

(1968). Darüber hinaus sind der harmonische und der anharmonische Anteil an der Gitterschwingung so stark korreliert, dass so manche Kombination dieser beiden Anteile zu gleich guten Ergebnissen führt.

Ausserdem ist zu bedenken, dass das von Merisalo & Larsen (1977) benutzte $\langle u^2 \rangle$ von Barron & Munn (1967b) in der quasiharmonischen Näherung berechnet ist, d.h. Anharmonizität ist insofern schon berücksichtigt, als sie die Ausdehnung des Kristalls bewirkt.

Die nach (5) in der harmonischen Näherung berechneten Werte für $\langle u^2 \rangle$ liegen für $T > 100$ K deutlich unter den experimentell bestimmten Werten (Fig. 4, Kurve 5). Daher wurde für $T > 100$ K die mittlere quadratische Auslenkung der Atome nach der Methode von Barron & Munn (1967b) für die Volumsausdehnung des Kristalls bei Temperaturerhöhung korrigiert.

Die Übereinstimmung der so korrigierten $\langle u^2 \rangle$ Werte (● in Fig. 4) mit den experimentellen Werten ist sehr gut. Es scheint also, dass zumindest in dem betrachteten Temperaturbereich zwischen 10 und 300 K die quasiharmonische Theorie für Zink zu befriedigenden Ergebnissen führt.

Frau S. Mertig möchte ich für die Hilfe bei der Durchführung meiner Rechenprogramme und Frau B. Cornelisen für die Ausführung der Abbildungen danken.

Literatur

- BARRON, T. H. K., BERG, W. T. & MORRISON, J. A. (1957). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **242**, 478–492.
- BARRON, T. H. K., LEADBETTER, A. J., MORRISON, J. A. & SALTER, L. S. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 125–131.
- BARRON, T. H. K. & MUNN, R. W. (1967a). *Philos. Mag.* **15**, 85–103.
- BARRON, T. H. K. & MUNN, R. W. (1967b). *Acta Cryst.* **22**, 170–173.
- BLACKMAN, M. (1955). *Handbuch der Physik, Kristallphysik* 1, pp. 325–382. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag.
- BORGONOV, G., CAGLIOTI, G. & ANTAL, J. J. (1963). *Phys. Rev.* **132**, 2, 683–688.
- BORN, M. & HUANG, K. (1954). *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford: Univ. Press.
- EICHENAUER, W. & SCHULZE, M. (1959). *Z. Naturforsch. Teil A*, **14**, 28–32.
- HERBSTSTEIN, F. H. (1960). *Adv. Phys.* **10**, 313–355.
- MERISALO, M. & LARSEN, F. K. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 351–354.
- MERISALO, M. & LARSEN, F. K., (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 325–327.
- ROSSMANITH, E. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 243–245.
- SALTER, L. S. (1965). *Adv. Phys.* **14**, 1–37.
- SKELTON, E. F. & KATZ, J. K. (1968). *Phys. Rev.* **171**, 3, 801–808.
- WILLIS, B. T. M. & PRYOR, A. W. (1975). *Thermal Vibrations in Crystallography*. Cambridge Univ. Press.
- YOUNG, J. A. & KOPPEL, J. U. (1964). *Phys. Rev.* **134**, 6A, A1476–A1479.

Acta Cryst. (1980). **A36**, 420–428

Morphologie Théorique du Composé Al_3Ni et Comparaison avec les Formes Observées

PAR D. TASSONI

TALLER, Calle Monsinor Granadillo 102-80, Valencia, Venezuela

ET J. P. RIQUET ET F. DURAND

Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques associé au CNRS (LA 29), ENSEEG, Domaine Universitaire BP 44, 38401 Saint Martin d'Hères, France

(Reçu le 27 mars 1979, accepté le 19 novembre 1979)

Abstract

The theoretical crystal morphology of the Al_3Ni intermetallic compound has been deduced from energy calculations. 14 directions of atomic periodic bond chains have been defined, using the Hartman method, from which 11 facet orientations have been determined. For each of them a computer simulation has given the relative potential energy of the atoms at the different sites on the surface, the corresponding energy of

fixing and hence the attachment order of the atoms. The theoretical morphology of Al_3Ni is shown to be made from planes $\{110\}$, $\{101\}$, $\{111\}$, $\{020\}$ and $\{002\}$. The first four plane directions have been observed on dendrites and massive crystals.

1. Introduction

Les cristaux bien formés présentent un ensemble de facettes caractéristiques, ensemble qui est désigné sous

le terme de morphologie. La justification de cette morphologie peut être recherchée soit dans le fait qu'elle minimise l'énergie libre superficielle du cristal, mais ceci ne s'applique que dans des conditions très particulières (Bienfait & Kern, 1964), soit plus généralement parce que seules subsistent les facettes dont la croissance est la plus lente.

Depuis longtemps on essaie de justifier quelles facettes font partie de la morphologie. La règle très simple de Donnay & Harker (1937) prévoit que les facettes présentes sont parallèles aux familles de plans réticulaires $\{hkl\}$ les plus denses, donc aux familles pour lesquelles la distance réticulaire $d(hkl)$ est la plus élevée. Comme le fait remarquer Hartman (1978) $d(hkl)$ est ici la période suivant laquelle la surface retrouve sa structure.

En fait les composés à structure complexe présentent de nombreuses exceptions à la règle précédente. Hartman (1973) fait intervenir la disposition des atomes par l'intermédiaire des chaînes périodiques de liaison (p.b.c.). Les facettes qui peuvent faire partie de la morphologie sont parallèles à des familles de plans réticulaires nommés plans F qui contiennent au moins deux p.b.c. dans une tranche d'épaisseur $d(hkl)$. Cette règle est suffisante pour les structures simples dans lesquelles le nombre de facettes F est réduit. Pour les structures plus complexes, leur nombre devient élevé et il faut faire appel à un critère quantitatif.

Dans ce but certains auteurs ont recours à la notion d'énergie d'attachement (Hartman, 1973; Bennema & Gilmer, 1973). Pour simplifier l'exposé nous présentons cette notion en nous référant à la croissance à partir de la phase vapeur. On peut considérer que le processus inverse, ici la sublimation, se fait en deux étapes. La première étape est le détachement d'une tranche d'épaisseur $d(hkl)$. Dans cette transformation le système reçoit l'énergie E_{att} . La seconde étape est la sublimation de la tranche séparée précédemment, la variation d'énergie correspondante étant notée E_{sl} . La somme de ces deux énergies est donc l'énergie de sublimation, notée ici E_{cr} . Bien entendu cette somme est constante quelle que soit la facette.

Récemment Hartman (1978) a signalé qu'en première approximation l'énergie d'attachement varie en raison inverse de la distance réticulaire, ce qui constitue une justification de la règle de Donnay & Harker (1937).

Dowty (1976) utilise cette notion d'énergie d'attachement pour en déduire les facettes $\{hkl\}$ susceptibles de constituer la morphologie. Pour chacune il calcule E_{att} correspondant à différentes positions de la surface dans la maille, positions parallèles à la direction de plan (hkl) : d'une position à l'autre la structure atomique de la surface change. Dowty (1976) cherche celle dont l'énergie d'attachement est minimum. Les facettes faisant partie de la morphologie sont celles pour lesquelles le rapport E_{att}/E_{cr} est le plus faible.

Les énergies E_{att} , E_{sl} et E_{cr} peuvent être calculées comme somme des énergies ε d'interaction entre paires d'atomes. Pour les composés intermétalliques ces énergies sont généralement inconnues. Toutefois une approximation habituellement utilisée est celle de Lennard-Jones (Torrens, 1972):

$$\varepsilon = C_n l^{-n} - C_p l^{-p},$$

où C_n , C_p , n et p sont des constantes, et l est la distance entre atomes. Le premier terme correspond à l'énergie d'attraction et le deuxième à celle de répulsion. Au point d'équilibre $l = l_0$, et pour $p = 2n$ [en effet dans la forme la plus usuelle (Torrens, 1972) du potentiel, $n = 6$ et $p = 12$], cette énergie d'interaction peut s'écrire

$$\varepsilon(l_0) = C_p l_0^{-p}.$$

Havinga (1972) applique cette forme de potentiel aux composés intermétalliques de type C16 (structure Al_2Cu). Il admet que la constante C_p dépend de la nature des atomes de la paire considérée. Se référant aux travaux de Pauling (1940) sur les constantes de l'énergie répulsive dans les cristaux ioniques, Havinga propose pour ces constantes les expressions suivantes:

$$C_{A-B} = \alpha(r_A + r_B)^{p-1} \quad \text{et} \quad C_{B-B} = \alpha(2r_B)^{p-1},$$

α est une constante. Ces approximations donnent de bons résultats pour les calculs des distances interatomiques dans les composés intermétalliques étudiés, et en particulier pour leur variation en fonction du rapport c/a de la maille (Havinga, 1972).

Nous essayons ici de déterminer la morphologie théorique du composé Al_3Ni , afin de la comparer avec les facettes que nous avons observées. Pour cela, nous appliquons les expressions de Havinga (1972) pour estimer les énergies des fixations successives des atomes sur la surface du cristal. Nous effectuons ce calcul sur les facettes F , après avoir déterminé les différentes p.b.c. de la structure Al_3Ni . Par rapport à la méthode de Dowty (1976), l'utilisation des facettes F présente deux avantages: il limite le nombre de facettes sur lesquelles porte le calcul, et en même temps il donne un modèle de la structure atomique de la tranche réticulaire étudiée (Hartman, 1978).

2. Détermination des p.b.c.

Al_3Ni possède une maille orthorhombique de symétrie $Pbnm$ selon la description DO_{11} , que nous adoptons pour ce travail (ou $Pnma$ selon la description DO_{20}), avec pour paramètres (Smithells, 1955) $a = 4,8$; $b = 6,6$ et $c = 7,35$ Å. Les coordonnées des atomes sont données dans le Tableau 1. Par la suite chaque atome est désigné par son numéro dans ce tableau.

Nous avons appliqué notre méthode de recherche des p.b.c. par ordinateur (Tassoni, Riquet & Durand, 1978a). Le voisinage de chaque atome a donc été

déterminé automatiquement. Ce résultat est résumé pour chaque type d'atome dans le Tableau 2. Ce tableau met en évidence deux types d'atomes Al: quatre atomes à coordinence 10 notés Al*, et huit atomes à coordinence 11, notés Al (Tableau 1).

Tableau 1. *Coordonnées des atomes dans la maille orthorhombique de Al_3Ni d'après Smithells (1955)*

Nature de l'atome	Numéro de l'atome	Coordonnées de l'atome
Ni	1	(0,445, 0,869, 0,25)
	2	(0,555, 0,131, 0,75)
	3	(0,055, 0,369, 0,25)
	4	(0,945, 0,631, 0,75)
Al	5	(0,915, 0,011, 0,25)
	6	(0,085, 0,989, 0,75)
	7	(0,585, 0,511, 0,25)
	8	(0,415, 0,489, 0,75)
	9	(0,356, 0,174, 0,053)
	10	(0,644, 0,826, 0,947)
	11	(0,356, 0,174, 0,447)
	12	(0,644, 0,826, 0,553)
	13	(0,144, 0,674, 0,053)
	14	(0,856, 0,326, 0,947)
	15	(0,144, 0,674, 0,447)
	16	(0,856, 0,326, 0,553)

Tableau 2. *Voisinage de chaque type d'atome dans la maille Al_3Ni*

Al* indique les atomes Al notés 5 à 8 sur le Tableau 1.

Nature de l'atome	Nombre de voisins	Nature des voisins	Distance interatomique (Å)
Ni	8	Al	2,417
			2,417
			2,44
			2,44
			2,443
			2,457
			2,516
			2,516
Al*	10	Ni	2,443
			2,457
			2,781
			2,781
			2,854
		Al	2,854
			2,873
			2,873
			3,06
			3,06
Al	11	Ni	2,417
			2,44
			2,516
			2,715
			2,715
		Al	2,781
			2,792
			2,854
			2,873
			2,896
			3,06

Les directions suivant lesquelles des p.b.c. peuvent exister ont également été déterminées automatiquement. Compte tenu de la symétrie de la maille et des positions particulières des atomes, nous avons cherché les chaînes p.b.c. dont le motif est Al_3Ni , Al_6Ni_2 et $Al_{12}Ni_4$, puisque le motif de la maille est formé par quatre molécules Al_3Ni . L'exécution du programme COLLAR (Tassoni, Riquet & Durand, 1978a) a mis en évidence six p.b.c. possibles de motif Al_3Ni , 13 de motif Al_6Ni_2 et quatre de motif $Al_{12}Ni_4$. Après étude de tous ces ensembles, nous avons constaté que les six chaînes de motif Al_3Ni sont effectivement des p.b.c.; des 13 ensembles de motif Al_6Ni_2 , cinq ont été éliminés: en effet les ensembles d'axe parallèles à [311] et [301] ne peuvent être contenus par aucune tranche réticulaire et ceux suivant [120], [310] et [012] ont été écartés car, dans ces directions, le motif de la chaîne étant égal à la moitié du motif de la maille, il faut pouvoir définir deux p.b.c. identiques, alors que dans ces trois cas il n'existe qu'un seul ensemble possible. Enfin nous avons éliminé les quatre ensembles de motif $Al_{12}Ni_4$ dans les directions [131], [013], [113] et [103] car ces ensembles ne peuvent être contenus dans aucune tranche réticulaire.

Nous avons reporté dans le Tableau 3 les p.b.c. de motif Al_3Ni et dans le Tableau 4 celles du motif Al_6Ni_2 . Ces tableaux comportent les atomes constituant les p.b.c. ainsi que les indices de la maille à laquelle ils appartiennent (Tassoni, Riquet & Durand, 1978a; Tassoni, 1978). Les p.b.c. sont présentées dans l'ordre même où le programme les obtient.

Tableau 3. *P.b.c. de motif Al_3Ni mises en évidence par l'ordinateur*

Les listes sont présentées dans l'ordre obtenu par le programme.

Direction de la p.b.c.	Liste des atomes composant l'ensemble et maille [u,w,v] dans laquelle ils se trouvent	Direction de la p.b.c.	Liste des atomes composant l'ensemble et maille [u,w,v] dans laquelle ils se trouvent
[100]	2 [000] 16 [000] 6 [110]	[110]	2 [000] 14 [000] 13 [101]
[001]	2 [100] 14 [000]	[101]	6 [100] 2 [110]
[010]	1 [000] 12 [000] 10 [000] 1 [001] 5 [010]	[011]	1 [000] 12 [000] 6 [100] 13 [101] 1 [011]
	1 [000] 9 [010] 7 [010] 1 [010] 11 [010]		1 [000] 11 [010] 8 [010] 13 [011] 1 [011]

Avec les 14 p.b.c. mises en évidence nous déterminons les familles des plans de type *F* et *S* (Hartman, 1973). Le Tableau 5 répertorie le caractère *F*, *S* ou *K* des 22 premières familles de plans de la classification de Donnay & Harker (1937). Ce tableau comporte également les p.b.c. contenues pour chaque famille de plans. Il faut remarquer que les 11 familles de plans à caractère *F* de la structure Al₃Ni correspondent aux 11 premiers plans de la classification de Donnay & Harker. Le raisonnement précédent ne suffit pas pour prévoir la morphologie du cristal. En effet l'extension des diverses facettes peut en éliminer certaines d'entre elles. Un critère additionnel est donc nécessaire.

Tableau 4. *P.b.c. de motif Al₆Ni₂ mises en évidence par l'ordinateur*

Les listes sont présentées dans le même ordre obtenu par le programme.

Direction de la p.b.c.	Atomes composant et maille [u,w,v] dans laquelle ils se trouvent	Direction de la p.b.c.	Atomes composant et maille [u,w,v] dans laquelle ils se trouvent
[111]	1 [000] 11 [010] 16 [010] 4 [010] 13 [111] 1 [111] 8 [010] 10 [010] 6 [110]	[021]	1 [000] 11 [010] 8 [010] 12 [010] 2 [020] 9 [021] 7 [021] 1 [021] 10 [010]
[210]	1 [000] 5 [010] 3 [110] 11 [110] 7 [110] 16 [110] 15 [210] 1 [210] 12 [000]	[102]	1 [000] 12 [000] 10 [000] 5 [011] 15 [101] 6 [101] 13 [102] 1 [102] 2 [010]
[201]	1 [000] 12 [000] 6 [100] 2 [110] 10 [100] 13 [201] 1 [201] 5 [010] 9 [111]	[121]	1 [000] 11 [010] 16 [010] 4 [010] 6 [110] 9 [121] 7 [121] 1 [121] 14 [020]
[211]	1 [000] 5 [010] 16 [010] 11 [110] 8 [110] 14 [110] 13 [211] 1 [211] 2 [110]	[112]	3 [000] 15 [000] 8 [000] 10 [000] 1 [001] 12 [001] 6 [101] 14 [011] 3 [112]

Tableau 5. *Caractère F, S ou K des familles de plans parmi les 22 premiers de la classification de Donnay & Harker (1937)*

Classement suivant Donnay & Harker	Familles de plans	P.b.c. contenues	Caractère de la famille
1	{101}	[010], [101], [111], [121]	<i>F</i>
2	{110}	[001], [110], [111], [112]	<i>F</i>
3	{002}	[100], [010], [110], [210]	<i>F</i>
4	{111}	[110], [101], [211], [121], [112], [011]	<i>F</i>
5	{020}	[100], [001], [101]	<i>F</i>
6	{021}	[100], [112]	<i>F</i>
7	{120}	[001], [210]	<i>F</i>
8	{112}	[111], [201], [021]	<i>F</i>
9	{121}	[111], [210]	<i>F</i>
10	{022}	[100], [011], [111], [211]	<i>F</i>
11	{200}	[010], [011], [021]	<i>F</i>
12	{210}	—	<i>K</i>
13	{122}	[011]	<i>S</i>
14	{103}	—	<i>K</i>
15	{211}	[102]	<i>S</i>
16	{113}	[121]	<i>S</i>
17	{130}	—	<i>K</i>
18	{131}	—	<i>K</i>
19	{212}	—	<i>K</i>
20	{221}	—	<i>K</i>
21	{213}	—	<i>K</i>
22	{024}	[121]	<i>S</i>

3. Evaluation de l'énergie de fixation des atomes

Nous utilisons ici les constantes d'interactions atomiques proposées par Havinga (1972) pour évaluer les énergies des fixations des atomes à la surface du cristal Al₃Ni. Un calcul effectué avec les premiers et les deuxièmes voisins montre que les rapports des énergies potentielles d'interaction des différents types d'atome sont modifiés de moins de 1,5%. De plus le temps de calcul est beaucoup augmenté. Nous tenons donc compte uniquement (Tableau 2) des paires Ni-Al et Al-Al, les atomes Ni étant trop éloignés les un des autres (3,794 Å). Les constantes de l'expression de l'énergie potentielle d'interaction entre paires d'atomes sont donc définies par:

$$C_{Al-Al} = \alpha(2r_{Al})^{p-1}$$

$$\text{et } C_{Al-Ni} = \alpha(r_{Al} + r_{Ni})^{p-1}.$$

Dans le cristal, une molécule Al₃Ni est formée par un atome Ni, un atome Al* et deux atomes Al. Compte tenu du nombre d'atomes voisins et des distances *l_i* figurant dans le Tableau 2, l'énergie potentielle d'interaction de ces atomes s'écrit:

$$E_{Ni} = \alpha(r_{Al} + r_{Ni})^{p-1} \sum_{i=1}^8 l_i^{-p}, \quad (1)$$

$$E_{\text{Al}} = \alpha \left[(2r_{\text{Al}})^{p-1} \sum_{i=1}^8 l_i^p + (r_{\text{Al}} + r_{\text{Ni}})^{p-1} \sum_{j=1}^3 l_j^p \right], \quad (2)$$

$$E_{\text{Al}^*} = \alpha \left[(2r_{\text{Al}})^{p-1} \sum_{i=1}^8 l_i^p + (r_{\text{Al}} + r_{\text{Ni}})^{p-1} \sum_{j=1}^2 l_j^p \right]. \quad (3)$$

Pour simplifier le problème des interactions du milieu avec le cristal à l'interface, nous considérons que le cristal croît à partir d'un gaz parfait. Nous discuterons plus loin le choix de ce système.

La constante α relative à Al_3Ni peut être évaluée à partir de la réaction de sublimation du composé: l'enthalpie correspondante se déduit de celle de la réaction de formation à partir de Al et Ni cristallisés (Barin, Knacke & Kubaschewski, 1977), et des enthalpies de sublimation de ces éléments (*Thermochemical Tables*, 1971; *Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements*, 1973):

$$\begin{aligned} \text{Al}_3\text{Ni} (c) &\rightarrow 3 \text{Al}(g) + \text{Ni}(g) \\ \Delta H_{298}^0 &= -\frac{1}{2} \mathcal{N} [E_{\text{Ni}} + E_{\text{Al}^*} + 2E_{\text{Al}}] \\ &= 1,56 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

\mathcal{N} est le nombre d'Avogadro. Nous négligeons ici la variation d'enthalpie de sublimation avec la température ainsi que le travail des forces de pression. Le calcul de E_{Ni} , E_{Al^*} et E_{Al} est effectué avec (1) à (3).

Les rayons atomiques (Smithells, 1955) sont $r_{\text{Ni}} = 1,25$ et $r_{\text{Al}} = 1,43$ Å. Dans ce travail nous utilisons $p = 12$ comme Havinga (1972). L'influence sur le calcul de la valeur de p choisie sera discutée au §7. Il en résulte la valeur de

$$\alpha = 1,93 + 10^{-19} \text{ J Å}.$$

Nous avons calculé l'énergie potentielle d'interaction pour chaque atome dans le cristal:

$$E_{\text{Ni}} = 16,7 \times 10^{-19} \text{ J} = 10,42 \text{ eV},$$

$$E_{\text{Al}^*} = 9,38 \times 10^{-19} \text{ J} = 5,85 \text{ eV},$$

$$E_{\text{Al}} = 12,8 \times 10^{-19} \text{ J} = 7,99 \text{ eV}.$$

En transposant au composé Al_3Ni la notion classique de position de demi-cristal et l'énergie correspondante, nous en déduisons deux valeurs de l'énergie $E_{i\text{dc}}$ qui correspondent aux positions de demi-cristal d'un atome de nickel et de l'atome d'aluminium le plus stable:

$$E_{\text{Ni dc}} = 8,35 \times 10^{-19} \text{ J}; \quad E_{\text{Al dc}} = 6,4 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Dans la suite de l'exposé elles servent de référence pour donner l'ordre dans lequel les fixations atomiques se succèdent.

Nous imaginons que les atomes Al et Ni, initialement à l'état de vapeur (énergie potentielle d'interaction nulle), viennent se fixer successivement sur la surface du cristal. A l'instant initial celui-ci est parfait et sa

surface est une facette F parfaite. Les atomes se fixent successivement aux positions correspondant à leur espèce (Fig. 1). Il n'y a pas de relaxation à l'interface; les atomes qui occupent les positions offertes forment des liaisons de même longueur que celles constituées entre atomes correspondants à l'intérieur du cristal.

Nous simulons par ordinateur le processus des fixations successives grâce au programme *CRECER*, écrit en langage Fortran IV. Il évalue, pour chaque facette F , l'énergie potentielle d'interaction E_i des différentes positions offertes à l'interface. Ces différentes E_i ($i = \text{Al}$ ou Ni) sont calculées en considérant les liaisons qui se forment à travers l'interface avec les atomes du cristal lorsqu'une position est occupée par un atome 'fluide'. Elles sont ensuite comparées aux $E_{i\text{dc}}$ respectives du nickel ou de l'aluminium. Il y a fixation de l'atome i sur le site pour lequel le rapport $E_i/E_{i\text{dc}}$ est maximal. Cette première fixation modifie l'énergie potentielle de liaison des positions encore offertes et peut en créer des nouvelles. Les E_i des positions modifiées ou créées par la fixation de ce premier atome sont à nouveau calculées et le même processus est répété. Pour chaque fixation le programme détermine les contributions de E_i respectivement à E_{att} (énergie potentielle des liaisons qui traversent l'interface) et à E_{sl} (énergie potentielle des liaisons qui se forment dans la tranche en train de croître). Le calcul se termine quand toutes les positions contenues dans le volume défini par $d(hkl)$ distance entre plans de la famille réticulaire $\{hkl\}$ étudiée, et l'aire réticulaire de Bravais correspondante, ont été occupées. Les résultats sont écrits sous forme d'une liste comportant: les indices de la facette étudiée, le numéro de la position occupée à chaque fixation (ce numéro est celui de la position atomique figurant sur le Tableau 1), la valeur E_i correspondante, son rapport à $E_{i\text{dc}}$, les contributions de E_i à E_{att} et à E_{sl} pour chaque fixation, et la somme des E_i c'est-à-dire E_{cr} exprimée par molécule une fois toutes les positions occupées.

4. Résultats et importance relative des facettes F

Ce calcul purement énergétique ne prétend pas décrire le processus réel de croissance du cristal qui est la

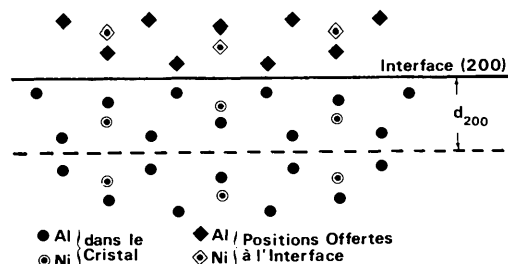


Fig. 1. Facette (200) du cristal Al_3Ni : projection parallèle à $[010]$ montrant les positions des atomes dans le cristal et les sites offerts à l'interface.

formation et le développement de germes bidimensionnels. Cependant ce calcul de l'énergie d'attachement d'une tranche permet également de comparer l'énergie potentielle de liaison des sites offerts par la surface, en cours de croissance d'une part, avant la croissance d'autre part. Cette comparaison permet de voir si, une fois la tranche commencée, les sites offerts sont effectivement plus stables que ceux de la surface singulière.

Lors de cette application nous avons effectivement constaté que, une fois qu'une tranche à caractère *F* a commencé sa croissance, les sites offerts par la surface singulière sont moins stables que ceux situés au sein de la tranche. Donc une facette *F* aura tendance à croître effectivement couche par couche ainsi que Hartman (1965) l'indique.

Dans la Fig. 2 nous montrons les niveaux d'énergie à chaque fixation pour deux facettes *F*. Sur cette figure sont indiquées les valeurs de E_{1dc} , E_l et la valeur E_1 de l'énergie correspondant à la première fixation, qui est aussi l'énergie potentielle du site le plus favorable offert par la surface singulière parfaite.

D'après nos calculs les facettes *F* du composé Al_3Ni se différencient en deux classes: la première formée des facettes {020}, {101} et {110}, dont l'énergie de fixation du premier atome est environ 0,75 fois celle de l'énergie de demi-cristal respective, et l'autre, formée par les huit autres facettes *F* pour lesquelles l'énergie de la première fixation est environ 0,9 fois celle de l'énergie

de demi-cristal. Le programme *CRECER* permettrait également de différencier les facettes d'après les contributions de l'énergie de chaque fixation particulière à E_{att} et E_{sl} .

L'application du programme *CRECER* à Al_3Ni a permis d'obtenir les valeurs de E_{att} et E_{sl} pour les 11 facettes à caractère *F* que nous avons déterminées pour cette structure (Tableau 5). Nous avons reporté ces résultats sur le Tableau 6, où les facettes sont classées dans l'ordre croissant de E_{att} . Nous avons vérifié que d'une facette à l'autre le programme retrouve pour $E_{cr} = E_{att} + E_{sl}$ la valeur correspondant à l'enthalpie de sublimation et ceci à mieux que 1%.

Connaissant E_{att} pour les facettes à caractère *F*, nous pouvons déterminer pour l'interface cristal-vapeur, la valeur de l'énergie spécifique de surface γ par l'expression donnée par Hartman (1978):

$$\gamma = (Z/2V)d(hkl) E_{att}$$

Z est le nombre de molécules et V le volume de la maille dans laquelle a été effectué le calcul de E_{att} et $d(hkl)$ est la distance réticulaire de la facette considérée. D'après le Tableau 6 le classement des familles en fonction de γ n'a pas de relation simple ni avec le classement de Donnay & Harker (1937), ni avec celui de E_{att} ; en effet, les deux grandeurs $d(hkl)$ et E_{att} interviennent conjointement dans l'expression. γ est minimum pour la facette {111}. Entre ce minimum et la valeur maximale obtenue pour la facette {002}, l'écart atteint 30%. Ces valeurs ainsi calculées doivent être considérées comme des valeurs à zéro Kelvin de l'énergie superficielle. Bien que l'entropie de surface de notre composé ne soit pas connue, il est vraisemblable que l'énergie libre superficielle à la température de croissance prendrait, pour les mêmes facettes, des valeurs plus proches les unes des autres. Enfin, les valeurs ainsi estimées pour le composé Al_3Ni sont intermédiaires entre les valeurs calculées par

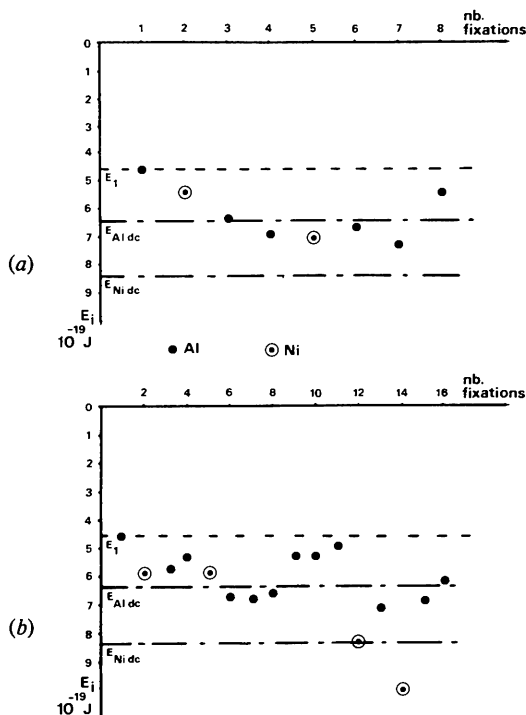


Fig. 2. Fixations successives sur deux facettes de Al_3Ni . (a) {020}; (b) {101}.

Tableau 6. Caractéristiques des onze familles de plans à caractère *F* du cristal Al_3Ni

Le rapport E_l/E_{1dc} est donné pour la fixation du premier atome.

Familles de plans	Classement selon Donnay & Harker (1937)	E_{att} (10^{-19} J/molécule)	E_{sl} (10^{-19} J/molécule)	E_l/E_{1dc}	γ ($J m^{-2}$)
{110}	2	7,07	18,83	0,76	2,357
{101}	1	7,11	18,74	0,73	2,454
{111}	4	7,65	18,15	0,88	2,255
{020}	5	8,5	17,35	0,72	2,409
{002}	3	9,84	16,18	0,89	3,106
{021}	6	10,77	15,22	0,93	2,784
{112}	8	11,65	14,22	0,92	2,671
{120}	7	12,06	13,76	0,91	2,816
{022}	10	12,07	13,76	0,93	2,545
{200}	11	12,9	12,9	0,94	2,659
{121}	9	12,95	12,95	0,95	2,836

Eustathopoulos (1974) pour l'aluminium ($1,651 \text{ J m}^{-2}$) et pour le nickel ($2,834 \text{ J m}^{-2}$) éléments constitutifs de Al_3Ni .

5. Morphologie théorique du composé Al_3Ni

Il est admis que les facettes qui présentent la plus faible vitesse de croissance normale seront présentes dans la morphologie du cristal. Ces facettes correspondent à celles qui ont une E_{att} plus faible (Hartman, 1978, 1973; Bennema & Gilmer, 1973). Donc, dans le Tableau 6 les facettes se trouvent classées dans l'ordre décroissant de leur importance morphologique.

En admettant que la vitesse de croissance normale est proportionnelle à E_{att} et par analogie avec la construction de Wulff (1901) relative à la forme d'équilibre, Felius (1976) construit un diagramme polaire dans lequel chaque facette $\{hkl\}$ du cristal est placée à une distance de l'origine qui est proportionnelle à la valeur correspondante de E_{att} . Les facettes qui font partie de la forme de croissance peuvent être déterminées dans des projections parallèles aux directions de bas indices.

Nous avons établi ces diagrammes pour Al_3Ni avec les valeurs de E_{att} données dans le Tableau 6. Dans la Fig. 3(a), projection parallèle à la direction $\{001\}$, nous avons représenté les formes $\{110\}$, $\{200\}$ et $\{020\}$. La section interne de cette projection est constituée des formes de plans $\{020\}$ et $\{110\}$. $\{200\}$ n'est donc pas présente dans la morphologie de croissance de Al_3Ni . Sur la Fig. 3(b) nous avons construit la projection parallèle à $\{010\}$. Ici nous avons représenté les formes de plans $\{002\}$ et $\{101\}$ ainsi que les arêtes $\{001\}$, qui sont les intersections des formes $\{110\}$ de la Fig. 3(a). La section interne de cette projection est constituée des formes $\{101\}$ et $\{002\}$ ainsi que par les arêtes $\{001\}$. La Fig. 3(c) montre la projection parallèle à $\{100\}$. La section interne est formée par les familles $\{002\}$ et $\{020\}$ ainsi que par les arêtes $\{011\}$, qui sont l'intersection des formes $\{111\}$ de la Fig. 3(d). Les Figs. 3(a) à 3(d), et les autres projections parallèles aux directions $\{111\}$, $\{110\}$ et $\{101\}$ que nous avons effectuées, montrent que la morphologie de croissance de Al_3Ni est constituée par les formes $\{110\}$, $\{101\}$, $\{111\}$, $\{020\}$ et $\{002\}$ exclusivement.

En maintenant les extensions des facettes obtenues dans les Figs. 3(a) à 3(d), nous avons construit la Fig. 3(e) qui est une vue en perspective de la forme de croissance de Al_3Ni ainsi obtenue.

6. Comparaison avec les formes observées

Dans un autre article (Tassoni, Riquet & Durand, 1978b) nous avons décrit la morphologie des dendrites Al_3Ni obtenues lors de la solidification d'un alliage aluminium-nickel hypereutectique. Les facettes de ces

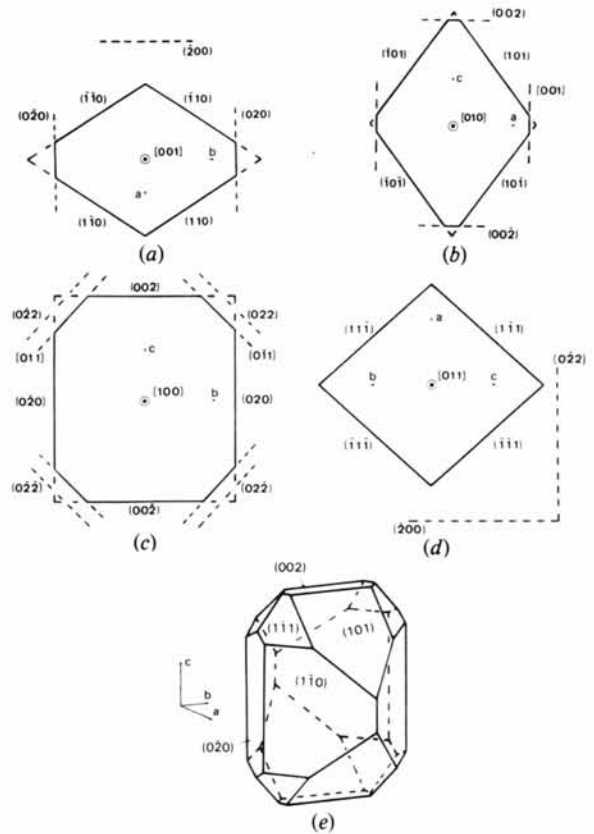


Fig. 3. Construction de la forme théorique de cristal Al_3Ni . (a) Projection parallèle à la direction $\{001\}$; (b) projection parallèle à $\{010\}$; (c) projection parallèle à $\{100\}$; (d) projection parallèle à $\{011\}$; (e) vue en perspective de la forme de croissance de Al_3Ni ainsi obtenue.

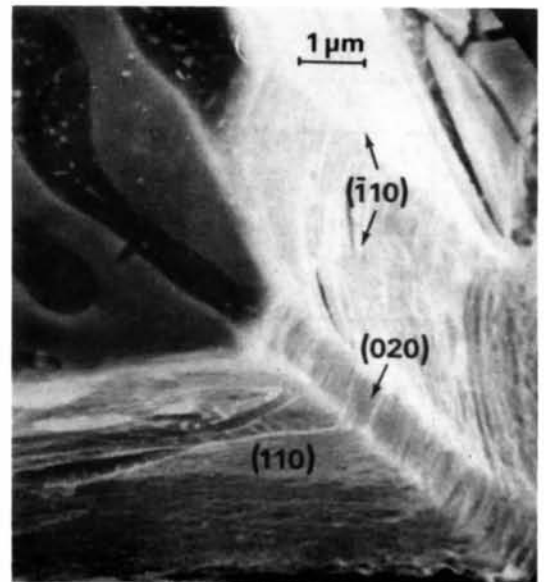


Fig. 4. Vue au microscope électronique à balayage d'une dendrite Al_3Ni . Elle s'est formée lors de la solidification rapide d'une fine couche de liquide hypereutectique à la fin d'une expérience de croissance en solution métallique de Al_3Ni .

dendrites appartiennent aux formes de plans $\{110\}$, $\{101\}$ et $\{111\}$.

Lors d'expériences de croissance en solution métallique (Tassoni, 1978) de fines dendrites Al_3Ni naissent à partir d'une fine couche de liquide hypereutectique par un processus de solidification plus rapide que pour celui étudié par Tassoni, Riquet & Durand (1978*b*). Les observations au microscope électronique à balayage conjointement au traitement par géométrie descriptive (Tassoni, Riquet & Durand, 1978*b*) ont permis de caractériser des facettes très étroites de la famille $\{020\}$, qui étaient visiblement sur le point de disparaître de la morphologie des dendrites. La Fig. 4 est une photographie d'une de ces dendrites.

Dans les mêmes expériences de croissance en solution métallique (Tassoni, 1978) nous avons obtenu la solidification monophasée de Al_3Ni autour d'un germe de nickel polycristallin. Nous avons caractérisé différents cristaux obtenus; les seules facettes présentes appartiennent aux formes $\{110\}$ et $\{101\}$ dans cet ordre d'importance.

Par conséquent nos diverses expériences donnent dans l'ordre d'importance morphologique les familles de plans $\{110\}$, $\{101\}$, $\{111\}$ et $\{020\}$. Nous n'avons pas observé d'autres facettes pour Al_3Ni . Nous constatons que ces familles se retrouvent dans le Tableau 6, dans l'ordre même observé pour leurs extensions relatives. Cependant les plans $\{002\}$ n'ont jamais été observés, et les plans $\{020\}$ et $\{111\}$ n'ont été observés que sur des dendrites et ils ont disparu sur des cristaux de taille plus importante.

7. Discussion

Les calculs du §4 ont été effectués avec $p = 2n = 12$. Afin de déterminer l'influence éventuelle de ce paramètre, nous les avons repris avec $p = 2n = 10$ et 8. Les valeurs des énergies reportées dans le Tableau 6 diminuent lentement et de façon monotone avec p . Les écarts relatifs entre les valeurs des facettes demeurent sensiblement les mêmes. En particulier le classement suivant E_{att} n'est pas modifié. Dans la 'construction de Felius' (1976) les facettes $\{020\}$ et $\{002\}$ se trouvent faiblement réduites sans toutefois disparaître. La morphologie de croissance ne s'en trouve donc pas modifiée.

Pour simplifier l'étude nous avons considéré que la croissance s'effectue à partir de la vapeur. Or nos observations portent sur des cristaux ou des dendrites formés à partir d'un alliage liquide. Malgré cette différence nous constatons que notre calcul permet de prévoir les quatre familles de facettes les plus étendues dans la morphologie.

Par définition l'énergie d'attachement ne dépend que des interactions à l'état solide, et pas du tout du milieu dans lequel s'effectue la croissance. En appliquant le

postulat suivant lequel la vitesse de croissance est proportionnelle à l'énergie d'attachement nous admettons implicitement qu'un même cristal présente toujours la même morphologie quel que soit le milieu de croissance. Nos observations confirment cette idée du moins en ce qui concerne la phase vapeur et notre solution métallique.

Si nos calculs étaient repris pour simuler la croissance à partir de la solution liquide, et en admettant que nous disposions d'un modèle adéquat de l'alliage liquide, les valeurs E_i , E_{idc} et E_{sl} se trouveraient considérablement réduites. Toutefois il n'est pas évident que les valeurs relatives des rapports E_i/E_{idc} s'en trouvent bouleversées ainsi que l'allure des diagrammes de la Fig. 2.

8. Conclusions

Dans le composé Al_3Ni nous avons déterminé 14 familles de chaînes périodiques de liaison, qui permettent de définir 11 directions de plans réticulaires à caractère F . Nous constatons que celles-ci sont également les 11 premières familles données par la classification de Donnay & Harker (1937).

Afin de déterminer ceux de ces plans qui font partie de la morphologie des cristaux, nous avons effectué un calcul énergétique. En utilisant le potentiel de Lennard-Jones et l'expression des constantes donnée par Havinga (1972), nous avons évalué les énergies potentielles de liaison dans la structure Al_3Ni , et les énergies des fixations successives des atomes sur les différentes facettes. Le calcul permet de visualiser l'ordre de fixation énergétiquement favorable. Il montre que sur une facette à caractère F les premières fixations sont nettement plus difficiles que les suivantes, ce qui traduit que la croissance d'une facette F s'effectue tranche par tranche.

Par une construction reposant sur la valeur de l'énergie d'attachement, nous en déduisons que la morphologie théorique de Al_3Ni devrait comporter les facettes $\{110\}$, $\{101\}$, $\{111\}$, $\{020\}$ et $\{002\}$ dans l'ordre d'extension décroissante. Nous avons observé les quatre premières familles sur des dendrites et des cristaux massifs. Seule la famille $\{002\}$ n'a jamais été observée.

Ce travail a été possible grâce à la bourse dont l'un de nous (DT) a disposé de la part de la Fundacion Gran Mariscal de Ayacucho, Caracas, Vénézuéla.

Références

- BARIN, I., KNACKE, O. & KUBASCHEWSKI, O. (1977). *Thermochemical Properties of Inorganic Substance, Supplement*. Berlin: Springer.

- BENNEMA, P. & GILMER, G. M. (1973). *Kinetics of Crystal Growth*. In *Crystal Growth: An Introduction*, edited by P. HARTMAN. Amsterdam: North-Holland.
- BIENFAIT, M. & KERN, R. (1964). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **87**, 604–613.
- DONNAY, J. D. H. & HARKER, D. (1937). *Am. Mineral.* **22**, 446–467.
- DOWTY, E. (1976). *Am. Mineral.* **61**, 448–457.
- EUSTATHOPOULOS, N. (1974). Thèse de Docteur-ès-Sciences Physiques, Univ. de Grenoble.
- FELIUS, R. O. (1976). *Structural Morphology of Rutile and Trirutile Type Crystals*. Dutch Efficiency Bureau, Pijnacker.
- HARTMAN, P. (1965). *Absorption et Croissance Cristalline*, Colloque CNRS, Nancy.
- HARTMAN, P. (1973). *Structure and Morphology*. In *Crystal Growth: An Introduction*, edited by P. HARTMAN. Amsterdam: North-Holland.
- HARTMAN, P. (1978). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **101**, 195–201.
- HAVINGA, E. E. (1972). *J. Less-Common Met.* **27**, 187–193.
- PAULING, L. (1940). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca, New York: Cornell Univ. Press.
- Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements* (1973). ASM, Metal Park, Ohio.
- SMITHELLS, C. J. (1955). *Metal Reference Book*. London: Butterworth.
- TASSONI, D. (1978). Thèse de Docteur-Ingénieur, Univ. de Grenoble.
- TASSONI, D., RIQUET, J. P. & DURAND, F. (1978a). *Acta Cryst.* **A34**, 55–60.
- TASSONI, D., RIQUET, J. P. & DURAND, F. (1978b). *J. Cryst. Growth*, **44**, 241–246.
- Thermochemical Tables* (1971). 2nd ed. JANAF, NBS, Washington.
- TORRENS, I. M. (1972). *Interatomic Potentials*. New York: Academic Press.
- WULFF, G. (1901). *Z. Kristallogr. Mineral.* **34**, 449–530.

Acta Cryst. (1980). **A36**, 428–432

Intermolecular Energy and Structure of Tetrathiafulvalene (TTF) Stacks from Atom–Atom Potentials

BY H. A. J. GOVERS AND C. G. DE KRUIF

General Chemistry Laboratory, Chemical Thermodynamics Group, State University of Utrecht, Padualaan 8, Utrecht 2506, The Netherlands

(Received 26 October 1979; accepted 3 December 1979)

Abstract

The lattice energy of isolated, regular tetrathiafulvalene stacks was minimized for a longitudinal slip of the molecules relative to each other at constant intermolecular separation and transverse slip. The van der Waals and repulsive interactions were calculated from atom–atom potentials. A simple expression is presented for the electrostatic interaction in neutral and charged stacks. This electrostatic contribution was calculated from CNDO/2 atomic point charges. The latter contribution proved to be negligible for stacks built up from neutral molecules. For these stacks the minimum of the lattice energy is achieved at a slip of 0.1–0.2 Å below the observed values. Eclipsed stacks, with zero slip, appeared to be only 3.35 kJ mol⁻¹ less stable than slipped ones. In stacks built up from positively charged molecules the van der Waals and repulsive contributions are dominated completely by the electrostatic interaction. These stacks tend to a structure with infinite slip.

0567-7394/80/030428-05\$01.00

Introduction

The existence of segregated stacks of acceptor and donor molecules (Soos, 1974) is an important condition for high electrical conductivity and other one-dimensional properties of compounds like tetrathiafulvalene–tetracyanoquinodimethane, TTF–TCNQ (Kistenmacher, Phillips & Cowan, 1974). In TTF compounds two different kinds of stacking are found. In the first (Kistenmacher, Phillips & Cowan, 1974; Cooper, Edmonds, Wudl & Coppens, 1974), the flat TTF molecules are slipped relative to each other along the longitudinal molecular axis by $\delta = 1.6\text{--}1.7$ Å. In the second (Scott, La Placa, Torrance, Silverman & Welber, 1977; Wudl, Schafer, Walsh, Rupp, Di Salvo, Waszczak, Kaplan & Thomas, 1977), the molecules eclipse with $\delta \approx 0.0$ Å. In both kinds the slip, ϵ , in the transverse direction of the short molecular axis is about 0.0 Å. A range of 3.3 to 3.8 Å is observed for the intermolecular separation, R .

A second condition is the existence of partial charge
© 1980 International Union of Crystallography