

SECONDE PARTIE

Morphologie des surfaces vicinales
d'alliages.

Transition chimique.

CHAPITRE V :

*Généralités sur les alliages CFC A_3B
de structure $L1_2$.*

V-A. Introduction

Dans un métal pur A, on peut ajouter des atomes étrangers B sans modifier la structure cristalline du métal de base A, on obtient alors la solution solide A-B.

Dans les alliages considérés ici, les atomes de l'élément B en solution dans le métal A se placent en substitution des atomes A sur les nœuds du réseau. Considérons à présent un alliage ordonné constitué des éléments A et B ayant un encombrement stérique différent. L'arrangement régulier des atomes A et B sur le réseau se fera de façon à obtenir une structure aussi compacte que possible. D'une façon générale, il y a possibilité d'ordre, si du point de vue énergétique, les liaisons interatomiques A-B sont favorisées par rapport aux liaisons A-A et B-B : c'est *l'effet d'alliage*.

V-B. Transition ordre - désordre

Certains alliages chimiquement ordonnés présentent une transition chimique ordre - désordre. Pour ces alliages, l'ordre chimique va être détruit à haute température par l'agitation thermique qui provoque un échange permanent d'atomes entre les sites. Ainsi, la structure ordonnée disparaît au-dessus d'une température, appelée *température critique* T_C . L'ordre correspond à un état d'énergie interne minimale et le désordre à un état d'entropie maximale.

On peut donc observer des structures ordonnées à basse température qui, si on élève la température, vont être progressivement détruites. Il est alors nécessaire de mesurer un paramètre évaluant l'état d'ordre par rapport à l'état parfaitement ordonné. Cette grandeur thermodynamique, introduite par L. Landau et E. Lifshitz [1], est le paramètre d'ordre usuellement noté h .

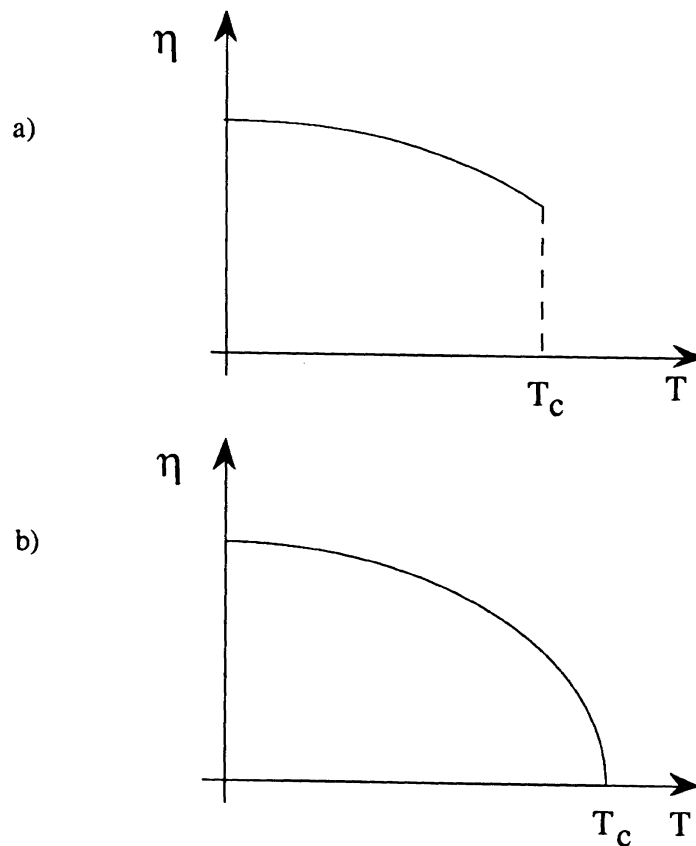


Figure V-1: Evolution du paramètre d'ordre :

- a) transition du premier ordre (ex Cu_3Au , Cu_3Pd),
- b) transition du second ordre (ex : Fe_3Al).

Le comportement de ce paramètre au cours de la transition ordre - désordre fixe l'ordre de la transition. Si le paramètre d'ordre est discontinu au point de transition, la transition est dite du *premier ordre*; si au contraire le paramètre d'ordre est continu, la transition est dite du *second ordre* (voir Figure V-1).

Par ailleurs, il est intéressant de noter que, même si dans la phase désordonnée le paramètre d'ordre à longue distance est nul, il subsiste malgré tout des corrélations à courte portée qui donnent, en diffraction, de l'intensité en dehors des pics de Bragg fondamentaux. L'analyse de cette intensité diffuse permet d'avoir accès à cet ordre à courte distance.

D'une façon générale, une transition de phase (désordre \Rightarrow ordre) s'accompagne, dans la plupart des cas, d'un abaissement du degré de symétrie. Le groupe de la phase la moins symétrique (phase ordonnée) est alors un sous-groupe du groupe de symétrie de la phase la plus symétrique (phase désordonnée). Il apparaît alors plusieurs familles de sites, auparavant équivalentes dans l'état désordonné, qui forment des sous-réseaux. Pour la phase ordonnée, l'occupation des sous réseaux se fait préférentiellement par un des deux éléments de l'alliage, ce qui provoque l'abaissement du degré de symétrie.

Ces pertes de symétrie de translation ou de rotation, issues de la mise en ordre, entraînent le fractionnement de la phase ordonnée en plusieurs domaines de translation ou de rotation qu'on appelle *variants*. Ces variants sont séparés, ou bien par une *paroi de macle d'orientation*, lorsqu'il s'agit de perte de symétrie d'orientation, ou bien par des parois de domaine, généralement appelées *parois d'antiphase* (souvent notées APB: AntiPhase Boundaries) s'il s'agit d'une perte de symétrie de translation.

V-C. Phase désordonnée (A1)

Dans la phase désordonnée, appelée A1, les atomes A et B sont répartis uniformément sur chaque site du réseau CFC. La probabilité qu'un site soit occupé par une espèce est donnée par sa concentration moyenne dans l'alliage (voir Figure V-2).

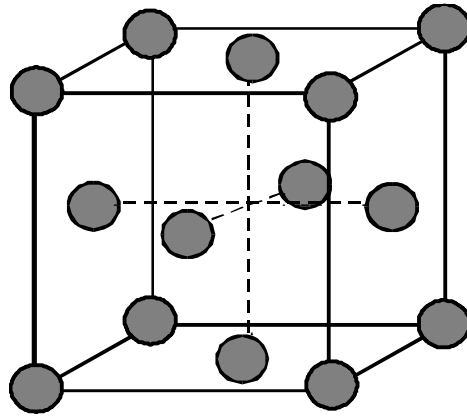


Figure V-2 : Schéma de la structure A1.

V-D. Phase ordonnée (L1₂)

Dans la phase ordonnée L1₂, les atomes majoritaires A occupent le centre de chaque face du cube et les atomes minoritaires B occupent chaque sommet.

La maille élémentaire est cubique simple avec un motif de 4 atomes :

- ◆ 3 atomes A aux positions $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right) \left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right) \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$,
- ◆ 1 atome B à la position (0 0 0).

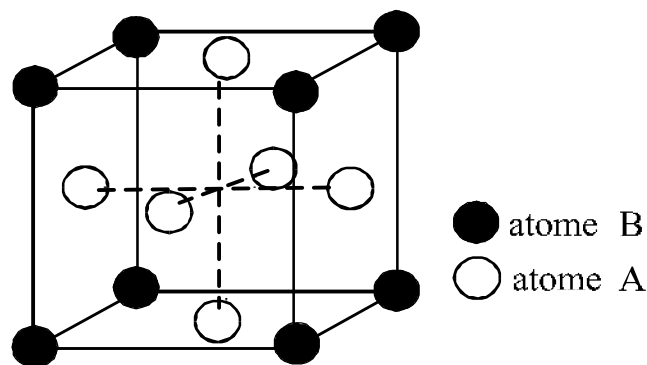


Figure V-3 : Schéma de la structure L1₂.

On observe que la structure comporte dans chacune des directions associées aux arêtes du cube une alternance de plans mixtes A-B et de plans purs A. On retrouve cette même alternance dans la direction [110], tandis que les plans (111) sont tous mixtes.

V-E. Description des variants d'ordre dans la structure

L1₂

V-E.1. Les variants

Lors de la mise en ordre, un atome minoritaire B a quatre choix possibles de sites. Les quatre variants de translation ainsi définis peuvent donc être caractérisés par la nature du sous-réseau occupé par les atomes minoritaires B. Ces variants sont liés entre eux par les translations de vecteurs : $\left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right] \left[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \right] \left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right]$. Il est possible de les représenter en décrivant le premier variant comme un réseau cubique faces centrées, où les atomes B occupent les sommets du cubes et les atomes A les centres des faces. Les trois autres peuvent être déduits en plaçant deux atomes B sur les centres de deux faces opposées (trois possibilités) et les atomes A sur tous les autres sites du cube (Figure V-4).

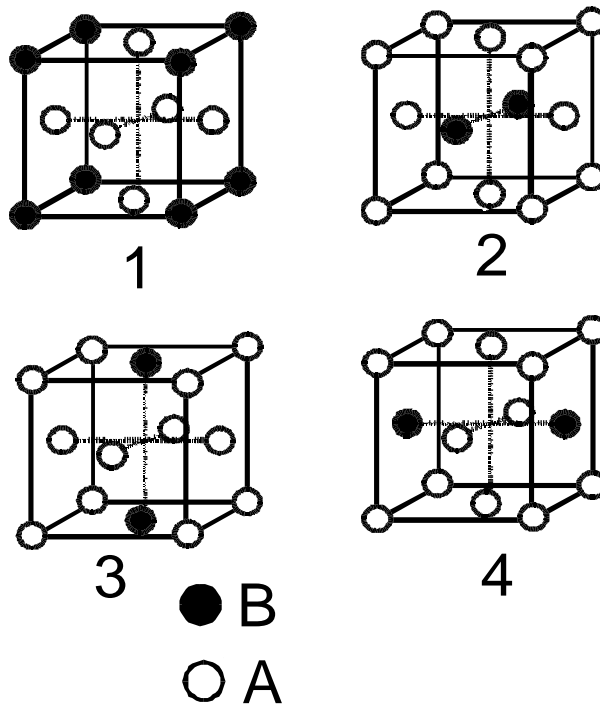


Figure V-4 : Schémas des différents variants possibles de la structure ordonnée L1₂.

V-E.2. Mise en ordre - parois d'antiphase

A partir de l'état désordonné, si la température est abaissée en dessous de T_C , la germination de domaines ordonnés débute en plusieurs points du cristal (phase de nucléation). Ces petites régions ordonnées, chacune basée sur l'un des quatre types de variants, se développent en consommant la matière désordonnée (phase de croissance). Elles croissent jusqu'à se rencontrer et ainsi former des domaines séparés par des parois dites parois d'antiphase.

Dans un domaine où l'alliage est ordonné, considérons un plan du volume, par exemple pur A. Au niveau d'une paroi d'antiphase, il peut devenir un plan A-B : il y a un décalage de la structure. Le cristal est ainsi formé de domaines ordonnés, limités par des parois d'antiphase, où la séquence ordonnée est décalée par rapport à celle du domaine voisin. L'ordre selon la structure $L1_2$ est respecté, sauf au voisinage des parois, où le voisinage type d'un atome est modifié.

Une paroi d'antiphase est donc caractérisée par le vecteur de translation entre les deux variants et par le vecteur normal au plan séparant ces deux domaines. Pour une orientation de paroi donnée, les quatre variants de la structure $L1_2$ impliquent l'existence de 3 types de parois d'antiphase : (1→2, 1→3, 1→4) qui correspondent aux trois translations possibles de vecteur : $[1/2 \ 1/2 \ 0]$ $[1/2 \ 0 \ 1/2]$ $[0 \ 1/2 \ 1/2]$. La Figure V-5 présente les trois parois d'antiphase possibles ayant pour orientation le plan (1 0 0).

La paroi d'antiphase étant un défaut d'ordre indépendant de la géométrie du réseau de base, elle n'est pas limitée à des plans cristallographiques particuliers. Une paroi d'antiphase peut se caractériser par les changements dans les liaisons, avec ses premiers voisins, d'un atome de la frontière par rapport à son environnement dans la maille élémentaire. L'énergie de la paroi dépend ainsi, dans une première approximation, du type et du nombre de ces changements. On montre alors que, lorsque le vecteur de translation entre les deux variants est parallèle au plan contenant la paroi d'antiphase, il n'y a pas de violation du nombre de liaisons A-A et A-B entre premiers voisins. Les interactions entre seconds voisins étant généralement dix fois plus faibles que celles entre premiers voisins, ces parois d'antiphase ont donc une faible énergie (nulle dans l'approximation aux premiers voisins), elles sont dites *conservatives*. Ainsi, dans l'exemple proposé Figure V-5, seule la paroi d'antiphase (1 0 0) $[0 \ 1 \ 1]$ (Figure V-5 c) est conservative. Soit P_{\perp} le plan perpendiculaire à la paroi contenant le

vecteur de translation. La nature chimique des plans parallèles à P_{\perp} , de part et d'autre de la paroi, n'est pas modifiée, tandis que la nature chimique des plans non parallèles à P_{\perp} , de part et d'autre de la paroi, est modifiée.

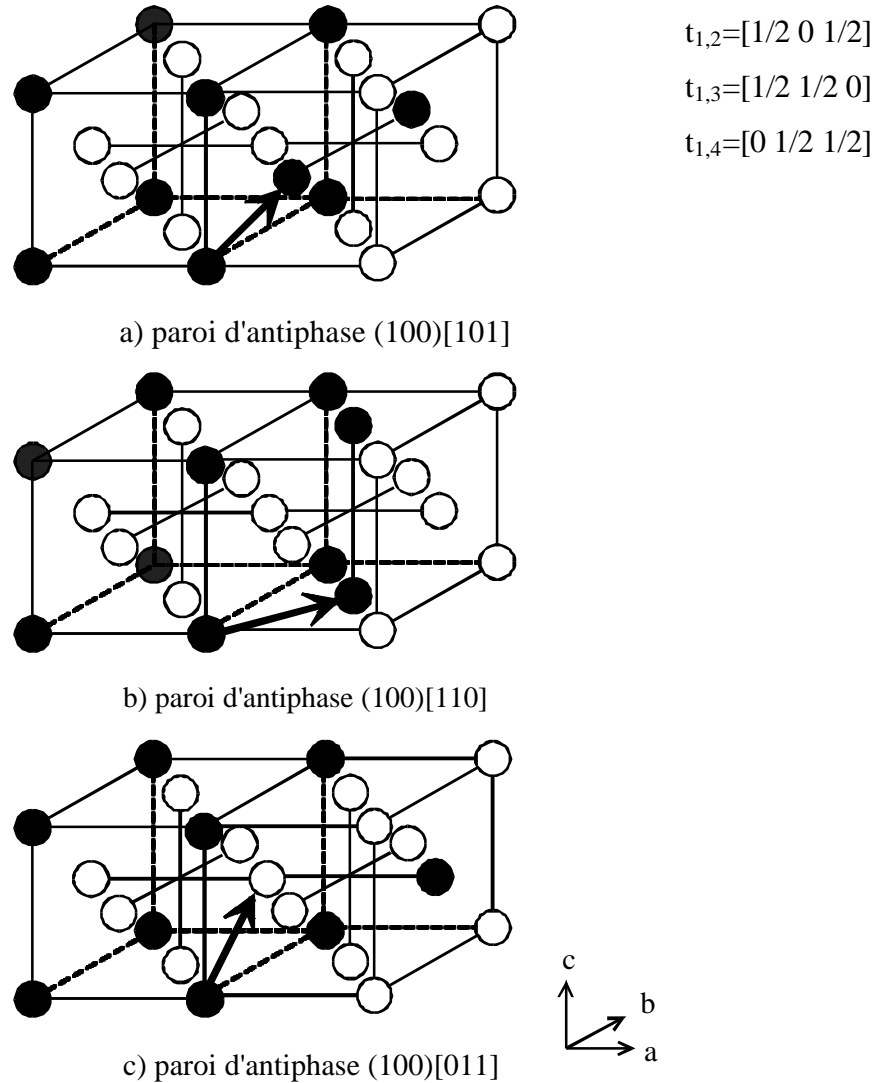


Figure V-5 : Représentation des combinaisons possibles de parois d'antiphase pour la structure $L1_2$ de l'alliage A_3B pour une direction donnée de parois d'antiphase (ici suivant le plan (100)).

L'énergie d'une paroi d'antiphase dépend de son orientation. Le système cherchant à minimiser son énergie, on peut trouver à priori des directions privilégiées pour les parois d'antiphase.

V-F. Mise en désordre - rôle des interfaces

D'une manière générale, le mouillage est défini comme l'interposition d'un film liquide entre un substrat et la vapeur d'un fluide pour certaines conditions de température et de pression [2,3]. De la même façon que l'on peut définir le mouillage entre une phase solide et une phase vapeur, on peut définir le mouillage par le désordre au niveau d'une interface (paroi d'antiphase ou interface solide vide).

Ce phénomène de mouillage par le désordre a été observé en volume au niveau des parois d'antiphase : à basse température, une frontière de domaines a une épaisseur atomique. Lorsque l'on s'approche de T_C , on observe l'apparition de désordre au niveau de l'interface alors que les domaines restent parfaitement ordonnés en volume. La largeur du film désordonné croît ensuite avec la température mais reste microscopique comparée à la taille des domaines. Juste sous T_C (typiquement $10^{-2} T_C$), une couche macroscopique de phase désordonnée apparaît, donnant naissance à deux nouvelles interfaces ordre-désordre : c'est le **mouillage des interfaces par la phase désordonnée**. Ce phénomène a été mis en évidence de façon qualitative pour Pt_3Co [4], Cu_3Au [5,6] et Cu_3Pd [7]. A T_C , la largeur de la phase désordonnée diverge logarithmiquement [8] et envahit tout le volume.

Ce phénomène ne se limite pas aux interfaces de volume. En effet, des effets similaires, appelés **mouillage de la surface par le désordre**, ont été observés :

- ◆ Sur une face dense de $Cu_3Au(001)$, par Dosch *et al.* [9] à partir de $T_C - 30$ K ($T_C = 663$ K).
- ◆ Sur une surface vicinale de $Cu_{83}Pd_{17}(1,1,11)$ par L. Barbier *et al.* [10]. Ils ont montré, de plus, que l'apparition du désordre conduisait dès $T_C - 90$ K ($T_C = 778$ K) à un désappariement des marches doubles présentes sur cette surface.

Le mouillage d'une surface par le désordre a donc des conséquences sur la morphologie de la surface. Il faudra en tenir compte lors de l'interprétation des résultats obtenus.

V-G. Mise en ordre : modèle de S.M. Allen et J.W. Cahn

Une fois les domaines formés, le système continue à évoluer de façon à réduire la longueur des parois d'antiphase et donc à augmenter la taille moyenne des domaines.

S.M. Allen et J.W. Cahn [11] ont développé un modèle permettant de déterminer cette évolution au cours du temps. Leur modèle est basé sur la cinétique de déplacement des parois d'antiphase.

Cette description théorique de la croissance des domaines ordonnés s'inspire de la théorie de la croissance des grains en volume dans un polycristal, dans laquelle l'énergie libre de la paroi entourant un domaine est proportionnelle à sa surface. En notant S la surface totale de paroi et \mathbf{s} l'énergie libre moyenne de paroi par unité de surface, l'énergie libre F_p de paroi peut s'écrire :

$$(V-1) \quad F_p \propto \mathbf{s} \cdot S \text{ ,}$$

Soit L le rayon de courbure moyen des parois (ou taille de domaines). Dans un volume V fixé, le nombre de domaines N et la surface S s'écrivent :

$$(V-2) \quad N \propto \frac{V}{L^3} \quad \text{et} \quad S \propto \frac{N L^2}{2} \propto \frac{V}{2 L} \text{ .}$$

La variation temporelle de l'énergie libre F_p s'écrit :

$$(V-3) \quad \frac{dF_p}{dt} \propto \mathbf{s} \cdot \frac{dS}{dt} \propto -\frac{V}{2 L^2} \frac{dL}{dt} \text{ .}$$

Cette équation montre que le système, initialement hors d'équilibre, évolue de façon à diminuer la densité de paroi, ce qui revient à augmenter le rayon de courbure moyen. Au niveau microscopique, le déplacement des parois d'antiphase s'effectue par fluctuations thermiques (échange d'atomes A et B par diffusion atomique).

S.M. Allen et J.W. Cahn [11] ont montré que la vitesse de déplacement d'une paroi en un point M est inversement proportionnelle à sa courbure en ce point :

$$(V-4) \quad v(M) = \frac{dL(M)}{dt} = \frac{K(T)}{L(M)} .$$

Ils ont obtenu, contrairement aux théories précédentes, que la constante de proportionnalité $K(T)$ est indépendante de l'énergie libre de la paroi σ , c'est à dire qu'elle est indépendante des variants présents de part et d'autre de la paroi. La vitesse ne présente donc pas de comportement critique au voisinage de T_C . Sa dépendance avec la température provient uniquement de la diffusion thermiquement activée.

On peut également déduire de l'équation (V-4), qu'une paroi plane (rayon de courbure $L(M)$ infini) est stable. Le système est bloqué.

En intégrant l'équation différentielle (V-4), on obtient la loi d'évolution temporelle du rayon de courbure local ainsi que de la surface totale de parois :

$$(V-5) \quad L(M, t)^2 = L(M, 0)^2 + 2K(T) \cdot t \quad S(t)^{-2} = S(0)^{-2} + 2K'(T) \cdot t ,$$

où $L(M, t)$ est le rayon de courbure au point M à l'instant t , et $L(M, 0)$ le rayon de courbure en M à l'instant initial $t=0$ (fin de la nucléation).

On observe ainsi une réduction de la courbure locale en fonction du temps illustrée Figure V-6.

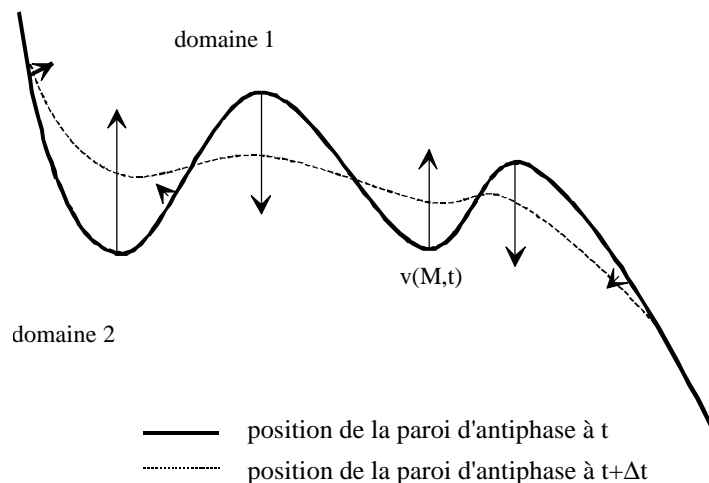


Figure V-6 : Evolution temporelle de la position d'une paroi d'antiphase.

L'expression (V-5) montre une dépendance en $t^{1/2}$ de l'évolution temporelle du rayon de courbure (ou taille de domaines). Il est important de noter que cette dépendance est valable pour tout système ayant un processus de mise en ordre à paramètre d'ordre non conservé.

Expérimentalement, la croissance des domaines d'antiphase en volume dans Cu_3Au a été étudiée par diffraction de rayons X par G.E. Poquette et D.E. Mikkola [12], D.E. Mikkola et K.B. Rundman [13], puis par S.E. Nagler *et al.* [14] et R.F. Shannon *et al.* [15]. Les résultats de ces expériences confirment la dépendance temporelle en $t^{1/2}$ de la taille moyenne des domaines. Ces expériences montrent également l'existence d'un comportement transitoire pour les temps de recuit très courts, dû au temps nécessaire à la nucléation-croissance initiale.

V-H. Faces vicinales (1,1,*n*) des alliages A_3B

Dans la direction [001] l'alliage A_3B comporte une alternance de plans mixtes A-B et de plans purs A. Si l'on coupe le cristal suivant un petit angle par rapport au plan (001) dans la direction [110] on obtient un réseau régulier de marches avec une alternance de terrasses mixtes A-B et pures A. L'énergie du cristal avec un plan terminal pur A ou un plan terminal mixte A-B étant différente, la coupe de volume est à priori instable.

La Figure V-7 et la Figure V-8 représentent les coupes de volume associées aux faces vicinales (1,1,11) et (1,1,5).

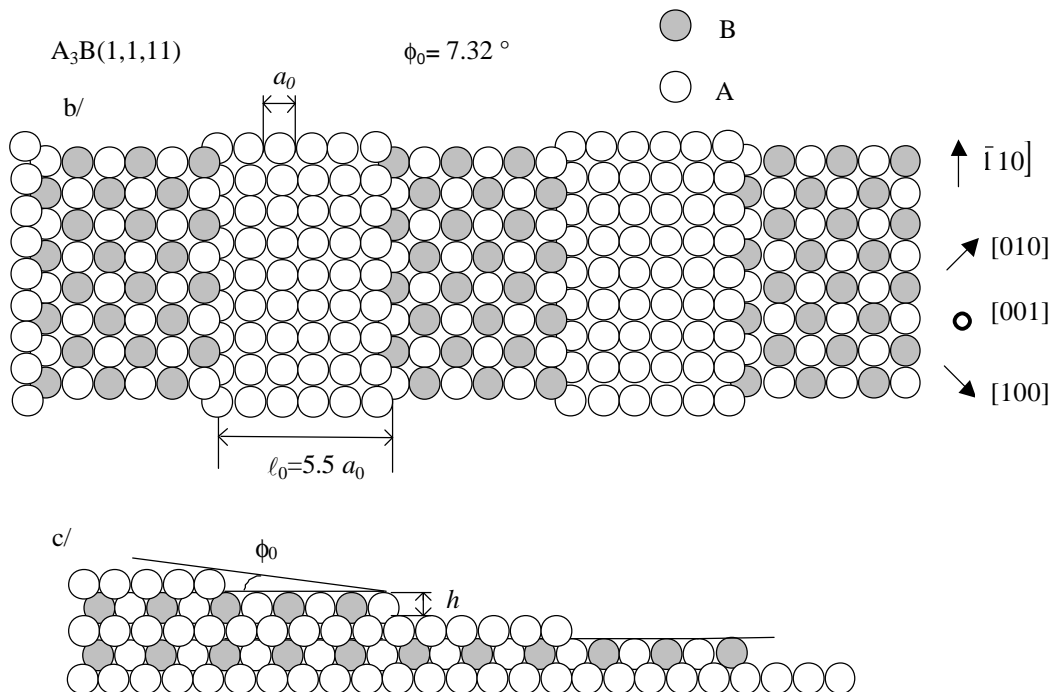


Figure V-7 : Coupe idéale de volume selon un plan (1,1,11) de l'alliage A_3B . Le paramètre de maille $a_0 = 2.65 \text{ \AA}$ pour Cu_3Au et $a_0 = 2.60 \text{ \AA}$ pour Cu_3Pd .

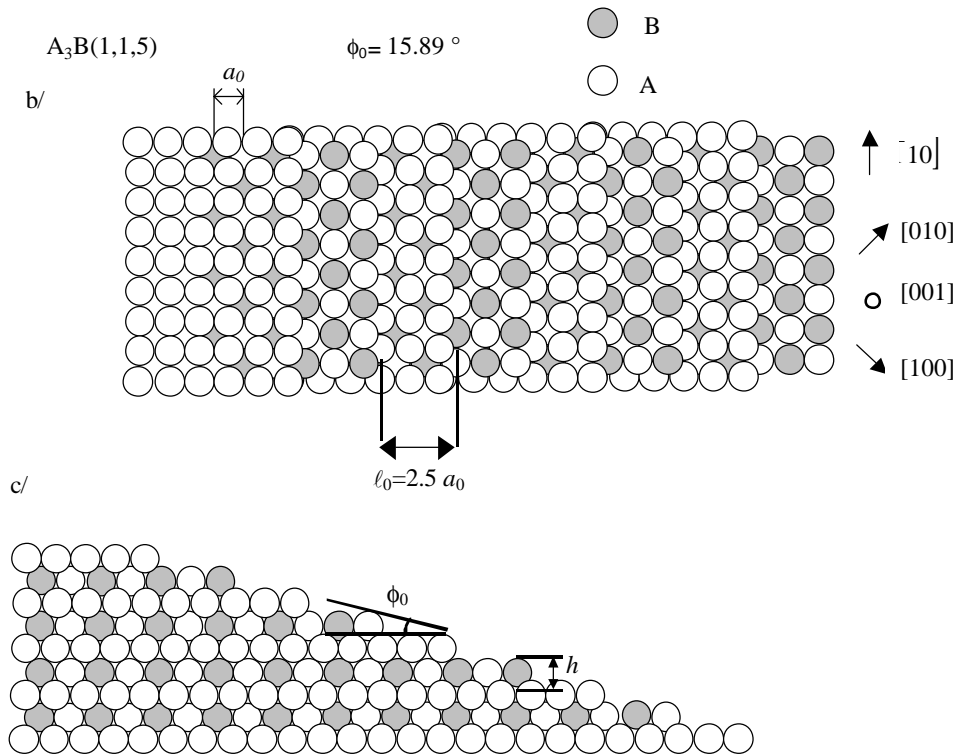


Figure V-8 : Coupe idéale de volume selon un plan (1,1,5) de l'alliage A_3B .

V-I. Conclusion

Dans ce chapitre, la transition ordre - désordre dans les alliages de type A_3B ainsi que les structures associées ont été présentées. Les notions de variants et de parois d'antiphase ont été introduites. Le modèle cinétique de mise en ordre de S.M. Allen et J.W. Cahn basé sur le déplacement des parois d'antiphase a été décrit. Enfin, nous avons vu que les coupes de volumes de type (1,1, n) présentent une alternance de terrasses pures A et mixtes A-B qui est, à priori, instable.

Les chapitres suivants présentent les résultats obtenus sur les faces de $Cu_{83}Pd_{17}(1,1,5)$ et de $Cu_3Au(1,1,11)$ qui, comparés à ceux précédemment obtenus par S. Goapper *et al.* [10,16,17,18] sur $Cu_{83}Pd_{17}(1,1,11)$, permettront d'avoir un aperçu sur l'influence de l'angle de coupe et de l'ordre chimique sur la morphologie des surfaces vicinales d'alliages CFC A_3B .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Landau et E. Lifshitz, Physique statistique (Mir 1967).
- [2] C. Ricolleau , Thèse de l'Université Paris VI (1992).
- [3] Pour un bilan sur les phénomènes de mouillage voir S. Dietrich, Phase Transitions and Critical Phenomena édité par C. Domb et J. Lebowitz (Academic, London, 1983), Vol **12**, p 1.
- [4] C. Leroux, A. Loiseau, M.C. Cadeville et F. Ducastelle, Europhys. Lett. **12** (1990) 155.
- [5] D.G. Morris, F.M.C. Besag et R.E. Smallman, Philos. Mag. **29** (1974) 43 ; D.G. Morris, Phys. Status Solidi (a) **32** (1975) 145.
- [6] F.D. Tichelaar, F.W. Schapink et Li Xiaofeng, Philos. Mag. **A65** (1992) 913
- [7] C. Ricolleau, A. Loiseau et F. Ducastelle, Phase Transitions **30** (1991) 243.
- [8] C. Ricolleau, A. Loiseau, F. Ducastelle et R. Caudron, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 3591.
- [9] H. Dosch, L. Mailänder, A. Lied, J. Peisl, F. Grey, R. L. Johnson et S. Krummacher, Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 2382 ; H. Dosch, L. Mailänder, H. Reicher, et J. Peisl, Phys. Rev. **B 43** (1991) 13172.
- [10] L. Barbier , S. Goapper, B. Salanon, R. Caudron, A. Loiseau, J. Alvarez, S. Ferrer et X. Torrelles, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 3003.
- [11] S.M. Allen et J.W Cahn, Acta Metall. **27** (1979) 1085.
- [12] G.E. Poquette et D.E. Mikkola, Trans TMS-AIME 245 (1969) 743.
- [13] D.E. Mikkola et K.B. Rundman, Scripta Met. (1972) 1095.
- [14] S.E. Nagler, R.F Shannon et C.R. Harkless, Phys Rev. Lett. **61** (1988) 718.
- [15] R.F. Shannon, S.E. Nagler, C.R. Harkless et R.M. Nicklow, Phys. Rev. **B 46** (1992) 40.
- [16] S. Goapper, Thèse de l'Université Marne la Vallée (1998).
- [17] S. Goapper, L. Barbier, B. Salanon, A. Loiseau, et X. Torrelles, Phys. Rev. **B 57** (1998) 12497.
- [18] E. Le Goff, L. Barbier, S. Goapper, A. Loiseau et B. Salanon, (soumis).