

contraire, si seulement un plan (H, K, L) tous les p_3'' plans est conservé (partiellement ou totalement), il apparaîtra des taches de surstructure correspondant aux indices $H/p_3'', K/p_3'', L/p_3''$. Cette question sera reprise ultérieurement (Rolley-Le Coz & Billiet, 1980).

Remarque ajoutée lors de la correction des épreuves

Les méthodes mises au point pour analyser la conservation réticulaire peuvent certainement être appliquées à l'analyse de la distribution des noeuds dans les

rangées et les plans des réseaux colorés dont l'étude a été entreprise par Harker (1978).

Références

- BILLIET, Y. (1979). *Acta Cryst.* A35, 485–496.
 BILLIET, Y. & ROLLEY-LE COZ, M. (1980). *Acta Cryst.* A36, 242–248.
 HARKER, D. (1978). *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 75, 5264–5267.
 ROLLEY-LE COZ, M. & BILLIET, Y. (1980). En préparation.

Acta Cryst. (1980). A36, 792–795

Etude des Phases Ordonnées à Longue Période Irrationnelle. Les Alliages AuCu II et AuCu–Zn

PAR MICHEL GUYMONT

Laboratoire de Cristallographie et Physique des Matériaux, Bâtiment 490, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay CEDEX, France

ET RICHARD PORTIER ET DENIS GRATIAS

CECM, 15 rue Georges Urbain, 94400 Vitry sur Seine, France

(Reçu le 15 octobre 1979, accepté le 8 avril 1980)

Abstract

It is shown, by electron diffraction and high-resolution microscopy, that AuCu II is a typical example of an irrational long-period alloy, contrary to Ag_3Mg , for instance, which is a typical rational long-period alloy. Antiphase boundaries are not planar (as is the case for Ag_3Mg) but rather fluctuating around a mean position, as shown by high-resolution images; this structure is well described by Jehanno & Pèrio's model [*J. Phys.* (1964), 25, 966–974], which always involves some disorder localized in the boundaries themselves. The long period is always the result of an average of domains of different lengths, thus giving a *statistical* meaning to the irrationality. This structural behaviour is not confined to alloys with large values of the mean length of domains, as is demonstrated by the study of AuCu–Zn.

Introduction

Au contraire des alliages ordonnés à longue période variant de façon *rationnelle* et *discontinue* avec la

composition, représentés par Ag_3Mg (Guymont & Gratias, 1979; Portier, Gratias, Guymont & Stobbs, 1980), les alliages ordonnés à antiphases périodiques (APP) *irrationnelles*, dont nous considérons AuCu II comme le prototype, sont des structures où la longue période varie de façon *continue* avec la composition: il est impossible d'exprimer la longueur moyenne M des domaines (mesurée en unités de la maille de Bravais de l'alliage désordonné $A1$) sous forme d'une fraction, comme c'est le cas pour toutes les compositions examinées de Ag_3Mg ordonné (Guymont & Gratias, 1978).

Nos observations confirment que les frontières d'antiphase, qui sont des plans dans Ag_3Mg , sont, dans AuCu II, fluctuantes à toute concentration autour d'une position moyenne déterminée qui donne une valeur *statistique* pour M , conformément au modèle de Jehanno & Pèrio (1964; Jehanno, 1965).

Ce comportement 'statistique' n'est pas limité aux APP a grandes valeurs de M : nous montrerons que le ternaire AuCu–Zn constitue un exemple de structure APP de type AuCu II où M peut prendre des valeurs allant de 5 à environ 1,5 suivant la concentration en Zn.

Résultats des observations et interprétation

1. Préparation des alliages et observations

Des alliages AuCu ont été préparés (50 at.% Au et 55 at.% Au) à partir d'or et de cuivre purs mélangés dans les proportions voulues par fusion au four à induction à haute fréquence. Les alliages AuCu-Zn ont été faits en partant de AuCu 50 at.% en ajoutant des quantités variables de zinc, par fusion en ampoules de quartz scellées sous vide. Après trempe, les lingots ont été laminés jusqu'à obtenir des rubans d'épaisseur environ 0,1 mm. Les échantillons ont été découpés dans ces rubans. Après un recuit de recristallisation de 24 h à environ 820 K, les échantillons ont été portés pendant plusieurs jours à des températures variant de 573 à 678 K.

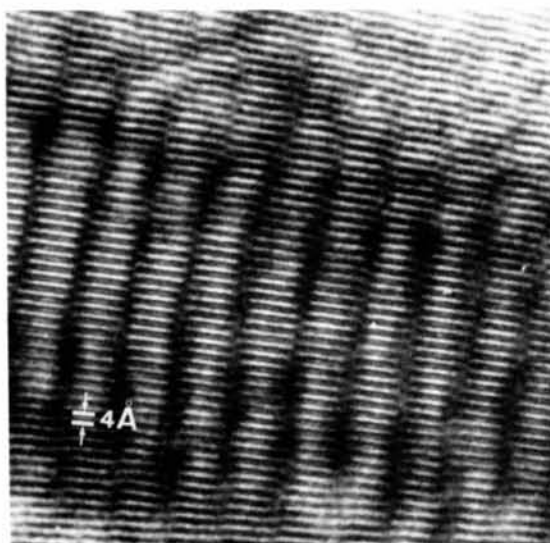
Ensuite, amincis électrolytiquement dans un bain acétochromique, ils ont été observés aux microscopes électroniques Philips EM 300 ou Jeol 120 CX à 100 kV.

2. L'alliage AuCu II. Discussion des résultats

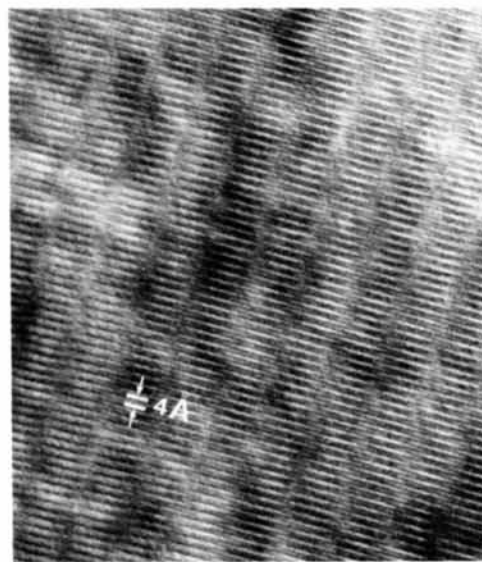
Nous avons montré ailleurs (Guymont & Gratias, 1978; Guymont, 1979) deux diffractogrammes électroniques réalisés sur des échantillons de AuCu II à 55 at.% Au et à la concentration stoechiométrique. Sur le premier diagramme, on distingue nettement le chevauchement des deux séries de réflexions APP d'indices $2 - (2p + 1)/2M, 0, \bar{1}$ et $(2p + 1)/2M, 0, \bar{1}$. Le deuxième diffractogramme, montrant *tous* les ordres de réflexion, a permis de mesurer sans ambiguïté la valeur exacte $M = 5$. Ce fait surprenant semble confirmer la structure Johansson & Linde (1936) (structure à longue période rationnelle $2M = 10$) et diffère de la valeur 5,13 obtenue par Jehanno (Jehanno & Péro, 1962; Jehanno, 1965). Il confirme néanmoins une autre mesure effectuées par rayons X sur monocristaux (Okamura, Iwasaki & Ogawa, 1968).

Cependant, les images obtenues à l'aide d'un diaphragme d'objectif englobant les taches APP montrent des franges floues et sinueuses rappelant une paroi fluctuante de type Jehanno (Guymont & Gratias, 1978) comme celles obtenues sur Cu_3Pd II (Guymont & Gratias, 1976). L'intérêt d'un examen en haute résolution est évident. De telles observations de parois d'antiphase dans AuCu II ont déjà été rapportées, mais pour des compositions incertaines (Mihama, 1971) ou hors stoechiométrie (Watanabe & Takashima, 1975). Nous avons effectué à notre tour cette observation sur AuCu II 50 at.% ($M = 5$). La Fig. 1(a) montre le résultat de cet examen (des taches fondamentales du plan (010)* ont été incluses, en plus des taches APP, dans le diaphragme d'objectif). L'allure sinueuse des franges est bien visible, et subsiste lorsqu'on change les conditions de défocalisation. Cet aspect est en contraste frappant avec l'aspect rectiligne des franges obtenues

avec Ag_3Mg (cf. photos dans Portier *et al.*, 1980). Le décalage subi par les franges transverses (provenant d'interférences avec les taches fondamentales incluses dans le diaphragme d'objectif) à la frontière d'antiphase correspond au déplacement d'antiphase. Il est visible que les domaines ont des longueurs variables et que la valeur 5 mesurée sur le diffractogramme est une valeur *statistique*. En effet, l'aspect sinueux des parois est d'autant plus révélateur qu'il correspond à une valeur mesurée entière pour M . Ainsi, le modèle de Johansson & Linde (1936) n'est réalisé que *statistiquement*. Par conséquent, le fait que la valeur de M



(a)



(b)

Fig. 1. (a) Image haute résolution sur AuCu II 50 at.%. Les domaines de longueurs différentes sont bien visibles. (b) Résolution supérieure sur le même échantillon.

mesurée sur le diffractogramme soit entière ne permet pas, à lui seul, de décider si l'on a affaire à un alliage de type Ag_3Mg (à frontières planes et fines) ou de type irrationnel (à frontières fluctuantes): en effet, M peut être entier pour une structure statistique; dans ce cas, la valeur entière est purement fortuite et ne distingue en rien d'autre la structure correspondante des autres structures statistiques avec $M \neq 5$. Une meilleure résolution estompe les parois et ne laisse voir que l'enchevêtrement des domaines (Fig. 1b).

On aurait pu penser qu'une structure rationnelle avec $M = 5$ est favorisée énergétiquement par rapport à une structure à frontières fluctuantes: on voit qu'il n'en est rien. Il aurait également pu se faire que les valeurs statistiques de M correspondent à un désordre de succession de parois planes de type Fujiwara (1957), qui aurait encore été compatible avec des réflexions APP fines: ce n'est pas le cas non plus. La microscopie électronique à haute résolution a permis de trancher la question sans ambiguïté: au lieu d'un comportement style 'intermétallique infiniment adaptable' (Ag_3Mg) on a affaire pour AuCu II à un comportement 'statistique' qui est, dans ce cas, la véritable signification physique du terme 'irrationnel'.

3. L'alliage AuCu-Zn

On a rapporté pour les alliages APP que nous considérons comme étant de structure *irrationnelle*, c'est à dire dont la longue période varie continuellement avec la concentration (exemples: AuCu II , AuCu_3 , $\text{Cu}_3\text{Pd II}$) des valeurs de M toujours supérieures à 5, alors que les alliages à longue période rationnelle [exemples: Ag_3Mg , Au_3Zn , $\text{AlCu}_3(\alpha_2)$] semblent au contraire présenter des M petits. [En général, $M \leq 2,50$; cependant M varie entre 4 et 5 pour $\text{AlCu}_3(\alpha_2)$ qui, comme le montre l'étude récente de Kuwano, Mishio & Eguchi (1979), est un représentant aussi typique que Ag_3Mg des alliages à longue période rationnelle.] La question se posait donc de savoir si le comportement 'frontière sinueuse' ne se mue pas graduellement en le comportement 'frontière plane' à mesure que la longueur moyenne des domaines diminue. En nous basant sur d'anciennes mesures de M par diffraction X sur poudres (Schubert, Kiefer, Wilkens & Haufler, 1955) nous avons étudié le ternaire AuCu-Zn, pour lequel $M = 5$ à 0% de Zn et, à mesure que la concentration en Zn augmente, M diminue à partir de cette valeur initiale.

La microscopie électronique a permis de classer cet alliage dans la catégorie 'irrationnel'. La Fig. 2 montre une diffraction électronique [plan (001)*] où l'on voit clairement le chevauchement des deux séries de taches APP: $1 + (2p + 1)/2M, 1,0$ et $1 - (2p + 1)/2M, 1,0$ (pour 25 at.% Zn, Au et Cu en quantités atomiques égales). On mesure: $M = 1,84 \pm 0,02$. L'image haute

résolution (Fig. 3) montre des franges sinueuses et floues, analogues à celles de AuCu II ou de $\text{Cu}_3\text{Pd II}$.

Ainsi, il semble que la taille moyenne des domaines ne soit pas un facteur (ou, tout au moins, ne soit pas le seul facteur) déterminant le type de surstructure à longue période de l'alliage. Il paraît nécessaire de tenir également compte des atomes particuliers composant l'alliage: ce qui entraîne qu'aucune théorie phénoménologique en termes d'atomes A et B indéterminés ne peut prévoir l'existence (ou la non-existence) des frontières fluctuantes.

Mise en évidence de fluctuations prétransitionnelles dans AuCu

Un phénomène, qui pourrait être lié à la formation des APP à longue période irrationnelle, a récemment été mis en évidence (Guymont, Gratias & Bisson, 1979).

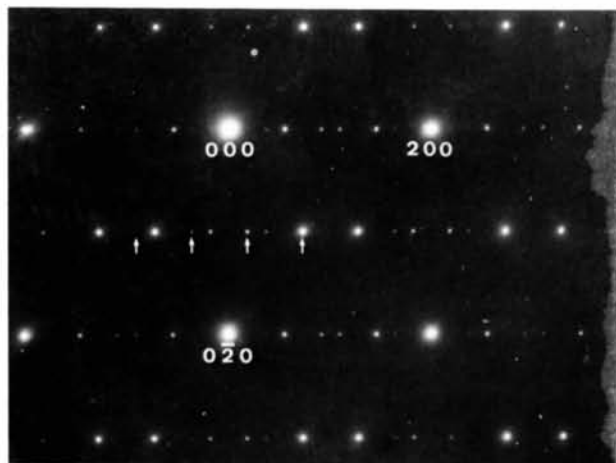


Fig. 2. Diffractogramme électronique de AuCu-Zn II. $M = 1,84$.

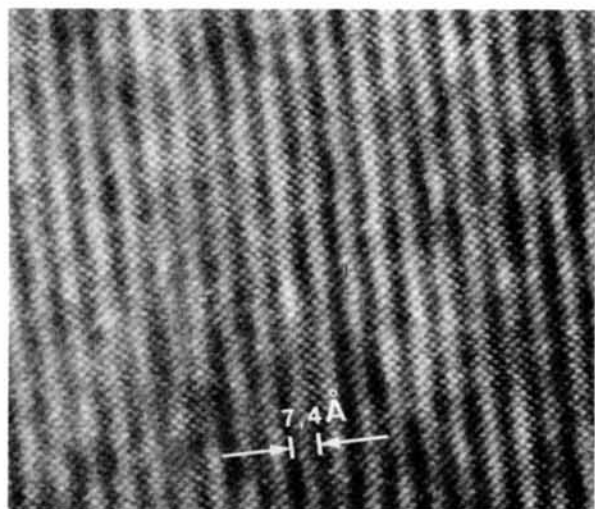


Fig. 3. Image haute résolution sur AuCu-Zn.

Sur AuCu II 50 at.%, Jehanno avait mesuré sur diagrammes de poudre la valeur minimale $M = 5,13$ (Jehanno & Péro, 1962) et avait obtenu cette valeur constante dans un large domaine de concentration (44 à 55 at.% Au) autour de la stoechiométrie. La différence entre ces résultats et les nôtres ($M = 5$) s'est avérée être due à la différence des traitements thermiques employés: un comportement structural différent a été observé par diffraction électronique pour la même composition (50 at.%). Un échantillon recuit un certain temps à une température immédiatement supérieure à la température de mise en ordre APP (688 K), puis mis en ordre APP à 670 K présente une structure avec $M > 5$; alors qu'un échantillon *directement* mis en ordre APP 670 K donne $M = 5$ exactement. Bien que l'interprétation de ce phénomène ne soit pas encore claire, nous pensons qu'il est l'indice d'une zone de fluctuations 'faciles' en composition dans la région désordonnée au voisinage immédiat du point de transition désordre \rightarrow APP (Guymont, Gratias & Bisson, 1979; Guymont, 1979).

Conclusion

Les critères de distinction entre les deux types d'alliage à longue période (rationnelle et irrationnelle) semblent être:

(1) *Le type de variation de M avec la concentration*: cette variation est *discontinue* (M ne prenant que des valeurs rationnelles) dans le cas de Ag_3Mg , et, du fait qu'on a affaire à un empilement d'unités $L1_2$ (Guymont & Gratias, 1979; Portier *et al.*, 1980), cela entraîne des variations discontinues et apparemment chaotiques de la longue période. Cette variation est au contraire *continue*, M ne prenant que des valeurs *statistiques*, dans le cas de AuCu II.

A priori, cependant, un désordre de parois planes du type 'irrégulier uniforme' (Fujiwara, 1957) peut rendre compte d'une variation continue de M aussi bien qu'un modèle de Jehanno & Péro. Il est impossible de décider entre ces deux interprétations à partir de l'information portée par les taches de diffraction fines. C'est pourquoi le deuxième critère est nécessaire.

(2) *L'aspect en image haute résolution de la frontière d'antiphase*: plane dans le cas de Ag_3Mg , sinueuse dans le cas de AuCu II. On a ainsi en la microscopie électronique une méthode directe pour distinguer les deux types d'alliages à longue période, sans qu'il soit nécessaire d'établir une corrélation détaillée entre image

et structure. Un désordre d'empilement des parois (de type Fujiwara) peut être aisément distingué d'un désordre atomique localisé dans les parois (de type Jehanno & Péro) car, dans le premier cas, la finesse et la planéité des images des parois ne sont pas affectées par le désordre. Ceci reste vrai, bien que dans les deux modèles (Fujiwara et Jehanno-Péro) le désordre puisse être estimé de la même façon par une distribution de longueur des domaines modifiant les intensités des taches APP en affaiblissant graduellement les ordres supérieurs. Alors que les images des parois planes sont simplement des franges d'interférence, l'information sur la sinuosité des parois du modèle de Jehanno n'est pas transportée par les amplitudes des réflexions APP, mais par la diffusion continue, qui est trop faible pour être perceptible à l'observation des diffractogrammes.

References

- FUJIWARA, K. (1957). *J. Phys. Soc. Jpn*, **12**, 7-13.
 GUYMONT, M. (1979). *Structures des Alliages Métalliques à Longue Période (Antiphases Périodiques)*. Thèse, Univ. d'Orsay.
 GUYMONT, M. & GRATIAS, D. (1976). *Phys. Status Solidi A*, **36**, 329-334.
 GUYMONT, M. & GRATIAS, D. (1978). *J. Phys. Lett.* **39**, L437-439.
 GUYMONT, M. & GRATIAS, D. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 181-188.
 GUYMONT, M., GRATIAS, D. & BISSON, A. (1979). *Phys. Status Solidi A*, **54**, 573-576.
 JEHANNO, G. (1965). *Structures à Longues Périodes dans les Alliages Or-Cuivre*. Thèse, Univ. d'Orsay.
 JEHANNO, G. & PÉRIO, P. (1962). *J. Phys. Radium*, **23**, 854-860.
 JEHANNO, G. & PÉRIO, P. (1964). *J. Phys.* **25**, 966-974.
 JOHANSSON, C. H. & LINDE, J. O. (1936). *Ann. Phys.* **25**, 1-48.
 KUWANO, N., MISHIO, H. & EGUCHI, T. (1979). Communication à l'International Conference on Modulated Structures, Kailua-Kona, Hawaii.
 MIHAMA, K. (1971). *J. Phys. Soc. Jpn*, **31**, 1677-1682.
 OKAMURA, K., IWASAKI, H. & OGAWA, S. (1968). *J. Phys. Soc. Jpn*, **24**, 569-579.
 PORTIER, R., GRATIAS, D., GUYMONT, M. & STOBBS, W. M. (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 190-193.
 SCHUBERT, K., KIEFER, B., WILKENS, M. & HAUFLE, R. (1955). *Z. Metallkd.* **46**, 692-715.
 WATANABE, D. & TAKASHIMA, K. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 598-602.