

P. LARROQUE

L'observation des domaines antiphases dans les alliages

Annales de la faculté des sciences de Toulouse 4^e série, tome 25 (1961), p. 209-226

http://www.numdam.org/item?id=AFST_1961_4_25__209_0

© Université Paul Sabatier, 1961, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

L'Observation des Domaines Antiphases dans les Alliages

par P. LARROQUE.

Laboratoire d'optique électronique du C.N.R.S., Toulouse.

Les domaines antiphases ont été mis en évidence pour la première fois par BORELIUS, JOHANSSON et LINDE [1], en 1928, à partir de la structure fine des raies de surstructure des diagrammes de diffraction de rayons X donnés par l'alliage or-cuivre ordonné.

Ces domaines se présentent comme un état *d'ordre à petite distance* intermédiaire entre l'état de *désordre* qui caractérise la *solution solide* et l'état *d'ordre à grande distance* de la *surstructure*.

SURSTRUCTURE ET SOLUTION SOLIDE

1) DÉFINITIONS

Nous prendrons comme exemple les alliages or-cuivre qui ont été les plus étudiés.

Selon la température du recuit, deux cas sont possibles (*fig. 1*) :

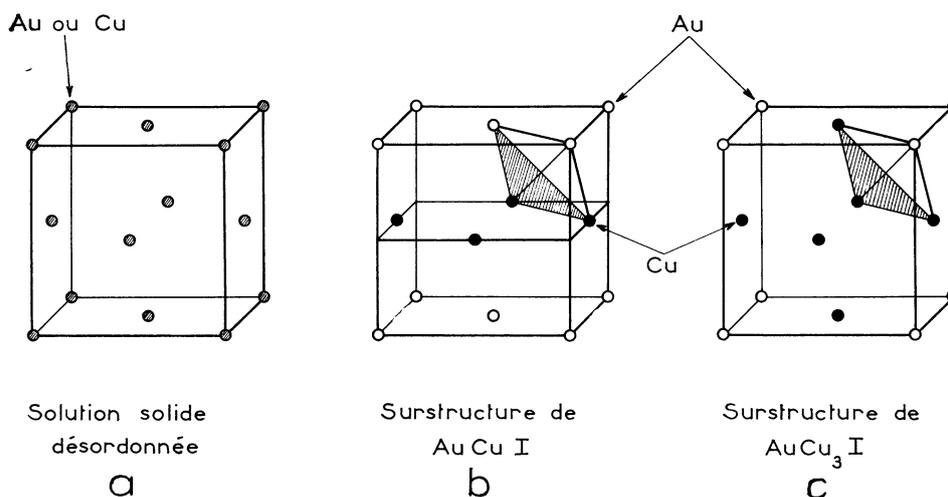


FIG. 1.

1^{er} cas : Aux températures élevées (de l'ordre de 450° C) les atomes d'or et de cuivre occupent *indifféremment* les différents sites d'un réseau CFC : c'est la *solution solide* désordonnée (*fig. 1a*).

2° cas : Si l'on recuit l'alliage au-dessous d'une *température critique* ($\sim 400^\circ \text{C}$), les atomes d'or et de cuivre occupent *préférentiellement* certains sites du réseau.

Dans le cas où la concentration atomique correspond à la formule AuCu, les plans 200 sont alternativement des « plans d'or » et des « plans de cuivre » (*fig. 1b*); c'est la surstructure AuCuI.

Dans le cas de la concentration correspondant à la formule AuCu₃, les atomes d'or sont placés aux nœuds du réseau CFC, les atomes de cuivre au centre des faces (*fig. 1c*); c'est la surstructure AuCu₃I.

Dans tous les cas, le réseau peut être décrit par la répétition périodique, selon trois directions perpendiculaires, d'un tétraèdre dont les sommets sont respectivement occupés, soit indifféremment par des atomes d'or ou de cuivre, soit par deux atomes d'or et deux atomes de cuivre, soit par un atome d'or et trois atomes de cuivre.

2) OBSERVATION PAR DIFFRACTION

Cherchons à prévoir le diagramme de diffraction correspondant aux réseaux des figures 1a et 1b.

Pour cela nous calculerons le *facteur de structure*

$$F_{hkl} = \sum_u f_u e^{-2i\pi (hx_u + ky_u + lz_u)}$$

associé au « motif » tétraédrique. Dans cette formule x_u , y_u , z_u sont les coordonnées, dans la maille élémentaire, de chacun des atomes du motif, soit :

Solution solide	Surstructure Au Cu I	x_u	y_u	z_u
Au		0	0	0
ou	Au	1/2	1/2	0
Cu		1/2	0	1/2
	Cu	0	1/2	1/2

Dans le cas de la *solution solide*, chaque atome doit être affecté d'un facteur de diffusion moyen égal à

$$\frac{2f_{\text{Au}} + 2f_{\text{Cu}}}{4}$$

et par suite :

$$F_{hkl} = \frac{2f_{Au} + 2f_{Cu}}{4} \left[1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(k+l)} + e^{-i\pi(l+h)} \right]$$

Donc, si h, k, l sont de même parité :

$$F_{hkl} = 2(f_{Au} + f_{Cu})$$

Si h, k, l sont de parité mixte :

$$F_{hkl} = 0$$

le diagramme aura l'aspect normalement présenté par une substance CFC homoatomique.

Dans le cas de la *surstructure* AuCuI, le facteur de structure contiendra deux termes, relatifs chacun aux atomes d'or et aux atomes de cuivre

$$F_{hkl} = f_{Au} \left[1 + e^{-i\pi(h+k)} \right] + f_{Cu} \left[e^{-i\pi(k+l)} + e^{-i\pi(l+h)} \right]$$

Si h, k, l sont de même parité :

$$F_{hkl} = 2(f_{Au} + f_{Cu})$$

le diagramme comprendra donc les réflexions normales⁽¹⁾.

Si h, k, l sont de parité mixte et $h+k$ pair (soit h et k pairs et l impair, ou bien h et k impairs et l pair) alors :

$$F_{hkl} = 2(f_{Au} - f_{Cu})$$

le diagramme comprendra des réflexions *supplémentaires* dites de *surstructure* d'intensité proportionnelle à

$$(f_{Au} - f_{Cu})^2$$

donc, en général, *faible*, à moins que les deux atomes n'aient des facteurs de diffusion très différents⁽²⁾, ce qui est précisément le cas de l'or et du cuivre et explique la raison pour laquelle les surstructures ont été initialement observées dans les alliages or-cuivre.

Les figures 2 et 3 illustrent ces résultats par un diagramme schématique de la solution solide et de la surstructure respectivement dans le cas d'un échantillon polycristallin et d'un échantillon monocristallin observé sous l'azimut [001].

1. En réalité, certaines de ces raies sont dédoublées par suite d'une légère contraction du réseau selon la direction (100) normale aux plans alternés. Ce dernier est en fait quadratique, avec $\frac{c}{a} = 0,93$.

2. Pour les petits angles on peut admettre $\frac{f_{Au}}{f_{Cu}} \sim 2,8$

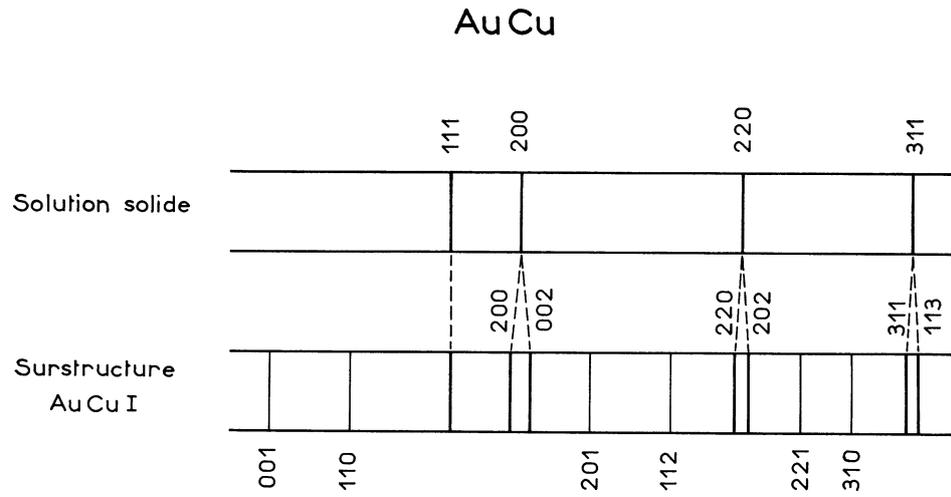


FIG. 2.

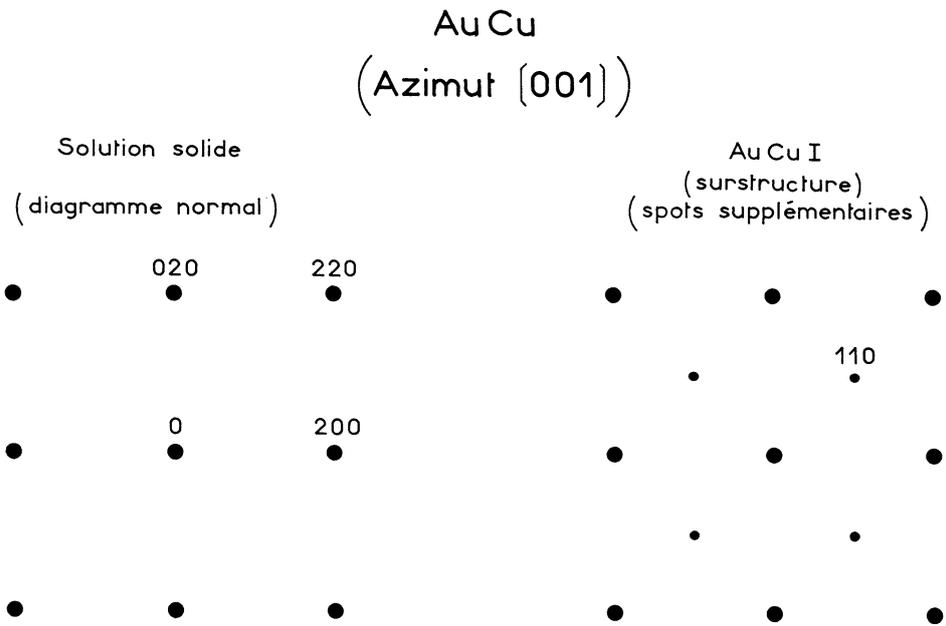


FIG. 3.

DOMAINES ANTIPHASES

1) DÉFINITIONS

Le cube représenté à droite de la figure 4a n'est autre que celui de la figure 1b et correspond donc à la surstructure AuCu I.

Supposons que, au lieu d'occuper tout l'espace, cette disposition change brusquement à partir d'un certain plan 100 (vertical, sur la figure), les plans « d'or » et « de cuivre » étant *intervertis*, on dit que les deux *domaines* ainsi séparés par un plan *frontière* sont disposés en *antiphases* ⁽³⁾. L'alliage est alors désigné par AuCu II.

ANTIPHASES

Au Cu II

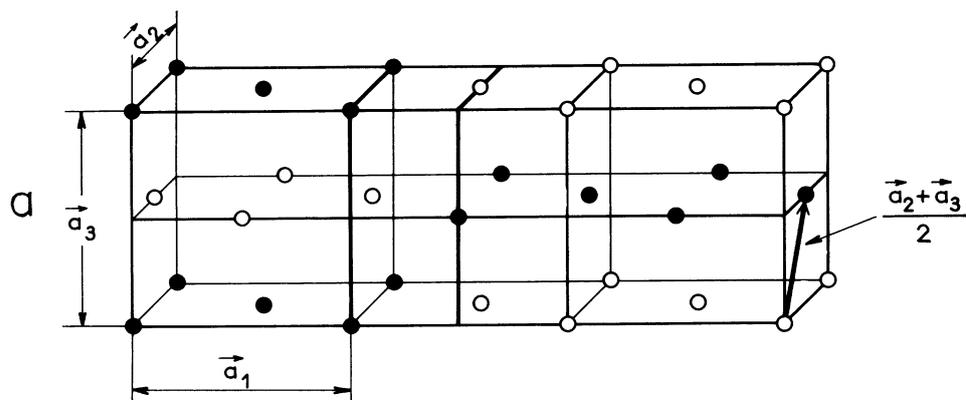
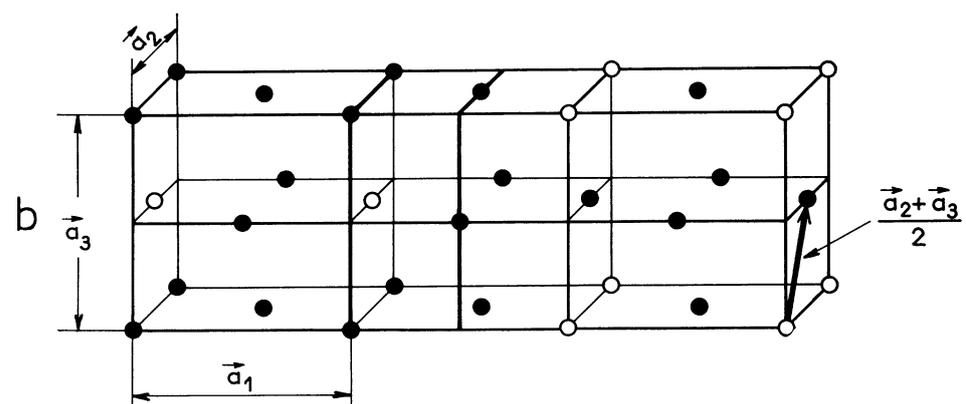
Au Cu₃ II

FIG. 4.

3. Traduction du vocable anglais « out of step ».

Cependant cette première description, qui a le mérite de faire image, n'est pas complète. En réalité, les deux domaines situés de part et d'autre de la frontière se déduisent l'un de l'autre par la translation (*fig. 4a*).

$$\frac{\vec{a}_2 + \vec{a}_3}{2}$$

Il en résulte que deux domaines antiphases diffractent de façon cohérente mais avec un déphasage défini.

Calculons ce déphasage α . Il suffit, pour cela, de noter que le facteur de structure du deuxième domaine se déduit du facteur de structure du premier, par l'adjonction du facteur :

$$e^{-i\pi \frac{k+l}{2}} = e^{-ix}$$

d'où le déphasage

$$\alpha = \pi (k + l)$$

soit pour $k + l$ *impair* (réflexion de surstructure) :

$$\alpha \sim \pi$$

valeur qui justifie l'expression *antiphase*.

La figure 4b montre de même la disposition relative des atomes dans la surstructure antiphase AuCu₃ II.

Si la dimensions des domaines est sensiblement uniforme, si leurs frontières sont régulières et si la loi de passage est bien définie, l'antiphase est dite *antiphase périodique*. Elle est, de plus, dite à *une* ou *deux directions* si la loi de passage joue dans une, ou simultanément dans deux directions cristallographiques⁽⁴⁾.

2) PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Les observations les plus intéressantes sont faites sur des échantillons monocristallins assez minces pour être observés par diffraction électronique. Nous verrons, d'ailleurs, que ces mêmes échantillons donnent des images très intéressantes par microscopie électronique. On cherche alors à réaliser une préparation de concentration atomique déterminée, et à lui faire subir un recuit (par exemple avec un porte-objet chauffant) à une température légèrement *inférieure* à la température critique, puis à la refroidir rapidement.

A titre d'exemple voici le mode de préparation de AuCu II préconisé par OGAWA [2, 3]. Une couche d'or de 300 Å environ est déposée par vaporisation thermique sur une face de clivage de NaCl maintenue à 400° C.

4. Les systèmes plus compliqués, théoriquement prévisibles, n'ont pas été observés.

Sur cette couche d'or épitaxique est fait un dépôt de cuivre, à la température ambiante, en quantité telle que la concentration Au-Cu soit réalisée. On obtient alors un « double » film monocristallin d'orientation 100. Après dissolution du support de NaCl, le film est déposé sur une plaquette de Titane percée et porté à 400° C pendant deux heures.

Cependant PASHLEY estime préférable la variante ci-après [4]. Au lieu de déposer directement l'or sur le cristal de sel gemme, il intercale une couche de 2000 Å d'argent qu'il dissout ensuite dans l'eau régale. Il dépose le cuivre sur le film d'or maintenu à 200° C et se contente d'un recuit à 350° C pendant une heure.

Évidemment pour les observations par la méthode DEBYE-SCHERRER, le mode de préparation est plus simple puisqu'on n'a à s'occuper alors que de bien remplir, pour une concentration donnée, les conditions de température [5, 6, 7, 8].

3) OBSERVATION PAR DIFFRACTION

Nous allons maintenant chercher à prévoir les modifications subies par le diagramme de la surstructure lorsque celle-ci est antiphasee [9, 10].

Nous prendrons comme type l'alliage AuCu II déjà décrit comme formé de *domaines antiphases périodiques à une direction*.

Soient N domaines identiques comprenant chacun

$$\begin{array}{l} M_1 \text{ mailles selon } \vec{a}_1 \text{ perpendiculaire aux frontières} \\ M_2 \quad \gg \quad \gg \quad \vec{a}_2 \\ M_3 \quad \gg \quad \gg \quad \vec{a}_3 \end{array}$$

avec l'hypothèse, correspondant bien aux cas effectivement observés.

$$M_1 \sim \text{quelques unités}$$

$$M_2, M_3 \gg M_1$$

et une loi de passage $\frac{\vec{a}_2 + \vec{a}_3}{2}$

Le facteur de structure du premier domaine vaut

$$F_1 = F_0 \cdot \frac{\sin \pi M_1 \xi}{\sin \pi \xi} \cdot \underbrace{\frac{\sin \pi M_2 \eta}{\sin \pi \eta}}_{G_2} \cdot \underbrace{\frac{\sin \pi M_3 \zeta}{\sin \pi \zeta}}_{G_3}$$

F_0 étant le facteur de structure du « motif » tétraédrique et ξ, η, ζ trois variables continues dans l'espace réciproque.

Le facteur de structure du deuxième domaine se déduit de F_1 par l'adjonction d'un facteur de phase correspondante à la translation

$$M_1 \vec{a}_1 + \frac{\vec{a}_2 + \vec{a}_3}{2}$$

d'où :

$$F_2 = F_1 \cdot e^{-2i\pi \left(M_1 \xi + \frac{\eta + \zeta}{2} \right)}$$

. Le facteur de structure associé au N^{ème} domaine s'écrit de même :

$$F_n = F_1 \cdot e^{-2i\pi (N-1) \left(M_1 \xi + \frac{\eta + \zeta}{2} \right)}$$

D'où le facteur de structure de l'ensemble des N domaines

$$F = F_0 \cdot \underbrace{\frac{\sin \pi M_1 \xi}{\sin \pi \xi}}_{G_1^{(1)}} \cdot \underbrace{\frac{\sin \pi N \left(M_1 \xi + \frac{\eta + \zeta}{2} \right)}{\sin \pi \left(M_1 \xi + \frac{\eta + \zeta}{2} \right)}}_{G_1^{(2)}} \cdot G_2 \cdot G_3$$

et l'intensité :

$$I = F_0^2 \cdot (G_1^{(1)})^2 \cdot (G_1^{(2)})^2 \cdot G_2^2 \cdot G_3^2$$

On sait que, pour M_2 et M_3 *grands* [11, p. 128], G_2 et G_3 sont quasi nuls, sauf si η et ζ sont très proches de valeurs entières, soient k et l .

Le terme $G_1^{(1)}$ a les mêmes propriétés, avec cette différence, cependant, que (M_1 étant *petit*) sa variation au voisinage de $\xi = h$ (entier) est moins brusque.

Le terme $G_1^{(2)}$, enfin, représente la répercussion, sur l'intensité, de la présence des domaines; c'est le *facteur d'antiphase*.

Deux cas sont alors à envisager :

1^{er} cas : Spots normaux.

$$k + l \text{ pair}$$

Au voisinage de $\xi = h$ (entier)

$$G_1^{(2)} = N$$

L'intensité diffractée est égale à celle que diffracterait un bloc de surstructure non antiphasee de « dimensions » NM_1 , M_2 , M_3 . En d'autres termes, les décalages périodiques n'apportent aucune perturbation aux spots normaux.

2^e cas : Spots de surstructure.

$$k + l \text{ impair}$$

Le facteur d'antiphase prend, au voisinage de $\xi = h$ (entier) des valeurs importantes. L'analyse du produit $(G_1^{(1)})^2 \cdot (G_2^{(2)})^2$ montre (*fig. 5*) que les spots de surstructure sont remplacés par un *doublet accompagné de*

maxima secondaires. L'écartement du doublet est inversement proportionnel à la période d'antiphase M_1 .

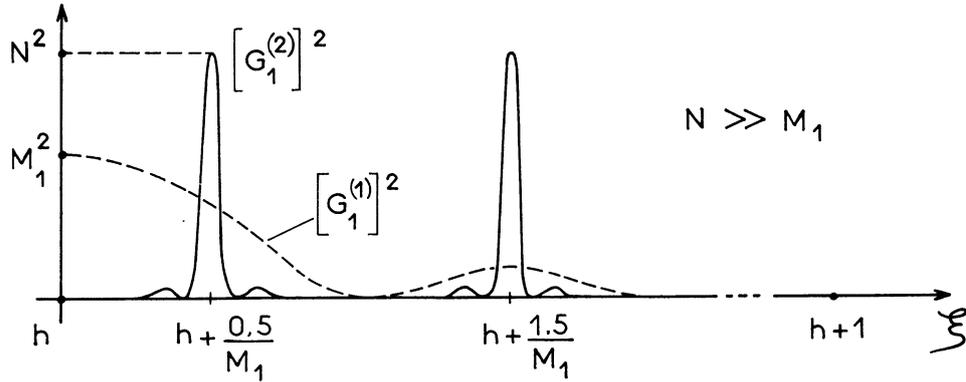


FIG. 5.

L'indexation de ces réflexions d'antiphase s'obtient de la façon suivante. La véritable période selon \vec{a}_1 est $2 M_1$; posons alors :

$$M'_1 = 2 M_1$$

Au voisinage d'un spot de surstructure d'indice h , les réflexions d'antiphase auront pour indices

$$\dots, h - \frac{3}{M'_1}, h - \frac{1}{M'_1}, \boxed{h}, h + \frac{1}{M'_1}, h + \frac{3}{M'_1}, \dots$$

On élimine ces indices fractionnaires en indexant

$$\dots, M'_1 h - 3, M'_1 h - 1, \boxed{M'_1 h}, M'_1 h + 1, M'_1 h + 3, \dots$$

Soit, dans le cas de AuCu II, pour lequel l'écartement du doublet conduit à $M'_1 = 10$, et au voisinage du spot de surstructure d'indice $h = 1$

$$\dots, 7, 9, \boxed{10}, 11, 13, \dots$$

Dans le cas où certaines frontières sont perpendiculaires à \vec{a}_1 , d'autres à \vec{a}_2 , le diagramme final résulte de la superposition du diagramme de la figure 6b et de celui qu'on en déduit par rotation de 90° , dans le plan de figure. On voit alors apparaître (fig. 6c) des *croix d'antiphase* caractéristiques.

Ces croix sont très nettement visibles sur le diagramme de la figure 7 dû à PASHLEY [11]. C'est précisément ce résultat, confirmant d'ailleurs celui d'OGAWA [3] qui a définitivement accrédité l'interprétation déjà ancienne par JOHANSSON et LINDE [8] des diagrammes de rayons X,

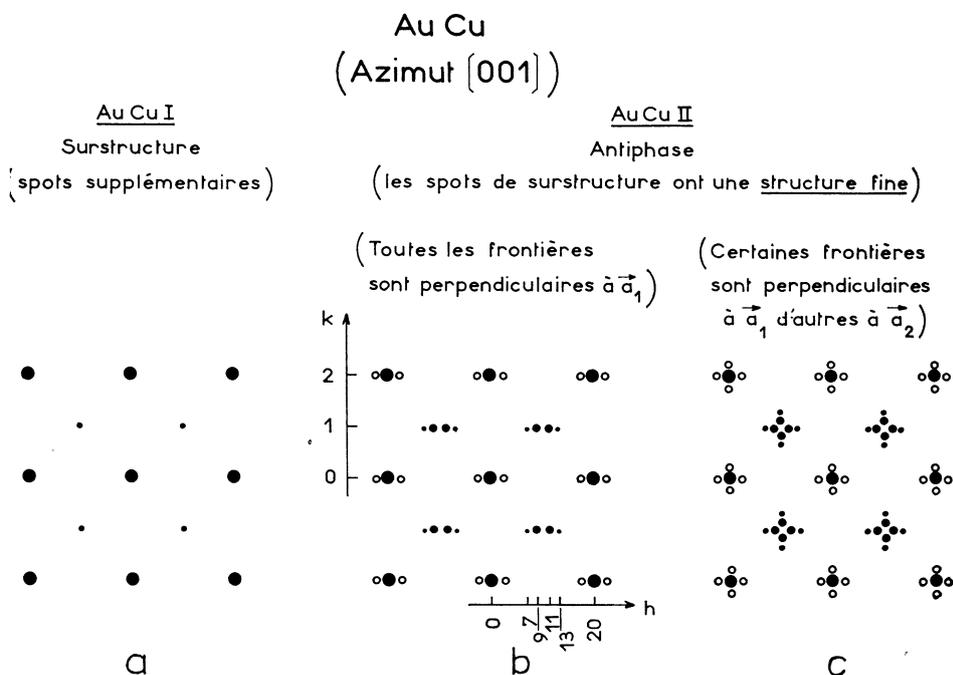


FIG. 6.

selon laquelle la maille de AuCu II est orthorhombique de « hauteur » $2M_1 = 10$ (fig. 8).

Les spots satellites qui entourent le spot central et les spots normaux sont ici un phénomène secondaire, sur l'interprétation duquel tous les auteurs ne sont pas d'accord. OGAWA [2, 3] les attribue à un effet de modulation dû à une variation de constante réticulaire à la traversée des frontières d'antiphases, comparable à la cause responsable de la formation des raies fantômes (« ghosts ») dans les spectres de réseaux optiques. PASHLEY [12], par contre, croit pouvoir les attribuer à un phénomène de diffraction secondaire.

Évidemment, si l'on part du réseau avec surstructure et que l'on chauffe progressivement l'échantillon, on observe successivement l'éclatement des spots de surstructure en croix d'antiphase, puis l'apparition de croix diffuses et enfin la disparition complète de ces dernières [2].

FUJIWARA [13] a, de son côté, mis en évidence des antiphases à une direction de période $M_1 \sim 1,8$ dans l'alliage Mg Ag₃ (5).

Une répartition plus compliquée des spots d'antiphase a été observée avec Au₃Mn [14] et s'interprète par une orientation (130) des frontières (fig. 9).

5. Il est difficile de concevoir physiquement la disposition des frontières d'antiphases lorsque M_1 ou M_2 sont non-entiers (20).

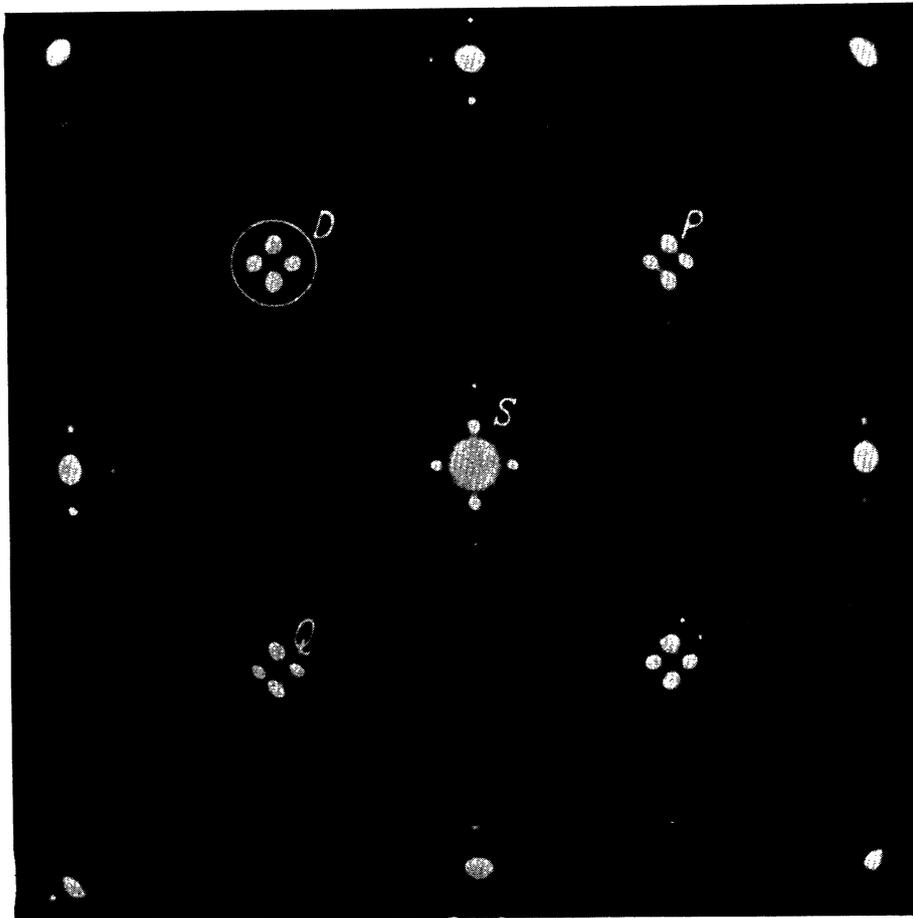


FIG. 7. — Diagramme de diffraction électronique de AuCu II. Azimut (001).
(Cliché Glossop et Pashley, 1959.)

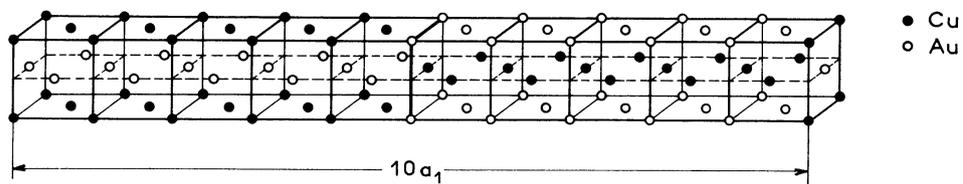


FIG. 8.

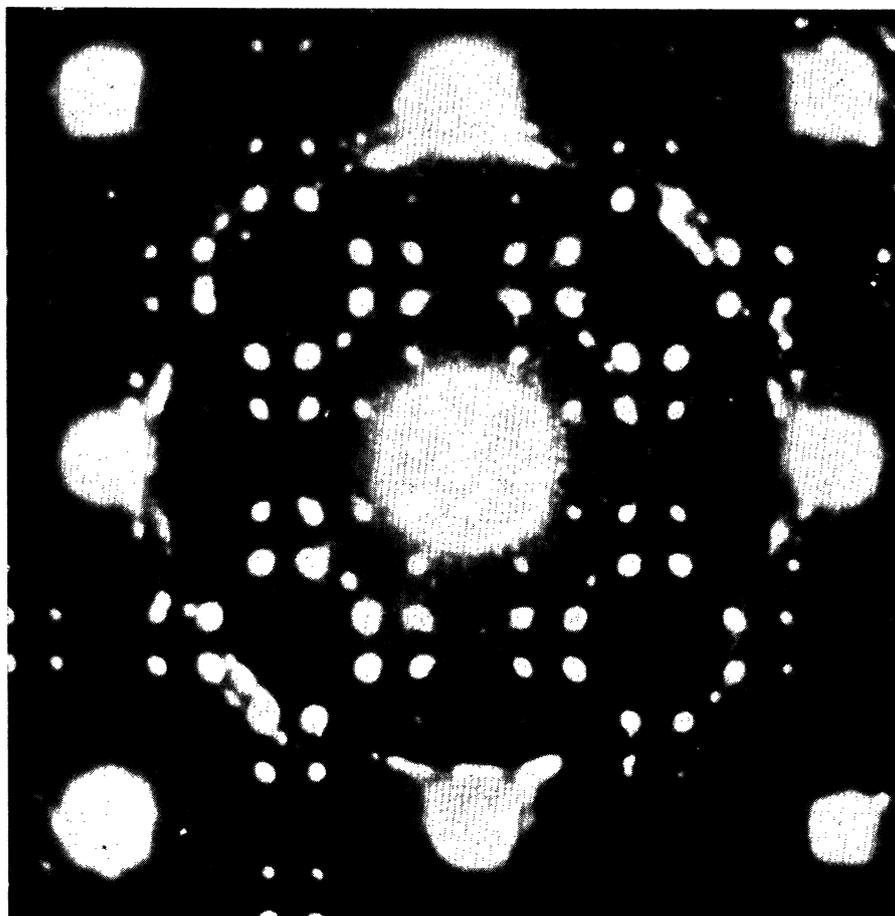


FIG. 9. — Diagramme de diffraction électronique de MnAu_3 . Antiphases à une direction. Les frontières sont des plans (130). (Cliché Hauptman et coll., 1961.)

Mais ce même alliage a donné également [14] des antiphases périodiques à deux directions (*fig. 10*). Un résultat analogue a été établi par WATANABE [15] avec l'alliage PdCu_3 de périodes $M_1 \sim 4$ et $M_2 \sim 3$.

En diagramme DEBYE-SCHERRER, on observe également une structure fine des raies de surstructure [16] dont la figure 11 donne le schéma dans le cas de AuCuII .

Enfin, si les domaines sont *incohérents*, on observe [11, p. 581] un simple *élargissement* des raies de surstructure (*fig. 12*) d'ailleurs difficile à rattacher à la dimension des domaines.

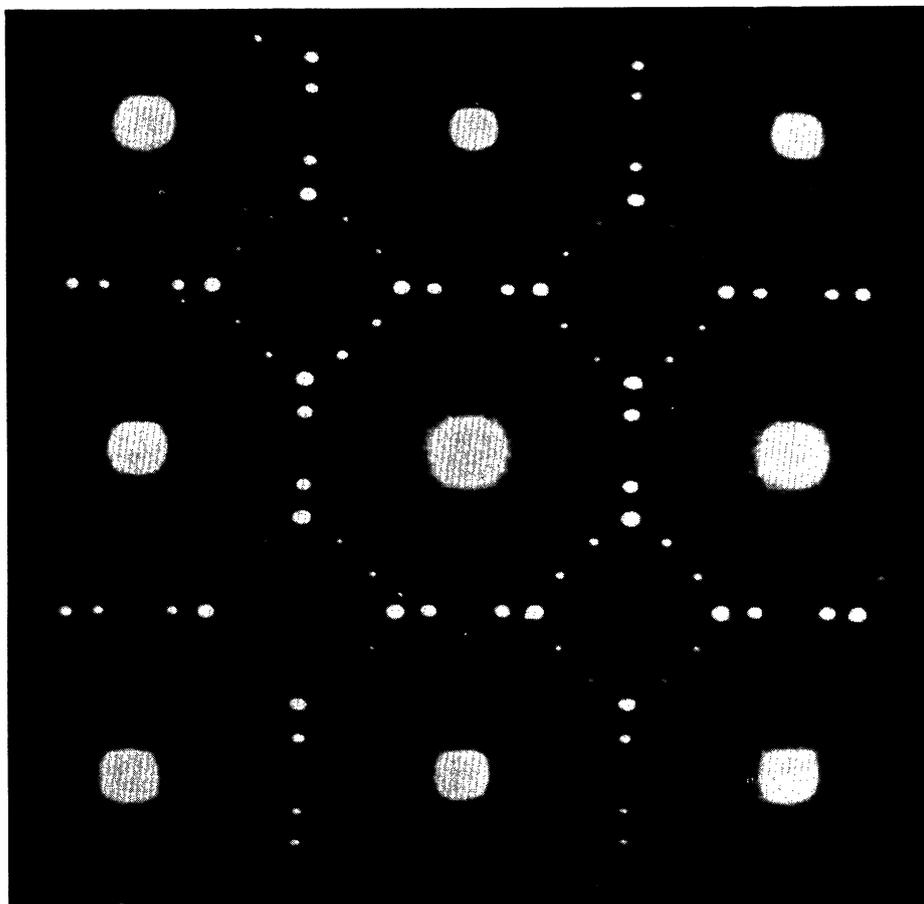


FIG. 10. — Diagramme de diffraction électronique de $MnAu_3$. Antiphases à deux directions.
 $M_1 = 1,17$, $M_2 = 2,25$.
 (Cliché Hauptman et coll., 1961.)

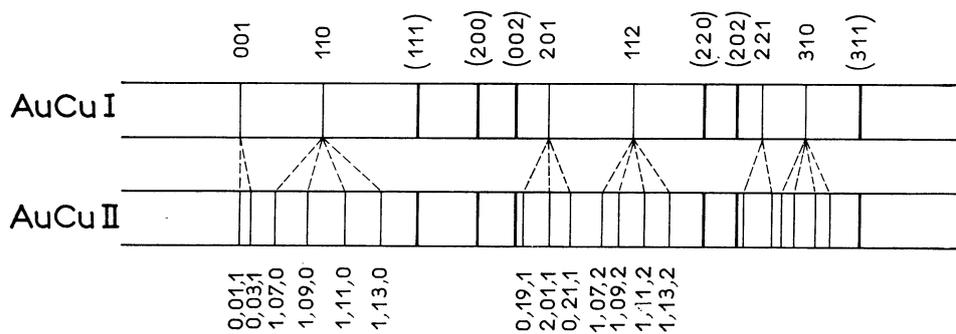


FIG. 11.

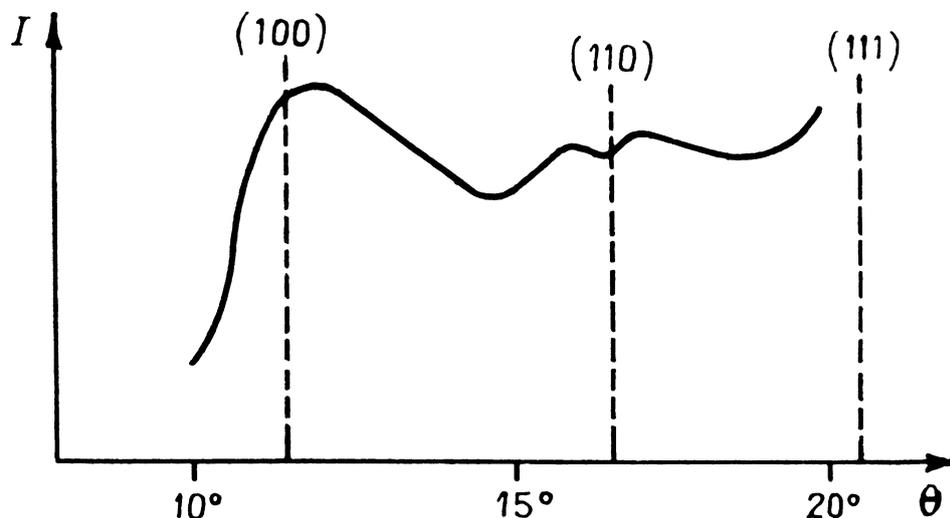


FIG. 12. — Intensité diffusée par un diagramme de poudre de l'alliage AuCu_3 à l'état d'ordre partiel. Domaines incohérents.

4) OBSERVATION PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE

Lorsque les frontières sont séparées par des distances au moins égales à 10 Å environ, le microscope électronique permet une observation directe des domaines d'antiphases, par suite d'un *contraste de diffraction* lié au déphasage de π qui s'introduit dans les réflexions de surstructure à la traversée de la frontière.

Ainsi MARCINKOVSKI et BROWN [17] ont pu photographier les domaines dans l'alliage $\text{Fe}_3\text{Al.B}_2$ (fig. 13). Les limites apparaissent alors comme des lignes courbes et ne montrent donc pas une tendance nette à suivre un plan cristallographique défini.

Dans le cas de AuCu_3 II [18] les domaines (fig. 14) ont la forme de blocs rectangulaires de 500 Å environ de côté. Des diagrammes de microdiffraction montrent que les frontières sont bien dirigées selon des plans 100.

Enfin, après les premiers travaux de OGAWA et coll. [3] les très belles micrographies de PASHLEY et coll. [19] (fig. 15 à 17) permettent de suivre le passage progressif de CuAuI à CuAuII et montrent les frontières bien parallèles, d'équidistance 20 Å, dirigées selon les plans 100. Ces frontières forment, en général, des *boucles fermées*. PASHLEY [12] a expliqué ce phénomène en montrant qu'elles ne pouvaient s'arrêter brusquement (fig. 18) que sur un axe de dislocation mixte dont le vecteur de Burgers

est précisément égal au décalage $\frac{\vec{a}_2 + \vec{a}_3}{2}$.



FIG. 13. — Domaines antiphases dans l'alliage Fe₃Al. B₂.
(Cliché Marcinkowski et Brown, 1961.)

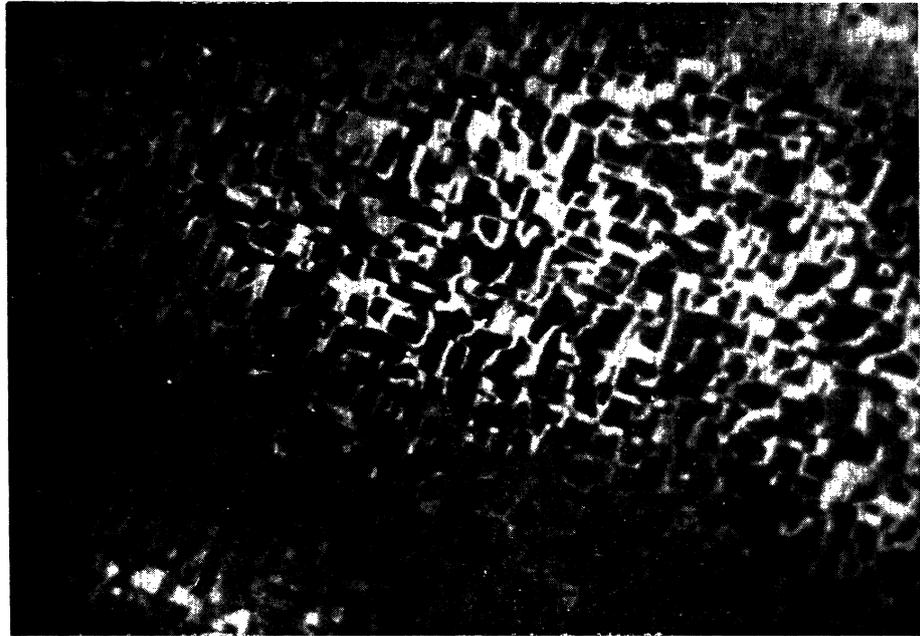


FIG. 14 — Domaines antiphases dans l'alliage AuCu₃ II.
(Cliché Marcinkowski et Fisher, 1961.)

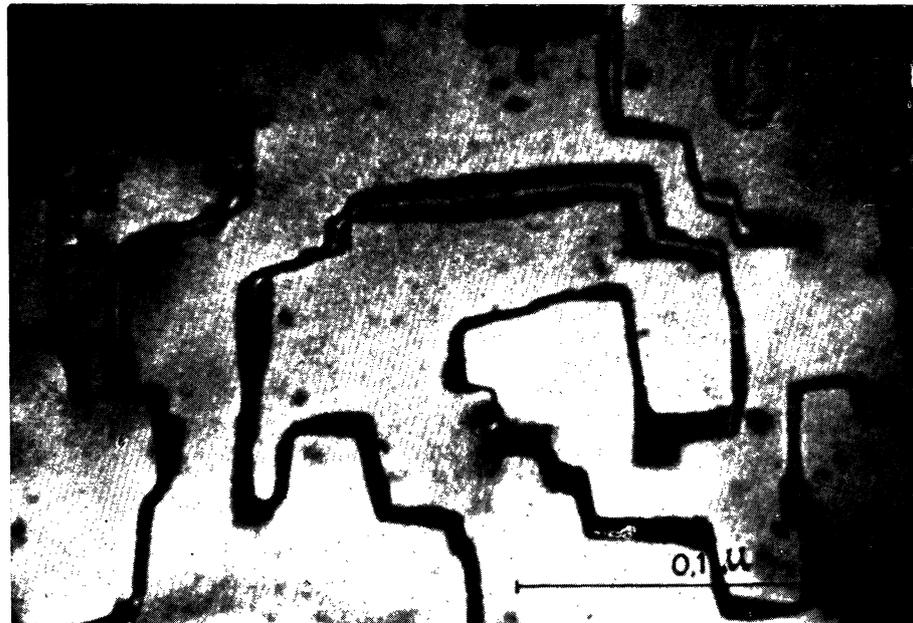


FIG. 15. — Alliage AuCu I. (Cliché Pashley et Presland, 1959.)

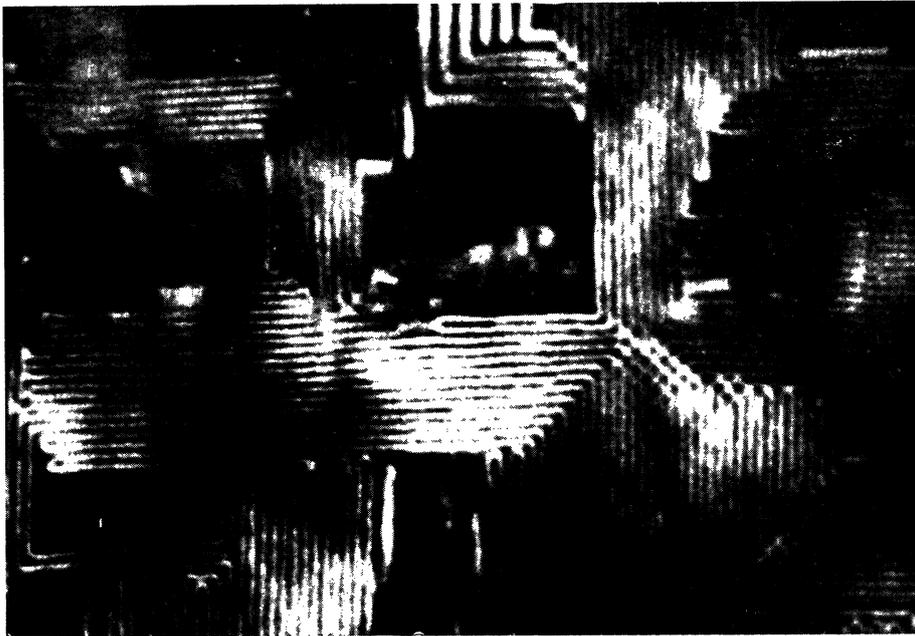


FIG. 16. — Comparer à la figure 15. De larges blocs de AuCu I sont isolés après croissance des domaines antiphases de AuCu II. (Cliché Pashley et Presland, 1959.)

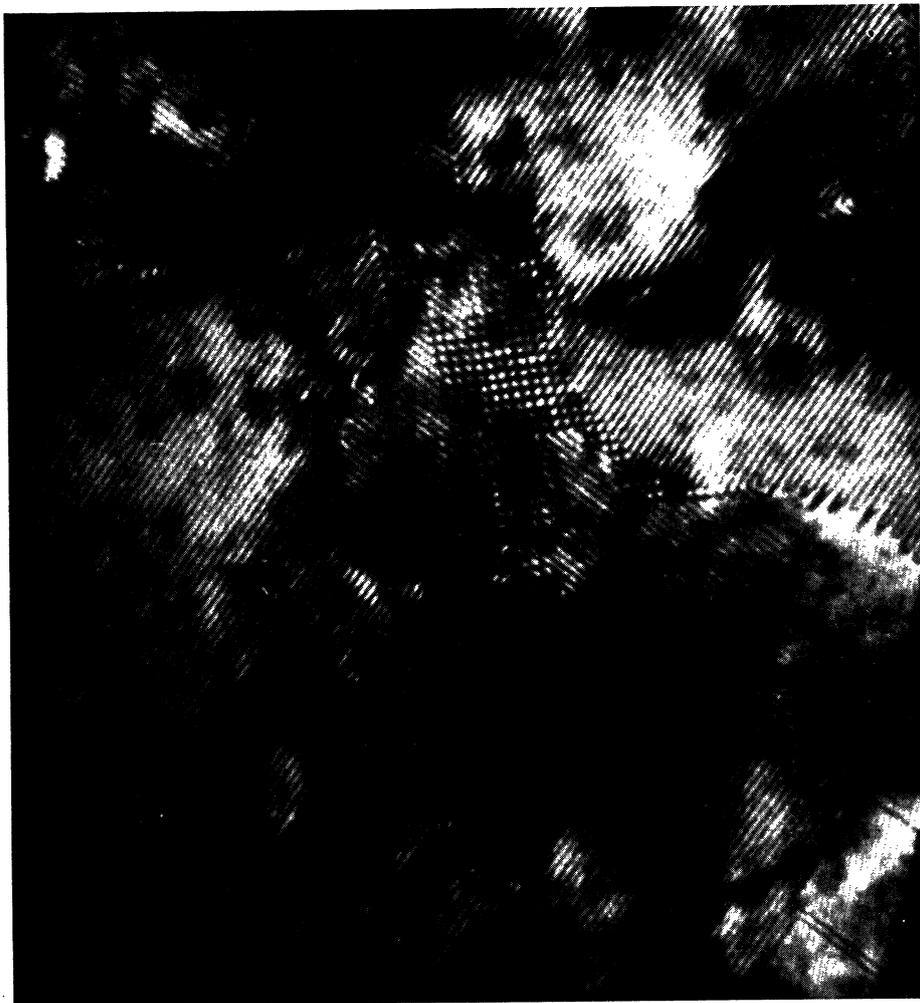


FIG. 17. — Comparer aux figures 15 et 16. Tout l'échantillon est passé à l'état de AuCu II. (Cliché Glossop et Pashley, 1960.)

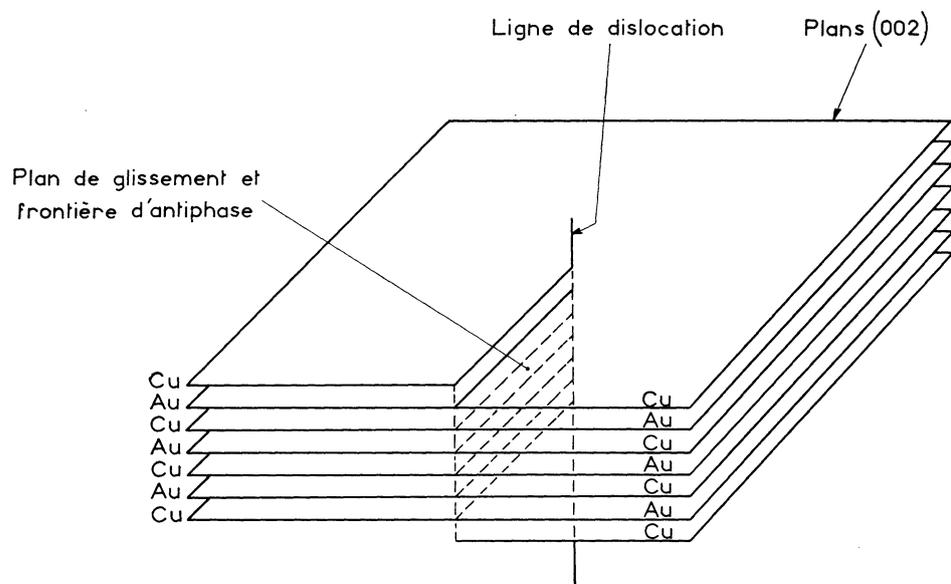


FIG. 18.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. BORELIUS, C. H. JOHANSSON, J. O. LINDE, *Ann. Phys.*, 86, 1928, p. 291.
- [2] S. OGAWA, D. WATANABE, *J. Phys. Soc. Jap.*, 9, n° 4, 1954, p. 475.
- [3] S. OGAWA, D. WATANABE, H. WATANABE, T. KOMODA, 4^e Congrès international de microscopie électronique, Berlin, septembre 1958, 1, 1960, p. 334.
- [4] A. B. GLOSSOP, D. W. PASHLEY, 4^e Congrès international de microscopie électronique, Berlin, septembre 1958, 1, 1960, p. 336.
- [5] F. W. JONES, C. SYKES, *Proc. Roy. Soc. A.*, 166, 1938, p. 376.
- [6] L. H. GERMER, F. E. HAWORTH, J. J. LANDER, *Phys. Rev.*, 61, 1942, p. 93.
- [7] A. PIANELLI, *C. R. Acad. Sc. Fr.*, 248, 1959, p. 2475.
- [8] C. H. JOHANSSON, J. O. LINDE, *Ann. Phys.*, 78, 1925, p. 439.
- [9] A. GUINIER, R. GRIFFOUL, *Rev. Met.*, 45, n° 10, 1948, p. 387.
- [10] H. RAETHER, *Z. Angew. Phys.*, 4, n° 2, 1952, p. 53.
- [11] A. GUINIER, *Théorie et technique de la radiocritallographie*, Dunod, 1956.
- [12] A. B. GLOSSOP, D. W. PASHLEY, *Proc. Roy. Soc. A.*, 250, 1959, p. 132.
- [13] K. FUJIWARA, M. HIRABAYASHI, D. WATANABE, *J. Phys. Soc. Jap.*, 13, n° 2, 1958, p. 167.
- [14] A. HAUPTMAN, R. KLEINBERGER, H. OKUZUMI, P. PERIO, M. TOURNARIE, *The proceedings of the European Regional Conference on electron microscopy*, Delft, 1960. Vol. 1, 1961, p. 460.
- [15] D. WATANABE, H. HIRABAYASHI, S. OGAWA, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 510.
- [16] C. H. JOHANSSON, J. O. LINDE, *Ann. Phys.*, 25, 1936, p. 1.
- [17] J. MARCINKOWSKI, N. BROWN, *Philos. Mag. G. B.*, 66, n° 6, 1961, p. 811.
- [18] J. MARCINKOWSKI, M. FISHER, *The proceedings of the European Regional Conference on electron microscopy*, Delft, 1960. Vol. 1, 1961, p. 400.
- [19] D. W. PASHLEY, A. E. B. PRESLAND, *J. Inst. Met.*, 87, n° 12, 1959, p. 428.
- [20] A. HAUPTMAN, R. KLEINBERGER, H. OKUZUMI, P. PERIO, M. TOURNARIE, *Rapport C.E.A., Microcarte*, n° 1955, 1961.