

Fig. 5. Photometric curve measured along 10. L row of spots for (a) a crystal with $2H+3C+DS$ 50% h structure. (b) a crystal with $6H+DS$ 35–40% h structure.

Table 2. Values of the parameter α

α calculated from integral intensity	α calculated from models
0.45	0.43
0.35	0.34
0.30	0.29

the measured integral intensities compared with the values from theoretical curves calculated for the described models.

Conclusion

The introduction of the concept of a DS structure deduced from a characteristic intensity distribution leads to the classification of structures with stacking faults as a combination of fragments of layers ordered in simple polytype cells, occurring in numbers of a few to several dozens, and of DS structure fragments.

We wish to express our gratitude to Dr M. Kozielski and W. Pałosz M. Sc. for the crystals studied.

References

- BRAFMAN, O., ALEXANDER, E. & STEINBERGER, I. T. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 347–352.
 FARKAS-JAHNKE, M. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 407–413.
 JAGODZINSKI, H. (1971). *Kristallografiya*, **16.6**, 1235–1246.
 KOZIELSKI, M. (1975). *J. Cryst. Growth*, **30**, 80–92.
 PAŁOSZ, B. & PRZEDMOJSKI, J. (1975). *Acta Phys. Polon.* **A47**, 435–445.
 PATERSON, M. S. (1952). *J. Appl. Phys.* **23**, 805–811.
 WILSON, A. J. C. (1942). *Proc. Roy. Soc. A* **180**, 277–285.
 ZHDANOV, G. S. (1945). *C. R. Acad. Sci. URSS*, **48**, 40–43.

Acta Cryst. (1976). **A32**, 415

Un Nouvel Exemple d'Empilement Ordonné à Très Longue Période dans le Système Or–Manganèse; la 'Phase X' ($Au_{11}Mn_4$)

PAR B. BELBÉOCH, H. FRISBY, N. GAIGNEBET, R. KLEINBERGER ET M. ROULLIAY

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, BP n°2 – 91190 Gif-sur-Yvette, France

(Reçu le 25 juin 1975, accepté le 7 novembre 1975)

A new example of long-period stacking order is described in the Au–Mn system for the composition $Au_{11}Mn_4$ (26.7 at. % Mn). The structure was determined by X-ray and electron diffraction and confirmed by neutron diffraction. The stacking order is the so-called $3R$ type in Sato's nomenclature [Sato, Toth & Honjo, *J. Phys. Chem. Solids*, (1967), **28**, 137–160]. The structure includes 27 layers, building up a giant monoclinic cell containing 810 atoms. This phase undergoes a magnetic transition at about 140 K. As opposed to examples given by Sato *et al.* (1967), the $Au_{11}Mn_4$ structure is not based on a long-period superlattice with antiphase boundaries.

I. Introduction

Humble (1964) au cours de son étude de la phase ordonnée monoclinique Au_5Mn_2 a caractérisé par diffraction des rayons X, une nouvelle phase de structure inconnue dénommée par lui 'phase X' et de teneur en manganèse légèrement inférieure à celle de Au_5Mn_2 (26,7 at. % Mn au lieu de 28,7 at. % Mn).

Pour des alliages dont la teneur en manganèse est comprise entre 22 at. % et 28 at. % et sur des échantillons massifs, Sato, Toth & Honjo (1967) ont trouvé des structures à longue période basées sur des modulations du réseau c.f.c. par des défauts d'empilement dans une direction [111], structures dénommées $1R, 5H, 6H, 3R$ selon le mode d'empilement. En fait les structures décrites sont ordonnées et proviennent toutes de la

modulation d'une même structure ordonnée, $1R$, dont la période comporte six couches le long de $[111]$: l'antiphase périodique à une dimension de demi-période $M=1$, de motif Au_3Mn ordonné (type Cu_3Au). Mais dans le domaine de composition étudié, ces auteurs ne retrouvent ni Au_5Mn_2 , ni la 'phase X'.

Nous avons déterminé la structure de cette 'phase X', correspondant à $Au_{11}Mn_4$, par diffraction des rayons X et d'électrons, sur poudres et monocristaux. Elle est obtenue par mise en ordre, en dessous de $640^\circ C$ de la solution solide c.f.c. de haute température et constitue un nouvel exemple d'empilement ordonné à longue période dans le système or-manganèse.

Comme le montrent les clichés de la Fig. 1, la structure de $Au_{73,3}Mn_{26,7}$ à $650^\circ C$ est c.f.c. (ce qui est relatif à la petite maille c.f.c. est repéré par la notation pm). A $20^\circ C$ le diagramme est très complexe; certaines raies de la maille c.f.c. ont disparu. Les diagrammes de diffraction d'électrons sur monocristaux [Fig. 2(a)] montrent que les noeuds disparus sont éclatés en plusieurs noeuds parallèlement à une direction $\langle 111 \rangle^*$ du réseau réciproque de la petite maille élémentaire c.f.c. Ceci suggère pour la 'phase X' une structure de type modulation d'empilement. Selon la nomenclature de Sato *et al.* (1967), l'empilement est de type $3R$. Les atomes de manganèse ne sont pas répartis au hasard mais ordonnés dans les couches, conduisant à une structure à longue période de 27 couches que nous avons appelée 'structure à défauts d'empilement périodiques' (Belbéoch, Frisby & Roulliay, 1974). La maille ordonnée géante est monoclinique et comprend 810 atomes. La période de modulation est de $63,7 \text{ \AA}$. Cependant la maille ordonnée hypothétique, sans défauts d'empilement, de laquelle on ferait dériver la 'phase X' n'est pas l'antiphase périodique à une dimension décrite par Sato *et al.* (1967). La modulation d'empilement à longue période de $Au_{11}Mn_4$ n'est pas apparentée aux antiphases périodiques.

II. Méthodes expérimentales

Le travail n'a pu être mené à son terme que par l'utilisation conjointe des techniques de diffraction d'électrons et de rayons X.

L'étude a donc porté sur des échantillons à gros grains ($0,2$ à $0,5 \text{ mm}$) utilisables par les deux techniques. Les lingots ont été préparés par fusion sous vide des composants à $1080^\circ C$ (Jéhanno & Vérine, 1967), un léger excès de manganèse compensant sa vaporisation lors de la fusion. Après laminage, le grossissement des grains s'effectue par recuit de 60 à 100 h à $950^\circ C$ dans le domaine de solution solide et la transformation en 'phase X' par traitement thermique à 520 – $540^\circ C$ pendant au moins 20 h . Les lames sont ensuite amincies électrolytiquement pour l'examen par diffraction d'électrons.

La diffraction étant effectuée sur des laminés et non sur de véritables monocristaux, on voit parfois des taches parasites correspondant à un grain d'orientation

différente, tant par rayons X que par diffraction d'électrons.

La diffraction d'électrons permet d'explorer rapidement un échantillon et de sélectionner les diagrammes caractéristiques par examen visuel sur l'écran. Ces diagrammes sont intenses et les taches de surstructure les plus faibles sont enregistrées en quelques secondes. L'espace réciproque complet a pu être reconstitué sur un seul grain grâce à l'emploi d'une platine goniométrique permettant d'incliner l'échantillon de ± 30 et de $\pm 60^\circ$ autour de deux axes perpendiculaires.

L'examen par rayons X permet une détermination métrique plus précise du réseau et une estimation plus correcte des intensités diffractées, les effets dynamiques étant moins importants. Quelques taches dues à la double diffraction ont cependant été observées [voir Figs. 2(c) et 4(a)]. Les temps de pose, en rayonnement monochromatique, nécessaires pour observer les taches de surstructure peuvent atteindre 300 h .

Les poudres microcristallisées utilisées pour la diffraction des rayons X à haute et basse température, ainsi que pour la diffraction des neutrons et les mesures magnétiques et de chaleur spécifique ont une granulométrie comprise entre 20 et $50 \mu m$; on leur fait subir les mêmes traitements thermiques qu'aux échantillons laminés, après avoir au préalable éliminé les particules de fer provenant du limage du lingot.

III. Empilement compact. Empilement ordonné à longue période

La description d'une structure aussi complexe que celle de $Au_{11}Mn_4$ est difficile. Il nous a paru plus simple de reprendre ici la nomenclature de Sato *et al.* (1967) et, comme ces auteurs, de partir de l'empilement c.f.c.

Dans les structure cristallines compactes, les atomes sont disposés en couches planes dans lesquelles ils forment un réseau hexagonal régulier; il est d'usage de désigner chaque couche par A , B ou C selon que les atomes qui la composent se projettent suivant la direction d'empilement sur les sites A , B ou C .

La structure c.f.c., celle de la solution solide désordonnée de haute température $Au_{73,3}Mn_{26,7}$ [Fig. 1(a)], est représentée par la séquence $ABCABC\dots$ où chaque couche est un plan (111) et la direction d'empilement une direction $[111]$. Dans une couche toutes les positions A (ou B , ou C) sont équivalentes. On passe d'une couche à la suivante par une translation $\frac{1}{6}[112]$ [vecteur de longueur $a(\sqrt{6})/6$, a étant le paramètre de la maille c.f.c.]. Sato *et al.* (1967) conviennent de nommer défaut d'empilement toute altération de la séquence $ABCABC\dots$. Un défaut d'empilement introduit toutes les trois couches conduit à l'empilement $ABC\ BCA\ CAB, ABC\dots$, qu'ils dénomment $3R$, l'ensemble des neuf couches pouvant être déduit par une symétrie rhomboédrique à partir de trois couches seulement.

Cette description tient compte du site, indépendamment de la nature de l'atome qui l'occupe. Nous ap-

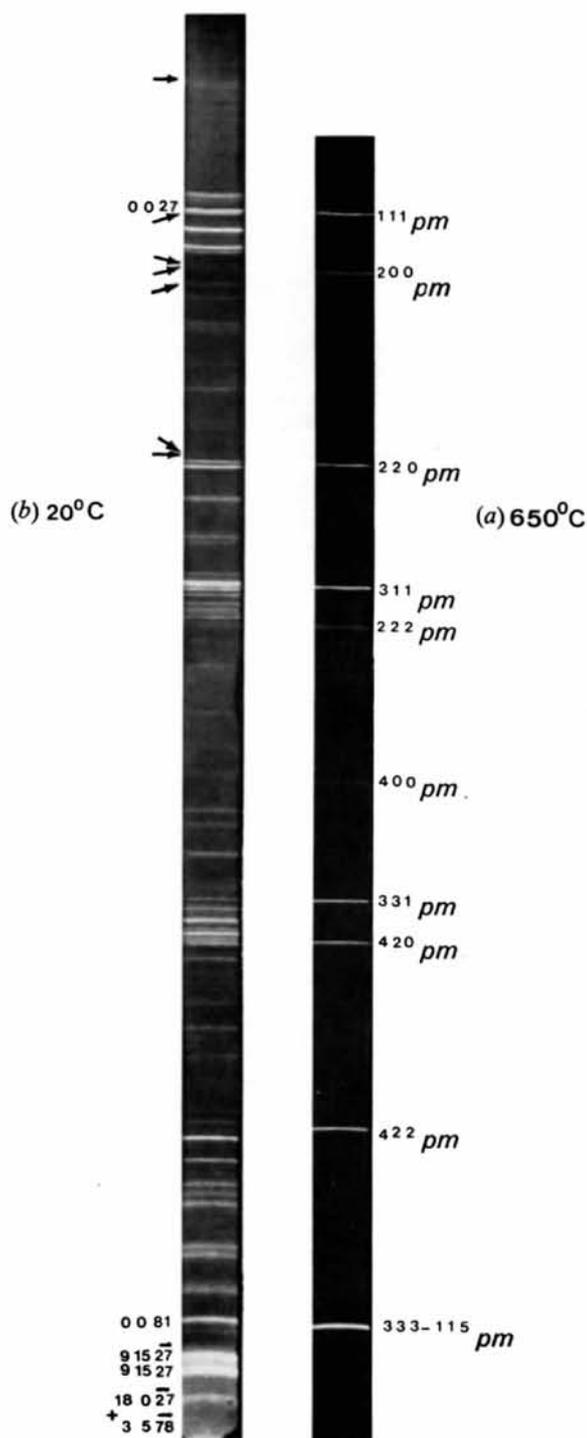


Fig. 1. Clichés Debye et Scherrer de $\text{Au}_{11}\text{Mn}_4$. Rayonnement monochromatique $\lambda\text{Cu } K\alpha_1$ (trace de α_2). Rayon de la chambre 95 mm. (a) 650°C solution solide c.f.c. $\text{Au}_{73,3}\text{Mn}_{26,7}$. (b) Phase ordonnée $\text{Au}_{11}\text{Mn}_4$. Le doublet 9,15,27-9,15,27, dû à la déformation monoclinique est nettement visible. Les réflexions de l'impureté Au_5Mn_2 sont indiquées par des flèches.



Fig. 5. Section passant par ON et $[1\bar{1}0]_{pm}^*$ (ou $[010]^*$). Rayons X, cliché de précession $\lambda\text{Mo } K\alpha$ (monochromateur graphite). Temps de pose 300 h. On détecte les réflexions les plus intenses du Tableau 1. La réflexion 's' provient d'un autre cristal.

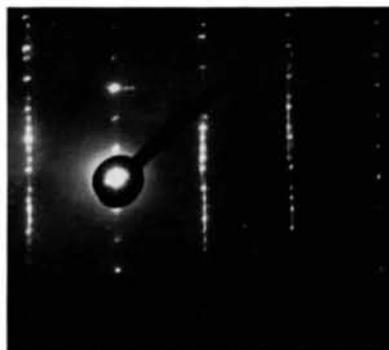


Fig. 9. Diffraction d'électrons: phase cubique en épitaxie avec $\text{Au}_{11}\text{Mn}_4$ et leurs macles.

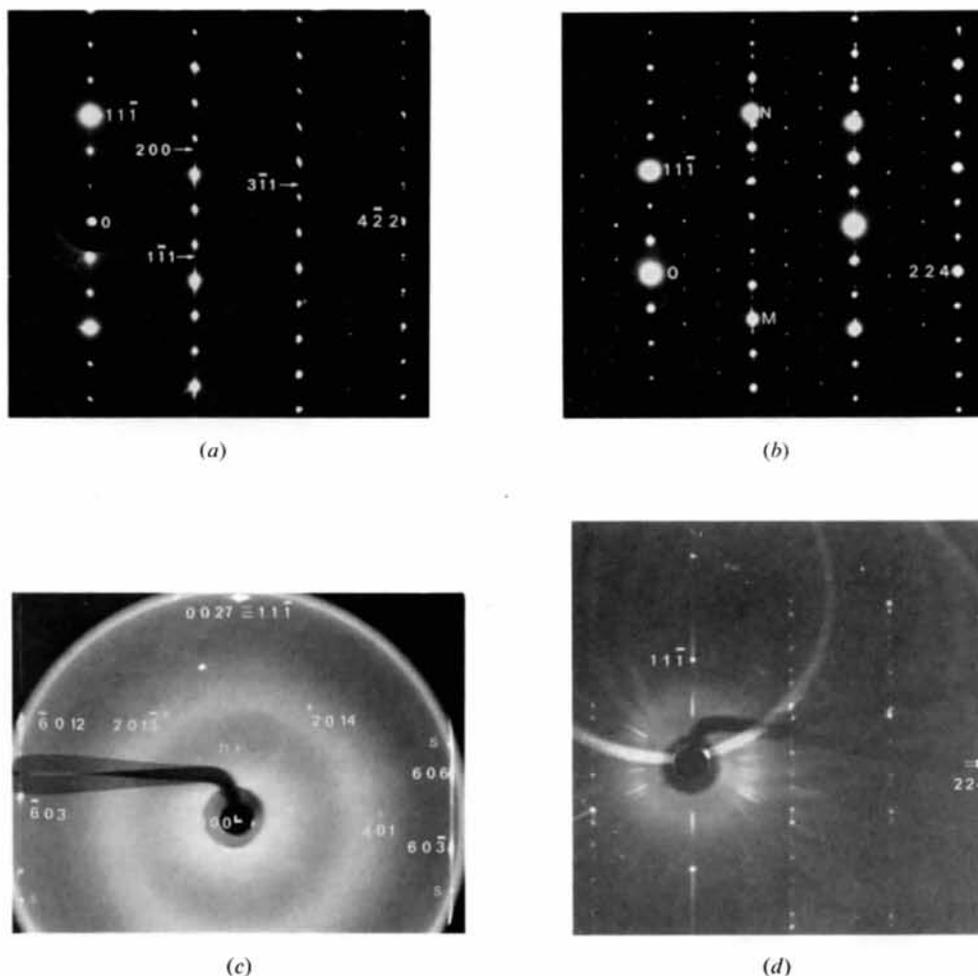
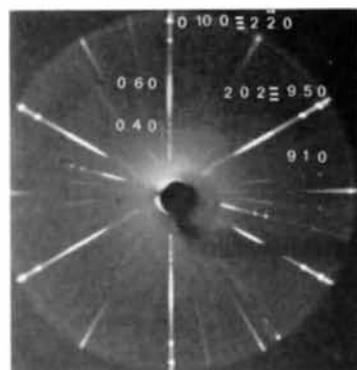
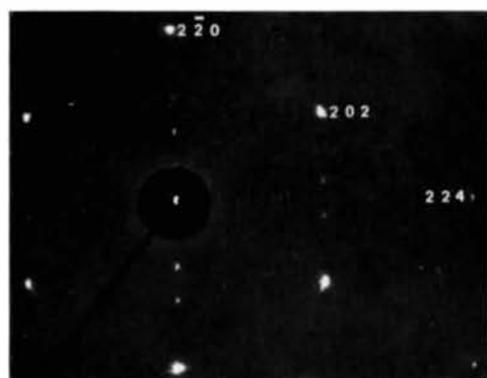


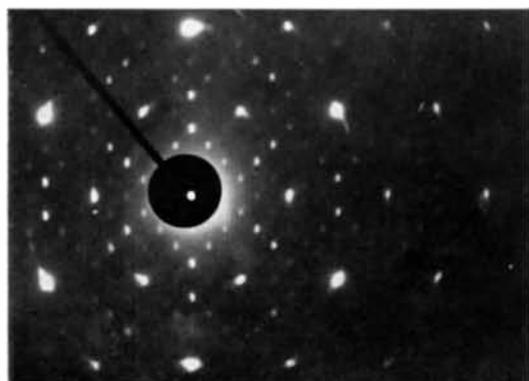
Fig. 2. Sections $\{110\}_{pm}^*$. Diffraction d'électrons: $\lambda=0,037 \text{ \AA}$. (a) Section $(011)_{pm}^*$: on note la séquence des taches due à l'empilement $3R$ sur les rangées parallèles à $[11\bar{1}]_{pm}$. Les flèches indiquent les emplacements des noeuds du c.f.c. (b) Section $(1\bar{1}0)_{pm}^*$: on remarque les deux rangées de taches de surstructure s'intercalant entre les rangées de taches fondamentales. A rapprocher du schéma 6a représentant cette section $(010)^*$ indexée dans la grande maille. Rayons X: (c) Section $(1\bar{1}0)_{pm}^*$: cliché de précession ($\mu=20^\circ$) rayonnement monochromatique $\lambda\text{Cu } K\alpha_1$, temps de pose 72 h. On détecte les réflexions faibles 401 , $2,0,14$, $2,0,\bar{1}3$. Les taches 's' proviennent d'un cubique, 'h' est une tache de double diffraction. (d) Section $(1\bar{1}0)_{pm}^*$ d'un échantillon maclé: cliché de précession ($\mu=30^\circ$) rayonnement filtré $\lambda\text{Mo } K\alpha$. Les flèches indiquent les deux taches $18,0,0$ (ou 224_{pm}) correspondant aux deux individus. Sur la première rangée, on voit les réflexions 606 , $6,0,15$ etc. d'un individu et $60\bar{3}$, $6,0,\bar{1}2$ etc. de l'autre.



(a)

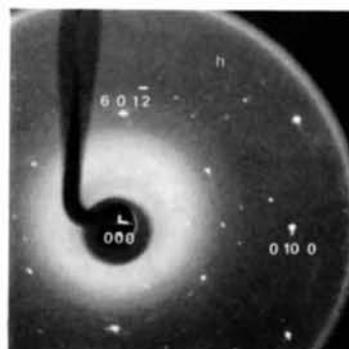


(b)

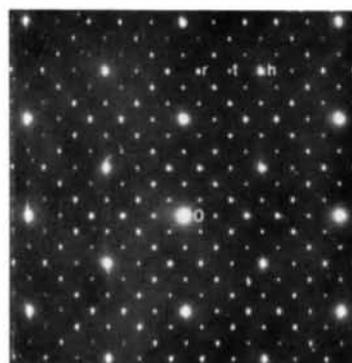


(c)

Fig. 3. Section $(11\bar{T})_{pm}^*$ ou $(001)^*$ [schéma Fig. 6(b)]. Outre les six réflexions $\{220\}$ on voit des taches de surstructure suivant $[1\bar{T}0]_{pm}^*$. (a) Rayons X, cliché de précession, $\lambda\text{Mo } K\alpha$ et $K\beta$ temps de pose: 20 h. (b) Diffraction d'électrons (échantillon épais): On remarque bien l'axe de symétrie. (c) Diffraction d'électrons (échantillon très aminci): On remarque sur le cliché de nombreuses taches diffractées par un réseau bidimensionnel.



(a)



(b)

Fig. 4. Section passant par OM et $[1\bar{T}0]_{pm}^*$ (ou $[010]^*$). (a) Rayons X, cliché de précession, $\lambda\text{Mo } K\alpha$ (monochromateur graphite). Temps de pose 270 h. On détecte les réflexions indiquées au Tableau 1. La réflexion marquée h ($9,5,1\bar{8}$) est une tache de double diffraction. (b) Diffraction d'électrons: l'intensité des taches faibles est renforcée par des effets de diffraction multiple. Noter la présence de réflexions telles que $9,1,1\bar{8}$ (r), $9,3,1\bar{8}$ (t), etc.

pellérons empilement géométrique la séquence d'occupation des sites.

Dans le cas d'une structure ordonnée telle que celle de $Au_{11}Mn_4$, les atomes d'or et de manganèse ne sont plus répartis au hasard comme à haute température mais sont ordonnés dans les couches où ils occupent des positions déterminées. Pour une structure ordonnée à longue période de modulation où toutes les couches sont identiques, on doit définir la *structure de la couche* et le *mode d'empilement* des couches. De la combinaison de l'empilement géométrique et de la nature ordonnée des couches, il résulte que les couches ne se déduisent plus obligatoirement des couches adjacentes par des translations $\frac{1}{2}[112]_{pm}$ mais par des translations particulières, entraînant la surpériode de modulation. La symétrie globale peut ne plus être rhomboédrique, bien que l'empilement géométrique reste $3R$. C'est le cas pour $Au_{11}Mn_4$.

De telles structures ont été représentées (Sato *et al.*, 1967) dans une maille orthorhombique, le plan (001) ou plan de base étant le plan d'empilement $(111)_{pm}$ de la maille c.f.c. et la direction Oz la direction $[111]_{pm}$. De la structure des couches A (ou B , ou C) on déduit le facteur de structure F_A et du mode d'empilement, le facteur de structure F_I . Le facteur de structure de la grande maille est alors: $F = F_A \times F_I$.

La structure de la couche et le mode d'empilement sont déduits essentiellement de la section réciproque $(111)_{pm}^*$ [ou $(001)^*$ dans la maille orthorhombique] et des sections $\{110\}_{pm}^*$.

Nous verrons ultérieurement que la grande maille de $Au_{11}Mn_4$ n'est pas rigoureusement orthorhombique, mais monoclinique, la direction d'empilement Oz faisant un angle de $90,4^\circ$ avec les plans d'empilement. La petite maille élémentaire est très faiblement triclinique. La direction d'empilement Oz est $[11\bar{1}]_{pm}$.

IV. Structure de $Au_{11}Mn_4$ à $20^\circ C$

Parmi les réflexions, certaines ne sont sensibles qu'à l'empilement géométrique $3R$, elles seront dites fondamentales. D'autres, par contre, sont liées à l'ordre des atomes de manganèse dans les couches, elles seront dites de surstructure.

1. Diagrammes de diffraction de cristaux uniques

Il existe des différences importantes entre les diagrammes de diffraction de rayons X et d'électrons, ces derniers présentent de nombreuses taches absentes sur les clichés de rayons X. Nous indiquerons les désaccords au cours de la description des diagrammes et tenterons de les expliquer dans le § *Discussion des résultats*.

Sections $\{110\}_{pm}^$ [Fig. 2 (a), (b), (c), (d)]*

Les trois sections $\{110\}_{pm}^*$ dont la Fig. 2(a) déjà citée est un exemple sont caractéristiques d'un empilement géométrique de type $3R$. Les taches sont réparties sur des rangées parallèles à $[11\bar{1}]_{pm}^*$. Une rangée sur

trois présente les mêmes réflexions que celles qu'on observerait pour un empilement c.f.c. Les deux autres révèlent des taches dues à l'empilement de neuf couches $ABCBCACAB$: sur ces rangées, chaque réflexion c.f.c. est éclatée en trois réflexions distantes entre elles de la longueur du vecteur $\frac{1}{3}[11\bar{1}]_{pm}^*$. La séquence des taches observées est décalée par rapport aux noeuds c.f.c. disparus de $+\frac{1}{3}[11\bar{1}]_{pm}^*$ ou $-\frac{1}{3}[11\bar{1}]_{pm}^*$ selon la rangée considérée. Deux sections réciproques ne montrent que ces taches, dites fondamentales, dues à l'empilement géométrique, par contre, la troisième section, $(1\bar{1}0)_{pm}^*$, plan de symétrie du réseau réciproque, présente des taches faibles de surstructure, comme le montre le cliché de diffraction d'électrons [Fig. 2(b)]. Ces taches se répartissent sur deux rangées intermédiaires, encadrées par les rangées de taches fondamentales. La position des taches de surstructure fait intervenir des distances réciproques, le long des rangées $[11\bar{1}]_{pm}^*$ égales à $\frac{1}{2\sqrt{3}}$ de la distance joignant l'origine du réseau réciproque au noeud $11\bar{1}_{pm}$. Ces réflexions, qui ne peuvent être détectées aux rayons X qu'avec des temps de pose très longs [Fig. 2(c)], sont cependant très visibles par diffraction d'électrons.

Remarquons les deux taches qui partagent en trois le vecteur $[11\bar{1}]_{pm}^*$ sur les clichés de diffraction d'électrons. La première de ces taches apparaît dans certaines conditions expérimentales sur les diagrammes de précession; (voir § *Discussion des résultats*).

Les échantillons étudiés présentent fréquemment des macles. La Fig. 2(d) en est un exemple: les taches sont distribuées de la même façon que pour un échantillon non maclé uniquement sur la rangée passant par l'origine du réseau réciproque et commune aux deux directions d'empilement; par contre, sur les deux rangées suivantes on observe des paires de taches dont l'espacement est différent selon la rangée et, sur la troisième, le *dédoublement* des taches de type 224 *etc.*

Section $(11\bar{1})_{pm}^$ [Fig. 3(a), (b), (c)]*

On obtient les mêmes diagrammes par diffraction de rayons X ou par diffraction d'électrons d'échantillons épais [Fig. 3(a), (b)].

Cette section réciproque comprend essentiellement six taches de type 220 et comporte un axe de symétrie nettement visible sur la Fig. 3(b), la direction $[112]_{pm}^*$, située dans le plan réciproque $(1\bar{1}0)_{pm}^*$ décrit précédemment. Des taches de surstructure différencient la direction $[1\bar{1}0]_{pm}^*$; le vecteur $[2\bar{2}0]_{pm}^*$ est plus court que les deux autres vecteurs du même type. Les taches de surstructure sont situées aux $\frac{2}{3}$ et $\frac{1}{3}$ du vecteur $[2\bar{2}0]_{pm}^*$.

Par diffraction d'électrons d'échantillons très amincis, on obtient la Fig. 3(c): on observe un grand nombre de taches régulièrement distribuées, dues au relâchement de la troisième condition de Laue pour des échantillons très minces.

Autres sections réciproques [Figs. 4(a), 4(b) et 5]

Nous avons exploré des sections réciproques particulièrement riches en taches de surstructure, notam-

ment les sections passant par l'axe $[1\bar{1}0]_{pm}^*$ et les noeuds M et N situés dans le plan $(1\bar{1}0)_{pm}^*$ et repérés sur la Fig. 2(b). On remarquera sur le cliché de diffraction d'électrons [Fig. 4(b)] le réseau régulier de taches alors que seules quelques taches sont visibles par rayons X [Fig. 4(a)]. Voir à ce sujet le § *Discussion des résultats*.

2. Analyse structurale

Choix du modèle

Nous avons vu précédemment que pour une structure à empilement ordonné à longue période de modulation, on doit déterminer la structure de la couche et le mode d'empilement des couches, définissant une grande maille orthorhombique, l'amplitude diffractée étant $F = F_A \times F_L$ où F_A est le facteur de structure de la couche et F_L est lié au mode d'empilement.

L'ensemble des taches observées dans les sections réciproques étudiées s'interprète à l'aide d'une maille géante pseudo-orthorhombique comportant 810 atomes répartis en 27 couches, la période de modulation le long de la direction d'empilement étant de 63,7 Å. La maille est construite sur les trois vecteurs $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, reliés à la petite maille élémentaire par les relations:

$$\begin{cases} \mathbf{a} = \frac{3}{2} |112\rangle_{pm} \\ \mathbf{b} = \frac{3}{2} |1\bar{1}0\rangle_{pm} \\ \mathbf{c} = 9 |11\bar{1}\rangle_{pm} \end{cases}$$

qui définissent la matrice de correspondance entre les noeuds hkl_{pm} relatifs à la petite maille et les noeuds hkl relatifs à la grande maille. Ainsi les noeuds $11\bar{1}224_{pm}$, $2\bar{2}0_{pm}$ ont pour indices dans la grande maille 0,0,27; 18,0,0; 0,10,0; les sections précédemment examinées $(1\bar{1}0)_{pm}^*$ et $(11\bar{1})_{pm}^*$ devenant $(010)^*$ et $(001)^*$. Ces sections sont représentées schématiquement Fig. 6 et doivent être comparées aux diagrammes des Figs. 2 et 3.

En fait la symétrie réelle est monoclinique, la direction d'empilement \mathbf{c} faisant avec \mathbf{a} un angle β voisin de 90°, le plan d'empilement étant défini par les vecteurs orthogonaux \mathbf{a} et \mathbf{b} . On le vérifie à l'aide d'un échantillon maclé [Fig. 2(d)]: le plan d'empilement des couches (001) est le plan de maclé. On observe bien la séparation des deux taches 18,0,0 correspondant aux deux directions $[100]^*$ relatives aux deux individus maclés ce qui fournit une valeur approchée de β^* . L'angle β est déduit d'une façon précise du diagramme de diffraction de rayons X d'une poudre microcristallisée.

Structure de la couche d'empilement

Elle est déduite de la Fig. 3(c), diagramme de diffraction d'électrons d'un échantillon qui se comporte pratiquement comme un réseau bidimensionnel. Cet effet est dû à la combinaison de sa très faible épaisseur dans la direction du faisceau (de l'ordre de 1 à 2 mailles géantes seulement), de la courbure locale de la zone examinée et du polychromatisme du rayonnement. Il en résulte que les noeuds s'allongent dans l'espace réciproque, dans la direction normale à la surface de l'échantillon (cette direction coïncide avec $[001]^*$). Ils coupent la sphère d'Ewald, même s'ils sont

centrés hors de celle-ci. Les taches de diffraction du réseau à deux dimensions sont affectées des deux indices h et k seulement et le diagramme est la transformée de la couche d'empilement. Il a permis de reconstituer la section (001) de l'espace direct en ajoutant les deux hypothèses suivantes:

(a) le rapport des concentrations des atomes d'or et de manganèse Au/Mn est égal à $\frac{1}{4}$;

(b) il n'y a pas de premiers voisins Mn-Mn dans le plan de la couche.

La structure de la couche d'empilement dont le motif plan centré contient 22 Au et 8 Mn est schématisée Fig. 7(a).

Les coordonnées des atomes sont:

Mn: 0,0; $\frac{2}{3}, 0$; $\frac{1}{3}, \frac{1}{3}$; $\frac{5}{6}, \frac{3}{6}$; $\frac{1}{6}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $\frac{5}{6}, \frac{7}{6}$; $\frac{1}{3}, \frac{4}{3}$.

Au: $\frac{1}{3}, 0$; $\frac{1}{6}, \frac{1}{6}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{6}$; $\frac{5}{6}, \frac{1}{6}$; $0, \frac{1}{2}$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}$; $\frac{1}{6}, \frac{3}{6}$; $\frac{1}{2}, \frac{3}{6}$; $0, \frac{2}{3}$; $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$; $\frac{2}{3}, \frac{2}{3}$; $\frac{5}{6}, \frac{2}{3}$; $0, \frac{2}{3}$; $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$; $\frac{2}{3}, \frac{2}{3}$; $\frac{1}{6}, \frac{7}{6}$; $\frac{1}{2}, \frac{7}{6}$; $0, \frac{4}{3}$; $\frac{2}{3}, \frac{4}{3}$; $\frac{1}{6}, \frac{9}{6}$; $\frac{2}{3}, \frac{9}{6}$; $\frac{5}{6}, \frac{9}{6}$.

Mode d'empilement des couches [Fig. 7(b)]

Dans chaque couche, on choisit un repère sur un atome de manganèse déterminé, le même pour toutes les couches, par exemple celui de coordonnées 0,0 de la Fig. 7(a). Le mode d'empilement des couches peut

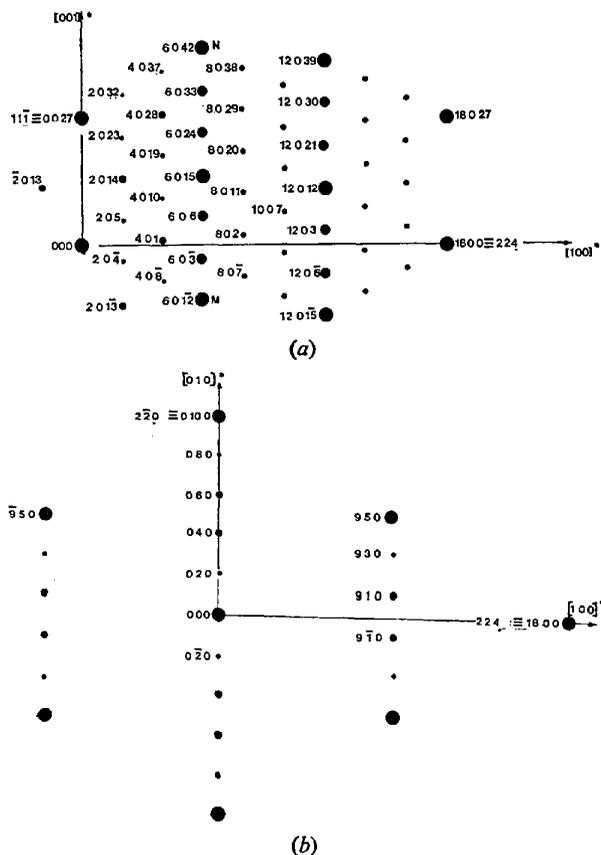


Fig. 6. (a) Schéma de la section $(010)^*$. (b) Schéma de la section $(001)^*$.

être représenté par le déplacement de ce repère d'une couche à la suivante. Ainsi, lorsque la couche B est empilée sur la couche A , l'atome de Mn de la couche B équivalent à l'atome 0,0 de la couche A est translaté de $\frac{2}{3}\mathbf{a}$ par rapport à ce dernier. De même, l'atome équivalent de la couche C est translaté de $\frac{2}{3}\mathbf{a}$ par rapport à celui de la couche B . Dans le modèle choisi les déplacements s'effectuent toujours parallèlement à [100]. On particularise ainsi, parmi l'ensemble des sites A , les trois sites A, A', A'' situés le long de \mathbf{a} . Si A est le site situé à l'origine, A' et A'' sont définis par $\mathbf{AA}' = \frac{2}{3}\mathbf{a}$ et $\mathbf{AA}'' = \frac{1}{3}\mathbf{a}$. Les couches B', B'', C', C'' se déduisent des couches B et C par les mêmes translations.

On peut considérer l'empilement global représenté Fig. 7(b) comme formé d'une séquence de trois couches ABC décalées les unes des autres par une translation $\frac{2}{3}\mathbf{a}$ et ceci répété neuf fois; le passage d'une séquence ABC à la suivante BCA' s'effectue par une translation $-\frac{2}{3}\mathbf{a}$. Ceci conduit à un empilement de 27 couches qui s'écrit: $\dots ABC BCA' CA'B' A'B'C' B'C'A'' C'A''B'' A''B''C'' B''C''A C''AB, ABC \dots$

Si on se reporte à la petite maille, les translations sont $\pm \frac{1}{3}[112]$ et non plus $\frac{1}{3}[112]$ comme dans la structure désordonnée de haute température. L'empilement géométrique qui comprend indifféremment les atomes d'or et de manganèse est de type $3R, ABCBCACAB \dots$, par contre la symétrie globale n'est plus rhomboédrique; le modèle fait jouer un rôle particulier au plan (010); la symétrie est monoclinique.

Facteur de structure

Le facteur de structure de chaque couche s'écrit:

$$\begin{aligned}
 F_A = & F_{Mn} \left(1 + \exp 2\pi i \frac{h+k}{2} \right) \\
 & \times \left[1 + \exp 2\pi i \frac{2h}{3} + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{4k}{5} \right) \right. \\
 & \quad \left. + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{k}{5} \right) \right] \\
 & + F_{Au} \left(1 + \exp 2\pi i \frac{h+k}{2} \right) \\
 & \times \left[\exp 2\pi i \frac{k}{5} + \exp 2\pi i \frac{2k}{5} + \exp 2\pi i \frac{3k}{5} \right. \\
 & \quad \left. + \exp 2\pi i \frac{4k}{5} + \exp 2\pi i \frac{h}{3} \right. \\
 & + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{4k}{10} \right) + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{6k}{10} \right) \\
 & \quad \left. + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{6} + \frac{k}{10} \right) \right. \\
 & + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{6} + \frac{3k}{10} \right) + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{6} + \frac{7k}{10} \right) \\
 & \quad \left. + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{6} + \frac{9k}{10} \right) \right].
 \end{aligned}$$

$$F_A = 0 \text{ si } h+k \neq 2n.$$

Le facteur de structure F_l s'écrit:

$$\begin{aligned}
 F_l = & \left[1 + \exp 2\pi i \left(\frac{2h}{9} + \frac{l}{27} \right) + \exp 2\pi i 2 \left(\frac{2h}{9} + \frac{l}{27} \right) \right] \\
 & \times \left[1 + \exp 2\pi i \left(\frac{2h}{9} + \frac{3l}{27} \right) + \exp 2\pi i 2 \left(\frac{2h}{9} + \frac{3l}{27} \right) \right. \\
 & \quad \left. \dots + \exp 2\pi i 8 \left(\frac{2h}{9} + \frac{3l}{27} \right) \right].
 \end{aligned}$$

Le deuxième terme entre crochets vaut:

$$\begin{aligned}
 & 9 \text{ si } 2h+l=9n \\
 & 0 \text{ si } 2h+l \neq 9n.
 \end{aligned}$$

Le premier terme entre crochets vaut:

$$\begin{aligned}
 & 0 \text{ si } l=9, 18 \text{ (modulo 27)} \\
 & \text{et } h=9n.
 \end{aligned}$$

On obtient donc pour le facteur de structure global $F = F_A \times F_l$:

$$\begin{aligned}
 F = & 18 \left[1 + \exp 2\pi i \left(\frac{2h}{9} + \frac{l}{27} \right) \right. \\
 & \left. + \exp 2\pi i \cdot 2 \left(\frac{2h}{9} + \frac{l}{27} \right) \right] \left\{ F_{Mn} \left[1 + \exp 2\pi i \frac{2h}{3} \right. \right. \\
 & + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{4k}{5} \right) + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{k}{5} \right) \\
 & \left. + F_{Au} \left[\exp 2\pi i \frac{k}{5} + \exp 2\pi i \frac{2k}{5} \right. \right. \\
 & + \exp 2\pi i \frac{3k}{5} + \exp 2\pi i \frac{4k}{5} + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{4k}{10} \right) \\
 & \left. + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{6k}{10} \right) \right. \\
 & + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{6} + \frac{k}{10} \right) + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{6} + \frac{3k}{10} \right) \\
 & + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{6} + \frac{3k}{10} \right) + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{6} + \frac{7k}{10} \right) \\
 & \left. \left. + \exp 2\pi i \left(\frac{h}{6} + \frac{9k}{10} \right) + \exp 2\pi i \frac{h}{3} \right] \right\}.
 \end{aligned}$$

Les réflexions (hkl) permises doivent vérifier:

$$\begin{aligned}
 & h+k=2n \\
 & 2h+l=9n.
 \end{aligned}$$

De plus, le facteur de structure s'annule si simultanément:

$$\begin{aligned}
 & l=9, 18 \text{ (modulo 27)} \\
 & h=9n.
 \end{aligned}$$

Nous n'avons pas cherché à résoudre la structure classiquement en affinant les intensités. Quelques sections du réseau réciproque ont été explorées à l'aide d'une chambre de précession et nous avons vérifié que notre modèle justifie l'ordre de grandeur des intensités observées.

Dans le Tableau 1, nous indiquons les intensités calculées pour les réflexions des sections réciproques (001)*, (010)* ainsi que les valeurs de $(F_A \times F_i)^2$ pour les réflexions des deux sections passant par [010]* et les droites OM ou ON [voir Fig. 6(a)]. Les réflexions fondamentales sont intenses, elles font intervenir le facteur $(22F_{Au} + 8F_{Mn})^2$ alors que les réflexions de surstructure, affectées du facteur $(F_{Au} - F_{Mn})^2$ sont faibles. On vérifie que les réflexions de surstructure observées sur les clichés de précession Figs. 2(c), 4(a), et 5, correspondent aux intensités calculées les plus fortes du Tableau 1.

Toutes les réflexions observées vérifient les relations:

$$h+k=2n$$

$$2h+l=9n.$$

Par contre, les réflexions du type $9n k 9$, $9n k 18$, etc. qui devraient être éteintes ont toutes été observées par diffraction d'électrons [Figs 2(b), 4(b)]. Quelques unes, très faibles, ont également été observées par diffraction de rayons X [Figs. 2(c), 4(a)]. Nous discuterons ce point ultérieurement.

Distribution des atomes

On peut répartir les 594 atomes d'Au et les 216 atomes de Mn dans les positions du groupe d'espace monoclinique *Cm*. Les positions 2(a) et 4(b) sont données par:

Tableau 1. Intensités calculées - $I \sim (F_A \times F_i)^2$ - pour les réflexions *hkl* observées par rayons X des sections (001)* et (010)* ainsi que des sections passant par [010]* et OM ou ON

On n'a pas tenu compte des corrections d'absorption, des facteurs de Lorentz-polarisation et de Debye. * $\times (F_{Au} - F_{Mn})^2$
** $\times (22F_{Au} + 8F_{Mn})^2$.

SECTION (010)*			SECTION [010]*, OM			SECTION [010]*, ON		
h k l	$(F_A \times F_i)^2$	I calc.	h k l	$(F_A \times F_i)^2$		h k l	$(F_A \times F_i)^2$	
0 0 27	729**	180500	0 2 0,	0 8 0	425*	0 2 0, 0 8 0	425*	
0 0 54	729**	105000	0 4 0,	0 6 0	19985*	0 4 0, 0 6 0	19985*	
2 0 5	46*	12	0 10 0		729**	0 10 0,	729**	
2 0 15	2815*	723	1 1 12,	1 9	228*	1 1 7, 1 9 7	45*	
2 0 14	2815*	717	1 3 1,	1 7	10691*	1 3 7, 1 7 7	2162*	
2 0 23	59*	13	1 5 2,		1560*	1 5 7,	316*	
4 0 1	2517*	635	2 0 2,	2 8	59*	2 0 14,	2813*	
4 0 10	253*	60	2 2 4,	2 6	402*	2 2 14, 2 8 14	19281*	
4 0 19	145*	32	2 4 4,	2 6	9*	2 4 14, 2 6 14	411*	
6 0 5	63**	16000	3 1 5,	3 9	1715*	3 1 21, 3 9 21	1715*	
6 0 15	519**	120500	3 3 5,	3 7	37*	3 3 21, 3 7 21	37*	
6 0 24	147**	30300	3 5 5,		63**	3 5 21,	63**	
6 0 33	63**	11346	4 0 8		146*	4 0 28	2516*	
8 0 2	1560*	295	4 2 8,	4 8	1000*	4 2 28, 4 8 28	17245*	
8 0 11	1041*	191	4 4 8,	4 6	22*	4 4 28, 4 6 28	567*	
8 0 20	315*	54	5 1 10,	5 9	57*	5 1 35, 5 9 35	21*	
10 0 7	315*	51	5 3 10,	5 7	1722*	5 3 35, 5 7 35	1000*	
10 0 16	1041*	158	5 5 10,		253*	5 5 35,	146*	
10 0 25	1560*	223	6 0 12,		519**	6 0 42,	319**	
12 0 5	147*	20100	6 2 12,	6 8	303*	6 2 42, 6 8 42	303*	
12 0 12	319**	75000	6 4 12,	6 6	14240*	6 4 42, 6 6 42	14240*	
12 0 21	63**	8670	7 1 14,	7 9	410*	7 1 49, 7 9 49	7*	
18 0 0	729**	70000	7 3 14,	7 7	19268*	7 3 49, 7 7 49	369*	
			7 5 14,		2811*	7 5 49,	46*	
			8 0 15,		1041*			
			8 2 15,	8 8	7133*			
			8 4 15,	8 6	152*			
			9 k 18,	k=2n+1	0			
			10 0 20		315*			
			10 2 20,	10 8	2162*			
			10 4 20,	10 6	46*			
			11 1 22,	11 9	7*			
			11 3 22,	11 7	308*			
			11 5 22,		45*			
			12 0 24		147**			
SECTION (001)*								
h k l	$(F_A \times F_i)^2$	I calc.						
0 2 0	425*	118						
0 4 0	19985*	5009						
0 6 0	19985*	4300						
0 8 0	425*	60						
0 10 0	729**	126000						
9 1 0	19985*	3500						
9 3 0	425*	71						
9 5 0	729**	126000						
18 0 0	729**	70000						

$$2(a): x0z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, z;$$

$$4(b): xyz; x\bar{y}z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z.$$

Pour la couche de cote $z=0$, les 8 atomes de Mn sont décrits à l'aide de deux groupes 2(a) et un groupe 4(b), et les 22 atomes d'Au par cinq groupes 4(b) et un groupe 2(a).

Si l'on admet, en première approximation, qu'il n'y a pas de déformation des plans par rapport à l'empilement compact, les coordonnées seront les suivantes:

Mn

$$2(a)_1 x=0; z=0$$

$$2(a)_2 x=0,66; z=0$$

$$4(b) x=0,33; y=0,2; z=0$$

Au

$$2(a)_1 x=0,33; z=0$$

$$4(b)_1 x=0; y=0,2; z=0$$

$$4(b)_2 x=0; y=0,4; z=0$$

$$4(b)_3 x=0,16; y=0,1; z=0$$

$$4(b)_4 x=0,16; y=0,3; z=0$$

$$4(b)_5 x=0,33; y=0,4; z=0.$$

Les coordonnées de l'ensemble des 30 atomes de cote $z=0$ ont été données plus haut.

Les coordonnées des atomes du plan de cote $z=\frac{1}{27}$ se déduisent des précédentes par la translation $\frac{2}{3}, 0, \frac{1}{27}$ et deviennent:

Mn

$$2(a)_1 x=0,22; y=0; z=0,037$$

$$2(a)_2 x=0,89; y=0; z=0,037$$

$$4(b) x=0,55; y=0,2; z=0,037$$

Au

$$2(a)_1 x=0,56; y=0; z=0,037$$

$$4(b)_1 x=0,22; y=0,2; z=0,037$$

$$4(b)_2 x=0,22; y=0,4; z=0,037$$

$$4(b)_3 x=0,39; y=0,1; z=0,037$$

$$4(b)_4 x=0,39; y=0,3; z=0,037$$

$$4(b)_5 x=0,56; y=0,4; z=0,037$$

... et ainsi de suite pour les autres couches, les translations à effectuer étant indiquées Fig. 7(b). L'ensemble des atomes de Mn est représenté Fig. 7(c), laquelle met en évidence des amorces de chaînes de Mn en proches voisins.

3. Diagrammes de diffraction de poudres

La structure proposée permet d'interpréter les diagrammes de poudres microcristallisées obtenus tant par diffraction de rayons X que par diffraction de neutrons.

Rayons X

On peut indexer complètement le diagramme Fig. 1(b).

Dans le Tableau 2 sont indiquées toutes les réflexions *hkl* permises jusqu'à $d=2,12 \text{ \AA}$, ainsi que toutes les

intensités calculées, compte tenu de la multiplicité:

$m=4$ pour les raies hkl

$m=2$ pour les raies $h0l, h00, 0k0, 00l$.

Les intensités calculées correspondent à celles estimées par détermination visuelle. Par suite de l'influence du facteur de Lorentz-polarisation, quelques raies de surstructure sont visibles aux petits angles de Bragg mais, dans ce domaine angulaire, la précision sur les distances réticulaires est faible en raison de l'importance des corrections géométriques dues au montage expérimental. On note la présence d'un peu de Au_5Mn_2 comme impureté. Le Tableau 3 complète le Tableau 2 en donnant toutes les raies hkl observées jusqu'aux grands angles de Bragg, qui permettent de déterminer les paramètres réticulaires: $a=14,767 \pm 0,006$, $b=14,359 \pm 0,006$, $c=63,68 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $\beta=90,41^\circ$. Le volume de la maille est $13502,32 \text{ \AA}^3$.

La maille élémentaire est faiblement triclinique, de paramètres: $a=b=4,055$, $c=4,0548 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90,72$, $\gamma=90,17^\circ$, et de volume $V=66,678 \text{ \AA}^3$.

Neutrons

La structure est confirmée par diffraction de neutrons.† La longueur de diffusion du manganèse étant négative, l'intensité de raies de surstructure qui dépend de $(F_{Au} - F_{Mn})^2$ est renforcée par rapport à celle des raies fondamentales. Les intensités calculées des raies hkl sont indiquées dans le Tableau 2 et le spectre obtenu à 20°C montre les raies de surstructure les plus fortes. [Fig. 8(a)].

4. Discussion des résultats

Diffractions multiples

Les diagrammes de diffraction d'électrons font apparaître toutes les réflexions hkl du type:

$$h=9n$$

$$l=9,18 \pmod{27}$$

† Nous sommes redevables à MM Mériel, Sougi et Allain des spectres de diffraction de neutrons.

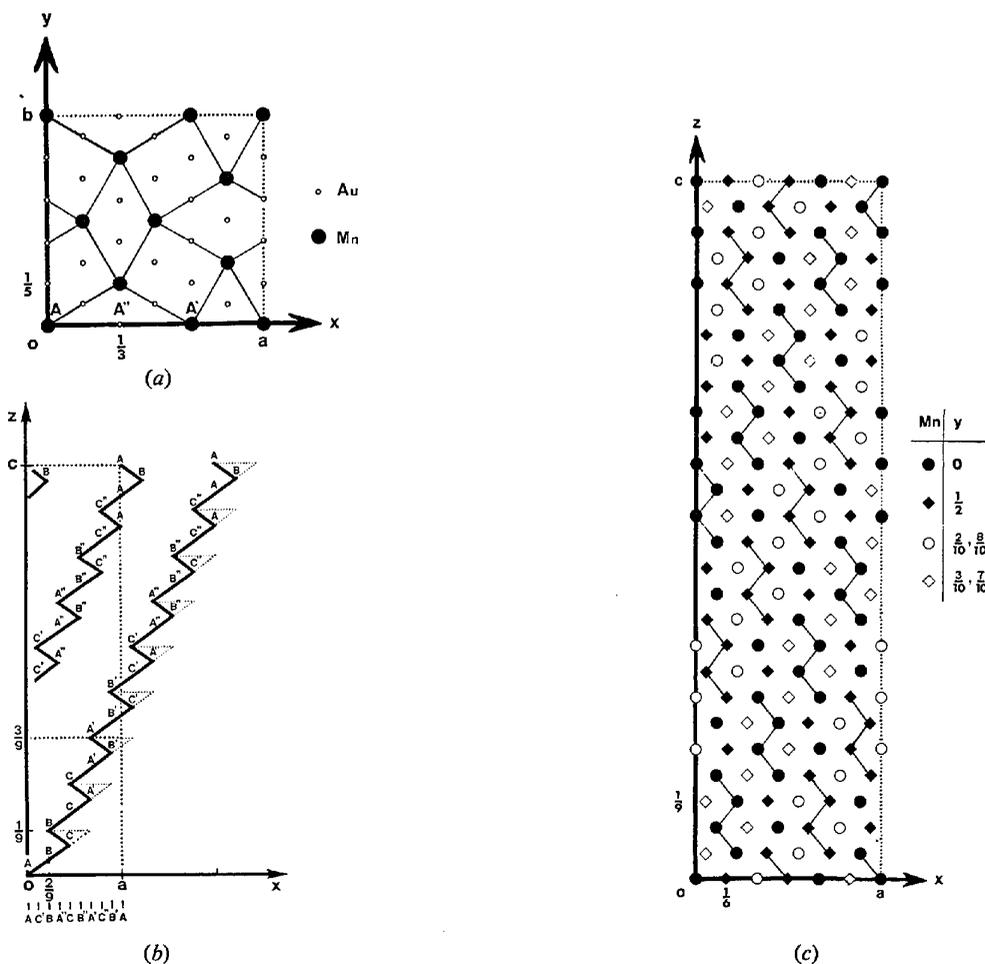


Fig. 7. (a) Structure de la couche d'empilement (ou plan de base). (b) Mode d'empilement des couches. (c) Distribution des 216 atomes de Mn.

qui d'après l'expression de F_l devraient être rigoureusement éteintes. On peut voir, par exemple, sur la Fig. 4(b), une rangée de taches s'indexant 9, 1, 18; 9, 3, 18 etc. et sur la Fig. 2(b) les taches 009 et 0, 0, 18.

Certains diagrammes de diffraction de rayons X présentent, eux aussi, de telles réflexions; la Fig. 2(c)

Tableau 2. Liste des réflexions permises et observées jusqu'à $d=2,2 \text{ \AA}$, par diffraction de rayons X et de neutrons

Intensités calculées pour les rayons X et les neutrons: $I \sim mLF^2$ avec: $F^2 = (F_A \times F_l)^2$

$$L_{RX} = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta (1 + \cos^2 2\alpha)}$$

$$L_{\text{neutrons}} \sim \frac{1}{\sin \theta \cdot \sin 2\theta}$$

θ : angle de Bragg, α : angle de réflexion sur le cristal monochromateur * $\times (F_{Au} - F_{Mn})^2$ ** $\times (22F_{Au} + 8F_{Mn})^2$.

h k l	RAYONS X				NEUTRONS	
	d calc.	$(F_A \times F_l)^2$	m	d mesuré	I calc.	d mesuré
1 1 2	9,81	228*	4	268	2 273	10,0 ff
0 2 0	7,18	425*	2	260	1 127	
1 1 7	6,80	48*	4	51	231	
2 0 4	6,72	59*	2	32	140	
2 0 5	6,57	45*	2	22	98	
1 1 11	5,06	152*	4	105	406	
2 2 4	4,91	402*	4	233	1 050	4,94 ff
2 2 5	4,76	309*	4	160	763	
3 1 3	4,54	4 035*	4	1 884	9 058	4,53 MF
1 3 2	4,51	10 691*	4	4 440	23 702	
3 1 8	4,28	1 717*	4	623	3 416	4,29 ff
2 0 13	4,10	2 813*	2	453	2 576	4,09 f
1 3 7	4,07	2 163*	4	687	3 906	
2 1 4	3,86	2 813*	2	387	2 289	3,86 ff
1 1 16	3,70	152*	4	224	1 069	
4 0 1	3,58	2 517*	2	330	1 869	3,69 f
0 4 0	3,59	19 987*	2	2 503	14 098	
1 3 11	3,58	7 128*	4	1 786	10 017	3,58 f
2 2 13	3,56	19 280*	4	4 623	28 739	
3 1 12	3,49	14 243*	4	3 259	18 998	3,50 f
2 2 14	3,40	19 280*	4	4 182	24 444	3,41 MF
3 3 3	3,39	86*	4	18	105	
4 0 8	3,36	146*	2	14	91	
4 2 1	3,28	17 255*	4	3 338	20 398	3,28 f
3 3 4	3,27	37*	4	27	142	3,27 MF
4 0 10	3,18	253*	2	23	140	
2 4 4	3,17	9*	4	1	9	
3 1 15	3,15	14 244*	4	2 584	15 368	3,16 MF
2 4 5	3,13	7*	4	7	37	
1 1 20	3,05	6*	4	8	46	
4 2 8	3,01	1 000*	4	254	1 015	3,00 f
1 3 16	2,99	7 129*	4	1 808	7 028	
4 2 10	2,91	1 732*	4	435	1 617	2,92 ff
5 1 1	2,89	367*	4	54	336	
3 3 12	2,88	303*	4	44	250	
1 5 2	2,81	1 560*	4	215	1 398	2,81 ff
5 1 8	2,71	21*	4	3	17	
2 0 22	2,70	45*	2	3	18	
2 4 13	2,70	410*	4	323	323	
1 1 25	2,69	916*	4	37	232	
3 3 13	2,68	304*	4	35	238	
5 1 10	2,64	37*	4	4	28	
4 0 17	2,64	253*	2	15	98	
2 4 14	2,63	410*	4	48	308	
1 3 23	2,61	2 163*	2	232	1 638	
2 0 23	2,59	59*	2	3	22	
4 4 1	2,57	367*	4	39	266	
1 5 11	2,54	1 040*	4	110	742	
3 1 21	2,53	1 718*	4	182	1 225	
2 2 24	2,53	309*	4	30	217	
5 3 1	2,51	17 255*	4	1 672	12 082	2,51 MF
4 2 17	2,48	1 732*	4	167	1 208	
4 0 19	2,47	146*	2	7	49	
3 5 3	2,47	228*	4	22	154	
3 5 3	2,46	149*	4	16 368	14 420	2,46 MF
4 4 8	2,45	21*	4	2	14	2,45 MF
6 0 3	2,45	147*	2	7425	7 462	2,45 MF
2 2 23	2,43	402*	4	40	266	
3 5 5	2,42	63*	4	6 283	5 202	2,39 MF
6 0 6	2,39	85*	2	3 125	3 038	
0 6 0	2,39	19 987*	2	86	6 370	
5 3 8	2,39	1 000*	4	86	630	
4 4 10	2,38	37*	4	3	21	
0 0 27	2,36	729*	2	32 495	34 552	2,36 FF
5 3 10	2,34	1 732*	4	133	1 057	
4 2 19	2,34	1 000*	4	69	609	
6 2 3	2,32	80*	4	6	44	
3 1 24	2,32	4 032*	4	274	2 401	
1 5 16	2,30	1 040*	4	70	609	
5 1 17	2,28	37*	4	3	21	
6 2 7	2,27	37*	4	3	21	
3 3 21	2,27	37*	4	3	21	
2 6 4	2,25	9*	4	1	5	
3 5 12	2,24	519*	4	40 096	44 086	
2 6 3	2,24	7*	4	4	4	2,24 FF
6 0 12	2,24	519*	4	19 870	22 218	
1 3 25	2,22	10 691*	4	714	7 014	2,22 ff
5 1 19	2,20	21*	4	1	19	
2 4 22	2,16	7*	4	1	3	
3 5 15	2,15	519*	4	33 964	40 922	2,14 F
6 0 15	2,12	519*	2	16 892	20 055	2,12 F

montre une tache 009, la Fig. 4(a) une réflexion 9, 5, 18.

On a vérifié que toutes ces réflexions pouvaient provenir de phénomènes de diffraction multiple. Rappelons qu'en diffraction d'électrons il suffit pour obtenir une tache 'interdite' d'indices $h_3 k_3 l_3$ que ceux-ci obéissent aux relations: $h_3 = h_1 \pm h_2$, $k_3 = k_1 \pm k_2$, $l_3 = l_1 \pm l_2$, où $h_1 k_1 l_1$ et $h_2 k_2 l_2$ sont deux réflexions fortes du diagramme. Il semble bien que ce soit ce mécanisme qui fasse apparaître les taches 009 et 0, 0, 18 sur la Fig. 2(b). On peut montrer qu'elles sont essentiellement dues à la double diffraction en inclinant l'échantillon autour de l'axe [001]*, alors les taches interdites s'éteignent peu à peu tandis que les rangées qui leur donnaient nais-

Tableau 3. Liste des réflexions hkl observées par diffraction de rayons X pour des distances réticulaires inférieures à 2 Å

* $\times (F_{Au} - F_{Mn})^2$ ** $\times (22F_{Au} + 8F_{Mn})^2$.

h k l	d calc.	$(F_A \times F_l)^2$	m	$I \sim mLF^2$	d observé
6 0 21	1,918	63**	2	1 503	1,915 f
3 5 22	1,916	63**	4	3 006	1,817 f
6 0 24	1,815	147**	2	3 050	1,798 f
0 6 27	1,798	19 987*	4	500	1,684 ff
9 1 0	1,680	19 987*	4	500	1,631 ff
6 0 30	1,613	147**	2	1 687	1,613 f
3 5 33	1,610	147**	4	3 360	
3 5 33	1,526	63**	4	1 139	1,525 ff
6 0 33	1,513	63**	2	564	1,509 ff
0 10 10	1,435	729**	4	10 100	1,435 MF
9 5 4	1,425	729**	4	10 689	1,425 F
6 0 36	1,365	519**	2	2 661	
3 5 39	1,361	519**	4	6 799	1,362 MF
3 5 42	1,295	519**	4	4 870	1,296 MF
6 0 42	1,287	519**	2	2 403	1,287 f
6 10 3	1,238	147**	4	1 352	1,239 f
12 0 3	1,228	147**	2	2 661	
0 10 27	1,227	729**	4	6 553	1,227 F
9 5 27	1,223	729**	4	6 500	1,222 F
12 0 6	1,223	63**	2	279	
9 5 27	1,216	729**	4	6 467	1,216 MF
6 10 12	1,209	519**	4	4 578	1,209 MF
12 0 12	1,197	519**	2	2 266	1,197 MF
6 10 15	1,189	519**	4	4 518	1,189 MF
2 12 0	1,184	519**	2	2 254	1,184 MF
0 6 24	1,179	729**	2	2 953	1,179 MF
6 0 28	1,171	63**	2	250	1,172 f
6 10 39	0,989	519**	4	3 160	0,989 F
12 0 39	0,979	519**	4	1 547	0,979 MF
3 5 30	0,977	63**	4	372	
12 0 42	0,959	519**	4	1 584	
6 10 42	0,958	519**	4	3 028	0,959 F
10 4 27	0,940	19 987*	4	1 21	0,942 fff
3 15 3	0,939	147**	4	961	0,939 f
3 15 3	0,936	63**	4	408	0,936 ff
12 10 3	0,933	147**	4	957	
12 10 6	0,931	63**	4	405	0,931 MF
15 5 3	0,931	147**	4	951	
3 15 12	0,925	519**	4	3 181	0,925 MF
2 10 12	0,919	519**	4	3 262	
15 5 12	0,918	519**	4	3 262	0,918 F
3 15 15	0,918	519**	4	3 262	
12 10 15	0,914	519**	4	3 462	0,914 MF
0 10 54	0,911	729**	4	4 840	0,911 F
9 5 54	0,911	729**	4	4 840	
15 5 15	0,908	519**	4	3 450	0,908 MF
6 10 18	0,908	63**	4	414	0,906 MF
9 5 54	0,906	729**	4	4 794	0,906 MF
5 0 66	0,900	519**	2	1 691	
12 0 48	0,899	63**	2	204	
3 5 66	0,898	519**	4	3 384	0,898 F
3 15 21	0,897	63**	4	4 410	
3 15 24	0,886	147**	4	1 002	0,886 f
12 10 24	0,883	519**	4	994	0,883 f
12 0 51	0,879	147**	2	490	0,878 f
6 10 51	0,878	147**	4	1 984	
15 5 24	0,877	147**	4	1 030	0,877 f
3 5 69	0,866	519**	4	3 611	0,866 MF
6 0 69	0,862	519**	2	1 892	0,862 f
3 15 30	0,859	147**	4	1 091	0,858 f
15 5 30	0,855	147**	4	1 146	
12 10 30	0,853	147**	4	1 143	0,855 MF
3 15 33	0,845	63**	4	510	
12 10 33	0,843	63**	4	510	0,845 ff
15 5 34	0,837	63**	4	525	0,836 fff
6 10 57	0,832	147**	4	1 300	0,832 f
9 15 0	0,8268	729**	4	6 302	0,8268 F
18 0 0	0,8204	729**	2	3 600	0,8204 MF
3 15 39	0,8139	519**	4	5 419	0,8139 MF
15 5 39	0,8113	519**	4	5 781	0,8115 MF
12 10 36	0,8091	519**	4	6 525	0,8090 MF
3 15 42	0,7992	519**	4	7 247	0,7994 MF
12 10 42	0,7974	519**	4	7 549	0,7975 MF
15 5 42	0,7911	519**	4	8 590	0,7909 MF
0 0 81	0,7861	729**	2	6 455	0,7862 FF
9 15 27	0,7811	729**	2	15 328	0,7812 FF
9 15 27	0,7794	729**	4	16 534	0,7795 FF
18 0 27	0,7766	729**	2	10 100	
3 5 78	0,7763	147**	4	4 079	0,7766 F

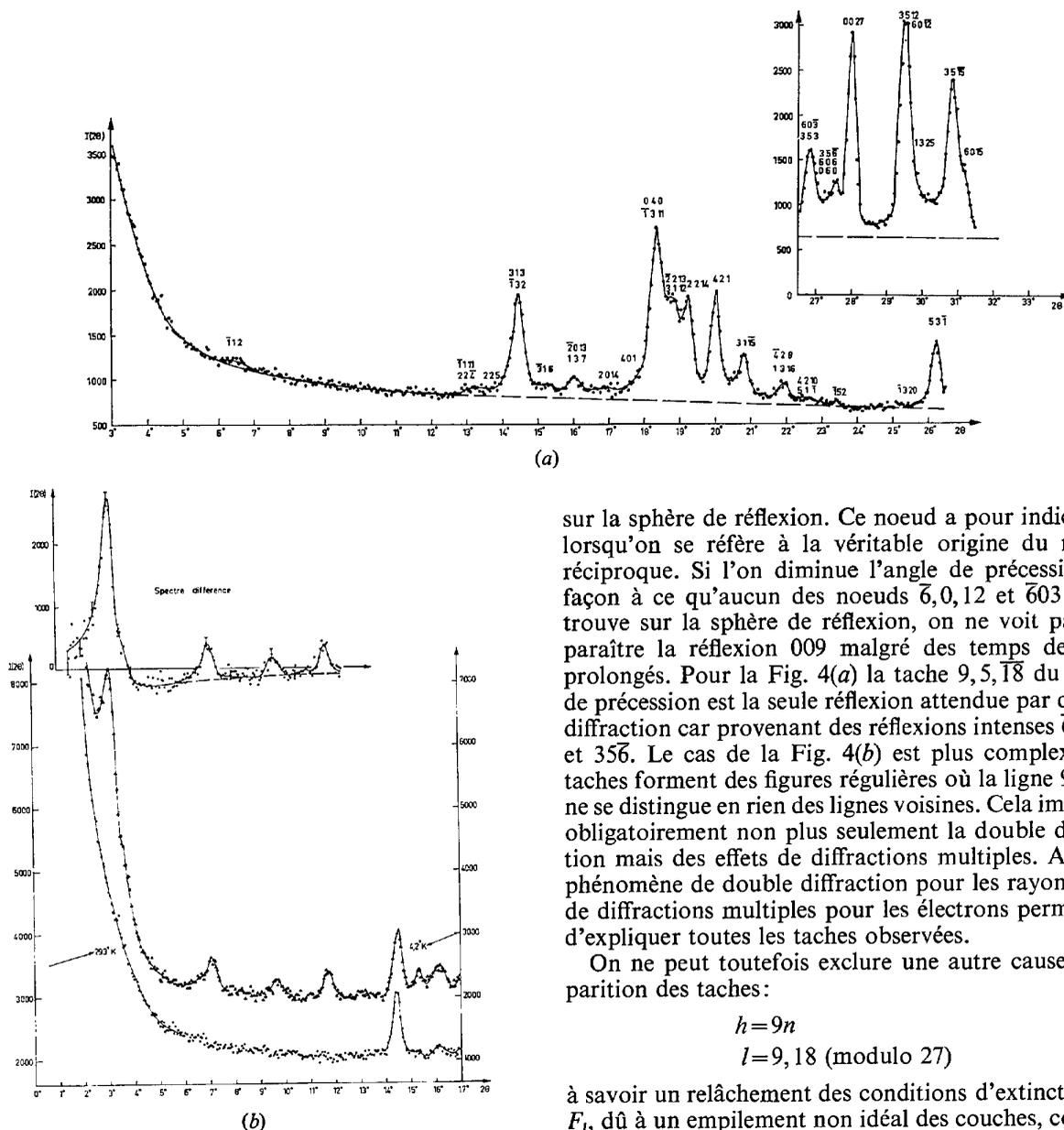


Fig. 8. Spectres de diffraction de neutrons ($\lambda=1,140 \text{ \AA}$) (a) à 20°C . Comparer les raies observées et le Tableau 2, (b) à $4,2 \text{ K}$. Le spectre de différence entre $4,2 \text{ K}$ et l'ambiante est également représenté, faisant ressortir les raies magnétiques, en particulier la (003), dont on suivra la disparition par élévation de température.

sance s'affaiblissent en sortant de la zone de Laue. La double diffraction explique également la tache 'h' observée par rayons X [Fig. 2(c)]. Les noeuds $\bar{6}, 0, 12$ et 'h' se trouvent simultanément sur un petit cercle [analogue à celui visible sur la Fig. 2(d)] intersection de la sphère d'Ewald et du plan du film. Le faisceau diffracté intense correspondant à la position du noeud $\bar{6}, 0, 12$ sur la sphère d'Ewald, sert de nouveau faisceau primaire; l'origine du réseau réciproque étant translattée au noeud $\bar{6}, 0, 12$ le noeud $\bar{6}03$ se trouve

sur la sphère de réflexion. Ce noeud a pour indice 009 lorsqu'on se réfère à la véritable origine du réseau réciproque. Si l'on diminue l'angle de précession de façon à ce qu'aucun des noeuds $\bar{6}, 0, 12$ et $\bar{6}03$ ne se trouve sur la sphère de réflexion, on ne voit pas apparaître la réflexion 009 malgré des temps de pose prolongés. Pour la Fig. 4(a) la tache $9, 5, \bar{18}$ du cliché de précession est la seule réflexion attendue par double diffraction car provenant des réflexions intenses $\bar{6}, 0, 12$ et $35\bar{5}$. Le cas de la Fig. 4(b) est plus complexe: les taches forment des figures régulières où la ligne $9, k, \bar{18}$ ne se distingue en rien des lignes voisines. Cela implique obligatoirement non plus seulement la double diffraction mais des effets de diffractions multiples. Ainsi le phénomène de double diffraction pour les rayons X et de diffractions multiples pour les électrons permettent d'expliquer toutes les taches observées.

On ne peut toutefois exclure une autre cause d'apparition des taches:

$$h = 9n$$

$$l = 9, 18 \text{ (modulo 27)}$$

à savoir un relâchement des conditions d'extinction de F_l , dû à un empilement non idéal des couches, comme, par exemple, un empilement comprenant neuf séquences ABC distantes de $c/9$ mais à l'intérieur desquelles les couches A, B, C ne seraient pas équidistantes. La Fig. 7(c) montre qu'il pourrait bien en être ainsi, en raison de la configuration des fragments de chaînes Mn-Mn.

Désordre planaire

Il serait probablement illusoire de chercher à affiner cette structure car elle est imparfaite et des diffusions affectent notablement l'intensité des raies observées; il existe, en effet, un *désordre planaire* dans la structure: on observe des traînées de diffusion parallèles à $[001]^*$ dans les sections réciproques $\{110\}_{pm}^*$ sur toutes les rangées sensibles à l'empilement géométrique. On note ainsi une traînée le long de la rangée $[60l]$ et non sur la

rangée [00 l] [Fig. 2(b), (c)]. Ces traînées, de symétrie hexagonale, correspondent à des défauts d'empilement introduisant une séquence hexagonale de type $ABAB$ par exemple $ABCBCACABABCA\dots$, la période de 27 couches n'étant pas affectée dans son ensemble. Ces défauts planaires, de grande extension, sont répartis au hasard dans le cristal.

Ces désordres planaires existent même pour les grains des poudres microcristallisées: les diagrammes Debye et Scherrer effectués en maintenant l'échantillon fixe révèlent, en effet, des diffusions au voisinage des raies ponctuées.

Structure cubique en épitaxie

Sur la Fig. 2(c) on observe des taches {111} d'un réseau c.f.c. appartenant à deux individus maclés, les plans d'empilement du c.f.c. étant confondus avec ceux de $\text{Au}_{11}\text{Mn}_4$ monoclinique. Par diffraction d'électrons, on a obtenu des clichés où les taches correspondant à cette phase en épitaxie sont assez intenses (Fig. 9).

La question se pose de savoir si cette phase cubique ne sert pas de base à la structure ordonnée non fautée $ABCA'B'C''B''C''$ (structure des couches identique à celle de $\text{Au}_{11}\text{Mn}_4$), de laquelle dériverait $\text{Au}_{11}\text{Mn}_4$ par introduction d'un défaut d'empilement toutes les trois couches et déformation monoclinique du réseau. Nous n'avons pas réussi à observer de taches de sur-structure pour cette phase et nous ne pouvons donc pas conclure à l'existence d'une structure ordonnée sans défauts d'empilement. De toute façon, si cette phase existait, elle n'aurait rien de commun avec la structure à antiphase périodique dont Sato *et al.* (1967) font dériver toutes les structures à empilement ordonné à longue période qu'ils ont décrites.

V. Structure de $\text{Au}_{11}\text{Mn}_4$ en fonction de la température

Les variations de paramètre et de volume sont représentées sur la Fig. 10(a), (b), (c), (d). L'angle β reste sensiblement constant.

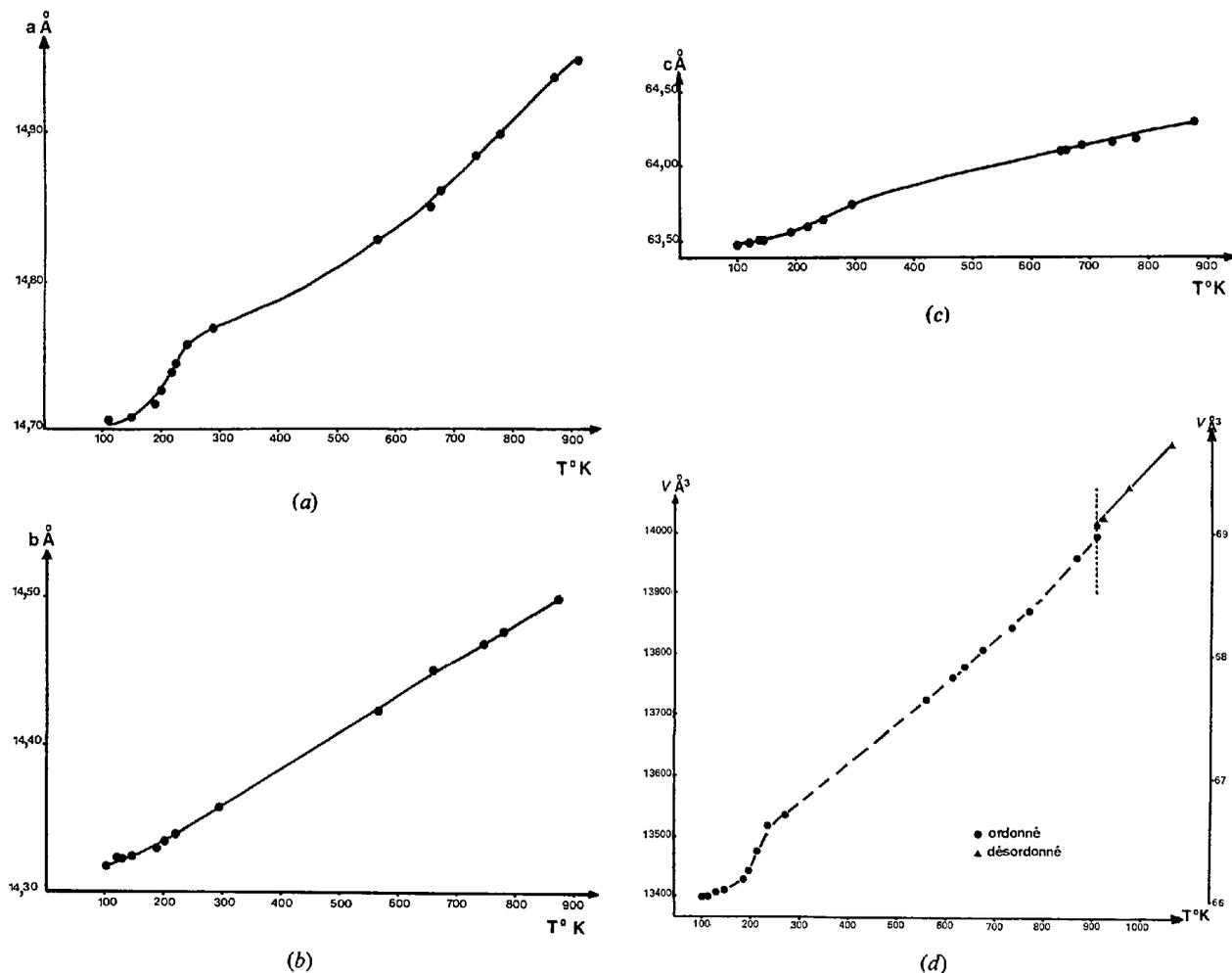


Fig. 10. Dilatation de $\text{Au}_{11}\text{Mn}_4$: Variation en fonction de la température: (a) du paramètre a , (b) du paramètre b , (c) du paramètre c , (d) du volume.

1. Evolution de la structure au dessus de 20°C: transition ordre-désordre

La 'phase X' redonne la solution solide c.f.c. par chauffage à 640°C, température à laquelle coexistent les deux phases. A 650°C on observe seulement la solution solide désordonnée.

A 640°C, le volume de la maille de $Au_{11}Mn_4$, rapporté au volume élémentaire qui ne comprendrait que quatre atomes au lieu de 810 peut être comparé à celui de la maille c.f.c. de la solution solide: la mise en ordre s'accompagne d'une diminution de volume de $0,12 \text{ \AA}^3$ [Fig. 10(d)].

Si l'on fait abstraction de la déformation angulaire qui est faible, le paramètre de la maille désordonnée $a_{dés} = 4,1020 \text{ \AA}$ conduirait pour une grande maille aux paramètres:

$$\begin{cases} a = \frac{3\sqrt{6}}{2} a_{dés} = 15,07 \text{ \AA} \\ b = \frac{5\sqrt{2}}{2} a_{dés} = 14,502 \\ c = 9\sqrt{ } a_{dés} = 63,94 \end{cases}$$

au lieu de

$$\begin{cases} a = 14,948 \text{ \AA} \\ b = 14,502 \\ c = 64,36 \\ \beta = 90,39^\circ \end{cases}$$

pour $Au_{11}Mn_4$.

La comparaison avec les paramètres à 640°C pour la 'phase X' montre que tandis que c augmente, b ne change pas et a diminue fortement. La mise en ordre s'effectue donc dans les couches et l'évolution du paramètre a traduit bien le rôle particulier des plans (010) suggéré par la structure proposée puisque les translations des différentes couches ne font intervenir que des vecteurs parallèles à a . L'augmentation de la distance inter-couches est de $0,015 \text{ \AA}$. Elle est peut-être à corréler avec l'apparition des segments de chaînes de manganèse.

2. Evolution de la structure en dessous de 20°C: transition magnétique

Le paramètre a présente une variation notable au voisinage de 150 K, entraînant un changement proportionnel du volume [Fig. 10(d)].

Des mesures de susceptibilité magnétique et d'aimantation (Miédan-Gros & Plumier, 1974) ont montré qu'il s'agit d'une transition magnétique. Le composé $Au_{11}Mn_4$ est antiferromagnétique, l'inverse de la susceptibilité présentant un minimum élargi au voisinage de 145 K. Des mesures de chaleur spécifique (Lecomte, 1975) révèlent d'ailleurs l'existence d'une transition à 136 K.

La diffraction de neutrons à 4,2 K confirme ce résultat [Fig. 8(b)]. Il apparaît une raie très intense aux très petits angles de Bragg qui pourrait s'indexer comme une 003. Sur le flanc de cette réflexion, du côté des grands angles, se superpose une raie faible. On

observe d'autres raies faibles à des angles de Bragg plus élevés. Cette raie magnétique 003 disparaît au dessus de 140 K.

La diffraction de neutrons confirme donc que le composé est magnétique ordonné en dessous d'une température très voisine de celle à laquelle apparaissent une anomalie de chaleur spécifique et un maximum de la susceptibilité. Il ne nous a pas été possible, à l'heure actuelle, de préciser le type d'ordre antiferromagnétique que présente $Au_{11}Mn_4$ à basse température. Cet ordre magnétique doit être complexe et les données d'un spectre de poudre sont insuffisantes pour qu'il soit possible de trouver une solution exempte d'ambiguïté.

IV. Conclusion

Grâce à l'utilisation conjointe de la diffraction de rayons X et d'électrons, la structure de $Au_{11}Mn_4$ a été résolue et confirmée par diffraction de neutrons. Insistons sur le fait que seules les positions idéales des 810 atomes ont été déterminées, aucun affinement de la structure n'ayant été tenté. Le groupe d'espace est Cm , les paramètres de la maille géante monoclinique sont: $a = 14,767$, $b = 14,359$, $c = 63,68 \text{ \AA}$, $\beta = 90,41^\circ$.

Le composé $Au_{11}Mn_4$ présente une transition ordre-désordre à 913 K et une transition magnétique à 140 K. En dessous de cette température, $Au_{11}Mn_4$ est antiferromagnétique; la structure magnétique n'a pas été déterminée.

Nous n'avons pu effectuer les diagrammes de cristaux uniques que sur des gros grains d'échantillons laminés. L'élaboration de billes monocristallines est aisée (Jéhanno & Vérine, 1967) pour la composition Au_5Mn_2 [structure monoclinique de Humble (1964)] et pour les compositions légèrement inférieures à 26 at. % Mn [structures antiphasées à deux directions de Watanabé (1960) et structure à modulation d'empilement $5H$ et $6H$ de Sato *et al.* (1967)]. Par contre, elle a échoué systématiquement à la composition $Au_{11}Mn_4$ (26,7 at. % Mn) ne donnant que des mélanges de phases ordonnées de structures quadratiques et orthorhombiques s'apparentant aux structures de Watanabé (1960).

Par trempe des poudres microcristallisées à partir de températures voisines de 650°C, on observe à l'ambiante (Jéhanno, Belbéoch, Frisby & Roulliay, 1973), soit les phases ordonnées quadratiques ou orthorhombiques, soit des mélanges de phases comprenant essentiellement Au_5Mn_2 et, en plus faible proportion, les structures $5H$ et $6H$ décrites par Sato *et al.* (1967). Un recuit au dessus de 350–500°C les transforme en la 'phase X' avec un grossissement notable du grain, cette phase restant alors stable jusqu'à 640°C.

Il apparaît donc que la composition n'est pas le seul facteur intervenant dans la stabilisation de la structure $Au_{11}Mn_4$, mais que d'autres facteurs, tels que l'anisotropie des échantillons ou la taille des cristallites, faisant intervenir des types d'énergie d'origine élastique macroscopique peuvent être déterminants.

Nous pensons que le phénomène important dans la formation et les propriétés de cette phase est la mise en ordre dans les plans d'empilement, comme le suggèrent les résultats obtenus à haute température. La propagation de cet ordre sur une période de 27 plans pose un problème non résolu à ce jour.

Sato *et al.* (1967) ont lié les modulations d'empilement périodiques aux modulations d'ordre des antiphases périodiques, ces deux phénomènes apparaissant simultanément dans les exemples qu'ils traitent. Dans le cas de Au₁₁Mn₄, à aucun moment n'intervient le phénomène d'antiphase. Il n'y a donc pas de raison d'invoquer le même mécanisme de stabilisation pour ces deux types de structure qui peuvent être parfaitement indépendants.

Nous remercions M G. Jéhanno qui nous a fait profiter de son expérience sur les alliages or-manganèse et est à l'origine de ce travail pour la composition Au₁₁Mn₄. Nous remercions également M P. Vérine

pour sa collaboration dans l'élaboration des échantillons, ainsi que M P. Pério avec qui nous avons eu de nombreuses et fructueuses discussions. Pour la diffraction de neutrons, nous remercions particulièrement MM Mériel, Sougi et Allain.

Références

- BELBÉOCH, B., FRISBY, H. & ROULLIAY, M. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2784–2785.
 HUMBLE, S. G. (1964). *Acta Cryst.* 17, 1485–1486.
 JÉHANNO, G., BELBÉOCH, B., FRISBY, H. & ROULLIAY, M. (1973). Résultats non publiés.
 JÉHANNO, G. & VÉRINE, P. (1967). Résultats non publiés.
 LECOMTE, M. (1975). Communication privée.
 MIÉDAN-GROS, A. & PLUMIER, R. (1974). Communication privée.
 SATO, H., TOTH, R. S. & HONJO, G. (1967). *J. Phys. Chem. Solids*, 28, 137–160.
 WATANABÉ, D. (1960). *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 1030–1040.

Acta Cryst. (1976). A32, 426

Anisotropic Corrections of Measured Integrated Bragg Intensities for Thermal Diffuse Scattering. II

BY MAKOTO SAKATA AND JIMPEI HARADA

Department of Applied Physics, Nagoya University, Nagoya, Japan

(Received 27 September 1975; accepted 5 December 1975)

The method of evaluation for the contribution of TDS to Bragg reflexions is given on the basis of the general formalism developed in the previous paper [Harada & Sakata, *Acta Cryst.* (1974), A30, 77–82]. TDS tensor $\Delta\beta$ is expressed by a matrix product as $\mathfrak{t}T\sigma$, where T is the tensor that characterizes the anisotropy of TDS in reciprocal space and σ is the transformation matrix of scattering vector from Cartesian axes to crystallographic reciprocal axes. All the components of T and σ are listed in a table for the nine groups of elastic constants for practical use. It is, however, found that there are only seven matrix forms of $\Delta\beta$ corresponding to the seven crystallographic systems. Two different approximations proposed previously for Nillson's formalism in the estimation of the scan area of Bragg reflexion are shown to be available also for the general formula. The numerical calculations of the TDS correction for an NaCl single crystal are made with these approximations and they are compared with the experimental measurements by Renninger and with the results of calculations given with other approximations. No substantial difference is seen among the results of calculations and they are in good agreement with experiments.

1. Introduction

In a kinematical approximation in X-ray and neutron diffraction theory, the first-order thermal diffuse scattering, TDS, due to acoustic lattice vibrations is known to produce sharp maxima at reciprocal-lattice points in addition to the Bragg peaks. If a smooth background is subtracted in the normal way, the observed integrated intensity for the Bragg scattering $I(\text{obs})$ is

given in the form

$$I(\text{obs}) = I(\text{Bragg})(1 + \alpha_1 - \alpha_1') \quad (1)$$

where $\alpha_1 I(\text{Bragg})$ is the contribution from the first-order TDS under the Bragg peak and $\alpha_1' I(\text{Bragg})$ the TDS already corrected in the course of the background subtraction.

Recently it has been shown by the present authors (Harada & Sakata, 1974) that the TDS correction α_1