

Les paramètres du réseau et la densité du rubis

Autor(en): **Jan, J.-P. / Steinemann, S. / Dinichert, P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **33 (1960)**

Heft II

PDF erstellt am: **26.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113069>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Les paramètres du réseau et la densité du rubis

par J.-P. Jan, S. Steinemann et P. Dinichert

Laboratoire suisse de recherches horlogères, Neuchâtel

(21 IX 1959)

Summary. The density and lattice parameters of artificial ruby have been measured as functions of chromium concentration between 0 and 2 wt. % Cr. They were found to increase linearly with the chromium concentration. Within the limits of experimental error, the X-ray densities are equal to the measured densities. The agreement between calculated and measured density changes confirms the substitutional character of chromium. The continuum elastic theory of lattice defects predicts the correct order of magnitude for the expansion of the lattice.

1. Introduction

Le corindon est de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 - α cristallisé. Le remplacement, dans le réseau cristallin, de quelques ions Al^{+++} par des ions Cr^{+++} donne le rubis.

Les ions Cr^{+++} étant plus gros que les ions Al^{+++} , leur présence entraîne une dilatation du réseau. L'étude expérimentale de cette dilatation est intéressante du point de vue de la théorie des défauts ponctuels dans les solides, particulièrement aux faibles concentrations de chrome, qui sont justement réalisées dans les rubis synthétiques (0-2% en poids).

Les mesures de paramètres du réseau sont complétées tout naturellement par des mesures de densité, dont les résultats peuvent être comparés aux densités roentgenographiques. L'adjonction de chrome, dont la masse atomique est supérieure à celle de l'aluminium, produit un accroissement de densité, partiellement compensé, il est vrai, par la dilatation du réseau.

A quelques exceptions près, les mesures antérieures sont rares et peu précises, dans le domaine des faibles teneurs en chrome. Les seules qui portent sur un bon nombre de monocristaux contenant moins de 2% de chrome en poids sont les mesures de densité de SLAVNOVA et SONIN¹⁾, mais leur précision laisse à désirer. Les mesures de THILO, JANDER et SEEMANN²⁾ portent sur l'ensemble du système Al_2O_3 - Cr_2O_3 ; ces auteurs ont étudié, sur des échantillons polycristallins frittés, un certain nombre de propriétés physiques, en particulier la densité et les paramètres du réseau. Ils affirment que ces derniers ne varient pas jusqu'à 8% moléculaire de Cr_2O_3 , résultat en désaccord avec ceux du présent travail et de tous les autres travaux que nous connaissions, en particulier avec les mesures précises de SHAL'NIKOVA et YAKOVLEV³⁾.

Notre étude concerne essentiellement les variations des paramètres du réseau et de la densité en fonction de la teneur en chrome, dans le domaine s'étendant de 0 à 2% moléculaire de Cr_2O_3 , ce pourcentage étant pratiquement égal au pourcentage de chrome en poids. Nous n'avons pas cherché à obtenir le maximum de précision sur les valeurs absolues de ces grandeurs. Les échantillons étudiés étaient des monocristaux de série industrielle courante. Les adjonctions autres que le chrome, éventuellement présentes dans ces monocristaux, sont en quantité trop faible pour influencer les résultats.

L'expérience montre que les paramètres a et c de la maille hexagonale du réseau cristallin sont des fonctions linéaires de la concentration en chrome aux faibles teneurs, soit

$$a = a_0 (1 + \alpha C_m) \quad c = c_0 (1 + \gamma C_m), \quad (1)$$

où a_0 et c_0 sont les paramètres du corindon, C_m la concentration moléculaire en Cr_2O_3 , et α et γ les variations relatives des paramètres par unité de concentration. La densité ϱ s'écrit de même

$$\varrho = \varrho_0 (1 + k C_m), \quad (2)$$

où ϱ_0 est la densité du corindon, et k la variation relative de densité par unité de concentration.

La densité roentgenographique ϱ_r se calcule à partir des paramètres du réseau mesurés au moyen des rayons X, et correspond à un cristal idéal:

$$\varrho_r = \frac{4\sqrt{3} M}{a^2 c N}, \quad (3)$$

où M est la masse moléculaire moyenne et N le nombre d'Avogadro. Un développement de cette formule, limité à la première puissance de C_m , donne, après introduction des valeurs appropriées des constantes physiques,

$$\varrho_r = \varrho_{0r} [1 + (0,491 - 2\alpha - \gamma) C_m], \quad (4)$$

ϱ_{0r} étant la densité roentgenographique du corindon.

Cette dernière expression montre clairement la contribution positive due à la masse du chrome et la contribution négative due au gonflement de la maille cristalline. Les formules (3) et (4) sont établies en admettant que le chrome se substitue à l'aluminium dans le réseau, et que les rayons X mesurent la moyenne arithmétique des paramètres du réseau, qui varient localement.

2. Mesures de paramètres du réseau

Les mesures de paramètres du réseau ont été effectuées sur un premier lot de 7 pierres, au moyen de la diffraction des rayons X sur la matière pulvérisée.

Une première série de résultats a été obtenue à l'aide d'une chambre Seemann-Bohlin de 57 mm de diamètre, de la poudre d'aluminium mêlée au rubis servant de témoin. L'utilisation de diverses anticathodes a permis de mesurer onze distances interréticulaires, à partir desquelles les deux paramètres du réseau ont été calculés par la méthode des moindres carrés. Dans une seconde série de mesures, nous nous sommes servis d'un diffractomètre enregistreur Philips et de poudre de zinc comme témoin. Les paramètres du réseau ont été calculés à partir de six distances interréticulaires.

Il existe entre les résultats des deux méthodes de faibles écarts systématiques, qui affectent peu les variations relatives de paramètre nous

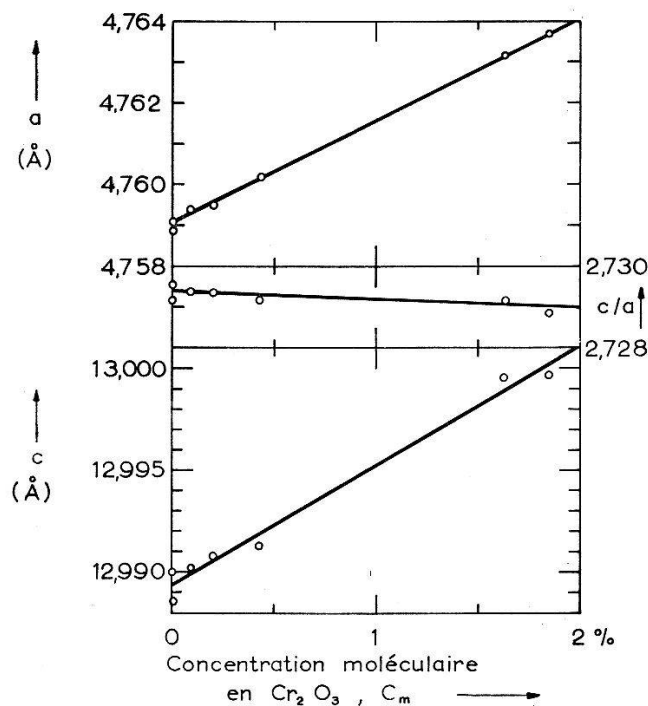


Fig. 1

Paramètres du réseau du rubis à 25°C en fonction de la teneur en chrome

intéressant ici. Les moyennes des deux séries de mesures, réduites à 25°C, sont représentées sur la figure 1 et peuvent se décrire par les formules

$$\left. \begin{aligned}
 a &= 4,7591 (1 + 0,0527 C_m) \text{ \AA} \\
 &\quad \pm 0,0004 \quad \pm 0,0016 \\
 c &= 12,9894 (1 + 0,0452 C_m) \text{ \AA} \\
 &\quad \pm 0,0030 \quad \pm 0,0030
 \end{aligned} \right\} (5)$$

Les teneurs en chrome ont été déterminées par analyse chimique, sur les poudres mêmes ayant servi aux mesures. Les teneurs relativement élevées ont été déterminées par titrage potentiométrique, et les teneurs faibles, par une méthode colorimétrique.

Un contrôle a été effectué sur les pierres d'un deuxième lot, pulvérisées après avoir servi aux mesures de densité. Il porte sur la mesure de la distance interréticulaire des plans (416) avec le rayonnement $K\alpha_1$ du nickel. Cette raie convient particulièrement bien, car elle correspond pour le corindon à un angle de Bragg de $86,4^\circ$ et elle est intense. Les résultats fournis par un montage à film plan, situé à 10 cm de l'échantillon, s'expriment à 25°C par la formule

$$d_{416} = 0,83052 (1 + 0,0516 C_m) \text{ \AA}, \quad (6)$$

alors que le calcul à partir des formules (5) donne

$$d_{416} = 0,83056 (1 + 0,0516 C_m) \text{ \AA}. \quad (7)$$

La concordance est excellente.

Une partie de nos échantillons ont été examinés au microscope électronique. Nos poudres se sont révélées constituées de grains de tailles fort variables, comprises entre 0,5 et 50 microns; les particules de 1–5 microns sont les plus fréquentes et constituent probablement une moyenne. On trouve de nombreuses plaquettes minces, de 100–2000 Å d'épaisseur, et des éclats en forme de coin à faible ouverture. La cristallisation est assez bonne, comme le révèle l'examen en diffraction électronique. Un certain élargissement des raies de diffraction de rayons X semble dû à la taille des grains plutôt qu'à des tensions internes. Cet élargissement ne provient certainement pas des déformations locales du réseau dues au chrome, car il s'observe aussi dans le corindon, et de toute façon, on sait que les déformations dues à des défauts ponctuels ne modifient que la position et l'intensité des raies de diffraction sans altérer leur largeur⁴).

3. Mesures de densité

Les mesures de densité ont été effectuées à la balance hydrostatique sur un second lot comprenant 13 pierres. Des échantillons pesant 4 g environ ont été coupés au centre des «boules», région où la teneur en chrome est pratiquement uniforme. Ces mêmes échantillons ont servi à la détermination chimique de la teneur en chrome. Les pesées ont été effectuées sur une balance Mettler sensible au microgramme, dans de l'eau distillée, dans du bromoforme (densité à 20°C : $2,892\text{ g/cm}^3$), et dans une solution aqueuse de Nonic 218 à 0,5 g/l présentant une faible tension superficielle. La densité et le coefficient de dilatation de ces deux derniers liquides avaient été déterminés au préalable. Les variations de température du fluide durant les pesées ont été mesurées à $0,01^\circ\text{C}$ près au moyen d'un couple thermoélectrique.

Nous avons observé des écarts systématiques de quelques dixièmes de pour-mille entre les mesures dans les différents fluides. Ces écarts, attri-

bués à des erreurs sur les densités du bromoforme et de la solution de Nonic, n'affectent pas les variations de densité qui nous intéressent ici, et nous avons ramené les valeurs obtenues dans ces deux liquides aux

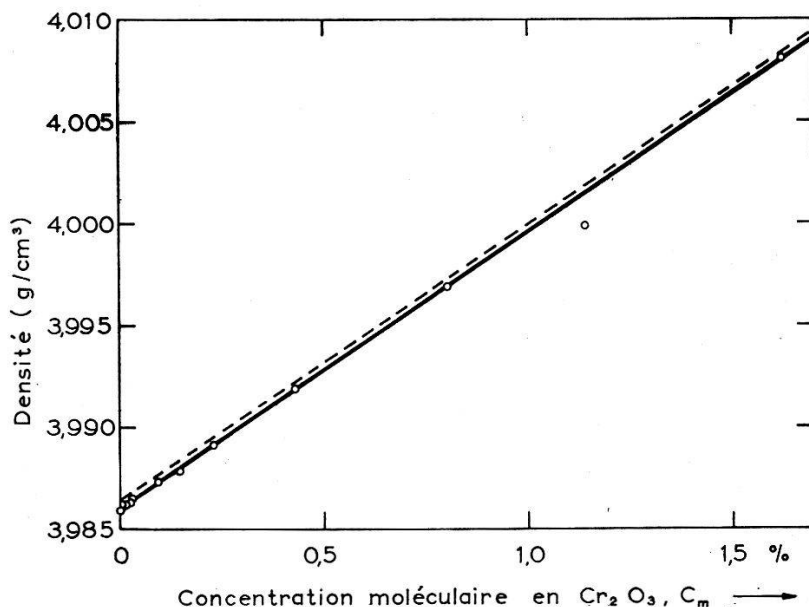


Fig. 2

Densité du rubis à 25°C en fonction de la teneur en chrome. La droite en pointillés représente la densité röntgenographique

résultats fournis par les mesures dans l'eau distillée. Les moyennes ainsi réduites sont représentées, pour 25°C, dans la figure 2, et s'expriment par la formule

$$\rho = 3,9860 (1 + 0,341 C_m) \text{ g/cm}^3. \quad (8)$$

$$\pm 0,0004 \quad \pm 0,003$$

Un point, correspondant à 1,14% de Cr₂O₃, s'écarte anormalement de la ligne droite et n'a pas été pris en considération dans les calculs. L'échantillon était peut-être poreux.

4. Discussion

La densité röntgenographique, calculée à partir des formules (3), (4) et (5), vaut, à 25°C,

$$\rho_r = 3,9864 (1 + 0,340 C_m) \text{ g/cm}^3. \quad (9)$$

$$\pm 0,0020 \quad \pm 0,006$$

L'incertitude sur la densité röntgenographique du corindon provient surtout des incertitudes sur les paramètres du réseau. L'accord avec les densités mesurées est excellent tant en ce qui concerne les variations en fonction de la teneur en chrome qu'en ce qui concerne les valeurs absolues. Bien que le but de ce travail soit avant tout l'étude des variations, l'accord des valeurs absolues vaut la peine qu'on s'y arrête. Certains

cristaux présentent des écarts à la stoechiométrie, ce qui entraîne un écart entre les densités roentgenographique et réelle. SCOTT⁵ a préparé de nombreux monocristaux d'oxydes métalliques, par un procédé de fusion dans la flamme, analogue à celui de Verneuil utilisé pour les pierres artificielles; tous les cristaux étudiés présentaient des écarts à la stoechiométrie, à l'exception de l'oxyde d'aluminium, ce qui justifierait l'accord des densités.

Remarquons encore que les valeurs adoptées pour les constantes physiques influencent la densité roentgenographique. Cette question a été discutée en particulier par SMAKULA, KALNAJS et SILS⁶). Dans notre cas, il a été fait usage de valeurs récentes des masses atomiques⁷), du nombre d'Avogadro⁸) et des longueurs d'onde de rayons X converties en Angströms⁹). L'emploi du nombre d'Avogadro et de la masse atomique de l'aluminium utilisés par SMAKULA *et al.* ne modifient pas nos résultats.

L'accord entre les *variations* de densité calculée et mesurée est une preuve de la présence du chrome en position de substitution.

La variation de densité est en bon accord avec les résultats de SLAVNOVA et SONIN¹), mais en désaccord avec ceux de THILO *et al.*²). La densité du corindon est en bon accord avec les résultats de PRIMAK et DAY¹⁰), obtenus par flottaison.

Les variations de paramètre du réseau sont les mêmes, aux erreurs d'expérience près, que celles trouvées par SHAL'NIKOVA et YAKOVLEV³) sur trois pierres à faible concentration en chrome, et en désaccord avec les résultats de THILO *et al.*²), qui trouvent une variation nulle. Signalons encore que les paramètres du réseau du corindon sont en parfait accord avec ceux que donnent SWANSON et FUYAT¹¹).

Il est intéressant de comparer nos résultats à ceux de théories existantes. Nous nous basons sur la théorie d'un milieu élastique, continu et isotrope, telle qu'elle est exposée par ESHELBY¹²). Elle prédit la variation de volume ΔV d'un solide, causée par l'introduction de n inclusions sphériques de volume V' dans des cavités sphériques de volume V :

$$\Delta V = n \frac{\beta}{\beta'} (V' - V) \quad (10)$$

$$\text{avec } \beta = \frac{3B+4G}{3B}, \beta' = \frac{3B'+4G}{3B'}. \quad (11)$$

G est le module de glissement du solide, B est son module de compressibilité, et B' , celui de l'inclusion. Si le solide et l'inclusion ont le même module de compressibilité, la dilatation ne dépend plus des constantes élastiques. Ces résultats ressortent également de calculs de déformations et tensions dans les rubis, effectués par l'un de nous¹³).

Remarquons que la formule (10) est établie en tenant compte, dans le calcul, de termes dits «image», qui interviennent lorsqu'on considère un

milieu fini. La nécessité de tenir compte de ces termes n'a pas toujours été reconnue. Or, si l'on en faisait abstraction, il apparaîtrait un important désaccord avec nos mesures.

La validité d'une théorie élastique à l'échelle moléculaire, comme le choix des volumes V et V' , pourraient faire l'objet d'une longue discussion. Admettons simplement¹³⁾ que les inclusions sont ici équivalentes à des molécules ou groupes de molécules de Cr_2O_3 remplaçant Al_2O_3 . La variation relative du volume V_0 du corindon est alors

$$\frac{\Delta V}{V_0} = C_m \frac{\beta}{\beta'} \frac{V' - V}{V}, \quad (12)$$

où V est le volume moyen occupé par une molécule Al_2O_3 dans le corindon ($42,46 \text{ \AA}^3$), et V' le même volume dans Cr_2O_3 ($48,12 \text{ \AA}^3$)¹⁴⁾. Nos mesures ont conduit à

$$\frac{1}{C_m} \frac{\Delta V}{V_0} = 2\alpha + \gamma = 0,151 \pm 0,006, \quad (13)$$

alors que la théorie prédit

$$\frac{1}{C_m} \frac{\Delta V}{V_0} = 0,133 \cdot \frac{\beta}{\beta'}. \quad (14)$$

En admettant que Al_2O_3 et Cr_2O_3 aient la même compressibilité, la théorie donne déjà un ordre de grandeur correct. La comparaison à la théorie ne peut malheureusement pas être poussée plus loin, car le module de compressibilité de Cr_2O_3 , à notre connaissance, ne se trouve pas dans la littérature. En adoptant pour le corindon $B = 23 \cdot 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$ et $G = 19 \cdot 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$, valeurs moyennes selon diverses mesures récentes^{15) - 19)}, il faudrait donner à B' la valeur $29 \cdot 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$ pour retomber sur notre résultat: l'oxyde de chrome Cr_2O_3 serait moins compressible que l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 .

Monsieur J. D. ESHELBY a eu l'amabilité d'attirer l'attention des auteurs sur l'aspect théorique de l'anisotropie des variations de paramètre du réseau. Si le chrome peut être assimilé à des défauts ponctuels équivalents à un système de forces symétriques, on devrait avoir

$$\frac{\gamma}{\alpha} = \frac{2 s_{13} + s_{33}}{s_{11} + s_{12} + s_{13}}, \quad (15)$$

les s_{ik} étant les coefficients d'élasticité du corindon monocristallin. Nos expériences ont donné

$$\frac{\gamma}{\alpha} = 0,86 \pm 0,08, \quad (16)$$

alors que la valeur théorique varie considérablement selon les auteurs: elle serait de 0,80 pour le corindon naturel¹⁵⁾ et de 0,89 pour le corindon artificiel¹⁶⁾ selon des mesures d'auteurs indiens souvent citées^{17) 18)}; des mesures plus récentes de MAYER et HIEDEMANN¹⁹⁾, effectuées par deux méthodes différentes, conduisent à 0,99 et 1,12, cette dernière valeur étant la plus sûre des deux. Les coefficients d'élasticité du corindon

ne sont donc malheureusement pas connus avec une précision suffisante pour permettre de conclure quoi que ce soit. On pourrait être tenté de rapprocher notre résultat de celui des auteurs indiens, mais il convient de préciser que l'équation (15) n'est plus valable si le système de forces n'est pas symétrique.

5. Conclusions

En conclusion, nous pouvons affirmer que les mesures présentées ci-dessus ont permis d'établir que :

1° La densité et les paramètres du réseau du rubis sont des fonctions linéaires de la teneur en chrome.

2° Aux erreurs d'expérience près, les densités roentgenographiques sont égales aux densités mesurées. Du point de vue des variations de densité, ce résultat est une preuve supplémentaire que le chrome se trouve en position de substitution.

3° La théorie continue élastique prédit un ordre de grandeur raisonnable des phénomènes.

Les auteurs tiennent à exprimer leurs vifs remerciements à MM. REAUD et DELALOYE, chimistes du Laboratoire, pour la détermination de la teneur en chrome des rubis. Leurs remerciements s'adressent également à la maison DJÉVAHIRDJIAN S.A. de Monthey, qui a fourni gracieusement les échantillons étudiés.

Bibliographie

- 1) E. N. SLAVNOVA et I. N. SONIN, *Trudy Inst. Kristallogr. Akad. Nauk S.S.S.R.* No. 8, 35 (1953).
- 2) E. THILO, J. JANDER et H. SEEMANN, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* 279, 2 (1955).
- 3) N. A. SHAL'NIKOVA et I. A. YAKOVLEV, *Kristallografiya* 1, 531 (1956).
- 4) K. HUANG, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 190, 102 (1947).
- 5) E. J. SCOTT, *J. Chem. Phys.* 23, 2459 (1955).
- 6) A. SMAKULA, J. KALNAJS et V. SILS, *Phys. Rev.* 99, 1747 (1955).
- 7) E. WICHERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 3235 (1956).
- 8) E. R. COHEN, K. M. CROWE et J. W. M. DUMOND, *The Fundamental Constants of Physics*, Interscience Publishers Inc., New York 1957.
- 9) C. S. BARRETT, *Structure of Metals*, 2nd edition, McGraw Hill Inc., New York 1952.
- 10) W. PRIMAK et P. DAY, *Anal. Chem.* 26, 1515 (1954).
- 11) H. E. SWANSON et R. K. FUYAT, *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*, National Bureau of Standards Circular 539, Vol. II, 1953.
- 12) J. D. ESHELBY, *Solid State Physics* 3, 79 (1956).
- 13) P. DINICHERT, *Helv. Phys. Acta* 30, 463 (1957); *Bull. Soc. Suisse Chron.* 4, 94 (1957), et *Journal suisse d'horlogerie*, éd. suisse, p. 228 (Nov.-déc. 1957).
- 14) H. E. SWANSON, N. T. GILFRICH et G. M. UGRINIC, *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*, National Bureau of Standards Circular 539, Vol. V, 1955.
- 15) J. BHIMASENACHAR, *Current Science* 78, 372 (1949).
- 16) R. V. G. SUNDARA RAO, *Proc. Indian Acad. Sci.* 29A, 352 (1949).
- 17) H. B. HUNTINGTON, *Solid State Physics* 7, 213 (1958).
- 18) R. S. KRISHMAN, editor, *Progress in Crystal Physics*, Vol. I, S. Viswanathan, Chetput, Madras, India, 1958.
- 19) W. G. MAYER et E. A. HIEDEMANN, *J. Acoust. Soc. Amer.* 30, 756 (1958); *Acta Cryst.* 12, 1 (1959).