

Antiphases Périodiques à une Direction dans le Système AuCu

PAR P. PERIO ET M. TOURNARIE

Centre d'Etudes nucléaires de Saclay, France

(Reçu le 26 mars 1959)

A study has been made of the antiphase structure of ordered alloys of the AuCu type. The interpretation presented by earlier workers is shown to be somewhat inadequate and an alternative explanation based upon a composition modulation inside each antiphase domain is put forward.

La maille ordonnée de AuCu contient deux atomes de chaque espèce à deux des 4 positions du tétraèdre élémentaire.

Il y a donc 4 orientations possibles pour le tétraèdre Au_2Cu_2 et on peut s'attendre à retrouver les mêmes antiphases périodiques que dans Au_3Cu (Perio & Tournarie, 1959).*

Nous traitons ici les antiphases à une direction, l'axe Ox étant pris perpendiculairement aux frontières qui sont des plans (100). Les domaines sont décrits par deux fonctions crêteau $f_1(x)$ de période $2M$ (l'unité est l'arête de la maille cubique) telles que $f_1(x)=f_2(-x)$ et dont les transformées sont:

$$F_1(X) = \frac{1}{2}\delta(X) + i\varphi(X) = [\frac{1}{2}\delta + i\varphi](X) \quad (1)$$

$$F_2(X) = [\frac{1}{2}\delta - i\varphi](X)$$

avec

$$\varphi(X) = \frac{1}{\pi} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{1}{2m+1} \delta\left(X - \frac{2m+1}{2M_1}\right). \quad (2)$$

Nous nous intéressons qu'aux taches de surstructure de la section plane des espaces réciproques. ($Z=0$) correspondant à une projection sur le plan $x, y, 0$ des atomes fictifs $A-B$ dans l'espace direct.

Cette projection se décrit comme suit: on prend un réseau infini à deux dimensions de période 1 suivant x et y . A chaque nœud de ce réseau on attache deux atomes choisis parmi les 4 sites possibles

$$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4})(-\frac{1}{4}, \frac{1}{4})(-\frac{1}{4}, -\frac{1}{4})(\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}).$$

Au moyen de la fonction crêteau $f_1(x)$ on découpe dans ce réseau des bandes d'atomes et des bandes vides: on a ainsi décrit le domaine 1 (P.&T., 1959 [2]).

Puis on prend le réseau formé, selon une alternance binaire (P.&T., 1959), avec les sites complémentaires du premier réseau et on en découpe des bandes au moyen de la fonction crêteau complémentaire $f_2(z)$: on a ainsi les atomes du domaine 2.

La projection totale est la juxtaposition des bandes du domaine 1 et du domaine 2.

* Reference citée dans le texte ultérieurement comme (Perio & Tournarie, 1959), les crochets renvoyant aux formules correspondantes de cet article.

Les 2 réseaux choisis ont, avec cette origine, les transformées de Fourier (cf. P.&T., 1959 [5]):

$$2\varrho_0(X)\varrho_0(Y) - 2\varrho_1(X)\varrho_1(Y) \quad \text{et} \\ 2\varrho_0(X)\varrho_0(Y) + 2\varrho_1(X)\varrho_1(Y) \quad (a)$$

ou

$$2\varrho_0(X)\varrho_0(Y) + 2i\varrho_0(X)\varrho_1(Y) \quad \text{et} \\ 2\varrho_0(X)\varrho_0(Y) - 2i\varrho_0(X)\varrho_1(Y) \quad (b)$$

ou enfin

$$2\varrho_0(X)\varrho_0(Y) + 2i\varrho_1(X)\varrho_0(Y) \quad \text{et} \\ 2\varrho_0(X)\varrho_0(Y) - 2i\varrho_1(X)\varrho_0(Y) \quad (c)$$

avec

$$\varrho_j\left(\frac{X}{Y}\right) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta\left(\frac{X}{Y} - 2n - j\right) \quad (4)$$

(3(a)) et (3(b)) décrivent la même structure avec inversion des axes y et z (Fig. 1).

Le découpage en bandes a pour représentation de Fourier, la composition des réseaux réciproques par $F_i(X) \cdot \delta(Y)$. On obtient donc pour les amplitudes du premier des types précédents, rapportées au facteur de diffusion de l'atome fictif:

$$A(X, Y) = [2\varrho_0(X)\varrho_0(Y) - 2\varrho_1(X)\varrho_1(Y)] * [\frac{1}{2}[\delta + i\varphi](X)\delta(Y)] \\ + [2\varrho_0(X)\varrho_0(Y) + 2\varrho_1(X)\varrho_1(Y)] * [\frac{1}{2}[\delta - i\varphi](X)\delta(Y)] \quad (5)$$

En développant il ne reste que les facteurs $\varrho_0(X)\varrho_0(Y)$ qui ne contribuent qu'aux nœuds du réseau c.f.c. désordonné et $\varrho_1(X)\varrho_1(Y)$ composés avec $\varphi(X)$. Les taches de surstructures sont donc placées sur les rangées $X, 2n+1, 2p$ et $X, 2n, 2p+1$.

Le seul terme observable est donc

$$A(X, Y) = -2i[\varrho_1 * \varphi](X)\varrho_1(Y). \quad (a) \quad (6)$$

De même pour les autres types on trouve

$$A(X, Y) = -2[\varrho_0 * \varphi](X)\varrho_0(Y) \quad (b)$$

et

$$A(X, Y) = -2[\varrho_1 * \varphi](X)\varrho_0(Y). \quad (c)$$

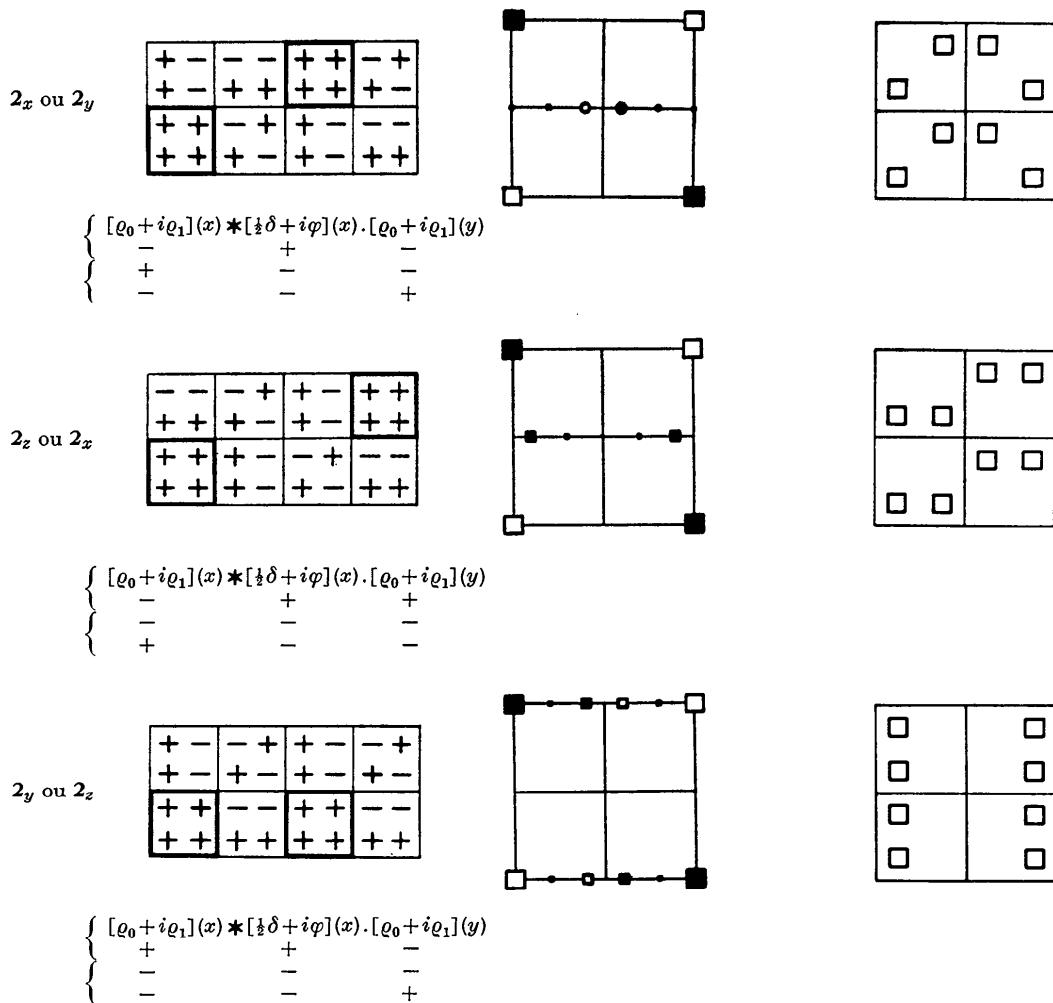


Fig. 1. Bilan des signes et diagrammes de diffraction pour les antiphases AB à une direction.

Un mélange maclé de la forme ab (Fig. 2) a déjà été observé (Guinier, 1956), par diffraction de rayons X, mais attribué à un cristal AuCu₃. Nous verrons cependant que la composition d'un alliage Au-Cu peut être très différente de celle de l'alliage dont il présente le type de surstructure.

(6) s'explique aisément (P.&T., 1959) et donne finalement pour le modèle (a) avec $M=5$ qui correspond au cliché publié par Glossop & Pashley (1959) (Fig. 3):

$$A(X, Y) = -2i \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{1}{10} \operatorname{cosec} \left(\frac{2m+1}{20} \pi \right) \times \delta \left(X - \frac{2m+11}{10} \right) \sum_{p=-\infty}^{\infty} \delta(Y - 2p - 1).$$

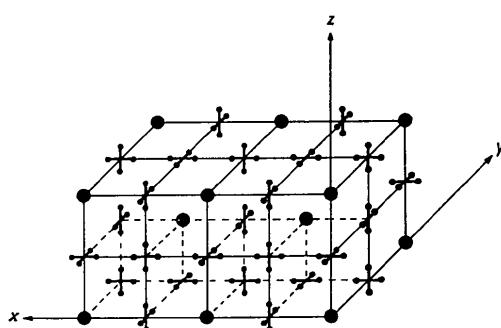


Fig. 2. Réseau réciproque de macles dans les 3 directions d'antiphase ab à une direction de type AuCu.

Les intensités réduites calculées à partir de ce modèle sont en accord satisfaisant avec le diagramme expérimental de ces auteurs, sauf pour deux faits:

- (1) Le modèle ne prévoit pas de taches sur les rangées $\{h, 0, 0\}$ et ne peut donc expliquer les satellites des nœuds $h=2n, k=2p$.
- (2) L'intensité expérimentale des taches $(1 \pm 3/10, 1)$ comparée à celles du type $(1 \pm 1/10, 1)$ est nettement plus faible que dans le calcul.

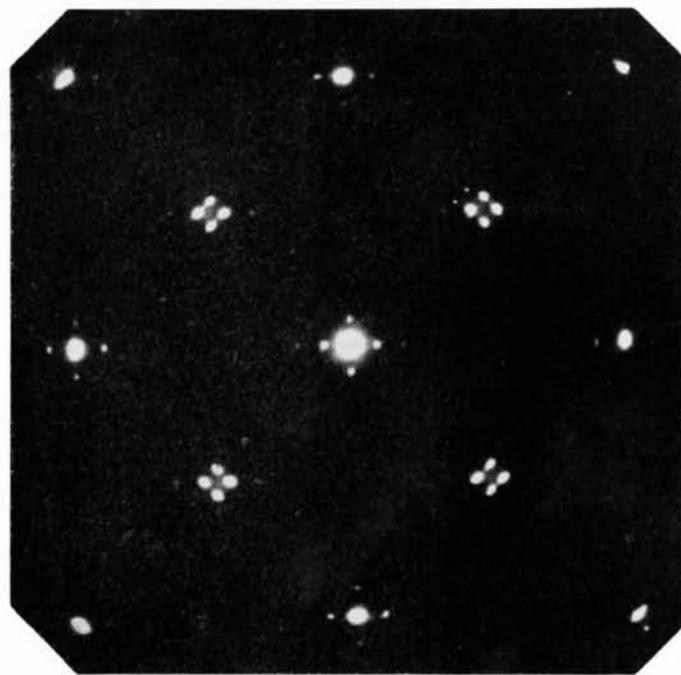


Fig. 3. Cliché de AuCu, selon Glossop & Pashley.

Pashley a montré (1959) que les satellites des nœuds $h=2n$, $k=2n$ ne peuvent pas se justifier par une modulation du paramètre du réseau à chaque frontière d'antiphase comme l'avaient suggéré Watanabe & Ogawa. Les intensités calculées dans ce modèle sont beaucoup trop faibles et d'autre part croissent en s'éloignant du nœud alors que manifestement $(2/5, 0, 0)$ est beaucoup plus faible que $(1/5, 0, 0)$.

Cependant l'explication proposée par Glossop & Pashley et basée sur une double diffraction entre les réflexions $(11/10, 1, 0)$ et $(-2/10, -1, 0)$ n'est pas satisfaisante non plus.

D'une part Ogawa & Watanabe (1958) ont montré que les satellites subsistent lorsque par une rotation appropriée autour de $x, 0, 0$, on fait disparaître les taches $(1 \pm 1/10, \pm 1, 0)$, ce qui est confirmé par Glossop & Pashley (1959).

D'autre part, nous avons déjà montré dans un cas analogue que des considérations d'intensité infirmaient cette interprétation (Okuzumi, Perio & Tournaire, 1959).

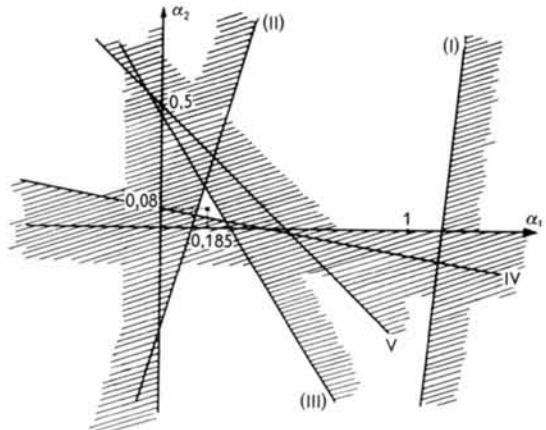
Par contre, si on considère, (Okuzumi, Perio & Tournaire, 1959) que la projection du réseau est modulée en densité par une fonction de même période que les antiphases et représentant une occupation statistique des sites caractéristiques de l'antiphase, on obtient immédiatement l'apparition des satellites en même temps que l'affaiblissement des harmoniques supérieures $1 \pm 3/10, 1$.

Cette fonction de modulation est développée en fonction trigonométrique dont on ne conserve que les 2 premiers termes:

$$U(x) = 1 - 2\alpha_1 \cos 2\pi x/M - 2\alpha_2 \cos 4\pi x/M.$$

Sa transformée sera composée avec $A(X, Y)$ pour donner l'amplitude réduite définitive

$$A'(X, Y) = A(X, Y) * [\delta(X) - \alpha_1 \delta(X \pm 1/M) + \alpha_2 \delta(X \pm 2/M)] \delta(Y).$$

Fig. 4. Résolution graphique des inégalités en α_1 , α_2 justifiant les intensités des tâches de diffraction.

On détermine la valeur des deux coefficients α_1 et α_2 en résolvant les inéquations obtenues à partir des intensités expérimentales. On a ainsi

$$I(\frac{9}{10}, 1) > I(\frac{2}{10}, 0) > I(\frac{7}{10}, 1) > I(\frac{4}{10}, 0) > I(\frac{5}{10}, 1).$$

Ce qui donne à partir des amplitudes:

$$\begin{array}{ll} \text{(I)} & -581\alpha_1 + 79\alpha_2 > -639 \\ \text{(II)} & 780\alpha_1 - 527\alpha_2 > 220 \\ \text{(III)} & -780\alpha_1 - 473\alpha_2 > -220 \\ \text{(IV)} & 332\alpha_1 + 1740\alpha_2 > 141 \end{array}$$

dans l'hypothèse où $\alpha_1 > 0$ et $\alpha_2 > 0$.

Il faut de plus ajouter l'inéquation (V): $\alpha_1 + \alpha_2 < \frac{1}{2}$ afin de ne pas obtenir une probabilité d'occupation négative.

La résolution graphique montre que les conditions les plus restrictives sont (II), (III), (IV) et qu'il subsiste un triangle de solutions possibles. Son centre correspond à $\alpha_1 = 0,185$, $\alpha_2 = 0,08$ (Fig. 4).

On obtient alors les intensités suivantes en bon accord avec les intensités observées:

Tache		Calculée Perio & Tournarie	Observée Glossop & Pashley
2	0	9000	très forte
9/10	1	522	forte
2/10	0	34	moyenne
7/10	1	14	faible
4/10	0	6	faible
5/10	1	< 1	très faible
3/10	1	1	très faible
1/10	1	1	très faible

L'accord pourrait sans doute être amélioré en se référant au cliché original et non à sa reproduction typographique.

Sur une projection, la densité le long de l'axe x est représentée par la Fig. 5. On voit que les différents domaines sont séparés par des zones appauvries en l'un des constituants, enrichies par conséquent en l'autre constituant. La matrice pouvant indifféremment être considérée comme du Cu ou de l'Au pur, cet écart à la stœchiométrie conduit à l'apparition entre chaque domaine de régions de densité différente présentant donc un *contraste différent* en microscopie électronique sur fond clair.

Nous pensons que cet effet peut être à l'origine du contraste révélant sur les micrographies d'Ogawa & Watanabe (1958) et de Glossop & Pashley (1959) les

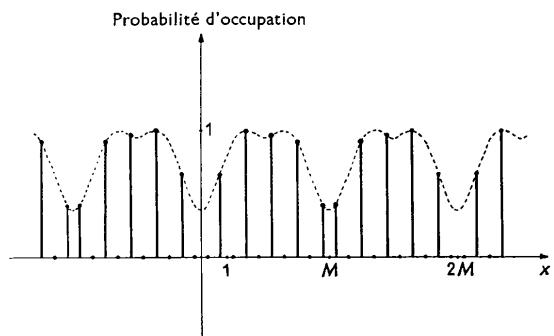


Fig. 5. Probabilité d'occupation d'une section sur une direction parallèle à $0x$ sur la projection $x, y, 0$.

domaines d'antiphases comme des bandes claires séparées par des raies plus sombres. Dans les cas présentés, l'élément déficient serait le cuivre, la composition locale correspondant sensiblement à $\text{AuCu}_{0.65}$. Il semble que l'on pourrait dans des alliages trop riches en cuivre inverser le contraste, les antiphases se présentant alors comme des bandes grises ou sombres séparées par des frontières plus claires.

Cette expérience permettrait de confirmer ou d'affirmer le modèle proposé. Nous nous employons actuellement à la réaliser.

Ce modèle n'exclut évidemment pas la possibilité d'une double diffraction dans certains cas. Seulement, dans l'exemple proposé, celle-ci ne peut pas être la cause principale des satellites observés.

Bibliographie

- GLOSSOP, A. B. & PASHLEY, D. W. (1959). *Proc. Roy. Soc. A*, **250**, 132.
- GUINIER, A. (1956). *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, p. 583. Paris: Dunod.
- OGAWA, S., WATANABE, D., WATANABE, H. & KOMODA, T. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 872.
- OKUZUMI, H., PERIO, P. & TOURNARIE, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 1039.
- PERIO, P. & TOURNARIE, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 1032.