractéristique essentielle du montage est sa sensibilité aux désorientations des plans réflecteurs

du cristal. Elle est mesurée, lorsqu'on fait tourner le cristal supposé parfait, par le domaine angulaire α pour lequel la réflexion subsiste. Cette sensibilité dépend essentiellement de l'orientation de l'axe de rotation par rapport au plan d'incidence. Lorsque l'axe de rotation est normal au plan d'incidence, α est égal à l'angle sous lequel la source est vue de l'échantillon, donc varie de $30'$ à $1,5'$ dans notre montage. Par contre, lorsque l'axe de rotation est l'intersection du plan réflecteur par le plan d'incidence, il faut chercher de quel angle doit tourner le plan réflecteur pour que le cône des rayons incidents entraîné avec lui ne coupe plus la source. Un calcul géométrique simple donne alors dans nos conditions expérimentales $\alpha=4^\circ$, valeur supérieure à toutes les désorientations existant au sein d'un cristal même perturbé. Le montage est donc dissymétrique, il n'est sensible qu'aux désorientations correspondant à un axe de rotation perpendiculaire au plan d'incidence. C'est cette propriété que nous avons utilisée, grâce à différentes techniques, pour séparer les effets dus aux différences de paramètres de ceux dus aux désorientations.

Supposons un cristal formé de domaines de paramètres légèrement différents, et désorientés autour d'un même axe de rotation Δ .

Une première méthode consiste à utiliser le montage décrit précédemment avec une fente F très fine (montage I). L'axe Δ est placé dans le plan d'incidence, les désorientations n'interviennent plus, et l'angle d'incidence est déterminé en chaque point du cristal à la précision de $1,5'$. On obtient donc plusieurs plages de réflexion données par les régions de distance réticulaire convenable: réflexions $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ par les régions de distance réticulaire d_1, d_2 etc. (Fig. 2). Pour une même longueur d'onde, l'écartement sur le film de deux bandes de réflexion permet de calculer la différence des distances réticulaires correspondantes. Par contre, lorsque l'axe Δ est perpendiculaire au plan d'incidence, les désorientations interviennent: on observe pour une même distance réticulaire les régions de plans réflecteurs parallèles entre eux (à $1,5'$) et placés sous l'incidence de Bragg. De plus, en tournant le cristal on peut mesurer la désorientation

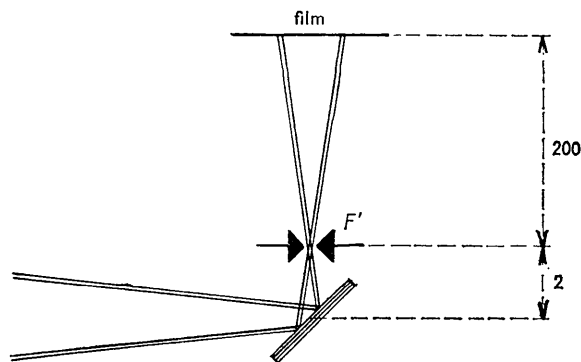


Fig. 3. Montage II: section par un plan vertical.

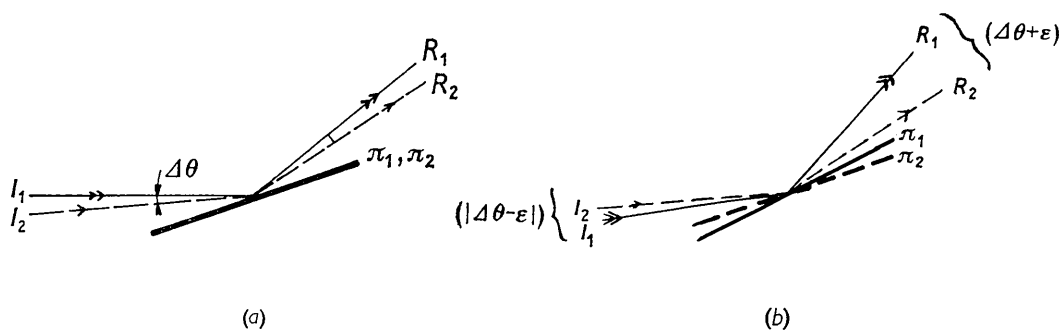


Fig. 4. Étude locale du paramètre et de la désorientation. (a) Δ parallèle au plan d'incidence: $\Delta\theta$ correspond aux deux distances réticulaires d_1 et d_2 des plans réfléchissants (π_1) et (π_2). (b) Δ perpendiculaire au plan d'incidence: ε représente la désorientation angulaire des plans (π_1) et (π_2).

entre deux domaines contigus dont on a par ailleurs déterminé les paramètres. Ainsi cette méthode permet d'obtenir une image globale de la surface du cristal.

D'autre part, le montage peut être légèrement modifié de façon à permettre d'étude locale du paramètre et de la désorientation (montage II). Dans ce cas on donne à la divergence du faisceau incident une valeur telle qu'au point considéré il y ait réflexion quels que soient la désorientation et le paramètre. Au moyen d'une fente fine F' (0,03 mm) placée le plus près possible de l'échantillon, on délimite sur le cristal non pas un point mais une ligne perpendiculaire au plan d'incidence (puisque seules interviennent les désorientations perpendiculaires à ce plan). La plaque photographique placée à grande distance (200 mm) permet une grande précision dans la mesure de l'écartement des faisceaux diffractés (Fig. 3): deux rayons faisant un angle de $1'$ donnent sur le film deux traces distantes de 6/100 mm. Lorsque Δ est orienté parallèlement au plan d'incidence, les désorientations entre plans réflecteurs des différents domaines ne jouent aucun rôle et la séparation angulaire des faisceaux réfléchis donne l'écart des angles de Bragg, donc des distances réticulaires d_1, d_2, \dots (Fig. 4(a)). Si Δ est placé perpendiculairement au plan d'incidence, et si on isole les faisceaux réfléchis par deux domaines consécutifs seulement, on mesure la différence des angles de Bragg \pm l'angle de désorientation entre les deux domaines considérés (Fig. 4(b)).

Étude des cristaux de BaTiO_3 à domaines lamellaires

Le premier exemple que nous donnons est celui d'un cristal de titanate de baryum, du type normal, tétragonal, dans lequel les domaines ferroélectriques ont la forme de fines lamelles parallèles qui coupent la surface sous un angle de 45° et suivant les directions $\langle 100 \rangle$ (Megaw, 1957). La surface est alors formée de bandes parallèles: si on considère deux bandes contigües, dans l'une, les plans parallèles à surface sont des plans (100), dans l'autre, ce sont des plans (001). Pour la réflexion utilisée (200 ou 002), le cristal peut

donc être considéré comme formé de deux séries de lamelles de distance réticulaire d_1 et d_2 ($(d_2 - d_1)/d_1 \simeq 1\%$), le passage d'une lamelle à sa voisine se traduisant en outre pour les plans réflecteurs par une rotation d'environ $36'$ autour d'un axe Δ parallèle aux frontières des bandes superficielles. C'est ce que mettent en évidence les deux figures suivantes:

La photographie de la Fig. 5 est obtenue avec le montage I, les striations étant parallèles au plan d'incidence. Les deux bandes correspondent à la réflexion d_1 et aux rayonnements $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Elles sont striées de lignes blanches dues aux domaines d_2 qui ne sont pas en position de réflexion.

Les deux photographies de la Fig. 6 sont obtenues avec le montage II. La divergence du faisceau incident est maximum: les deux types de domaines sont en position de réflexion pour les radiations $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Pour la photographie 6a, les laminations sont placées parallèlement au plan d'incidence, la séparation angulaire des deux doublets: $15'$, provient donc uniquement de la différence de paramètres. Dans le cas de la photographie 6b, les laminations étant cette fois perpendiculaires au plan d'incidence, à l'écart angulaire précédent s'ajoute l'angle de désorientation des plans réfléchissants dans les deux types de domaine qu'on trouve égal à $30'$, valeur légèrement inférieure à la valeur théorique. Cette dernière image donne d'ailleurs des renseignements complémentaires: on remarque en effet que les lignes de réflexion sont floues et qu'il existe une bande continue de réflexion. Ceci indique la présence de désorientations d'amplitude différente autour d'axes parallèles à Δ , les distances réticulaires d_1 et d_2 étant bien déterminées ainsi que le témoigne la netteté des lignes de la photographie 6a.

Étude de cristaux de BaTiO_3 à courbure continue

Nous avons choisi comme deuxième exemple un second type de cristaux de titanate de baryum bien plus complexes que les premiers: observés entre nicols croisés, ils présentent un quadrillage très régulier de période égale à 2 fois l'épaisseur du cristal, soit

0,2 à 0,5 mm (Forsbergh, 1949). Une mesure au diffractomètre (Quittet, 1962) montre que les plans du réseau cristallin parallèles à la surface correspondent à une distance réticulaire unique.

Une première expérience est faite avec le montage I (divergence minimum). Etant donné l'aspect de la figure optique, il est naturel de placer le cristal de façon qu'un des côtés du carré soit parallèle au plan d'incidence. On observe alors, sur l'image, deux séries de raies perpendiculaires au plan d'incidence (Fig. 7). Les raies de la première série (*A*) ont la direction et l'écartement du quadrillage optique. La seconde série de raies (*B*), moins intenses, se place entre les raies de la série (*A*) et à peu près avec la même périodicité. Ces raies (*B*) sont formées de doublets. On observe, quand on fait varier l'orientation du cristal, que les raies (*A*) restent fixes tandis que les raies (*B*) se déplacent d'une raie (*A*) à la suivante. Ces faits peuvent s'interpréter par le modèle suivant: les plans réfléchissants, de distance réticulaire constante, sont déformés de façon périodique; ils sont formés de portions de cylindre à grand rayon de courbure réunies par des sillons de très petit rayon de courbure. Ainsi, comme le montre la Fig. 8, quand

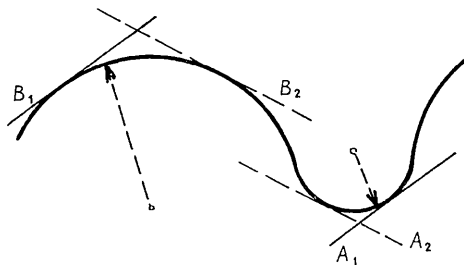


Fig. 8. Cristaux à courbure continue: déformation d'un plan réflecteur (section par le plan d'incidence).

on fait tourner le cristal autour d'un axe normal au plan d'incidence, il y a toujours une portion du sillon qui est en position de réflexion, tandis que la portion réfléchissante du cylindre se déplace, suivant l'orientation du cristal, d'un des sillons jusqu'au suivant. Le dédoublement des raies de la série (*B*) correspond au doublet $K\alpha_1 K\alpha_2$: l'écartement des deux lignes représente la distance, sur le cristal, des deux régions dont les plans réticulaires font entre eux un angle égal à la différence des angles de Bragg $\theta_{\alpha_2} - \theta_{\alpha_1}$. Dans les sillons, les deux raies (*A*) sont trop proches l'une de l'autre pour être séparées. Nous avons d'ailleurs vérifié qu'en remplaçant la radiation $K\alpha$ par la radiation $K\beta$, les raies (*B*) deviennent simples. Comme la source ponctuelle n'est pas à distance infinie, on explique aussi que les raies (*B*) ne soient pas rigoureusement distantes d'une période d'ondulation de la surface. En suivant en détail les modifications de l'image en fonction de la rotation progressive du cristal, on peut établir de façon détaillée la géométrie des plans réfléchissants: on trouve que l'angle de désorientation d'un sillon au suivant est de 20° ; la période étant de 0,4 mm, cela correspond à un

rayon de courbure de 60 mm et à une flèche de $0,4 \mu$. Enfin on établit que la courbure du cylindre n'est pas en fait répartie uniformément, elle est surtout accentuée juste au milieu de deux sillons consécutifs. Nous avons, jusqu'à présent, parlé de cylindres et de sillons; en réalité, cet aspect du cristal est dû à la différence de sensibilité de notre appareillage parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence: de fait, si on tourne le cristal de 90° dans son plan, on retrouve exactement les mêmes images aux rayons X. En fait, il faut admettre que la déformation des plans superficiels du cristal peut être décrite par la superposition de deux ondulations à angle droit et il en résulte que ces plans forment une série de dômes inscrits dans des carrés juxtaposés, ces carrés reproduisant le quadrillage vu par les méthodes optiques.

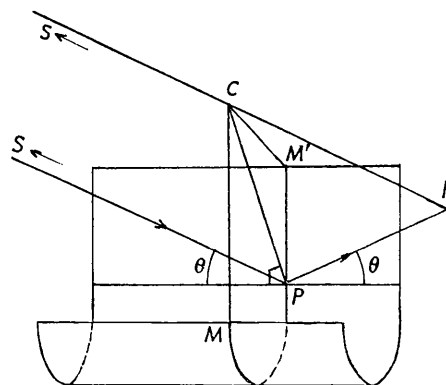


Fig. 9. Mesure du rayon de courbure des sillons par l'étude de la focalisation du faisceau réfléchi.

Ce modèle de déformation du cristal peut être précisé et confirmé par d'autres images obtenues avec les rayons X. Ainsi, on a pu déterminer la courbure des sillons. Considérons l'un de ces sillons cylindriques parallèle au plan d'incidence (Fig. 9): la variation de l'angle d'incidence le long de la section droite MM' est négligeable; les normales au plan réflecteur le long de MM' convergent au centre de courbure C et le plan d'incidence est défini par la normale PC et la direction des rayons incidents SC . Il s'ensuit que tous les rayons réfléchis coupent la ligne SC au même point F qui est un foyer pour les rayons réfléchis. Si le faisceau réfléchi est reçu sur un film placé à une distance croissante de l'échantillon, l'image de la ligne MM' aura une largeur décroissante de P en F et croissante après F . En fait, on observe sur les lignes de réflexion données par ces cristaux des segments d'intensité renforcée qui se rétrécissent d'abord à mesure qu'on éloigne la pellicule, puis qui s'élargissent ensuite. Le point de meilleure focalisation est à une distance égale, d'après la Fig. 9, à $R \cos \theta$ si R est le rayon de courbure. C'est ainsi que nous avons déterminé un rayon de courbure de 11 mm.

Nous avons vérifié que le paramètre cristallin est bien le même sur toute la surface. A cet effet, on

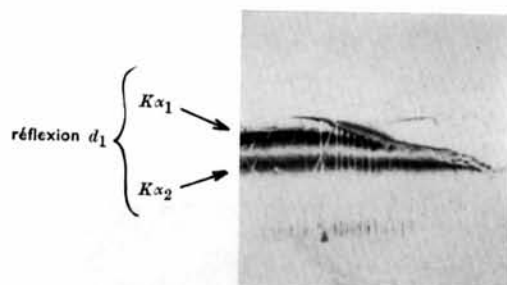


Fig. 5. ($\times 10$). Image de Berg-Barrett d'un cristal à domaines lamellaires. Axe Δ parallèle au plan d'incidence.

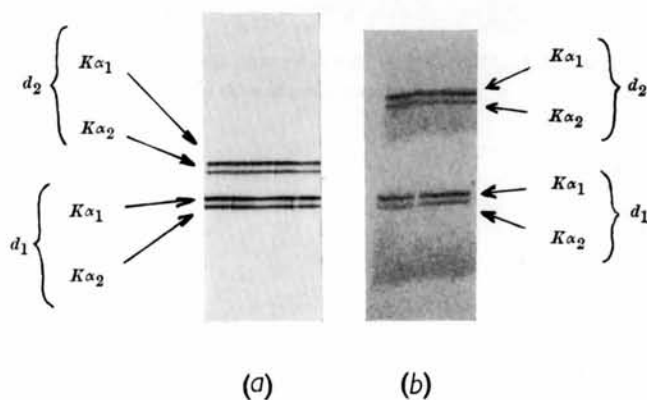


Fig. 6. ($\times 2,5$). Réflexion à grande distance (200 mm) par les domaines d_1 et d_2 . Axe Δ parallèle (a) et perpendiculaire (b) au plan d'incidence.

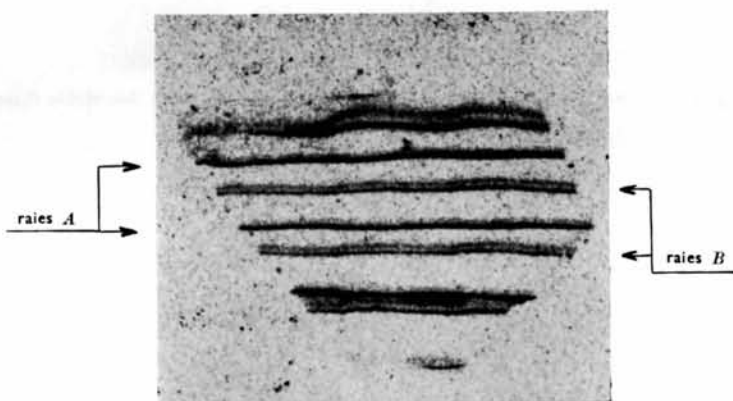


Fig. 7. ($\times 30$). Image de Berg-Barrett d'un cristal à quadrillage montrant les deux séries de raies.

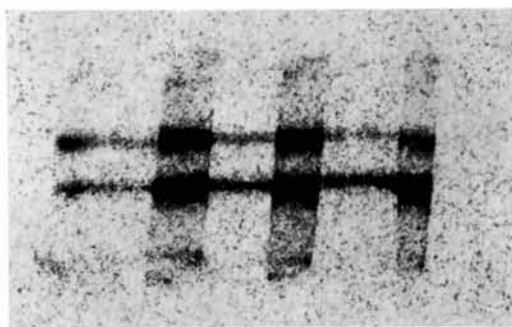


Fig. 10. ($\times 30$). Analyse des faisceaux issus d'une raie A .
Distance fente plaque = 50 mm.

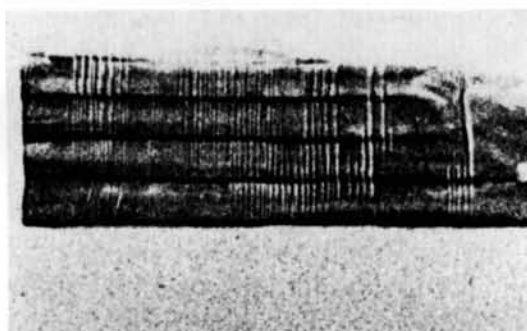


Fig. 11. ($\times 30$). Image d'un cristal à quadrillage, montrant des stries fines.
Ouverture de la fente F maximum.

détermine la direction des rayons réfléchis au moyen du montage II. Dans ce cas, il est avantageux de maintenir la divergence du faisceau incident à sa valeur minimum (1,5') et l'on isole, à l'aide de la fente réglable F' , une raie de la série (A), une raie de la série (B), ou un couple de raies (A) et (B) contigues. On trouve bien pour le doublet (B) un écart angulaire égal à deux fois la différence des angles de Bragg θ_{α_1} et θ_{α_2} et, de plus, il n'y a aucun déplacement des directions de réflexion lorsque la raie (B) se déplace d'un sillon au suivant. A chaque raie (A) correspondent également deux faisceaux réfléchis, de même écart angulaire, et respectivement parallèles aux faisceaux donnant naissance au doublet (B). Cependant ces résultats ne tiennent compte que de la partie la plus intense des réflexions données par les sillons. En réalité, en observant plus précisément ces images (Fig. 10), on constate que les raies intenses $K\alpha_1 K\alpha_2$ correspondant au paramètre unique sont entourées de part et d'autre d'une bande de noircissement assez faible qui est limitée par deux renforcements. Cette bande extérieure est particulièrement intense aux points qui correspondent aux croisées des sillons. Étant donné que le faisceau incident a une direction bien déterminée, une variation de la direction du rayon réfléchi ne peut provenir que d'une variation de l'angle de Bragg, donc d'une variation du paramètre du cristal réfléchissant. Les observations s'interprètent donc en admettant que, dans les sillons, il y a, en plus du cristal à paramètre unique qui forme la partie principale, une petite quantité de cristallites dont la distance réticulaire peut varier entre les deux limites d_1 et d_2 des cristaux plus simples étudiés précédemment. Ces cristallites seraient particulièrement nombreux à la croisée de deux sillons. En outre, pour que ces cristallites à paramètres variables puissent réfléchir les rayons incidents d'orientation bien précise, il faut qu'ils aient des orientations variées, ce serait donc des grains un peu désorientés et de structure un peu différente de celle du cristal parfait.

Ces quelques exemples montrent la richesse des possibilités de la méthode de Berg-Barrett. Indépendamment de l'image classique qui permet d'obtenir une carte des imperfections ou des désorientations du cristal, on peut, en variant les conditions d'utilisation du montage: angle d'ouverture du faisceau incident, distance du film à l'échantillon, dimensions de la surface explorée, faire une étude locale précise du cristal. Nous avons montré que l'on pouvait ainsi déterminer des désorientations avec une précision de l'ordre de la minute, et apprécier des variations relatives locales de paramètre de 10^{-3} . En améliorant l'appareillage ces mesures pourraient être faites pour des domaines n'ayant pas plus de 1/100e mm, leur position étant repérée avec la même précision. Un tel pouvoir de résolution nous permettrait d'interpréter les photographies de certains cristaux de structure complexe analogues à ceux décrits précédemment et qui donnent des raies (A) et (B) non pas continues mais ponctuées; la Fig. 11 représente alors une image de la surface, obtenue en ouvrant la fente F de façon que toute la surface puisse réfléchir. Les stries fines observées ont une dimension moyenne de 1/100e mm, l'origine du contraste n'a pu être déterminée jusqu'à présent.

Ce travail a été réalisé en partie avec l'aide de l'Air Force Office of Scientific Research (contrat AF 61 (052)). Nous remercions cet organisme de son soutien efficace.

Références

- BARRETT, C. S. (1945). *Trans. Amer. Inst. Min. (metall.) Engrs.* **161**, 15.
BOUSQUET, C. (1962). Diplôme d'Etudes Supérieures, Faculté des Sciences de Paris.
FORSBERGH, P. W. (1949). *Phys. Rev.* **76**, 1187.
MEGAW, H. D. (1957). *Ferroelectricity in crystals*.
QUITTET, A. M. (1962). Thèse de 3ème Cycle, Faculté des Sciences de Paris.
WEISSMANN, S. (1956). *J. Appl. Phys.* **27**, 389.
WEISSMANN, S. & EVANS, D. L. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 729.

Acta Cryst. (1963). **16**, 993

The Crystal Structure of γ - UO_3

BY R. ENGMANN AND P. M. DE WOLFF

Laboratorium voor Technische Natuurkunde, Technische Hogeschool, Delft, Netherlands

(Received 4 February 1963)

The structure of γ - UO_3 has been determined from powder diffraction data, integrated diffractometer intensities being used. The structure is regarded as tetragonal with $a = 6.89 \text{ \AA}$, $c = 19.94 \text{ \AA}$, though actually $\gamma = 90.34^\circ$. Uranium is found to occur in two 8-fold positions of the space group $I4_1/amd$, both in octahedral coordination. Of the three 16-fold oxygen positions, one is found to have only one uranium neighbour.

1. Introduction

γ - UO_3 is one of the six known modifications of this oxide (Hoekstra & Siegel, 1958). Its published powder

diffraction pattern (e.g. Connolly, 1959) has been indexed (de Wolff, 1961) on the basis of a pseudotetragonal unit cell, with extinctions strongly indicating that the structure to which it approximates has