

l'intervalle d'intégration s'accroît. Comme les oscillations de  $D(m)$  deviennent alors très rapides (Figs. 6 et 7) et que, expérimentalement, on ne peut observer qu'un effet moyen, voisin de zéro pour  $X_1$  assez grand, la région négative reste alors confinée au voisinage de l'origine et n'affecte plus sensiblement la courbe de répartition approchée  $g_1(m)$ .

Quoique l'exemple d'une répartition rectangulaire ne soit peut-être pas particulièrement heureux,\* les Figs. 4 à 7 illustrent bien que l'effet de sommation finie est un effet important et que pour obtenir une courbe de répartition se rapprochant de la répartition réelle, l'intervalle dans lequel on enregistre l'intensité de la raie, doit être le plus grand possible.

### Conclusions

1. Lorsque l'on applique la méthode relative de Stokes (1948) à la mesure de dimensions et répartitions de dimensions, il suffit de transformer les parties symétriques de la raie à étudier et de la raie de référence.

2. Dans une méthode absolue, la transformée de Fourier de la raie expérimentale est un produit de facteurs dont chacun, séparément calculable, représente une cause d'élargissement déterminée. Les conditions expérimentales parfaites correspondraient à la constance de ces facteurs. La décroissance exponentielle du facteur de dispersion (largeur spectrale) est un obstacle sérieux à des mesures précises.

3. L'effet de sommation finie introduit des phéno-

\* Une série de Fourier représente moins fidèlement une fonction discontinue (répartition rectangulaire) qu'une fonction continue (répartition réelle); l'effet de sommation finie dépendra encore de la répartition.

mènes parasites tels qu'une courbure initiale de la transformée de Fourier qui ne doit pas être confondue avec la courbure provenant d'une perturbation de réseau (Warren & Averbach, 1950), et une région négative dans la courbe de répartition de dimensions expérimentale. La photométrie doit couvrir un intervalle d'au moins trois fois la largeur de raie  $B$  pour la détermination de  $h_0(m)$  et d'au moins cinq fois  $B$  pour celle de la répartition approchée des dimensions.

Dans l'état actuel de la question il serait prématuré de discuter dans quelle mesure il est possible de délimiter la raie de Debye-Scherrer du 'fond continu', produit par l'agitation thermique, lequel n'est pas uniforme.

Je remercie Monsieur le professeur Charles Mauguin, membre de l'Institut, et Monsieur André Guinier, maître de conférences à la Sorbonne, pour leur bienveillante critique.

### Références

- BERTAUT, E. F. (1949a). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **228**, 492.  
 BERTAUT, E. F. (1949b). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **228**, 1597.  
 BERTAUT, E. F. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 14.  
 COMPTON, A. H. & ALLISON, S. K. (1935). *X-Rays in Theory and Experiment*. New York: van Nostrand.  
 EKSTEIN, H. & SIEGEL, S. (1948). *Phys. Rev.* **73**, 1207.  
 EKSTEIN, H. & SIEGEL, S. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 99.  
 JONES, F. W. (1938). *Proc. Roy. Soc. A* **166**, 16.  
 ROSE, J. A. (1948). Thèse, Paris.  
 STOKES, A. R. (1948). *Proc. Phys. Soc. Lond.* **61**, 382.  
 WARREN, B. E. & AVERBACH, B. L. (1950). *J. Appl. Phys.* **21**, 595.

*Acta Cryst.* (1952). **5**, 121

## Interprétation de la Diffusion Anormale des Rayons X par les Alliages à Durcissement Structural

PAR A. GUINIER

*Conservatoire des Arts et Métiers, 292 Rue St-Martin, Paris 3<sup>ème</sup>, France*

(Reçu le 11 avril 1951)

Experimental results on diffuse scattering of X-rays by age-hardening alloys are considered in terms of the hypothesis of the segregation of atoms into 'zones' retaining the structure of the matrix and also in terms of the precipitation of small inclusions which grow progressively. Neither hypothesis adequately explains the observations.

It is concluded that the zones of segregation have an irregular structure departing progressively from that of the matrix and tending towards a crystalline structure different from that of the first precipitate. At higher temperatures the zones are unstable and true precipitation occurs by germination and growth. Thus the process of precipitation comprises two stages.

Les transformations des propriétés d'un alliage durcissant se produisent avant que le microscope optique et même électronique ne révèle une hétérogénéité ré-

soluble à l'échelle de ces instruments. Les méthodes usuelles de diffraction des rayons X sont aussi inefficaces. Le seul phénomène qui soit en relation directe

avec la structure de l'alliage pendant la période intéressante de son évolution, c'est la diffusion anormale des rayons X en dehors des directions de réflexion sélective. En effet, ces diffusions apparaissent quand le métal commence à durcir et disparaissent quand il contient des précipités visibles au microscope. Ces diffusions ont été d'abord observées par Preston (1938) et nous-mêmes sur l'alliage Al-Cu. La conclusion commune de ces travaux était la suivante: il y a un état de pré-précipitation, caractérisé par la présence dans le cristal de solution solide de 'zones'\* où les atomes de cuivre se rassemblent en restant à peu près aux nœuds du réseau de la matrice. Depuis, de nombreux autres exemples ont été étudiés par des méthodes analogues et dans un article récent, Geisler & Hill (1948) ont donné une interprétation générale toute différente des diffusions anormales: '[They] can be interpreted as evidence for precipitation particles which are only a few unit cells in size. Anisotropic growth can be followed until the particles exceed the size in all dimensions necessary for sharp diffraction effects. Interpretation involving pre-precipitation phenomena again can be abandoned.'

Il existe ainsi entre ces deux interprétations du même phénomène une divergence dont les conséquences sont essentielles pour l'explication du durcissement structural. Le but de cet article est de réexaminer l'ensemble des résultats expérimentaux sur les différents alliages durcissants étudiés† afin d'essayer de décider entre les deux points de vue.

### Calcul de la diffusion anormale des rayons X pour différents modèles d'irrégularité

D'une façon très générale, la diffusion est la conséquence d'un désordre du réseau. En effet, l'amplitude de l'onde diffractée par l'ensemble des atomes n'est nulle, en dehors des directions de réflexion sélective, que si le réseau est rigoureusement périodique et de taille suffisante. Dans tout cristal, l'agitation thermique est une cause de diffusion. Ce que nous considérons ici, ce sont les diffusions anormales supplémentaires, caractéristiques du durcissement structural. Dans les deux hypothèses émises pour les expliquer, le modèle imaginé est constitué par un réseau régulier dans lequel sont inclus des cristallites de petite taille: la différence provient de la structure cristalline attribuée à ces cristallites.

Quand un cristal parfaitement régulier est limité, les nœuds du réseau réciproque sont remplacés par des régions d'autant plus étendues que le cristallite est plus petit et dont la forme dépend de la forme du cristal (Ewald, 1940). Chaque nœud du réseau réciproque (y compris le centre 0, 0, 0) est entouré par une

région de diffusion de même forme centrée sur ce nœud; l'intensité de ces diffusions est proportionnelle au facteur de structure, la région centrale est donc la plus intense. Les dimensions des régions sont de l'ordre du nème de la maille du réseau réciproque, si le cristallite contient  $n$  mailles.

#### (1) Cas des zones Guinier-Preston

Dans cette hypothèse sous sa forme la plus simple, les atomes en excès dans la solution solide sursaturée se segrent dans de petites zones, sans quitter les nœuds du réseau de la matrice. Comme l'indique la Fig. 1, cela revient à inclure dans le réseau de la matrice (atomes A) des petits cristallites de même réseau mais formé d'atomes B (facteur de diffusion  $f_B$  au lieu de  $f_A$ ).

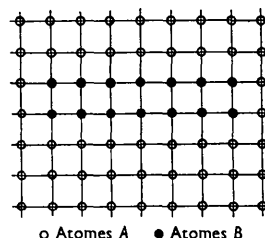


Fig. 1. Schéma d'une zone G.P. idéale.

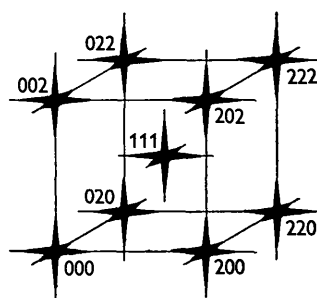


Fig. 2. Réseau réciproque d'un cristal d'aluminium contenant trois séries de zones G.P. idéales. (La diminution d'intensité de la trainée est représentée par une diminution de largeur.)

On peut considérer que le cristal est formé par les atomes A auxquels viennent s'ajouter dans les zones des atomes fictifs de facteur de diffusion  $\phi = f_B - f_A$ . Le cristal parfait A ne donne aucune diffusion anormale; les zones se comportent comme de petits cristallites ayant le réseau de la matrice. Toutes les régions de diffusion ont donc pour centre de symétrie un nœud de la matrice.

En particulier si les zones forment trois groupes respectivement constitués par des cylindres plats parallèles aux trois plans (100) d'un cristal cubique de diamètre égal à  $100a$  et d'épaisseur  $2a$ , l'espace réciproque comprend des régions de diffusion le long des axes  $[100]$  schématisées dans la Fig. 2. C'est la figure qui devrait correspondre au diagramme de l'alliage Al-Cu durci à froid d'après la première interprétation de Preston et Guinier.

\* Souvent appelées zones Guinier-Preston ou, en abrégé, G.P.

† Pour abréger l'article, nous renvoyons le lecteur aux articles cités en référence pour la description des diagrammes de diffusion.

## (2) Inclusion de petits précipités

Nous examinerons ensuite l'hypothèse émise par Geisler & Hill (1948), en considérant d'abord le cas simplifié où sont inclus dans une matrice régulière de petits précipités cristallisés avec un réseau également régulier mais différent de celui de la matrice. Nous supposons en outre que tous les précipités ont des réseaux de même maille et de même orientation, qu'ils sont incohérents entre eux et qu'ils ne détruisent pas la cohérence de la matrice (Fig. 3). Supposons que nous rajoutions des atomes fictifs de façon à continuer le réseau de la matrice dans les volumes occupés par le précipité. Soient  $F_A$  et  $F_B$  les facteurs de structure de la maille des deux réseaux. L'amplitude de l'onde diffractée peut s'écrire:

$$A = \sum_{(V)} F_A e^{-2\pi i \mathbf{B} \cdot \mathbf{x}} - \sum_{(Z)} F_A e^{-2\pi i \mathbf{B} \cdot \mathbf{x}} + \sum_{(Z)} F_B e^{-2\pi i \mathbf{B} \cdot \mathbf{y}}. \quad (1)$$

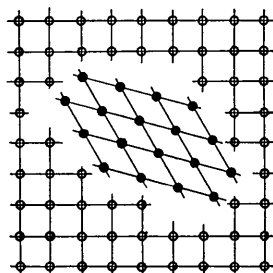


Fig. 3. Schéma de l'inclusion d'un cristallite dans un réseau parfait.

Le vecteur  $\mathbf{B}$  définit la position du point observé dans l'espace réciproque, les vecteurs  $\mathbf{x}$  et  $\mathbf{y}$  la position des mailles de la matrice et du précipité. Le premier terme étendu à tout le cristal ( $V$ ) est nul à toute distance des nœuds du réseau réciproque de la matrice qu'on peut atteindre expérimentalement. Les deux autres termes qui correspondent aux zones ( $Z$ ) ont un module notable au voisinage des nœuds du réseau réciproque, respectivement de la matrice et du précipité. Si ces nœuds sont assez distants les uns des autres et les inclusions assez grandes pour qu'il n'existe aucun point de recouvrement entre les deux régions de diffusion, aucune difficulté ne se présente et l'on peut conclure que le diagramme comporte la superposition des régions de diffusion dues aux petits cristallites du précipité et celles de petits cristallites de la matrice de même forme extérieure: en réalité, ces dernières diffusions sont provoquées par les 'trous' dans la matrice. Les deux séries des régions de diffusion ont la même forme et leurs intensités sont dans le rapport  $F_A^2/F_B^2$ . Supposons que, pour un même point du réseau réciproque, les amplitudes des deux derniers termes de (1) soient simultanément différents de zéro, mais que la différence de phase entre les deux termes varie d'une façon parfaitement irrégulière d'un grain de précipité à l'autre: la conclusion précédente reste encore valable en général: l'intensité observée est la somme des

intensités dues au précipité et au 'trou' dans lequel il est logé. Toutefois, il est certain que ce n'est pas vrai pour le centre de l'espace réciproque, parce que pour les vecteurs  $\mathbf{B}$  très petits, les différences de phases sont très petites: ce sont, en première approximation, les amplitudes qui s'ajoutent et l'intensité diffusée au centre est proportionnelle à  $(F_B - F_A)^2$ , ce qui pour les angles très petits devient simplement  $(\rho_B - \rho_A)^2$ ,  $\rho_B$  et  $\rho_A$  étant les densités électroniques des deux réseaux. La diffusion aux petits angles n'est sensible qu'aux différences de densités électroniques, et non aux variations de l'ordre à petite distance de l'arrangement des atomes. Dans le cas où l'inclusion des cristallites détruit la cohérence du réseau de la matrice, les régions de diffusion autour des nœuds de la matrice disparaissent, car les blocs de la matrice entre deux précipités diffractent des ondes sans relation de phase.

## (3) Cas des précipités cohérents avec la matrice

Le précipité est cohérent avec la matrice quand le décalage entre les deux réseaux est constant pour tous les grains. C'est le cas notamment où les deux réseaux ont un élément commun, plan ou rangée. Le calcul précédent n'est plus valable, parce que dans toutes les zones, il y a une relation de phase entre les deux derniers termes de l'équation (1). On n'observe plus simplement la superposition des taches de diffusion dues aux petits précipités et aux trous dans la matrice: les maxima observés peuvent n'être ni aux nœuds du précipité ni aux nœuds de la matrice.\*

Cette complication mise à part, les diagrammes prévus dans les deux hypothèses examinées obéissent à certaines règles très simples. Or les faits observés ne s'y conforment pas en général comme le montre le paragraphe suivant: il faut donc chercher un autre modèle de structure.

Nous conserverons l'idée de ségrégation des atomes étrangers, idée vraisemblable puisque la tendance finale de l'alliage est de se séparer en deux phases. Mais nous devons admettre que les atomes ne sont plus régulièrement disposés dans les zones de ségrégation et que le réseau de la matrice est lui aussi déformé autour de ces zones. Nous allons chercher à préciser la nature de ces déformations dans les différents alliages étudiés.

## Examen des résultats expérimentaux

(1) S'il existe des zones G.P. idéales, la caractéristique des diagrammes de diffusion est de comporter des régions de diffusion identiques centrées sur chaque nœud de la matrice, y compris le centre, et aucune autre région notable de diffusion. A partir de ces données de l'expérience, on pourrait imaginer que le cristal de solution solide comporte des zones vides ou remplies de matière assez peu dense pour être complètement amorphe (comme un gaz), mais ce sont là des hypothèses

\* Le cas a été observé dans les alliages Cu-Fe-Ni donnant les diagrammes à 'side-bands' (Hargreaves, 1948).

peu probables: si les zones sont pleines, elles doivent garder la structure même de la matrice. Ces zones ne sont observables que si les deux atomes de l'alliage ont des pouvoirs de diffusion nettement différents. Nous examinerons donc seulement les cas favorables suivants: Al-Ag, Al-Zn, Al-Cu, Cu-Be.

#### *Alliage Al-Cu (Guinier, 1942)*

La Fig. 4 donne donc la répartition des diffractions pour l'alliage durci à basse température ( $< 100^\circ \text{C.}$ ). En la comparant avec la Fig. 2, on voit que les régions de diffusion centrale sont analogues mais que, autour des nœuds de la matrice, elles peuvent s'étendre d'un seul côté au lieu d'être symétriques. La simple notion de zones G.P. n'est donc pas suffisante dans le cas même où elle a été introduite. Nous verrons plus loin comment il faut la préciser.

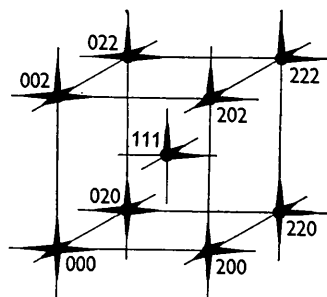


Fig. 4. Réseau réciproque expérimentalement trouvé dans l'alliage Al-Cu vieilli à  $t < 100^\circ \text{C.}$

#### *Alliage Cu-Be (Jacquet & Guinier, 1944; Guy, Barrett & Mehl, 1948)*

Dans ce cas aussi, les régions de diffusion, localisées sur les axes (100) partent aussi des nœuds de la matrice et ne sont pas symétriques; elles sont dirigées du côté des petits angles.

#### *Alliage Al-Ag et Al-Zn (Geisler, Barrett & Mehl, 1943a,b; Guinier, 1942, 1943)*

Au premier stade de vieillissement ( $t < 100^\circ \text{C.}$ ), les diagrammes se rapprochent beaucoup des conditions théoriques rappelées plus haut: tous les nœuds, y compris le centre, sont entourés de régions de diffusion en forme de coquille sphérique centrée sur le nœud (Fig. 9). Dans le cas Al-Zn, nous n'avons trouvé aucun phénomène (excepté la diffusion thermique). Pour l'alliage Al-Ag, par contre, on observe, en outre, d'autres diffusions de dessin compliqué et d'intensité considérablement plus faible. Nous examinerons plus loin leur signification. Mais on peut dire, dans ces deux cas, que l'hypothèse de l'existence de zones G.P. est une bonne approximation. Nous avons (Guinier, 1949) indiqué quels renseignements quantitatifs on pouvait déduire des diagrammes sur la forme, la grandeur et la répartition des zones.

Les déformations du réseau créées par la ségrégation des atomes d'argent ou de zinc sont donc relativement faibles: cela s'explique par le fait que les volumes de ces atomes sont très voisins de celui de l'atome d'aluminium. Au contraire, l'atome de cuivre est bien plus petit que l'aluminium: dans les zones riches en atomes ségrégés, se produisent nécessairement de grandes déformations. Il en est de même pour Cu-Be.

Il semble, d'après ces exemples, que l'hypothèse des zones G.P. avec réseau de la matrice sans déformation sensible ne peut être admise que dans des cas exceptionnels. D'ailleurs, des alliages comme Al-Mg ou Al-Mg-Si, où les atomes ont des pouvoirs de diffusion très voisins, donnent des diffusions anormales: il ne peut s'agir de simples zones de ségrégation. Voyons donc si l'hypothèse des petits cristallites est plus valable.

(2) On devrait alors observer une série de régions de diffusion centrées sur les nœuds d'un nouveau réseau et éventuellement des zones de même forme centrées sur les nœuds de la matrice. Si tel est le cas, on peut légitimement penser que les irrégularités de structure ont une importance secondaire sur les diffusions et l'on peut déduire du diagramme la forme et la taille des petits cristallites insérés dans le cristal. Nous pensons que cette conclusion n'est pas valable en général et comme c'est là une opinion contraire à celle exprimée par Geisler & Hill, nous allons discuter avec quelques détails les exemples proposés par ces auteurs: l'alliage Al-Ag et l'alliage Al-Mg-Si.

#### *Alliage Al-Ag*

Les données expérimentales sur lesquelles s'appuient Geisler & Hill concordent dans l'ensemble avec les nôtres. Cependant ces auteurs n'ont pas enregistré les régions de diffusion autour du centre et des nœuds de la matrice (ceci est dû aux différences des techniques utilisées). Or, ces diffusions, caractéristiques du premier stade de vieillissement de l'alliage, nous semblent d'importance fondamentale. Elles s'expliquent par la présence de zones dans la matrice: elles ne peuvent pas se rattacher aux nœuds d'un autre réseau quel qu'il soit. Geisler & Hill ont suggéré que ces diffusions étaient dues à la juxtaposition des régions diffuses entourant les nœuds du précipité  $\text{Ag}_2 \text{Al } \gamma'$ . Mais il n'y a pas de nœuds de  $\gamma'$  à proximité immédiate du centre. D'autre part, le diamètre des régions diffuses diminue continuellement pendant le vieillissement de l'alliage: il ne peut donc pas s'agir de régions centrées sur des nœuds fixes.

Quant aux autres diffusions faibles apparaissant également dans ce premier stade, et dont nous avons réservé l'examen, Geisler & Hill les ont aussi observées et désignées sous le nom de 'doubled-cross', mais leur répartition dans l'espace réciproque est plus compliqué que ne le mentionnent Geisler & Hill. Nous en avons donné ailleurs la description détaillée: la

question à discuter ici est de savoir s'il est possible de les considérer comme des taches diffuses produites par des cristallites de petite taille. Remarquons d'abord qu'il s'agirait d'un précipité différent de la phase  $\gamma'$ , car les régions de diffusion observées n'entourent pas les nœuds de ce réseau. Mais quel que soit le réseau admis pour les cristallites, on devrait observer autour du centre une région de diffusion de même forme et d'intensité notable puisque les pouvoirs de diffusion des atomes d'argent et d'aluminium sont très différents. Or, il n'en est rien. Aussi, interpréterons-nous ces diffusions de la façon suivante: nous admettons l'existence des zones de ségrégation dont la taille et la forme rendent compte des régions de diffusion autour du centre et des nœuds de la matrice comme nous l'avons dit plus haut. A l'intérieur des zones, il y a à la fois des atomes d'argent et d'aluminium et l'on peut penser que la composition se rapproche de  $\text{AlAg}_2$  qui est la formule du précipité qui se produira. Si les deux sortes d'atomes ne sont pas disposés tout à fait au hasard aux nœuds du réseau, mais qu'il y a ordonnancement, même très imparfait, cet état intermédiaire entre l'ordre et le désordre se traduit par des taches diffuses sur les diagrammes: c'est ce que l'étude de l'alliage  $\text{AuCu}_3$  a montré (Edmunds, Hinde, Lipson & Wilson, 1947; Guinier & Griffoul, 1948). Les diffusions observées dans le cas de  $\text{Al-Ag}$  sont d'ailleurs situées aux  $\frac{1}{3}$  et  $\frac{2}{3}$  des distances entre les nœuds de la matrice, ce qui suggère bien l'idée d'une surstructure du réseau principal. La forme et l'étendue des taches diffuses dépendent de la forme et la taille des domaines où l'arrangement des atomes est régulier, domaines qui sont limités par des fautes dans l'ordre des atomes. Mais ces domaines sont bien plus petits que la zone elle-même et peuvent n'avoir pas du tout la même forme. Ainsi la forme en disque des régions de diffusion de la figure 'doubled-cross' est due aux particularités de l'ordre à petite distance entre atomes d'argent et d'aluminium mais ne signifie pas que la zone de ségrégation ait une forme extérieure d'aiguille.

La même différence entre l'interprétation de Geisler & Hill et la nôtre existe à propos du stade suivant du durcissement de  $\text{Al-Ag}$  (à  $t > 150^\circ \text{C.}$ ). Les diffusions sont alors localisées sur les rangées  $[111]$  du réseau de la matrice. Le précipité  $\gamma'$  est formé par des plans réticulaires identiques aux plans  $(111)$  de la matrice mais en empilage hexagonal au lieu de cubique. Il en résulte que les nœuds de  $\gamma'$  sont aussi sur les rangées  $[111]$  de la matrice: on constate que les zones de diffusion sur ces rangées joignent sensiblement deux nœuds voisins de  $\gamma'$  et de la matrice. Geisler & Hill concluent à la présence de plaquettes minces de  $\gamma'$  croissant parallèlement aux plans  $(111)$  de la solution solide: la longueur des taches diffuses le long de  $[111]$  permettent d'évaluer à 10–15 Å l'épaisseur des plaquettes. Mais dans cette hypothèse, il serait nécessaire d'observer une région de même forme autour du centre et aussi sur les axes  $[111]$  autour des nœuds 111, 222,

etc. Nous avons spécialement recherché ces régions et n'avons rien trouvé qu'une diffusion très faible et s'étendant depuis le centre jusqu'au nœud 111 de  $\text{Al}$ . Le modèle du petit cristallite  $\gamma'$  inclus dans le réseau de l'aluminium n'est donc pas correct. Notre interprétation est la suivante: les zones de ségrégation de l'argent se sont développées (d'après la diffusion aux petits angles, à ce stade, leur diamètre est supérieure à 200 Å). A l'intérieur de ces zones, il se produit une transformation progressive du réseau cubique en réseau hexagonal par glissement des plans  $(111)$  les uns sur les autres. On a étudié plusieurs exemples d'une telle transformation (Edwards & Lipson, 1943; Barrett & Trautz, 1948): on sait que dans ce cas, il n'y a pas de diffusion le long de l'axe  $[111]$  (à condition que la

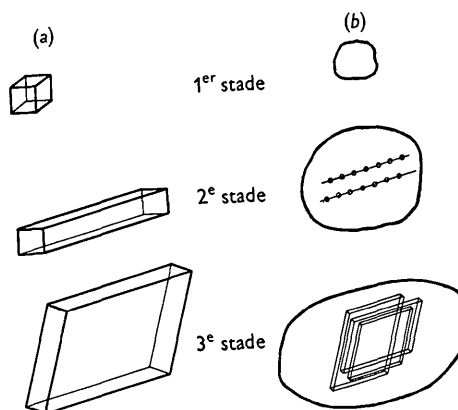


Fig. 5. Schéma du processus de précipitation d' $\text{Al-Ag}$  (a) d'après Geisler & Hill, (b) d'après notre interprétation.

distance interréticulaire reste rigoureusement constante: de très légers écarts expliquent la faible diffusion résiduelle observée). La diffusion concentrée sur les rangées  $[111]$  varie suivant une loi qui dépend de la répartition des fautes dans l'empilement des plans (stacking disorder) (Méring, 1949). A mesure que des régions plus épaisses du réseau hexagonal se forment, la diffusion se concentre autour des nœuds de  $\gamma'$  et de  $\text{Al}$ . Cette épaisseur de plaquettes de l'ordre de 10–15 Å ne représente plus dans cette interprétation l'épaisseur du précipité mais un ordre de grandeur de l'épaisseur du réseau cohérent au sein d'une zone plus vaste à structure irrégulière.

Les schémas de la Fig. 5 résument les conclusions comparées des deux interprétations qui viennent d'être exposées.

#### Alliage $\text{Al-Mg-Si}$

Lambot (1950) a fait dans notre laboratoire une étude de cet alliage à peu près en même temps que Geisler & Hill. Il existe d'assez sérieuses divergences entre les espaces réciproques établis d'après l'étude expérimentale aux rayons X. Cela provient de la différence des techniques, mais aussi probablement des alliages eux-mêmes (nous avons trouvé une tempéra-

ture d'apparition du précipité bien inférieure à celle qu'indiquent Geisler & Hill).

En tout cas, il y a accord sur le fait que le premier effet visible sur les diagrammes est l'existence de régions de diffusion confondues avec les familles de plans (100) du réseau réciproque de la matrice. Elles commencent à apparaître pour des revenus à 150°C. et la diffusion est alors pratiquement uniforme dans toute l'étendue de ces plans, mais toutefois devient très faible au voisinage de l'origine (000).

Étant donné la proximité des pouvoirs diffusants des atomes d'Al, de Mg et de Si, une zone de ségrégation ne peut produire de diffusions perceptibles que si les atomes ont quitté le réseau de la matrice. Peut-on admettre qu'ils forment de petits cristallites? Pour rendre compte de diffusions aussi uniformément étendues, ceux-ci devaient être de simples files d'atomes parallèles à des rangées [100] du réseau d'Al et d'une longueur de plusieurs centaines d'angströms. On ne peut pas parler de la structure d'un cristallite qui n'aurait même pas une maille de largeur. Il nous semble plus vraisemblable d'admettre qu'il existe des zones de ségrégation d'atomes Mg et Si et qu'à l'intérieur des zones, les files d'atomes parallèles à [100] gardent leur direction et la périodicité de 4,05 Å, mais que leur disposition mutuelle n'est pas régulière. De même que des atomes serrés les uns contre les autres sans ordre (cas du liquide) donnent une diffusion faible au centre, de même ces paquets de files ont une diffusion faible aux petits angles. Ces zones doivent avoir une forme très allongée. Pour trouver leurs dimensions, nous avons essayé d'étudier l'alliage Al-Mg-Ge très analogue à Al-Mg-Si de façon à introduire un atome avec un pouvoir diffusant nettement distinct. Nous avons trouvé que les phénomènes de diffusion des deux alliages étaient semblables et qu'en particulier l'intensité de la diffusion dans les plans (100) décroissait au voisinage du nœud 000. Malgré une recherche spéciale nous n'avons pas pu déceler de diffusion aux très petits angles: si elle existe, elle est très limitée: donc les zones, après revenu à 150°, doivent avoir un rayon de giration (Guinier, 1939) assez grand (>100 Å). Ce n'est pas étonnant, étant donné la température assez élevée du revenu. A plus basse température, les zones doivent être plus petites et les désordres moins grands, ce qui rend les diffusions trop faibles pour être accessibles à l'expérience.

Quand le revenu se poursuit, l'intensité de la diffusion, qui est toujours limitée aux plans (100), n'est plus constante dans ces plans. On observe des renforcements locaux, mais nous avons trouvé des répartitions bien plus complexes que celles indiquées par Geisler & Hill. En particulier, nous n'avons jamais trouvé d'état où les régions de diffusion sont réduites à de courts bâtonnets (Geisler & Hill, 1948, p. 247). Mais, en admettant même la répartition donnée par Geisler & Hill, est-il possible d'y voir la preuve de l'existence à ce stade de petits précipités en forme de

plaquettes? On ne voit pas une même forme de région de diffusion autour de chaque nœud; chacun est entouré d'une région allongée dans une différente direction, il faudrait alors admettre l'existence de plaquettes parallèles à divers plans de la zone [001], (100), (110), (120), (130), (140), ces plaquettes seraient constituées par des précipités de réseaux différents, puisque chaque série correspond à des nœuds distincts.

Il nous semble plus vraisemblable de voir dans cette non uniformité de l'intensité diffusée le long des plans (100) du réseau réciproque la marque de l'organisation progressive des files [100] qui, d'abord, ne présentaient pas d'ordre dans les directions perpendiculaires à leur axe. Cette organisation respecte toujours la périodicité de 4,05 Å le long de l'axe [100]: elle amène les files à se grouper en petits paquets de plans, d'où les formes allongées de certaines régions de diffusion renforcée. En somme, dans ce cas encore, nous relierions l'étendue des taches de diffusion aux dimensions des domaines cohérents, mais non aux dimensions extérieures de la zone de ségrégation.

Cet ordonnement progressif aboutit à la formation d'un précipité véritable donnant des taches nettes. Comme Geisler & Hill, nous n'avons pas réussi à en déterminer la structure: il est sûr en tout cas que l'un des paramètres est égal à la période du réseau de la matrice, ce qui est naturel puisqu'il est constitué par un assemblage de files ayant cette périodicité.

A plus haute température de revenu, apparaît la précipité final  $Mg_2Si$ : les taches de  $Mg_2Si$  sont nettes dès leur apparition et situées en dehors des taches de diffusion des premiers stades.

Les interprétations de Geisler & Hill et la nôtre se distinguent donc de la façon suivante: à la croissance progressive des régions à cristallisation à peu près parfaite, s'oppose une organisation progressive qui permet de passer de façon continue de la structure du réseau de la matrice à celui du précipité intermédiaire. Quant au précipité stable, il se forme par germination et croissance sous forme parfaite dès l'abord.

#### *Alliage Al-Cu*

Nous examinerons pour terminer le cas de cet alliage dont la discussion est plus compliquée que les précédentes parce que les effets de la différence de pouvoir diffusant des atomes et des déformations dues à la différence de leur diamètre se combinent.

Après vieillissement à froid, les diffusions sont limitées aux rangées [100] et sont représentées dans la Fig. 4. Nous en déduisons d'abord que les désordres de structure sont parallèles aux plans (100). D'autre part, d'après la largeur des régions de diffusion perpendiculairement à la direction [100], on trouve le diamètre des zones perturbées: de 50–100 Å suivant la température de vieillissement. Cherchons la répartition des plans d'atomes dans la zone suivant la direction [001]. Prenons comme origine le plan médian que nous admettons être plan de symétrie. Soit  $\rho(x)$  la

densité électronique de la couche d'atomes à la distance  $x$ . Soit  $I(h)$  l'intensité diffusée le long de l'axe [001] du réseau réciproque, telle que la donne l'expérience. On sait que l'intégrale  $F(u) = \int_0^\infty I(h) \cos 2\pi h u dh$  représente la moyenne dans la zone de  $\rho(x)\rho(x+u)$ . Remarquons que  $F(u)$  (Fig. 6) est seulement schématique, parce que nous ne disposons pas pour l'instant des données expérimentales quantitatives assez précises.  $F(u)$  est caractérisé par un large pic au centre et

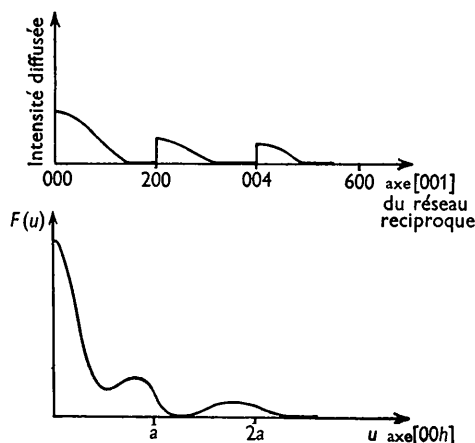


Fig. 6. (a) Variation de l'intensité diffusée le long de [001] d'un cristal Al-Cu (schématique). (b) Fonction de Patterson  $F(u)$ .

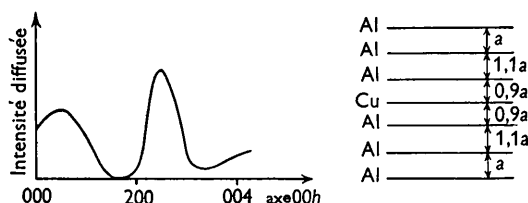


Fig. 7. Schéma d'une zone à un plan et intensité diffusée correspondante le long de [001].

un maximum accusé situé à une distance un peu inférieure à la distance interréticulaire normale  $a$ , de même il y a un pic peu accusé un peu avant le double de la distance  $a$ . Nous en déduisons qu'il y a dans les zones des plans plus rapprochés que les plans normaux du réseau. Ces plans d'atomes, ayant un grand pouvoir de diffusion, sont chargés en cuivre. D'après ces indications, nous essayons de construire quelques modèles de zones. Supposons d'abord qu'elles soient formées d'un seul plan d'atomes de cuivre et que les plans d'aluminium contigus soient à la distance  $a(1-\epsilon)$ . Supposons en outre que cette zone soit insérée dans le réseau normal, si bien que les deuxième et troisième plans sont espacés de  $a(1+\epsilon)$ . Il est facile de calculer la diffusion provoquée par cette zone: l'intensité de la diffusion décroît à partir du centre et reprend après les nœuds

du réseau normal sur les diverses rangées (Fig. 8). Mais la concordance avec l'expérience n'est pas parfaite, car le second maximum n'est pas assez près de la tache de Bragg (200).

Nous pouvons calculer aussi la diffusion provenant de zones plus épaisses. Le nombre des possibilités de structure augmente évidemment avec le nombre des plans et le choix d'un modèle devient quelque peu arbitraire. Par raison de simplicité, considérons une zone formée de  $n$  plans de facteur de diffusion  $f' > f$ , c'est-à-dire à grande concentration de cuivre et d'intervalle  $a' = a(1-\epsilon)$ , cette zone est insérée dans la matrice dont les plans d'atomes ont le facteur de diffusion  $f$  et l'écartement  $a$ . La Fig. 8 donne le résultat correspondant à  $n=5$ ,  $\epsilon=0,1$ . Dès que  $n$  dépasse 3 ou 4, la diffusion est limitée au voisinage immédiat des nœuds bien plus que ne le donne l'expérience.

En résumé, ni un plan unique de cuivre, ni une zone plus épaisse à plans régulièrement espacés ne sont des modèles suffisamment exacts: il faut admettre l'existence de zones d'épaisseurs probablement variées contenant des plans plus ou moins chargés en cuivre et à des espacements inférieurs à la normale, mais pouvant être aussi irréguliers. Tout ce qu'on peut préciser, c'est que l'ensemble doit vérifier la fonction  $F(u)$  donnée par l'expérience.

Nous conservons donc aux zones leur forme plate parallèle aux plans (100), mais nous en compliquons la structure: nous ne pouvons plus en déterminer l'épaisseur moyenne. En tout cas, la disposition des atomes dans les plans (100) et l'empilement des plans les uns sur les autres reste celui du cube à faces centrées: ceci est prouvé par les diffusions observées sur les rangées [100] autres que les axes.

Dans l'hypothèse des zones minces à un ou deux plans d'atomes de cuivre, il était difficile d'expliquer la valeur absolue de l'intensité diffusée au voisinage du centre (Guinier, 1949): il fallait admettre que pratiquement tous les atomes de cuivre étaient déjà ségrégés après vieillissement à froid, ce qui est peu vraisemblable. Au contraire, si les zones sont plus volumineuses, elles peuvent contenir chacune plus d'atomes de cuivre. Or l'intensité diffusée au centre est proportionnelle à  $\sum m_i^2$ ,  $m_i$  étant le nombre d'atomes de cuivre de la zone  $i$ . Si celles-ci sont toutes identiques, l'intensité totale est  $Nm$ ,  $N$  étant le nombre total d'atomes ségrégés, elle est donc proportionnelle à  $m$ , pour une valeur donnée de  $N$ .

Quand le revenu de l'alliage se fait à une température comprise entre 100° et 150° C.; les diffusions le long des rangées se fractionnent en larges taches situées très près des points aux abscisses  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}$ , 1,  $\frac{5}{4}$ , etc., ..., l'unité étant la distance du centre au nœud 200 de la matrice (en réalité, les taches sont un peu déportées vers les grands angles à partir de ces points) (Fig. 10 (a)). Ces taches deviennent progressivement plus étroites: en prolongeant le revenu à 150° C. très longtemps, nous sommes parvenus à un état où les taches deviennent

sensiblement aussi nettes que des taches de diffraction d'une véritable phase que nous appellerons  $\theta''$ \* (Fig. 10 (b)) (Guinier, 1950). Son réseau est quadratique,  $a$  étant égal au paramètre de la solution solide et  $c$  un peu inférieur à  $2a$ , 7,9 Å au lieu de 8,1 Å.

La maille élémentaire est donc constituée par deux mailles d'aluminium à une légère contraction près suivant l'axe  $c$ : c'est le réseau de l'aluminium avec surstructure. Si l'on admet que la composition de la phase est voisine de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , comme le précipité  $\theta'$ , on peut admettre qu'il y a dans la maille une plan de cuivre, une plan d'aluminium et deux plans mixtes (0,75 Al, 0,25 Cu). Avec les écartements entre plans indiqués sur la Fig. 11 (a), on rend compte de l'intensité relative des taches observées (Guinier, 1942). Il existe une très étroite parenté entre le réseau  $\theta''$  et le réseau de la matrice: ils sont parfaitement cohérents dans la direction des axes  $a$  et très approximativement dans celle de l'axe  $c$ .

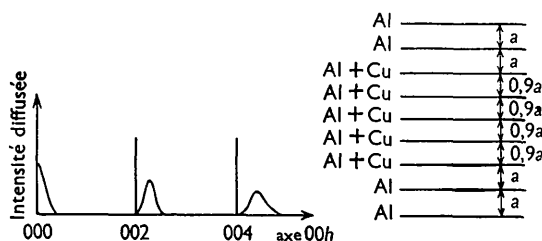


Fig. 8. Schéma d'une zone à cinq plans riches en cuivre et intensité diffusée correspondante le long de [001].

Il y a passage continu de la zone primitive à la phase  $\theta''$ . Les atomes de cuivre rassemblés dans les zones s'écartent progressivement des nœuds de la matrice à mesure que la zone grossit et que les atomes s'y organisent. Ils tendent à prendre une structure définie, mais très proche de celle de la matrice. A un stade assez avancé, on pourrait considérer la diffusion comme produite par des cristaux  $\theta''$  très minces, mais au début la diffusion est due à l'irrégularité de structure interne de la zone. La phase  $\theta''$  n'est jamais résolue par le microscope optique: toutefois, Gayler (1946) a montré qu'elle avait des propriétés à l'attaque micrographique distinctes de celles de  $\theta'$ .

Le stade suivant de l'évolution de l'alliage, c'est l'apparition de la phase  $\text{Al}_2\text{-Cu } \theta'$  qui se produit au-dessus de 150°C., au bout d'un temps de moins en moins long, à mesure que croît la température. Les taches de diffraction de  $\theta'$  sont d'abord faibles mais toujours nettes: elles ne sont pas accompagnées de phénomènes des diffusion anormaux (Fig. 10 (c)). Autrement dit, quand la masse des régions transformées en  $\theta'$  est suffisamment importante pour être percep-

tible aux rayons X, l'état cristallin de  $\theta'$  est sensiblement parfait.

Les modes de formation du précipité  $\theta'$  et de la phase  $\theta''$  sont bien différents. Le précipité  $\theta'$  croît à partir des germes qui naissent (vraisemblablement dans les zones  $\theta''$ ) avec une probabilité d'autant plus grande que la température est plus élevée. Ces germes s'accroissent par adjonctions successives d'atomes comme le fait un cristal croissant dans une solution sursaturée, mais il n'est pas possible d'imaginer des mouvements d'ensemble d'atomes simples permettant de passer de  $\theta''$  à  $\theta'$ . En effet, comme le rappelle la Fig. 11 (b), la phase  $\theta'$  comprend des plans d'atomes de cuivre à densité moitié de celle des plans du réseau de la matrice (Preston, 1938). D'autre part, la différence d'écartement de ces plans successifs est considérable. L'épitaixie de  $\theta'$  est due à l'orientation des germes se formant avec une orientation bien déterminée par rapport au réseau de la matrice.

Au contraire, la formation et la croissance des zones et de la phase  $\theta''$  qui les prolonge n'implique pas ce passage par un désordre local complet comme cela se produit autour d'un précipité  $\theta'$  pendant sa croissance. Il y a simplement diffusion d'atomes qui échangent leurs places et de légers déplacements de plans d'atomes.

Notons, pour mémoire, que dans le cas Al-Cu, la phase  $\theta'$  se transforme, à plus haute température encore, en la forme  $\theta$ , qui est la forme la plus stable de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ .

### Conclusion

L'examen de ces quelques exemples nous permet de conclure qu'en général les diffusions provoquées par les alliages durcissants ne peuvent être expliquées ni par l'hypothèse de zones de rassemblement d'atomes aux nœuds du réseau de la solution solide, ni par celle de l'inclusion de précipités de petite taille. Les diffusions sont la conséquence non seulement de la petite taille de la zone, mais encore et surtout des perturbations, soit dans la position des atomes, soit dans l'arrangement mutuel des deux sortes d'atomes. On n'a pas le droit de déterminer la forme et la taille de la zone d'après l'étendue et la forme des taches diffuses en supposant que la zone a un réseau régulier.

C'est évidemment une simple question de mot de considérer la zone comme ayant la structure de la matrice perturbée ou celle d'un précipité perturbé. En fait, les atomes partent de la structure de la matrice et tendent progressivement vers une configuration qui est propre à la combinaison des atomes en présence. Deux faits importants découlent des expériences des rayons X:

(1) L'existence de zones enrichies en atomes dissous à structure irrégulière mais *cohérente* avec la matrice, en ce sens que les distances entre atomes voisins peuvent subir des variations notables, mais que le nombre des voisins et leur disposition générale reste la même. En

\* Borelius, Andersson & Gullberg (1943) avait déjà employé cette notation pour désigner la forme de précipitation se produisant avant  $\text{Al}_2\text{Cu } \theta'$ .



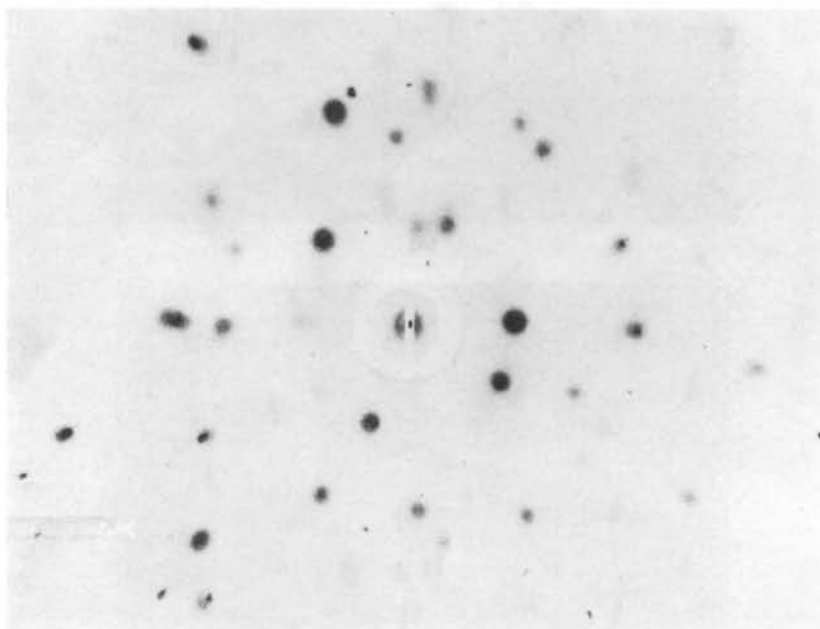
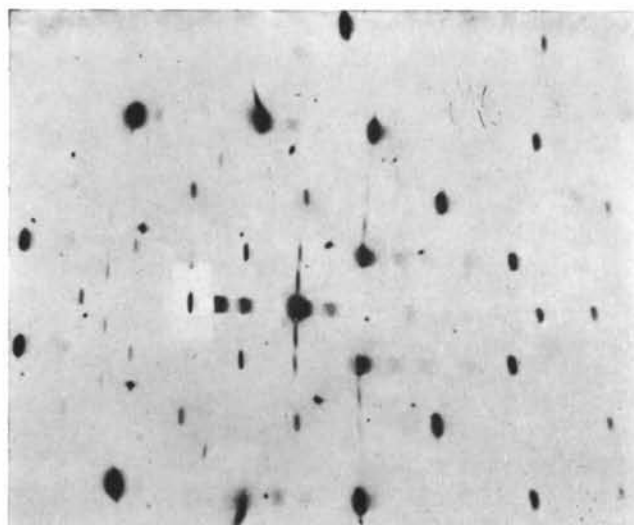
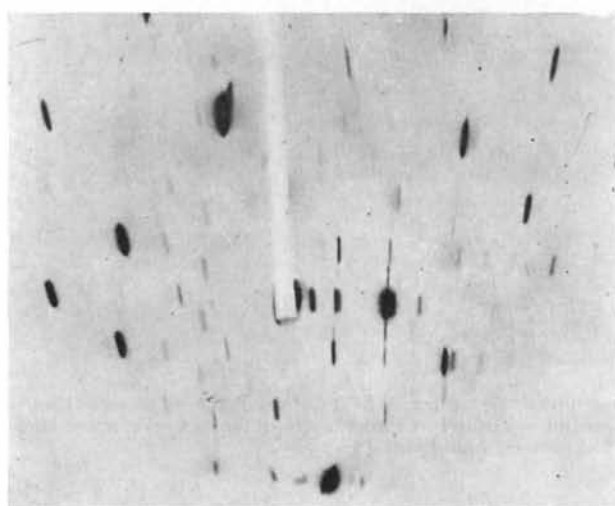


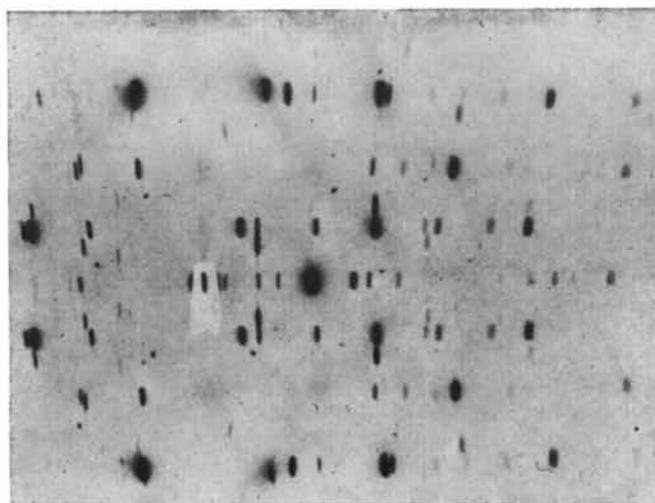
Fig. 9. Diagramme de diffraction d'un échantillon *polycristallin* de Al-Ag  
(La diffusion au voisinage du centre a été obtenue sur un autre cliché, l'échelle  
étant 2,5 fois celle du grand cliché.)



(a)



(b)



(c)

Fig. 10. Diagramme d'un cristal Al-Cu (oscillant de  $15^\circ$  autour de  $[001]$  vertical)  
(a) avec les zones; (b) avec la phase  $\theta''$  bien formée; (c) avec la phase  $\theta'$ .

général, il se trouve certaines directions dans lesquelles les perturbations sont quasi-nulles (dans les plans (100) pour Al-Cu, le long de l'axe [100] pour Al-Mg-Si, etc.). (2) La structure cristalline dont la zone tend à se rapprocher n'est pas celle du précipité véritable (sauf, peut-être, dans les cas exceptionnels comme Cu-Be).

Notons que ces deux faits avaient été signalés comme possibles par Geisler & Hill. Nous croyons qu'ils ont une portée très générale et que ce sont bien peut-être les résultats les plus importants que les rayons X ont apportés pour la compréhension du mécanisme du

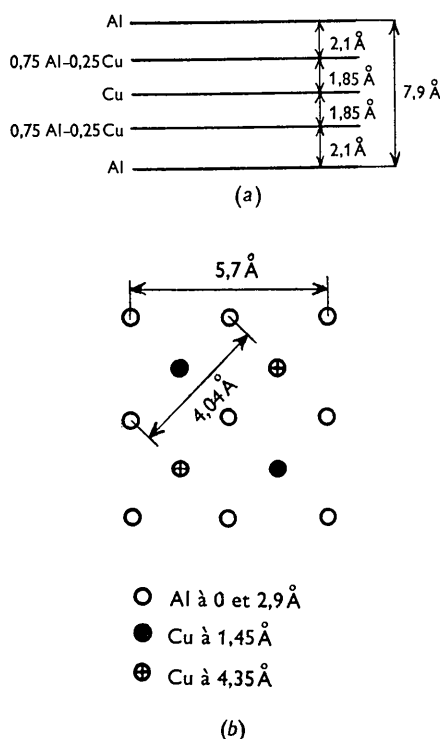


Fig. 11. (a) Schéma de la structure de  $\theta''$ .  
(b) Structure de  $\text{Al}_2\text{Cu } \theta'$ .

durcissement. Nous ne discuterons pas ici les conséquences des déformations du réseau sur les propriétés mécaniques, mais nous insisterons sur le caractère discontinu du processus de durcissement. Il n'y a pas simplement grossissement progressif d'inclusion, depuis un noyau de quelques atomes jusqu'à une taille submicroscopique puis microscopique. Il y a toujours deux stades distincts. Le premier est la formation, la croissance des zones, leur organisation progressive vers un premier type de structure. Mais à plus haute température, cette structure n'est plus stable et disparaît pour se transformer en une phase bien mieux individualisée, qui a une structure cristallisée bien définie dès sa formation et qui, elle, peut atteindre une taille suffisante pour être facilement visible au microscope optique.

Cette discontinuité d'évolution s'oppose en quelque sorte au processus de 'séquence' telle qu'elle est décrite

par Geisler & Hill. D'après ces auteurs, le cristallite du précipité serait d'abord très petit dans toutes les directions, puis croîtrait progressivement en prenant successivement la forme d'abord d'aiguilles allongées puis de plaquettes minces, avant d'atteindre une taille microscopique. Mais les formes des 'cristallites précipités' sont déduites par Geisler & Hill des formes des régions de diffusion; or, nous avons montré sur les exemples de Al-Ag ou Al-Mg-Si comment les diffusions se rattachaient, non à la forme extérieure, mais aux irrégularités de structure à l'intérieur de la zone. Il ne semble pas qu'en général les zones, qui peuvent changer de forme en s'accroissant, doivent passer obligatoirement par la forme d'aiguilles puis par celle de plaques. Leurs formes dépendent essentiellement de l'alliage. Ainsi dans le système Al-Cu, il est certain qu'elles sont planes au premier stade du durcissement, qu'elles restent peu épaisses quand les zones s'accroissent et finalement les premiers précipités visibles au microscope sont aussi de minces plaquettes. Il n'y a aucune raison expérimentale de supposer que les zones ont débuté par la forme en aiguilles. Les zones de Al-Mg-Si ont certainement la forme de longues aiguilles au début, mais elles gardent cette forme en croissant comme le montre le microscope électronique (Castaing & Guinier, 1949); on trouve, en effet, que les premiers précipités sont encore en forme d'aiguilles d'un diamètre de l'ordre de  $0,1\mu$  et d'une longueur de plusieurs microns. Dans le cas de l'alliage Al-Ag, les zones commencent à être quasi-sphériques: quand elles sont déjà très développées elles s'étendent plutôt parallèlement aux plans (111) le long desquels se font des glissements et les précipités apparaissent sous forme de plaquettes, mais il n'y a pas eu passage par la forme allongée.

La conclusion de cette étude est que, s'il faut abandonner l'image de la zone comme une région de la matrice simplement enrichie en atomes dissous, on doit conserver cette notion pour désigner le premier stade de l'évolution d'un alliage durcissant, stade qui se distingue très nettement de la précipitation véritable, d'abord par la nature des mouvements atomiques qui les produisent et ensuite par leur structure, qui est essentiellement imparfaite.

Je suis heureux de pouvoir remercier ici le Dr C. S. Barrett et le Dr Geisler avec qui j'ai eu l'occasion récemment d'avoir de très utiles discussions à propos des idées contenues dans ce mémoire.

### Bibliographie

- BARRETT, C. S. & TRAUTZ, O. R. (1948). *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs*, **175**, 579.  
BORELIIUS, G., ANDERSSON, J. & GULLBERG, K. (1943). *Ingen Vetensk Akad. Handl.* no. 169.  
CASTAING, R. & GUINIER, A. (1949). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **229**, 1146.  
EDWARDS, O. S. & LIPSON, H. (1943). *J. Inst. Met.* **69**, 177.

- EDMUNDS, J. G., HINDE, R. M., LIPSON, H. & WILSON, A. J. C. (1947). *Nature, Lond.*, **160**, 304.
- EWALD, P. P. (1940). *Proc. Phys. Soc. Lond.* **52**, 167.
- GAYLER, M. L. V. (1946). *J. Inst. Met.* **42**, 243.
- GEISLER, A. H., BARRETT, C. S. & MEHL, R. F. (1943a). *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs*, **152**, 182.
- GEISLER, A. H., BARRETT, C. S. & MEHL, R. F. (1943b). *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs*, **152**, 201.
- GEISLER, A. H. & HILL, J. K. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 238.
- GUINIER, A. (1938). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **208**, 1011.
- GUINIER, A. (1939). *Ann. Phys., Paris*, **12**, 192.
- GUINIER, A. (1942). *J. Phys. Radium*, **8**, 124.
- GUINIER, A. (1943). *Metaux et Corrosion*, **18**, 209.
- GUINIER, A. (1949). *Physica*, **15**, 148.
- GUINIER, A. (1950). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **231**, 655.
- GUINIER, A. & GRIFFOUL, R. (1948). *Rev. Métall.* **45**, 387.
- GUY, A. G., BARRETT, C. S. & MEHL, R. F. (1948). *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs*, **175**, 216.
- HARGREAVES, M. E. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 259.
- JACQUET, P. & GUINIER, A. (1944). *Rev. Métall.* **41**, 1.
- LAMBOT, H. (1950). *Rev. Métall.* **47**, 709.
- MÉRING, J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 371.
- PRESTON, G. D. (1938). *Proc. Roy. Soc. A*, **167**, 526.
- ZACHARIASEN, W. H. (1944). *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*. New York: Wiley.

*Acta Cryst.* (1952). **5**, 130

## Growth of Alkali Halides from the Vapor on Single-Crystal Substrates of Alkali Halides

BY L. G. SCHULZ

*Institute for the Study of Metals, University of Chicago, Chicago, Illinois, U.S.A.*

(Received 18 May 1951)

Alkali halides of the sodium chloride type structure (LiF, NaF, LiCl, KF, NaCl, NaBr, KCl, KBr, KI and RbI) were deposited from the vapor phase by evaporation in a vacuum on to cleavage surfaces of LiF, NaCl, KCl and KBr. It was found by electron diffraction that the crystals of the initial deposit were oriented with their crystallographic axes parallel to those of the substrate for all deposit-substrate combinations. Through the examination of deposits which had an average thickness of only a few atomic layers, the mechanism of crystallization of the initial deposit was determined.

### Introduction

In earlier publications a description was given of the growth of alkali halide crystals from the vapor phase on amorphous materials (Schulz, 1949) and on mica cleavage surfaces (Schulz, 1951*a*). The results of an extension of the experimental methods to a study of oriented overgrowths of alkali halides on single crystals having the sodium chloride type structure are presented in this paper (Schulz, 1950*a*). The substrates were prepared by cleaving large single crystals obtained from a commercial source (Harshaw Chemical Co., Cleveland, Ohio) into smaller pieces having a useful face about  $\frac{1}{4}$  in. on an edge.

### Experimental observations

All deposits in the thickness range 10–100 Å gave patterns similar to that of Fig. 1. When the atomic mismatch at the interface exceeded 20 % (see Table 1) crystal growth began at widely separated nuclei according to the oriented nucleus hypothesis (Schulz, 1951*a*). The sequence of changes with increasing deposit is shown schematically in Fig. 3, and two of the asso-

ciated diffraction patterns are given in Fig. 2. When the atomic mismatch was less than 20 % (see Table 2) an initial deposit of a few Ångström units did not migrate to form independent crystals, as in Fig. 3(*a*), but remained dispersed over the substrate. With thicknesses above about 10 Å, however, independent crystals did appear. The binding to the substrate which produced the even covering is therefore effective only for a few atomic layers. For greater thicknesses mutual attraction of the atoms in the deposit brings about the formation of independent crystals. (See Frank & Merwe (1949) concerning misfitting monolayers.) When the deposit was of the same material as the substrate (NaCl on NaCl for example), deposits under 10 Å produced no detectable change in the substrate pattern, but with increasing thickness independent crystals appeared.

These results, together with earlier ones (Schulz, 1949, 1951*a*), suggest that crystal growth from the vapor may begin by the formation of units made up of several molecules and that these units in turn combine to form crystals. The vapor which strikes the substrate is made up of diatomic molecules in which the atomic separation