

## Diffraction par les Antiphases Périodiques à une et deux Directions du Type $AuCu_3$

PAR P. PERIO ET M. TOURNARIE

Centre d'Etudes nucléaires de Saclay, France

(Reçu le 26 mars 1959)

A theory is presented describing the diffraction by periodic antiphase structure in ordered  $AuCu_3$  type alloys.

The treatment is rigorous and allows for non-integer periods. The general shape of the amplitude distribution in any  $00l$  reciprocal plane can be determined without any computation and is given for the six possible configurations of two direction antiphase structures.

### Notion d'antiphase

Dans les structures des alliages cubiques de type  $AB_3$ , le motif élémentaire de la maille cubique est un tétraèdre formé d'un atome de type  $A$  et de 3 atomes de type  $B$ . L'atome  $A$  a 4 positions possibles qui définissent chacune une orientation du tétraèdre.

A l'état ordonné, tous les tétraèdres ont la même orientation. Mais il peut se faire que les domaines ordonnés soient plus petits que le cristallite\* de sorte qu'il existe plusieurs domaines dans un cristallite. Ces domaines diffractant de façon cohérente mais avec un déphasage défini constituent des antiphases.

Lorsqu'aucune loi ne régit la forme des frontières et le type d'orientation des tétraèdres à l'intérieur d'un même cristallite, les domaines sont dits incohérents. Cet état est, en général, attribué au processus de formation de l'alliage ordonné: les atomes  $A$  initialement répartis en des emplacements désordonnés s'ordonnent en plusieurs régions du cristallite de manière indépendante. Après nucléation, les différences régions ordonnées croissent jusqu'à se rencontrer. L'ordre ne peut s'achever que par disparition de certains domaines au profit des autres. Ce processus est très lent et la situation intermédiaire peut subsister longtemps.

Ceci se traduit sur les diagrammes de diffraction par un élargissement isotrope des raies de surstructure comparées aux raies normales.

### Antiphases périodiques

Si la dimension des domaines est sensiblement uniforme, si leurs frontières sont également régulières et si le passage de l'un à l'autre se fait selon une loi définie, l'antiphase est dite *antiphase périodique*. On peut envisager des lois de périodicité binaires, ternaires, quaternaires selon l'opération mise en jeu au passage de la frontière et ceci dans une, deux ou trois directions. Ce schéma qui paraît a priori fort arbitraire

\* Nous appelons 'cristallite' tout domaine de diffraction cohérente, c'est à dire où les amplitudes diffusées s'ajoutent.

s'est avéré nécessaire pour l'interprétation d'observations expérimentales.

Nous ne traiterons que les antiphases périodiques binaires à une ou deux directions, les autres types n'ayant pas été observés. Le cas échéant ils pourraient faire l'objet d'un développement aisé du traitement présenté ici.

### Représentation des modèles d'antiphases périodiques

Nous ne nous intéressons qu'à l'amplitude diffractée en dehors des nœuds normaux. Nous pouvons donc considérer la structure comme la superposition d'atomes fictifs ( $A-B$ ) aux sites réellement occupés par l'espèce  $A$ , sur le réseau c.f.c. infini, périodique, des atomes  $B$  constituant la matrice. Celle-ci ne contribuant ainsi qu'aux nœuds normaux, nous la négligerons dans le traitement, en continuant cependant à utiliser les indices et coordonnées de ce réseau.

Les frontières étant toujours supposées parallèles à l'axe  $Oz$  direct (antiphases à 1 ou 2 directions) l'amplitude diffractée n'a de valeurs non nulles dans l'espace réciproque que dans les plans à cote entière. Il suffit donc de décrire la distribution dans un plan de cote nulle, c'est à dire la transformée de Fourier de la projection de la structure sur le plan  $z=0$ .

Sur une telle projection, les 4 sites c.f.c. forment un réseau carré de période  $\frac{1}{2}$ , avec 2 cotes  $\pm \frac{1}{4}$  (Fig. 1). Pour une composition  $AB_3$  un seul site sur 4 est occupé dans chaque domaine d'antiphase.

Les frontières des domaines sont des plans  $\{100\}$ ; le passage d'un domaine au domaine contigu se traduit par une opération de rotation de  $180^\circ$  des tétraèdres élémentaires autour d'un axe  $x$ ,  $y$  ou  $z$ . Cette opération est symbolisée  $2_x$ ,  $2_y$ ,  $2_z$ . Chacune de ses trois modalités conserve la coordonnée de chaque atome écrite en indice (ainsi  $2_x$  conserve la coordonnée  $x$ ) et change le signe des deux autres.

Il y a ainsi selon chaque direction trois opérations distinctes possibles plus l'opération identité (symbolisée 1). Nous symbolisons un type d'antiphase à

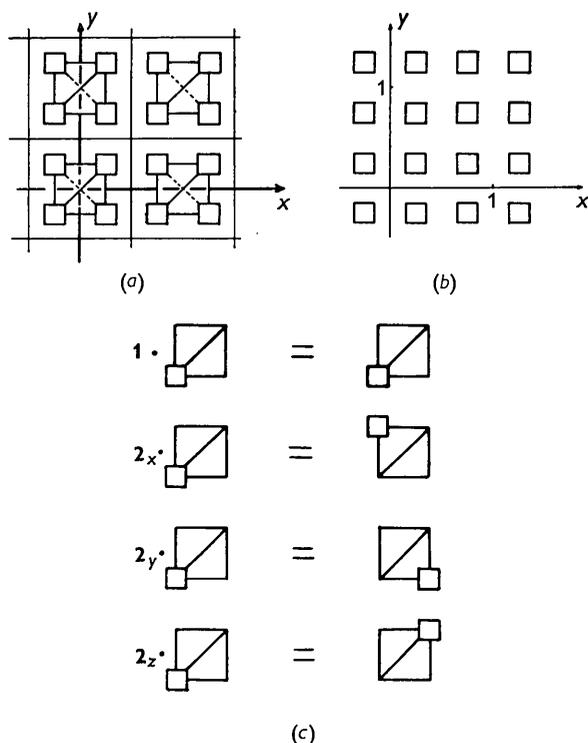


Fig. 1. (a) Vue des tétraèdres suivant la direction  $z$ . (b) Projection des atomes sur  $x, y$ . (c) Effet des opérations de symétrie.

plusieurs directions en écrivant successivement l'opération à effectuer lorsqu'on franchit les frontières dans la direction  $x$ , puis la direction  $y$  etc. Ainsi  $2_x, 2_y$  signifie que les lois de passage d'un domaine à l'autre sont  $2_x$  dans la direction  $x$  et  $2_y$  dans la direction  $y$ .

On distingue ainsi parmi les antiphases périodiques binaires, du point de vue de la diffraction dans un plan de cote nulle,

l'état ordonné	
3 antiphases à une direction	$2_x$ $2_y$ $2_z$
6 antiphases à deux directions	$2_x, 2_x$ et $2_y, 2_y$ $2_x, 2_y$ $2_x, 2_z$ et $2_z, 2_y$ $2_y, 2_x$ $2_y, 2_z$ et $2_z, 2_x$ $2_z, 2_x$
10 antiphases à trois dimensions	etc.

**Allure du diagramme de diffraction**

Nomenclature:

$x, y$  sont les coordonnées continues de la projection dans l'espace direct,

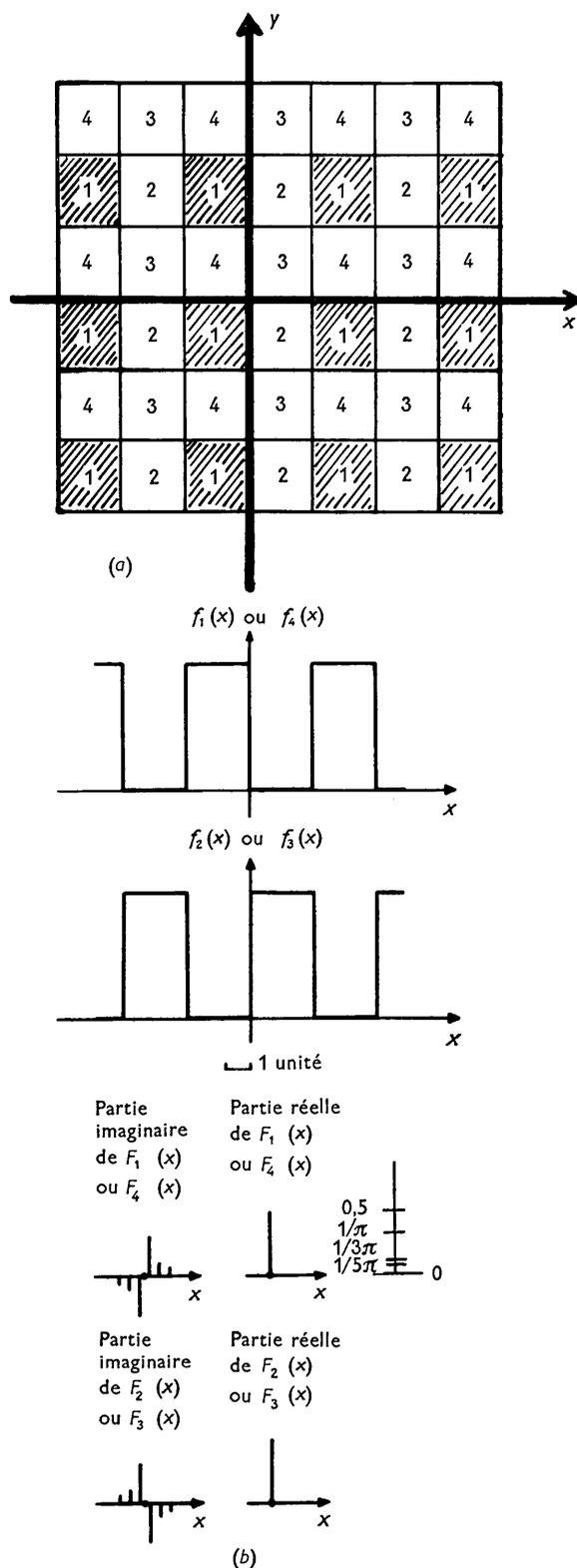


Fig. 2. (a) Quadrillage en domaines. En grisé, le domaine I. (b) Les deux fonctions créneau à une dimension.

$n, m$  des valeurs entières de  $x$  et de  $y$ ,  
 $X, Y$  sont les coordonnées continues dans l'espace réciproque,  
 $h, k$  sont les valeurs entières de  $X$  et de  $Y$ .

Les majuscules désignent les transformées de Fourier des minuscules définies par

$$F(X, Y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp -2\pi i(Xx + Yy) f(x, y) dx dy .$$

Le plan de projection dans l'espace direct est divisé en un quadrillage rectangulaire infini de périodes  $M_1$  selon  $x$  et  $M_2$  selon  $y$ . Ce quadrillage délimite les 4 types de domaines périodiques alternés possibles selon  $x$  et  $y$ . Nous définissons alors 4 filtres  $f_i(x, y)$  valant 1 à l'intérieur des domaines  $i$ , 0 à l'extérieur. Un tel filtre est le produit de 2 fonctions 'créneau' à une dimension

$$f_i(x, y) = f_i(x) f_i(y) \tag{1}$$

avec dans le cas de la Fig. 2

$$f_1(x) = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} \text{ si } \begin{cases} 2pM_1 < x < (2p+1)M_1 \\ (2p-1)M_1 < x < 2pM_1 \end{cases}$$

$$f_1(y) = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} \text{ si } \begin{cases} 2qM_2 < y < (2q+1)M_2 \\ (2q-1)M_2 < y < 2qM_2 \end{cases} \tag{2}$$

$p$  et  $q$  étant des entiers.

La transformée de Fourier d'une telle fonction périodique est une distribution, produit des transformées des créneaux

$$F_i(X, Y) = F_i(X) F_i(Y)$$

$$F_i(X) = [\frac{1}{2} \delta \pm i \varphi_1](X) \tag{3}$$

avec

$$\varphi_1(X) = \frac{1}{\pi} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2m+1} \delta \left( X - \frac{2m+1}{2M_1} \right) .$$

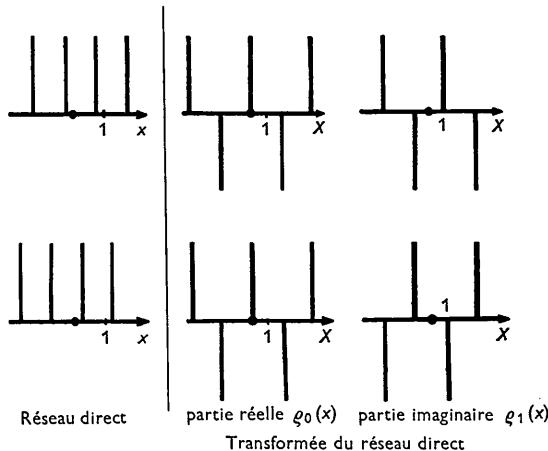


Fig. 3. Positions possibles du réseau à une dimension suivant le domaine d'antiphase.

Le signe  $\pm$  est à prendre suivant que l'on décrit un créneau ou son complémentaire.

Même processus pour  $F_i(Y)$  avec  $M_2$  au lieu de  $M_1$ .

Donc

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

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

$$F_3(X, Y) = [\frac{1}{2} \delta - i \varphi](X) [\frac{1}{2} \delta - i \varphi](Y)$$

$$F_4(X, Y) = [\frac{1}{2} \delta + i \varphi](X) [\frac{1}{2} \delta - i \varphi](Y) \tag{4}$$

Chacun des  $F_i$  ainsi définis découpe dans le plan des fenêtres à travers lesquelles on verra un réseau d'atomes  $A-B$  ordonnés suivant une des 4 positions possibles. La structure réelle s'obtient alors en juxtaposant les 4 domaines  $i$  découpés par les  $f_i$ . On peut choisir l'origine de l'espace direct pour les 4 réseaux d'atomes  $A-B$  de façon que, en projection, ils se déduisent les uns des autres par des réflexions. Leurs

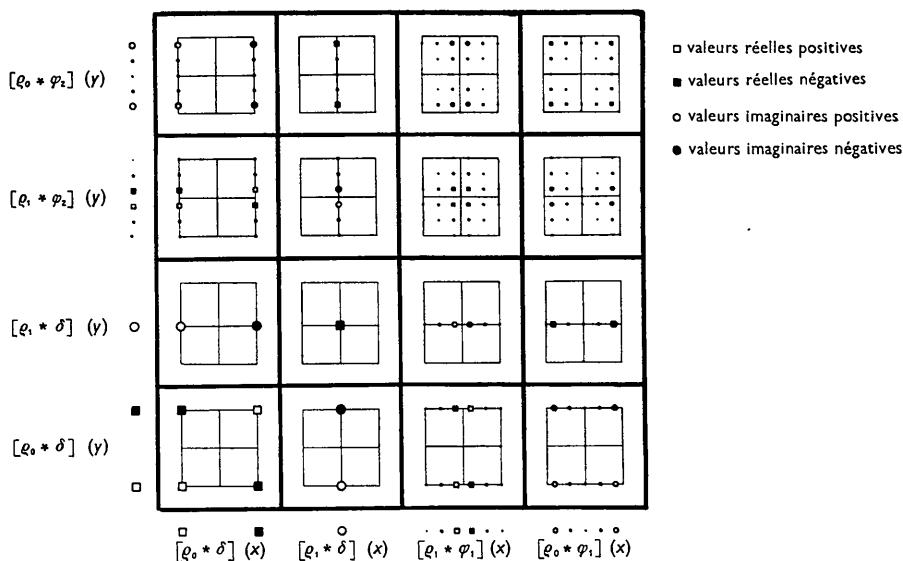


Fig. 4. Table de multiplication des distributions des amplitudes.

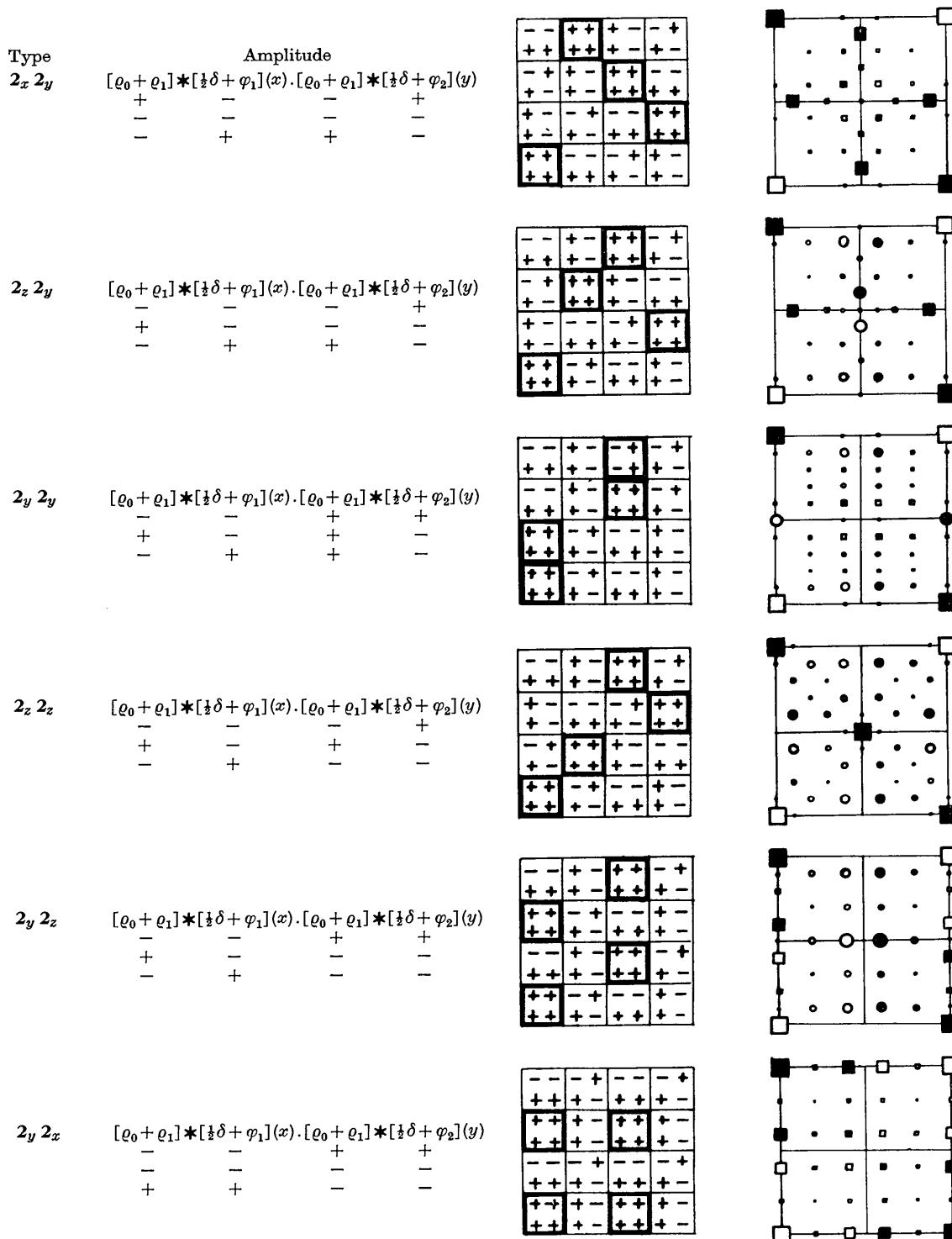


Fig. 5. Bilan des signes et diagrammes de diffraction pour les 6 antiphases  $AB_3$  à deux directions. Mêmes symboles que Fig. 4.

transformées se déduiront donc par conjugaison soit du terme en  $X$ , soit du terme en  $Y$ , soit des deux (Fig. 3).

En explicitant les parties réelles  $\varrho_0$  et les parties imaginaires  $\varrho_1$  des produits, les transformées de Fourier des 4 réseaux s'écrivent :

$$\varrho_0 \pm i\varrho_1(X) [\varrho_0 \pm i\varrho_1(Y)] \quad (5)$$

avec

$$\varrho_0(X) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (-1)^n \delta(X-2n)$$

$$\varrho_i(X) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (-1)^n \delta(X-2n-1)$$

les 4 sites  $(-\frac{1}{4}, -\frac{1}{4})$ ,  $(-\frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ,  $(+\frac{1}{4}, +\frac{1}{4})$  et  $(\frac{1}{4}, -\frac{1}{4})$  étant représentés respectivement par les signes  $++$ ,  $-+$ ,  $--$  et  $+-$ .

Si  $M_1$ ,  $M_2$  ne sont pas entiers on dispose par le choix de l'origine, d'un paramètre libre qui permet d'utiliser l'effet de coupure pour modifier la répartition des amplitudes. Il y a coupure lorsque la frontière tombe sur un atome. Ceci correspond physiquement à une probabilité de présence inférieure à 1 pour l'atome intéressé. Certaines raies sont particulièrement sensibles à cet effet de coupure, notamment celles à indices entiers, comme nous le verrons dans un article ultérieur.

La projection totale est la somme de quatre termes formés chacun du produit de  $f_i(x, y)$  par le réseau correspondant au domaine. L'amplitude diffractée est donc la somme des quatre produits de composition à 2 dimensions des transformées correspondantes soit

$$A(X, Y) = \sum_{i=1}^4 \{ [\frac{1}{2}\delta \pm i\varphi](X) \cdot [\frac{1}{2}\delta \pm i\varphi](Y) \} * \times \{ [\varrho_0 \pm i\varrho_1(X) [\varrho_0 \pm i\varrho_1(Y)] \}. \quad (6)$$

$A(X, Y)$  étant l'amplitude réduite, c.-à-d. l'amplitude divisée par le facteur de forme de l'atome fictif  $A-B$ .

Les variables de (6) étant séparées le produit de composition peut s'écrire

$$A(X, Y) = \sum_1^4 \{ [\frac{1}{2}\delta \pm i\varphi] * [\varrho_0 \pm i\varrho_1] \}(X) \times \{ [\frac{1}{2}\delta \pm i\varphi] * [\frac{1}{2}\varrho_0 \pm i\varrho_1] \}(Y). \quad (7)$$

Chaque crochet représente 4 produits de composition à une dimension. L'allure des termes de ces produits est facile à reconstituer à partir des Figs. 2 et 3. Les produits selon les deux dimensions fournissent ensuite 16 termes différents à sommer pour les 4 domaines: Fig. 4. Dans les 6 types d'antiphases périodiques binaires à deux directions cette dernière sommation ne laisse subsister que 4 termes. Leur combinaison fournit immédiatement l'allure de la distribution des amplitudes.

### Disposition pratique

Pour effectuer pratiquement le bilan des 16 termes pour une antiphase donnée, on dresse la table de multiplication des distributions qui les donnent (Fig. 4). Puis on dispose 16 cases dans la même géométrie que la table de multiplication (Fig. 5). Suivant chaque direction, les différents facteurs sont écrits, de façon à ce qu'il subsiste toujours un facteur commun entre deux termes consécutifs. Donc en allant d'une case à une case voisine de la table, on aura seulement un facteur de changé sur les 4 facteurs de chaque terme.

Dans chacune des 16 cases, on inscrit le signe des termes correspondant à cette case.

Chaque domaine apporte un signe que l'on place dans la case à la position équivalente à celle du domaine dans la maille de surstructure (en bas à gauche pour le domaine 1, en bas à droite pour le domaine 2, etc.).

On inscrit successivement tous les signes apportés par le domaine 1 (qui par le choix de nos conventions

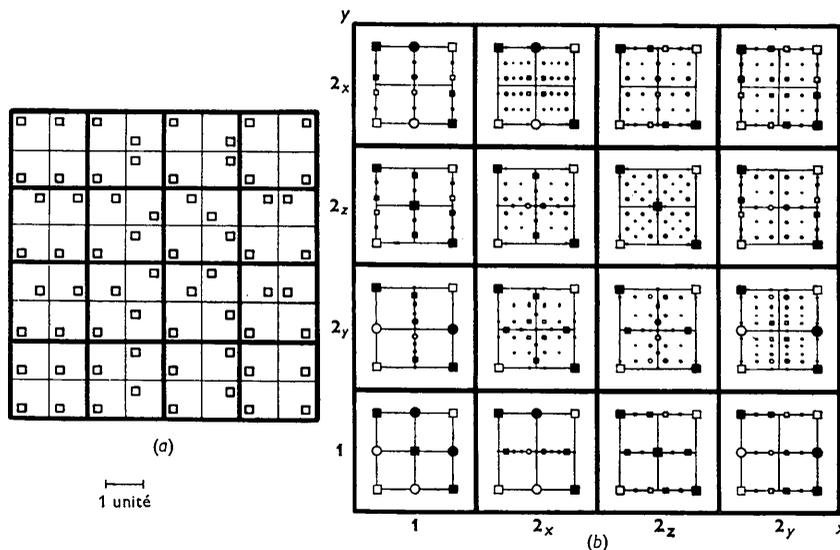


Fig. 6. (a) Schéma de la projection des atomes dans chaque domaine et (b) diagrammes de diffraction des antiphases binaires périodiques à une et deux directions.

sont positifs) puis par le domaine 2, etc. Pour chaque domaine on calcule l'alternance des signes sur une ligne, ce que l'on voit facilement: le signe change si le facteur qui change en passant d'une case à l'autre est affecté du signe négatif. Puis on remplit les 3 lignes restantes aussi facilement, les signes d'une ligne n'étant changés qu'en bloc, pour la même raison.

La Fig. 5 donne le résultat du bilan des signes pour les 6 types d'antiphases périodiques binaires à 2 directions, d'où se déduit la distribution des amplitudes regroupées et complétées par les antiphases périodiques binaires à une direction sur la Fig. 6.

### Calcul des amplitudes diffractées

Après avoir établi l'allure du diagramme de diffraction, nous allons calculer les amplitudes diffractées. On se rend compte que les taches faibles peuvent être très sensibles à la nature arithmétique de  $M_1$  et de  $M_2$ .

En effet en explicitant on obtient par exemple

$$[\varrho_0 * \varphi](X) = \frac{1}{\pi} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{2m+1} \delta\left(X - 2n - \frac{2m+1}{2M_1}\right). \quad (8)$$

Si  $M_1$  est incommensurable par rapport à la maille prise comme unité, chaque couple de valeurs  $n$  et  $m$  définit la position d'une mesure de Dirac et aucun autre couple ne définit la même position. Autrement dit un point de l'axe  $X$  ne peut supporter qu'une seule des mesures de Dirac définies par (8). On a donc dans ce cas une infinité dénombrable de taches de diffraction dans chaque maille réciproque, l'allure générale du diagramme étant cependant conservé. Cette hypothèse n'a pas de sens physique évident.

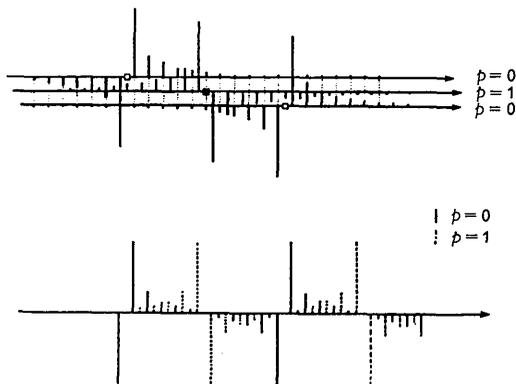


Fig. 7. Exemple de répartition en deux sous-réseaux lorsque  $\nu=2$  ( $M=2,75$ ).

Mais si  $M_1$  est commensurable avec la maille, une infinité de couples  $n$  et  $m$ ,  $n'$  et  $m'$  etc. peuvent définir une même position de mesure de Dirac. Il faut et il suffit pour cela que

$$2n + 2m + 1/(2M_1) = 2n' + 2m' + 1/(2M_1)$$

ou

$$2(n-n')M_1 = m' - m.$$

Autrement dit il faut et il suffit que  $n-n'$  soit multiple d'un entier  $\nu_1$  défini comme le plus petit entier qui rende

$$2\nu_1 M_1 \text{ entier.} \quad (9)$$

Nous avons les chevauchements de position qui créeront des interférences, en divisant  $\varrho_0(X)$  en  $\nu_1$  sur-réseaux (Fig. 7). On doit donc réécrire:

$$n = p + \nu_1 q$$

$$\varrho_0(X) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} (-1)^{\nu_1 q} \delta(X - 2\nu_1 q) * \sum_{p=1}^{\nu_1} \delta(X - 2p)$$

d'où

$$[\varrho_0 * \varphi](X) = \frac{1}{\pi} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{(-1)^{\nu_1 q}}{2m+1} \times \delta\left(X - 2\nu_1 q - \frac{2m+1}{2M_1}\right) * \sum_{p=1}^{\nu_1} \delta(X - 2p). \quad (10)$$

Tenons compte de ce que  $2\nu_1 M_1$  est un entier en définissant un entier  $r$  tel que

$$r = m + 2q\nu_1 M_1$$

ce qui regroupe les termes tombant au même point. Cette transformation conserve la proportionnalité des limites de la série semi-convergente en  $m$ . Alors

$$[\varrho_0 * \varphi](X) = \frac{1}{\pi} \sum_{r=-\infty}^{+\infty} \delta\left(X - \frac{2r+1}{2M_1}\right) \times \sum_{q=-\infty}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu_1 q}}{2r+1 - 4q\nu_1 M_1} * \sum_{p=1}^{\nu_1} \delta(X - 2p). \quad (10)$$

La série semi-convergente doit être sommée avec des limites dépendantes, c'est-à-dire qu'on doit la réécrire:

$$\sum_{q=-\infty}^{+\infty} \frac{(-1)^{\nu_1 q}}{2r+1 - 4q\nu_1 M_1} = \frac{1}{2r+1} - 2(2r+1) \sum_{q=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu_1 q}}{(2r+1)^2 - (4q\nu_1 M_1)^2}. \quad (11)$$

En posant

$$\alpha = \frac{2r+1}{4\nu_1 M_1}$$

(11) donne:

$$\sum = \frac{2\alpha^2}{2r+1} \left[ \frac{1}{2\alpha^2} - \sum_{q=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu_1 q}}{\alpha^2 - q^2} \right].$$

Suivant la parité de  $\nu_1$  on trouve d'après Todhunter (1921)

$$\sum = \frac{\pi\alpha}{2r+1} \cotg \pi\alpha = \frac{\pi}{4\nu_1 M_1} \cotg \frac{(2r+1)\pi}{4\nu_1 M_1}$$

pour  $\nu_1$  pair

$$\Sigma = \frac{\pi\alpha}{2r+1} \operatorname{cosec} \pi\alpha = \frac{\pi}{4\nu_1 M_1} \operatorname{cosec} \frac{(2r+1)\pi}{4\nu_1 M_1}$$

pour  $\nu_1$  impair.

Finalement

$$[Q_j * \varphi_1](X) = \frac{1}{\pi} \sum_{r=-\infty}^{\infty} \delta\left(X - \frac{2n+1}{2M_1}\right) \frac{\pi}{4\nu_1 M_1}$$

$$\times \begin{cases} \operatorname{cosec} \\ \operatorname{cotg} \end{cases} \left( \pi \frac{2r+1}{4\nu_1 M_1} \right) * \sum_{p=1}^{\nu_1} \delta(X - 2p - j). \quad (12)$$

On prend  $\operatorname{cotg}$  ou  $\operatorname{cosec}$  suivant que  $\nu_1$  est pair ou impair.

D'après 10, on a, suivant une direction de l'espace réciproque,  $\nu_1$  sous-réseaux infinis de taches distantes de  $1/M_1$ , soit  $M_1$  taches par unité de longueur en moyenne. Il y a  $\nu_1$  réseaux imaginaires et autant de réels (provenant de  $\varrho_1 * \varphi_1$ ), il y a donc  $2\nu_1 M_1$  taches si les réseaux réels et imaginaires ne se superposent pas ( $M_1$  non entier) et  $\nu_1 M_1$  taches si  $M_1$  est entier.

Les conditions de non extinction ne sont donc pas  $X = h \pm 2m + 1/(2M_1)$  mais  $X = h \pm n/(2\nu_1 M_1)$ . Ce résultat a échappé à l'analyse de Fujiwara (1957) au cours de son étude théorique d'un cas d'antiphase ( $2_x$ ) périodique à une direction et période non entière pour laquelle il avait déjà introduit une fonction créneau.

Cet auteur a aussi traité sa fonction de modulation comme une fonction continue, au lieu de tenir compte de son échantillonnage aux positions  $A$ , c'est-à-dire sans la multiplier par le réseau direct des atomes fictifs. Après transformation de Fourier, il manque donc la composition avec la distribution en réseau  $\varrho_0 \pm i\varrho_1$ , réciproque de celle des atomes fictifs. Les contributions, à l'intérieur d'une maille, des nœuds extérieurs éloignés ont donc été oubliées, ce qui altère surtout les intensités des taches faibles et ceci d'autant plus que  $\nu$  est plus petit. Il se trouve que pour les exemples traités par Fujiwara ( $M=1,8$ ,  $\nu_1=5$ ) cet effet n'est pas très important, mais nous avons trouvé un exemple où l'étude des taches faibles a constitué la clef de la structure.

Exemples:

La différence entre le calcul de Fujiwara (1957) et le notre apparaît sur les exemples suivants pris avec  $M_1=2,5$  et  $M_1=2,75$ . On obtient pour les amplitudes:

$r$	Fujiwara	Perio et Tournarie	
	$M=2,5$ et $M=2,75$	$M=2,5$	$M=2,75$
	$\varrho_0 * \varrho$	$\varrho_0 * \varphi$	$\varrho_0 * \varphi$
0	1	1,017	0,993
1	0,333	0,398	0,313
2	0,200	0,314	0,170
3	0,143		0,092
4	0,111		0,042

### Conclusion

Nous avons traité le cas général des antiphases périodiques binaires à deux directions de période quelconque. Chacun des 6 types possibles possède des caractéristiques qui permettent de l'identifier sans ambiguïté par l'examen d'une section  $XYO$  du réseau réciproque. Une telle section s'obtient immédiatement en intensité dans un diagramme de diffraction d'électrons sur un monocristal convenablement orienté.

Lorsque les périodes des antiphases sont des multiples entiers de la maille, on retrouve les résultats des auteurs Japonais pour les types de structure étudiés par ceux-ci.

Lorsque la période est non entière mais rationnelle, on montre que le diagramme est caractérisé par des pics fins dont la distribution a la même allure, en ce qui concerne les taches les plus intenses, que pour les périodes entières, mais qui peuvent présenter de nombreuses taches plus faibles à des positions  $h \pm n/(2\nu_1 M_1)$ ,  $k \pm n/(2\nu_2 M_2)$ .

$\nu_1$  et  $\nu_2$  étant entiers et  $2\nu_1 M_1$ ,  $2\nu_2 M_2$  les plus petits entiers compatibles avec  $M_1$  et  $M_2$ . Un seul type d'antiphases périodiques à une direction et deux types à deux directions, semblent avoir été mis en évidence expérimentalement à ce jour (Ogawa & Watanabe, 1954; Watanabe, 1958).

### Bibliographie

- FUJIWARA, K. (1957). *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 7.  
 GRIFFOUL, R. & GUINIER, A. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 188.  
 OGAWA, S. & WATANABE, D. (1954). *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 475.  
 SCHWARTZ, L. (1950). *Théorie des distributions*, II, 14. Paris: Herman.  
 TODHUNTER, I. (1921). *A treatise on the integral calculus*, p. 301. Londres: MacMillan.  
 WATANABE, D. (1958). *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 535.  
 WILSON, A. J. C. (1949). *X-ray Optics*. London: Methuen.