

Structure Ordonnée d'un Alliage de Composition Voisine de Au_3Cu

PAR H. OKUZUMI, P. PERIO ET M. TOURNARIE

Centre d'Etudes nucléaires de Saclay, France

(Reçu le 26 mars 1959)

The structure of an ordered alloy of composition near Au_3Cu is obtained by electron diffraction on the basis of the previous treatment.

The satellites around the disordered f.c.c. spots are shown to arise from a density modulation inside each antiphase domain, connected with the departure of the alloy from stoichiometric composition. Previous explanation in terms of lattice modulation or double diffraction are discarded from intensity considerations.

Nous avons obtenu accidentellement un film monocristallin d'un alliage d'Au et de Cu. La composition déterminée par la relation de Vegard à partir du paramètre $a = 4,04 \text{ \AA}$ déterminé par diffraction d'électrons dans un dispositif à haute résolution, est comprise entre Au_3Cu et Au.

Le film monocristallin avait été recuit, après évaporation, sur son support de NaCl dans la cloche de l'évaporateur et sans remise en contact avec l'atmosphère, pendant 18 heures à $290^\circ C$. Le même film chauffé à $320^\circ C$. a donné une préparation désordonnée. Nous n'avons pas réussi à reproduire exactement cette préparation dont la composition reste douteuse. Nous nous attacherons donc à la détermination de cette structure en tenant compte de cette réserve.

Description du diagramme

Les clichés obtenus (Fig. 1) représentent des sections de l'espace réciproque pratiquement confondues avec le plan XYO . Cette section forme un réseau carré correspondant à deux axes a_1 et a_2 sensiblement égaux. Par rotation autour d'un axe Ox nous avons pu déterminer un rapport $a_3/a_1 \approx 1,01$.

L'allure générale est celle que l'on pourrait attendre d'une structure d'antiphases périodiques. La comparaison de clichés obtenus en des points différents de la préparation permet d'attribuer les différentes taches à un système d'individus maclés à 90° . La Fig. 2 représente le plan XYO d'un individu. L'opération de symétrie entre antiphases est 2_x selon a_1 et 2_x selon a_2 (Perio, Tournarie, 1959, Figs. 5 et 6).* Les périodes respectives sont $M_1 = 2,50$ et $M_2 = 2,75$. Il s'agit donc d'un exemple d'antiphase périodique à période non entière. C'est sur cette base et à partir de l'étude théorique mise au point à cette occasion que nous avons entrepris le dépouillement du cliché.

L'extension des domaines cohérents peut être appréciée à partir de la largeur des taches non sur-exposées. On remarque entre autres autour des nœuds fondamentaux deux doublets à $X = 2/5$ et $Y = 4/11$. Ces deux taches étant parfaitement résolues, leur largeur à mi hauteur est de l'ordre du $1/4$ de leur séparation, ce qui donne pour le domaine de cohérence dans le plan du film :

$$L \geq 2a \times 55 \approx 400 \text{ \AA} .$$

Une telle extension permet de traiter le cristal comme infini. Cette approximation est justifiée par la considération de certaines taches du réseau fondamental qui sont pratiquement aussi intenses que le faisceau central transmis. Celui-ci est donc pratiquement constitué uniquement par l'ordre 000 de diffraction alors que l'absorption électromagnétique est

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

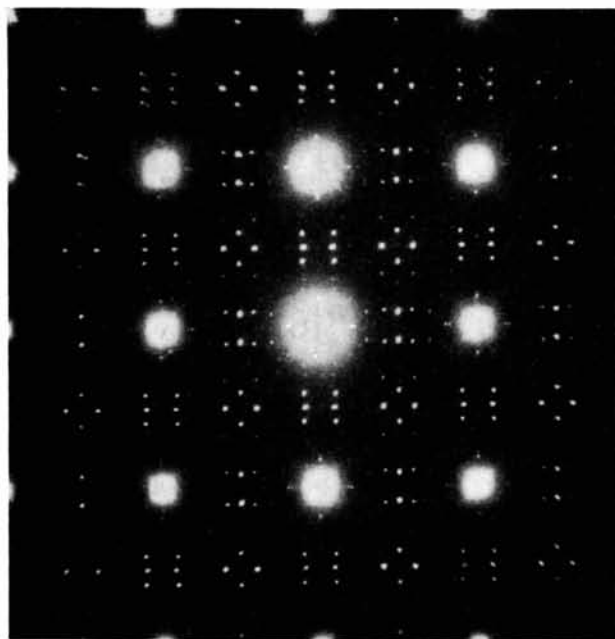


Fig. 1. Diagramme de diffraction électronique.

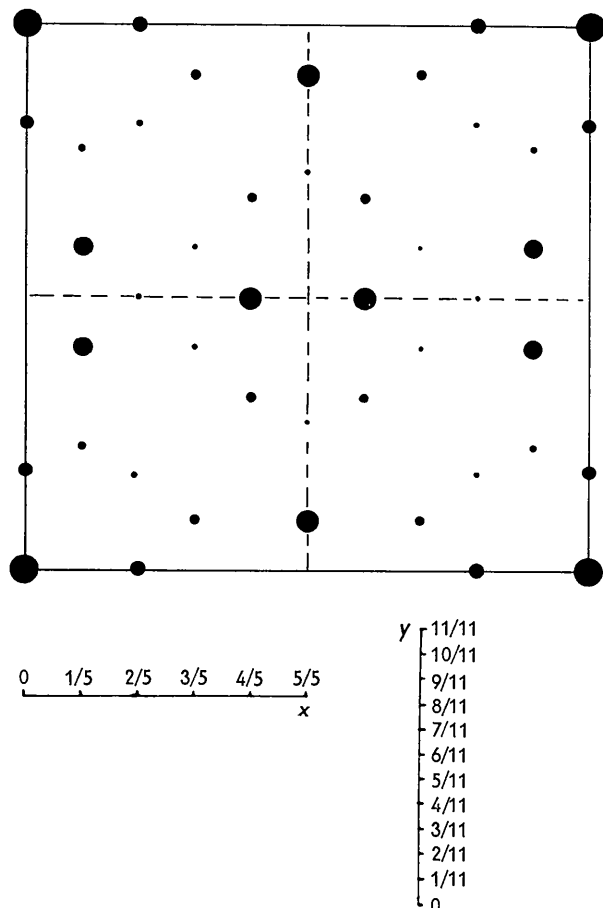


Fig. 2. Plan XOY du réseau réciproque du cristal nonmaclé.

faible sous la tension d'accélération utilisée (80 kV.) comme le montre l'excellent contraste des micrographies électroniques obtenues.

La présence de satellites des nœuds fondamentaux a été observée à de nombreuses reprises en particulier par Ogawa & Watanabe; Hirabaiashi; Schubert. Aucune théorie satisfaisante du phénomène n'a pu être fournie par ces auteurs qui ont cependant tenté de les expliquer par un effet de modulation de paramètre du réseau aux frontières des antiphases. Aucune reproduction des clichés de diffraction d'électrons sur des alliages de ce type, parus dans la littérature, même pour des périodes d'antiphase plus longues n'ayant la richesse de ceux que nous a donné cet échantillon, nous avons pensé que son étude complète permettrait d'élucider ce point.

Détermination de la structure

Les sections obtenues ne correspondent pas exactement à la section XOY du réseau réciproque. La sphère de réflexion contient un axe $[100]$ mais fait un léger angle avec le second. D'autre part les facteurs de diffusion atomiques pour les électrons sont mal connus et

la détermination des intensités à partir de la densité optique des taches est pratiquement impossible. Nous n'avons recherché qu'un accord qualitatif et nous sommes donc contents de travailler sur les pouvoirs diffusants. Après coup, l'utilisation des facteurs de diffusion déterminés par Ibers n'a pas amené à modifier le modèle, compte tenu de l'incertitude restant sur les intensités mesurées. Les amplitudes principales du diagramme démaclé sont en bon accord avec celles d'une antiphase périodique binaire de type $2_x 2_y$ avec $M_1=2,50$ et $M_2=2,75$ (P.&T., 1959).

Toutefois elles présentent avec ce modèle des différences sur les taches faibles:

Taches calculées non observables: ce sont principalement 0, 1; 1, 10/11; 1, 8/11.

Taches calculées comme nulles et observables: ce sont surtout 2/5, 0; 3/5, 2/11; 0, 4/11; 4/5, 7/11.

Annulation de la tache (0,1)

Nous avons (P.&T., 1959) que les taches de ce type sont très sensibles à la position des atomes par rapport aux frontières de domaines. En effet cette tache est calculée comme non nulle du fait que $M_1=2,5$ ce qui entraîne $\nu_1=1$ et donne une loi en cosécante pour les taches alignées suivant la direction X .

Un déplacement de $1/4$ suivant x des atomes des domaines sans déplacement de leurs frontières, amène une loi en cotangente (P.&T. [12]). On obtient alors

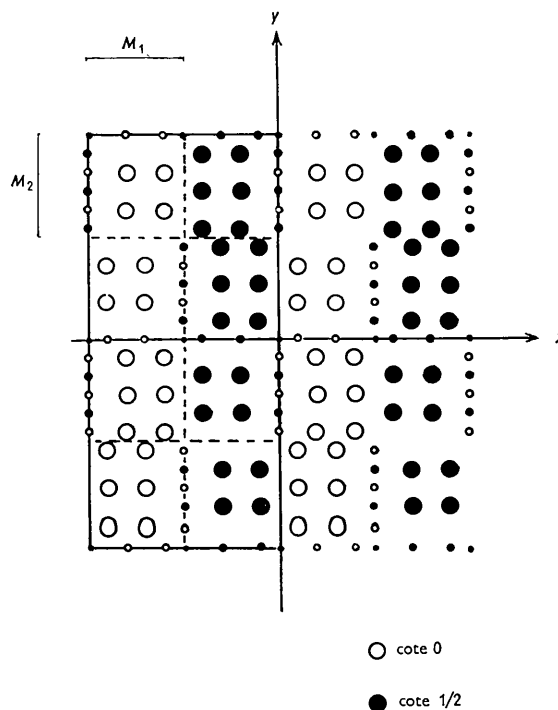


Fig. 3. Structure expliquant les taches principales du cliché. Groupe d'espace D_{2h}^{17} . En noir les atomes à la cote $-\frac{1}{2}$, en blanc ceux de cote $+\frac{1}{2}$. Les 3 types de diamètre représentent des probabilités d'occupation de 100%, 50% (atome sur 1 frontière), de 25% (atomes sur 2 frontières).

la structure de la Fig. 3. Cette structure appartient au groupe D_{2h}^{12} et donne le diagramme représenté sur la Fig. 4.

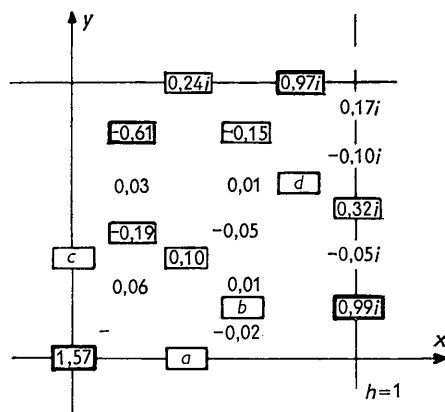


Fig. 4. Amplitudes calculées dans le plan XYO pour le modèle représenté par la Fig. 3. Les cartouches repèrent la position des seules taches observées. En gras les taches intenses (cf. Figs. 1 et 2). L'unité d'amplitude est $\frac{1}{2}\pi(f_{Cu} - f_{Au})$.

Satellisation

Les taches restant maintenant observables alors que calculées nulles peuvent être toutes considérées comme résultant d'un processus de satellisation dans les deux directions X et Y à partir de taches intenses.

Ce sont (Fig. 4):

dans la direction X :

$$\begin{aligned} 2/5, 0 & \text{ provenant de } 0, 0 & (a) \\ 3/5, 2/11 & \text{ provenant de } 1, 2/11 & (b) \end{aligned}$$

dans la direction Y :

$$\begin{aligned} 0, 4/11 & \text{ provenant de } 0, 0 & (c) \\ 4/5, 7/11 & \text{ provenant de } 4/5, 1 & (d) \end{aligned}$$

Pour justifier la présence des satellites, Ogawa & Watanabe (1954) ont proposé une modulation de paramètre à chaque frontière d'antiphase, avec une période M_1 selon x , M_2 selon y . Cette hypothèse comme l'ont montré ses auteurs ne peut cependant justifier ni les intensités des satellites ni la disparition de leur second harmonique qui devrait avoir la même intensité que le premier. Glossop & Pashley ont rejeté sur les mêmes bases cette explication dans le cas de AuCu (1959).

On peut envisager un phénomène de double diffraction, les taches supplémentaires seraient dues à l'interférence dynamique, à l'intérieur du cristal, des réflexions

$$\begin{aligned} (1, -2/11) \text{ et } (1/5, 1-2/11) & \text{ pour } (4/5, 1-4/11); \\ (4/5, 1) \text{ et } (\bar{6}/5, \bar{1}) & \text{ pour } (2/5, 0); \\ (1, 2/11) \text{ et } (\bar{1}, 2/11) & \text{ pour } (0, 4/11). \end{aligned}$$

Ces 4 taches principales seraient dues ainsi à l'interaction d'un faisceau diffracté fort avec un faisceau

diffracté approximativement de même amplitude pour les satellites avec un indice entier, ou 2 fois plus faibles pour les taches sans indice entier: les amplitudes relatives des différentes taches non expliquées sont bien sensiblement dans le rapport des réflexions dont elles proviennent. Il nous suffit donc d'étudier l'une d'entre elles, les conclusions étant applicables immédiatement aux autres.

Considérons: $(1, 2/11)$ et $(\bar{1}, 2/11)$. On peut écrire en première approximation:

$$I_{(0, 4/11)} = I_{(1, 2/11)} \times [F_{(\bar{1}, 2/11)}]^2 = I_0 [F_{(1, 2/11)}]^4$$

d'où

$$\frac{I_{(0, 4/11)}}{I_{(1, 2/11)}} = \frac{I_{(1, 2/11)}}{I_0}$$

I_0 n'est pas connu: il est cependant certainement d'un ordre de grandeur supérieur à la tache la plus intense du diagramme qui est $\{200\}$:

$$\frac{I_{(0, 4/11)}}{I_{(1, 2/11)}} \ll \left[\frac{F_{(1, 2/11)}}{F_{(2, 0)}} \right]^2 \simeq \left[\frac{2 F_{Cu} - F_{Au}}{\pi 3 F_{Au} + F_{Cu}} \right]^2 \simeq \frac{1}{100}.$$

L'ensemble des taches du diagramme ne couvre certainement pas deux fois cette gamme d'intensité et les satellites des nœuds principaux sont loin d'être les plus faibles.

Il s'en faut donc d'un ou deux ordres de grandeurs pour que l'hypothèse de la double diffraction puisse justifier l'existence de taches supplémentaires. Ogawa & Watanabe (1954) ont montré directement pour AuCu que cette hypothèse était à rejeter: par une rotation du cristal autour de $\langle 100 \rangle$ ils ont fait disparaître les taches qui auraient pu donner la double diffraction sans que les satellites disparaissent. Nous n'avons pas pu réaliser cette expérience dans notre cas mais estimons que le calcul, même en théorie cinématique, des intensités, suffit pour rejeter l'explication par double diffraction. L'observation de pareils satellites par Schubert (1957) sur des diagrammes de rayons X où la double diffraction est pratiquement exclue va également dans ce sens.

Ces deux premières explications restant insuffisantes, nous avons envisagé une modulation en densité du réseau d'antiphase à une période M_1 selon x et M_2 selon y .

On peut penser que toutes les taches du cliché sont soumises à la même loi de satellisation. C'est-à-dire qu'il s'agit d'un facteur de forme unique.

Il est nécessaire de supposer qu'il s'applique aux atomes fictifs seuls sinon on devrait avoir:

$$I(2/5, 0)/I(0, 0) = I(3,5 2/11)/I(1, 2/11)$$

ce qui donnerait des intensités calculées trop fortes pour les satellites des nœuds normaux si on voulait garder une valeur calculée observable pour les satellites des taches de surstructure.

Mais si l'on admet une loi commune de satellisation, certains satellites vont tomber sur des taches déjà

existantes et modifier leur amplitude. Nous allons montrer:

1°) qu'on conserve des valeurs observables pour les taches observées, et:

2°) que cette même hypothèse entraîne la disparition des taches calculées observables et non observées.

Ce facteur de forme est une modulation de la probabilité de présence des atomes fictifs aux sites permis par le type d'antiphase auquel nous avons affaire. La période de cette modulation doit évidemment être: M_1 et M_2 .

Les harmoniques (0, 8/11) et (4/5, 0) étant pratiquement nuls, nous n'utiliserons que le premier ordre du développement de la fonction de modulation:

$$U(x, y) = U(x) \cdot U(y) \quad \begin{aligned} U(x) &= 1 - 2\alpha_1 \cos 2\pi x/M_1 \\ U(y) &= 1 - 2\alpha_2 \cos 2\pi y/M_2 \end{aligned}$$

Les densités étant multipliées par $U(x) \cdot U(y)$, les amplitudes seront composées par le produit de leurs transformées ce qui donne immédiatement:

$$\begin{aligned} A'(X, Y) &= A(X, Y) * [\delta(X) - \alpha_1 \delta(X \pm 1/M_1)] \\ &\quad \times [\delta(Y) - \alpha_2 \delta(Y \pm 1/M_2)]. \end{aligned}$$

Un tel procédé ajoute de chaque côté de chaque tache importante du diagramme 2 satellites, d'amplitude opposée à celle de la tache primitive: toutes les taches du cliché se trouvent justifiées en position.

Par un choix convenable d' α_1 et α_2 on peut justifier, comme le montre la Fig. 5, les intensités, certaines taches trop intenses dans le modèle primitif se trouvent affaiblies par la superposition d'une amplitude de signe opposée provenant de la modulation.

L'accord est très satisfaisant, mais apparaît critique. En effet, lorsqu'on fait croître α_2 , on voit que l'intensité de la tache 1, 10/11 diminue. Mais celle de 1/5, 5/11 diminue très rapidement aussi. Si l'on continue à faire croître α_2 , la 1/5, 5/11 s'annule puis son

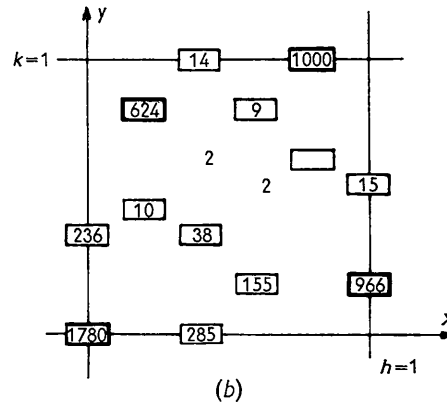
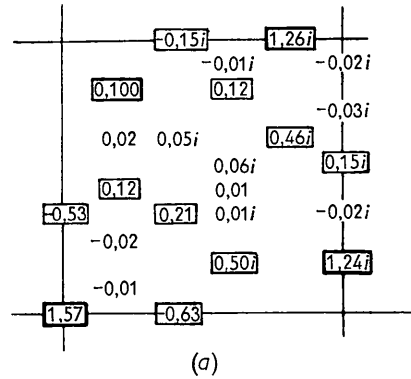


Fig. 5. Effet du facteur statistique de modulation des densités (a) répartition des amplitudes (même code que Fig. 4), (b) répartition des intensités (normalisées à 1000 pour la tache la plus intense).

amplitude change de signe, elle redevient très observable* avant que la (1, 10/11) ne redevienne ob-

* Nous appelons observable une tache dont l'intensité est supérieure au 1/500ième de la tache la plus intense n'ayant pas atteint la limite de noircissement.

Tableau 1. Calcul des amplitudes des distributions avec satellisation

$$\frac{1}{2}\pi\varrho_0 * \varphi_2' = \frac{1}{2}\pi[\varrho_0 * \varphi_2 - \varrho_0 * \varphi_2 * \alpha_2 \delta(Y - 1/M_2) - \varrho_0 * \varphi_2 * \alpha_2 \delta(Y + 1/M_2)]$$

$$\alpha_2 = 0,364$$

y	$\frac{1}{2}\pi\varrho_0 * \varphi_2$	$-\frac{1}{2}\pi\varrho_0 * \varphi_2 * \alpha_2 \delta(Y - 1/M_2)$	$-\frac{1}{2}\pi\varrho_0 * \varphi_2 * \alpha_2 \delta(Y + 1/M_2)$	$\frac{1}{2}\pi\varrho_0 * \varphi_2'$
2/11	0,995	0,362	-0,115	1,242
4/11	-0,055	0	0,035	-0,020
6/11	0,316	-0,962	-0,108	0,154
8/11	-0,097	0,020	0,108	0,031
10/11	0,169	-0,115	-0,035	0,019

$$\frac{1}{2}\pi\varrho_0 * \varphi_1' = \frac{1}{2}\pi[\varrho_0 * \varphi_1 - \varrho_0 * \varphi_1 * \alpha_1 \delta(x - 1/M_1) - \varrho_0 * \varphi_1 * \alpha_1 \delta(x + 1/M_1)]$$

$$\alpha_1 = 0,4$$

x	$\frac{1}{2}\pi\varrho_0 * \varphi_1$	$-\frac{1}{2}\pi\varrho_0 * \varphi_1 * \alpha_1 \delta(X - 1/M_1)$	$-\frac{1}{2}\pi\varrho_0 * \varphi_1 * \alpha_1 \delta(X + 1/M_1)$	$\frac{1}{2}\pi\varrho_0 * \varphi_1'$
1/5	0,970	0,388	-0,096	1,262
3/5	0,239	-0,388	0	-0,149
5/5	0	-0,096	0,096	0

servable. C'est donc dans cette zone qu'il faut ajuster α_2 ; il faut que:

$$I(1, 10/11) < \varepsilon^2$$

ou $-\varepsilon < -105 + 248\alpha_2 < \varepsilon$ inobservabilité de $I(1, 10/11)$
 de même: $-\varepsilon < -58 + 131\alpha_2 < \varepsilon$ inobservabilité de $I(1, 8/11)$
 $-\varepsilon < -27 + 58\alpha_2 < \varepsilon$ inobservabilité de $I(1, 4/11)$

Ces inéquations sont bien satisfaites pour $\alpha_2 = 0,364$. On détermine facilement α_1 en remarquant que:

$$I(4/5, 7/11) \simeq I(3/5, 2/11)$$

et

$$I(1, 6/11) \simeq I(2/5, 1)$$

ce qui donne $\alpha_1 = 0,4$.

On pourrait certainement raffiner quelque peu la structure en utilisant non plus les amplitudes réduites mais les amplitudes vraies avec les facteurs atomiques calculés par Ibers. Cette modification n'est pas essentielle et nous conservons donc les résultats tels quels.

Description de la structure

La fonction:

$$U(x, y) = [1 - 0,80 \cos 2\pi x/2,5] \cdot [1 - 0,72 \cos 2\pi y/2,75]$$

représente la probabilité d'occupation des sites de chaque domaine tels qu'ils sont décrits par l'opération filtres f_i sur les sous-réseaux de la Fig. 3 (P.&T., 1959 [2]).

Il n'est pas possible actuellement de décider si cette probabilité est réalisée par des fluctuations dans le plan de la projection ou/et entre plans de cote différente. La seconde hypothèse correspondrait à une projection beaucoup plus régulière, les différents do-

maines étant séparés par des zones fortement appauvries en l'un des constituants (Fig. 6).

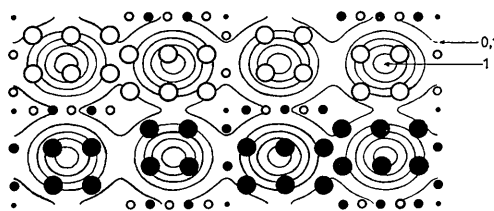


Fig. 6. Probabilité d'occupation des sites permis dans une plage de domaine antiphase. Même code que Fig. 3.

Il ne nous a pas été possible de résoudre directement par micrographie électronique cette structure comme l'ont fait Ogawa & Watanabe. Les périodes 11 et 10 Å sont à la limite de résolution de notre appareil et l'échantillon s'est endommagé pendant la tentative. L'expérience serait plus probante sur des alliages de période plus grande qui permettraient peut-être, par relevé des densités optiques de la micrographie, de comparer les profils obtenus avec la fonction de modulation, du moins dans certaines directions simples.

En supposant une déficience en Cu, la composition moyenne de l'alliage serait $\text{AuCu}_{0,09}$ ce qui correspond sensiblement à 3% en poids. La composition déduite de la loi de Vegard est de 3 à 5% en poids de cuivre: nous ne pouvons pas affirmer que l'accord ne soit pas accidentel.

Bibliographie

- GLOSSOP, A. & PASHLEY, D. W. (1959). *Proc. Roy. Soc.* **250**, 132.
 OGAWA, S., & WATANABE, D. (1954). *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 475.
 PERIO, P. & TOURNARIE, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 1032.
 WILKENS, W. & SCHUBERT, K. (1954). *Z. Metallk.* **48**, 550.