



HAL
open science

LES ÉNERGIES DE FAUTES D'EMPILEMENT ET DE MACLES DANS LES MÉTAUX NORMAUX

Annie Blandin, J. Friedel, G. Saada

► **To cite this version:**

Annie Blandin, J. Friedel, G. Saada. LES ÉNERGIES DE FAUTES D'EMPILEMENT ET DE MACLES DANS LES MÉTAUX NORMAUX. Journal de Physique Colloques, 1966, 27 (C3), pp.C3-128-C3-136. 10.1051/jphyscol:1966317 . jpa-00213127

HAL Id: jpa-00213127

<https://hal.science/jpa-00213127>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LES ÉNERGIES DE FAUTES D'EMPILEMENT ET DE MACLES DANS LES MÉTAUX NORMAUX

A. BLANDIN, J. FRIEDEL,

Laboratoire de Physique des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 91 — Orsay

et G. SAADA

Faculté des Sciences, 59 — Lille

Résumé. — Les énergies des diverses fautes d'empilement et de macles sont calculées dans l'approximation des interactions de paires valables pour les métaux « normaux » où les surfaces de Fermi dévient peu de sphères d'électrons libres. Les interactions à grande distance qui sont mises en jeu dans ces défauts, se somment pour donner des interactions entre plans atomiques qui diffèrent suivant que la sphère de Fermi coupe ou non les limites des zones de Brillouin, relatives au réseau réciproque du réseau plan. Dans les métaux monovalents, les interactions entre plans sont faibles et exponentiellement décroissantes ; dans les métaux polyvalents, les interactions sont plus importantes et fonctions oscillantes de la distance. Le signe et l'ordre de grandeur des énergies trouvées sont en accord satisfaisant avec l'expérience. La méthode employée permet de discuter la stabilité relative des phases compactes (hexagonale ou cubique à faces centrées) pour les métaux et alliages désordonnés. Les stabilités des phases (en particulier, les concentrations limites des phases) sont contrôlées essentiellement par le nombre moyen d'électrons de conduction par atome. On retrouve ainsi une généralisation des règles de Hume Rothery. Le cas anormal des métaux nobles (Cu, Ag, Au) est discuté.

Abstract. — The energies of various stacking faults and twins are computed in the approximation of pair interactions, valid for « normal » metals where the Fermi surfaces are nearly spherical. The long range interactions which are involved in these defects can be summed to give interplanar interactions which differ, depending on whether the Fermi sphere cuts or does not cut the Brillouin zone limits which are relative to the reciprocal two dimensional lattice of the planes. In monovalent metals, the interplanar interactions are small and decrease exponentially, in polyvalent metals, they are larger and oscillate with interplanar distance. The sign and order of magnitude of the energies computed agree satisfactorily with experiment. The method employed allows discussion of the relative stability of compact phases (H. C. or F. C. C.) in metals and disordered alloys. The stability of phases (particularly, the limiting concentrations of phases) is mainly controlled by the average number of conduction electrons per atom. Thus, one finds a generalization of Hume-Rothery rules. The anomalous case of nobles metals (Cu, Ag, Au) is discussed.

Introduction. — Les fautes d'empilement jouent un rôle important dans l'étude des propriétés métallurgiques des cristaux, en particulier dans l'analyse des dislocations dissociées et des macles mécaniques [1] [2]. Si les propriétés géométriques de ces défauts sont assez bien connues, leurs énergies commencent seulement à être mesurées avec précision [3]. Le but de cet article est de présenter un modèle théorique qui permet le calcul des énergies de ces fautes.

Dans les structures métalliques, peuvent exister plusieurs types de fautes d'empilement qu'il est utile de décrire brièvement. Un cristal dans une phase compacte peut être considéré comme un empilement de plans atomiques denses. Chaque plan a une struc-

ture triangulaire. En projetant les positions des sites atomiques d'un plan sur un plan donné, il y a trois possibilités (Fig. 1) caractérisées par les lettres ABC. Une structure donnée (avec ou sans fautes) est définie par une succession de plans A, B ou C. On utilise également le symbole Δ pour indiquer que le passage d'un plan au suivant est du type AB (ou BC ou CA) et ∇ pour indiquer qu'il est du type BA (ou CB ou AC).

Un cristal parfait cubique à faces centrées est caractérisé par un empilement de plans dont l'arrangement se répète périodiquement : ... ABC ABC... L'introduction d'une faute d'empilement « intrinsèque » produit une erreur dans cette séquence ; pour une faute « extrinsèque » on a deux erreurs successives,

pour une macle spinelle, on a une faute d'empilement pour chaque plan dans la moitié du cristal (Tabl. I) :

TABLEAU I : structure C. F. C.

Cristal parfait	A	B	C	A	B	C
		Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
Faute intrinsèque	A	B	C ↓	B	C	A
		Δ	Δ	▽	Δ	Δ
Faute extrinsèque	A	B	C ↓	B ↓	A	B
		Δ	Δ	▽	▽	Δ
Macule spinelle	A	B	C ↓	B ↓	A ↓	C
		Δ	Δ	▽	▽	▽

TABLEAU II : structure hexagonale

Cristal parfait	B	A	B	A	B	A	B
		▽	Δ	▽	Δ	▽	Δ
Faute 1 Δ ou macule	B	A	B ↓	C	B	C	B
		▽	Δ	Δ	▽	Δ	▽
Faute 2 Δ intrinsèque	B	A	B ↓	C ↓	A	C	A
		▽	Δ	Δ	Δ	▽	Δ
faute 3 Δ extrinsèque	B	A	B ↓	C ↓	A ↓	B	A
		▽	Δ	Δ	Δ	Δ	▽

La structure hexagonale (à deux atomes par maille) compacte ou non et ses défauts sont caractérisés par les empilements des plans donnés par le tableau II.

Le calcul des énergies des fautes d'empilement peut être effectué dans le cadre des théories récentes des métaux normaux [4]. Dans cette méthode l'énergie totale d'un métal est la somme de deux termes : le premier est indépendant de l'arrangement géométrique des atomes ; le second peut être écrit comme une somme d'interactions effectives entre paires d'atomes. Les principaux résultats de cette théorie qui se prête particulièrement au calcul des énergies des fautes d'empilement, sont rappelés dans la première partie de cet article. On y discute en particulier la forme asymptotique de l'interaction effective entre atomes. Dans la deuxième partie, on calcule l'énergie d'interaction entre plans. Il apparaît que cette énergie peut avoir deux comportements très différents. Dans la troisième partie, on utilise ces résultats pour calculer les énergies des fautes d'empilement et des macles dans les structures compactes cubiques à faces centrées et hexagonales. On montre qu'il existe une nette différence pour l'énergie des défauts, suivant que les métaux sont mono ou polyvalents. Dans la quatrième partie, on

donne les résultats numériques obtenus pour les métaux normaux et on les compare avec les données expérimentales. Avec la méthode de calcul employée on peut discuter la stabilité relative des phases H. C. et C. F. C. pour les métaux et alliages désordonnés et obtenir une généralisation des règles de Hume Rothery. Enfin, on discute le cas anormal des métaux nobles (Cu, Ag, Au) et de leurs alliages.

1. Modèle des interactions de paires.

A. DISCUSSION QUALITATIVE. — Dans les métaux normaux, la surface de Fermi est voisine d'une sphère. Le pouvoir diffusant des atomes est alors assez faible pour que l'énergie totale du cristal puisse s'écrire sous la forme d'un développement [4] :

$$E = E_0 + \sum_i E_i + \sum_{i < j} W(R_{ij}) + \quad (1)$$

Tous ces termes varient avec le volume moyen par atome. Mais, à volume constant, E_0 est une constante, E_i ne dépend que de la nature du i ème atome. $W(R_{ij})$ est une énergie effective d'interaction de paire d'atomes. Les termes suivants du développement font intervenir des interactions à plus de 2 atomes et peuvent être négligés lorsque le pouvoir diffusant des atomes est faible [5].

La formule (1) est valable pour les métaux parfaits ou non, solides ou liquides et peut être étendue facilement aux alliages. Elle est obtenue en utilisant la méthode des ondes planes orthogonalisées et des pseudopotentiels. Ceux-ci, considérés comme petits sont traités par la méthode des perturbations au second ordre (une discussion de la validité de cette méthode est donnée dans la référence [5]). Les pseudopotentiels sont déterminés de manière self-consistante par la méthode de Hartree. L'énergie E est l'énergie de Hartree du système. On néglige donc, dans cette approximation, les énergies d'échange et de corrélation qui doivent changer appréciablement les termes E_0 et E_i . La formule (1) est donc particulièrement valable pour comparer des énergies à volume constant (E_0 et E_i constants) avec une densité électronique homogène dans le cristal. C'est le cas des fautes d'empilement et des macles : leur création (Tableaux I et II) s'accompagne d'un pur cisaillement, sans changement de volume. Chaque cellule atomique conserve le même volume, subissant seulement une légère déformation. Dans l'expression (1), seul le troisième terme est affecté. L'énergie du défaut se réduit donc à la variation de l'énergie de paires $\sum_{i < j} W(R_{ij})$ lors du déplacement relatif des atomes.

L'énergie de paire $W(R)$ est actuellement assez bien connue dans un certain nombre de métaux [6]. On connaît, en particulier sa forme asymptotique :

$$W(R) \simeq \alpha \frac{\cos 2 k_F R}{(2 k_F R)^3} \quad (2)$$

où k_F est le vecteur d'onde de Fermi, rayon de la sphère de Fermi. La transformée de Fourier $w(K)$ de $W(R)$ a donc une singularité du type $(K - 2 k_F) \log |K - 2 k_F|$ pour K voisin de $2 k_F$: la fonction oscillante (2) n'est en effet que le reflet dans l'espace réel de la singularité de Kohn [7] dans l'espace des K .

La forme asymptotique (2) a été utilisée avec succès pour expliquer de nombreuses propriétés des métaux et alliages. Elle représente, en général, une bonne approximation pour les valeurs de R égales ou supérieures à la distance entre seconds voisins. Dans le cas des fautes d'empilement et des macles, on voit sur les tableaux I et II que les distances entre atomes situés dans des plans premiers voisins restent les mêmes que dans le cristal parfait. Seules sont donc modifiées par la création de fautes, les distances entre atomes en position de troisièmes voisins, ou les distances supérieures. L'utilisation de la forme asymptotique (2) semble donc dans ce cas très justifiée.

B. RÉSULTATS NUMÉRIQUES. — La fonction $W(R)$ a été calculée numériquement pour un certain nombre de métaux normaux [6] (alcalins, magnésium, aluminium). La forme asymptotique (2) est une bonne approximation de $W(R)$ pour les valeurs de R qui sont d'importance dans le calcul des énergies des fautes (ceci n'est pas vrai dans le cas du sodium qui sera discuté plus loin). Le tableau III donne l'amplitude α de la forme asymptotique en unités atomiques ⁽¹⁾ (27,2 eV).

Dans le tableau III on a porté par comparaison les valeurs α' de l'amplitude de la forme asymptotique, calculées dans un modèle d'ions ponctuels de charge égale à la valence Z . Pour Z petit, la fonction d'interaction $W'(R)$ est alors donnée par :

$$W'(R) = \frac{Z^2}{2 \pi^2} \int \frac{e^{iK \cdot R}}{K^2 \varepsilon(K)} d^3K \quad (3)$$

où $\varepsilon(K)$ est la constante diélectrique statique du gaz d'électrons libres dans l'approximation de Hartree self-consistente :

$$\varepsilon(K) = 1 + \frac{2 k_F}{\pi K^2} g\left(\frac{K}{2 k_F}\right)$$

⁽¹⁾ Tout au long de cet article (sauf dans la quatrième partie) on utilise les unités atomiques de Hartree : $e = m = \hbar = 1$.

avec

$$g(x) = 1 + \frac{1}{2x} (1 + x^2) \log \left| \frac{1+x}{1-x} \right|. \quad (4)$$

La forme asymptotique de $W'(R)$ est donnée par (2) avec une amplitude :

$$\alpha' = \frac{2 Z^2}{\pi \varepsilon^2 (2 k_F)}$$

TABLEAU III : Valeurs de α et α' en unités atomiques (27,2 eV)

	Li	Na	K	Be	Mg	Zn	Al
α [6]	0,40	0,01	0,18	2,38	0,73	non calculé	1,70
α'	0,39	0,36	0,32	1,91	1,63	1,79	4,20

Le tableau III est trop incomplet pour qu'on puisse en tirer des conclusions générales. Il apparaît néanmoins (sauf pour le sodium) que les amplitudes α sont du même ordre de grandeur que celles données par le modèle simplifié d'ions ponctuels. Les amplitudes α calculées sont également toutes positives. (Ce point sera important dans la discussion de la partie IV).

Le cas du sodium amène quelques commentaires : la forme asymptotique (2) représente mal la fonction $W(R)$ et a une très faible amplitude ($\alpha \ll \alpha'$). Ce fait doit être relié à la faible interaction électron-phonon et à la non-observation de l'effet Kohn dans ce métal.

Dans la suite de cet article, on utilisera les valeurs α du tableau III. Dans le cas où α n'a pas été calculé (zinc par exemple), on prendra la valeur α' du modèle d'ions ponctuels, afin d'obtenir un ordre de grandeur.

2. Energie d'interaction entre plans.

Un cristal contenant une faute d'empilement, ou une macle, se distingue d'un cristal parfait, car il a été cisailé parallèlement à un plan P, le cisaillement étant défini par un vecteur b qui n'est pas une période du réseau (Fig. 1). Les plans parallèles à P jouent donc

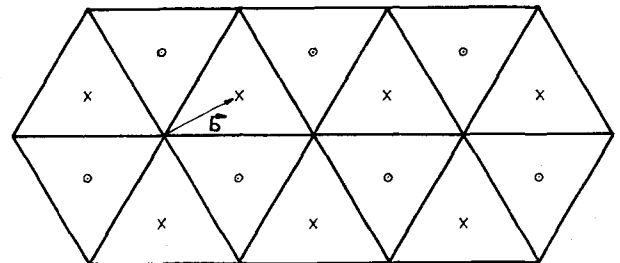


FIG. 1. — Définition des plans de type ABC

• A × B ○ C.

un rôle privilégié et il est normal de regrouper dans la somme $\sum_{i < j} W(R_{ij})$ les termes qui décrivent les interactions entre les atomes des plans P et P' parallèles et de calculer comment varie cette interaction entre plans quand le plan P' subit une translation de vecteur \mathbf{b} .

A. CALCUL DE L'ÉNERGIE. — Soient un atome du plan P en O, O' la projection de O sur le plan P' (Fig. 2).

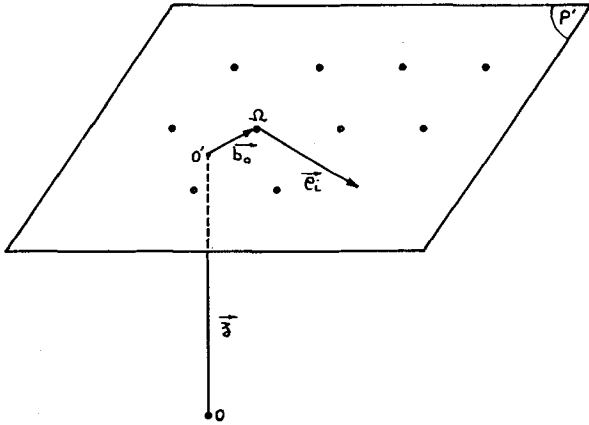


FIG. 2. — Calcul de l'énergie d'interaction entre plans. Réseau triangulaire plan formé par les sites atomiques du plan P'.

Les atomes du plan P' sont repérés par les vecteurs ρ_i d'origine Ω . L'axe de z est perpendiculaire au plan P; $OO' = z$; $O'\Omega = \mathbf{b}_0$. La somme des énergies d'interaction entre l'atome O et les atomes du plan P' est :

$$\chi(z) = \sum_i W(z + \mathbf{b}_0 + \rho_i). \quad (5)$$

Soit $w(K)$ la transformée de Fourier de $W(R)$ ($W(R)$ ne dépend que du module de R) :

$$W(R) = \int e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} w(K) d^3K.$$

On peut écrire, en appelant k la composante de \mathbf{K} sur OO' et k_T la composante de \mathbf{K} parallèle aux plans P et P' :

$$\chi(z) = \sum_i \int e^{ikz} e^{i\mathbf{k}_T(\mathbf{b}_0 + \rho_i)} w(K) d^3K$$

Mais,

$$\sum_i e^{i\mathbf{k}_T \cdot \rho_i} = \frac{(2\pi)^2}{\Omega} \sum_x \delta(\mathbf{k}_T - \lambda).$$

Dans (6), λ sont les vecteurs du réseau réciproque du réseau plan triangulaire formé par les atomes du plan P'; Ω est l'aire de la maille élémentaire plane du plan P_0 .

Il vient alors pour $\chi(z)$:

$$\chi(z) = \frac{(2\pi)^2}{\Omega} \sum_{\lambda} e^{i\lambda \cdot \mathbf{b}_0} \psi(\lambda, z) \quad (6)$$

en posant

$$\psi(\lambda, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikz} w(\sqrt{k^2 + \lambda^2}) dk. \quad (7)$$

Si les atomes du plan P' sont soumis à une translation de vecteur \mathbf{b} (dans le plan P'; Fig. 2), on peut calculer la variation (z) de l'énergie d'interaction (par unité de surface) entre les plans P et P' :

$$\varphi(z) = \frac{1}{\Omega} \sum_i [W(z + \mathbf{b}_0 + \mathbf{b} + \rho_i) - W(z + \mathbf{b}_0 + \rho_i)].$$

Il vient, à l'aide de (6) pour (z) :

$$\varphi(z) = \frac{(2\pi)^2}{\Omega^2} \sum_{\lambda \neq 0} e^{i\lambda \cdot \mathbf{b}_0} (e^{i\lambda \cdot \mathbf{b} - 1}) \psi(\lambda, z). \quad (8)$$

Dans (8) on peut exclure $\lambda = 0$, car le terme correspondant est nul. Ceci est dû au fait que le vecteur \mathbf{b} est dans le plan P'.

B. FORME ASYMPTOTIQUE DE $\psi(\lambda, z)$. — La fonction $w(K)$ présente une anomalie logarithmique en $(K - 2k_F)$ $\log |K - 2k_F|$ pour K voisin de $2k_F$. Deux cas se présentent donc pour $w(\sqrt{k^2 + \lambda^2})$ et $\psi(\lambda, z)$ suivant que l'anomalie se trouve ou non dans les limites d'intégration de k :

a) $\lambda < 2k_F$

$w(\sqrt{k^2 + \lambda^2})$ possède une anomalie logarithmique en $(k - 2k_\lambda) \log |k - 2k_\lambda|$ pour k voisin de $2k_\lambda = \sqrt{4k_F^2 - \lambda^2}$. La fonction $\psi(\lambda, z)$ est donc une fonction oscillante de z dont la forme asymptotique est donnée par :

$$\psi(\lambda, z) \simeq -\frac{\alpha k_\lambda}{8\pi k_F^3} \frac{\sin 2k_\lambda z}{(2k_F z)^2} \quad (9)$$

b) $\lambda > 2k_F$

en posant $2k'_\lambda = \sqrt{\lambda^2 - 4k_F^2}$, on voit que la fonction $w(\sqrt{k^2 + \lambda^2})$ a une anomalie logarithmique sur l'axe imaginaire du plan complexe k pour $k = \pm 2ik'_\lambda$. La forme asymptotique de $\psi(\lambda, z)$ est alors :

$$\psi(\lambda, z) \simeq -\frac{\alpha k'_\lambda}{8\pi k_F^3} \frac{e^{-2k'_\lambda z}}{(2k_F z)^2}. \quad (10)$$

Les figures 3a et 3b indiquent la signification géométrique de k_λ et de k'_λ en fonction du grand cercle de Fermi parallèle au plan de faute et de la limite de zone de Brillouin relative au vecteur λ du réseau réciproque du réseau plan P'.

c) Discussion. — La valeur asymptotique de $\varphi(z)$ dépend donc essentiellement des modules des vecteurs

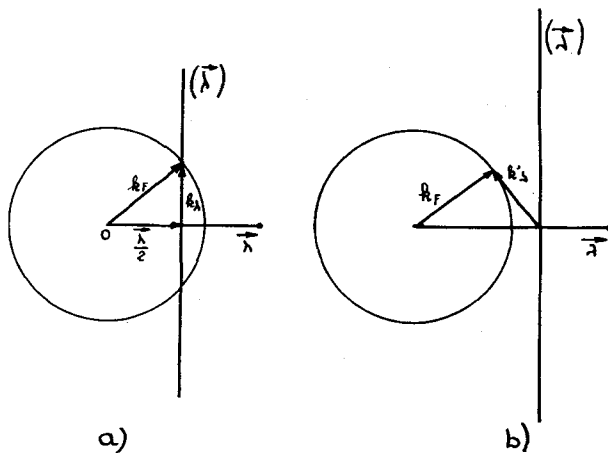


FIG. 3. — Définition des vecteurs d'onde k_λ et k'_λ en fonction du grand cercle de Fermi (F) et de la limite de zone de Brillouin (λ). Les vecteurs λ sont les vecteurs du réseau réciproque du réseau plan triangulaire.

λ , comparés à $2k_F$. Le rapport $\lambda/2k_F$ ne dépend pas de la valeur absolue de k_F ; il dépend uniquement de la structure du plan P et du nombre Z d'électrons de conduction par atome.

Dans les structures compactes (H. C. avec un rapport idéal* $c/a = \sqrt{8/3}$ et C. F. C.), les plans P d'intérêt ont une structure triangulaire. Si $Z < Z_c = 1,14$ tous les vecteurs λ sont supérieurs à $2k_F$. Tous les termes $\psi(\lambda, z)$ qui contribuent à l'interaction $\varphi(z)$ entre plans sont exponentiellement décroissants. Les termes prédominants correspondent aux vecteurs λ_0 premiers voisins de l'origine. Si $Z > Z_c$, les premiers voisins λ_0 ont un module inférieur à $2k_F$. Leur contribution $\chi(\lambda_0, z)$ à $\varphi(z)$ prédomine. Elle oscille à grande distance avec un vecteur d'onde $2k_0 = \sqrt{4k_F^2 - \lambda_0^2}$ et une amplitude qui décroît en z^{-2} .

On voit donc que les forces totales mises en jeu dans le cisaillement relatif de deux plans atomiques ont un comportement très différent des forces interatomiques individuelles qui les constituent. Les métaux monovalents ont des interactions entre plans exponentiellement décroissants donc *a priori* plus limitées et plus faibles que les interactions oscillantes des métaux polyvalents.

A titre d'application utile dans la suite de cet article, on peut calculer $\varphi(z)$ dans le cas suivant : $b_0 = 0$; b est le vecteur translation qui fait passer un plan de A à B (Fig. 1). La distance entre les plans P et P' est nd .

(*) Les calculs présentés dans cet article pourraient être étendus facilement au cas d'une structure hexagonale du rapport c/a quelconque.

$\varphi(nd)$ représente la variation de l'énergie d'interaction par unité de surface entre deux plans initialement du même type (A et A par exemple) quand l'un d'entre eux subit une translation de telle sorte que les plans deviennent de type différent (A et B par exemple). La forme asymptotique de $\varphi(nd)$, en ne tenant compte que des vecteurs λ_0 premiers voisins de l'origine, peut être calculée aisément (2) :

1) $Z < Z_c$:

$$\varphi(nd) \simeq a' \frac{e^{-n\theta'}}{n^2} \quad (11)$$

$$a' = \frac{\alpha k_F^2}{(2\pi)^3 Z^2} \left[\left(\frac{Z_c}{Z} \right)^{2/3} - 1 \right]^{1/2} \quad (12)$$

où

$$\theta' = 2k'_0 d = 5,67 (Z_c^{2/3} - Z^{2/3})^{1/2}.$$

L'interaction entre plans décroît rapidement avec n et dans les calculs de l'énergie des fautes on pourra se borner au terme correspondant à la plus petite valeur de n .

2) $Z > Z_c$:

$$\varphi(nd) \simeq a \frac{\sin n\theta}{n^2} \quad (13)$$

$$a = \frac{\alpha k_F^2}{(2\pi)^3 Z^2} \left[1 - \left(\frac{Z_c}{Z} \right)^{2/3} \right]^{1/2}$$

où

$$\theta = 2k_0 d = 5,67 (Z^{2/3} - Z_c^{2/3})^{1/2}. \quad (14)$$

Dans ce cas l'interaction entre plans est oscillante et décroît lentement.

On peut remarquer sur les formules (11) et (13) que l'énergie d'interaction entre plans dépend essentiellement de l'amplitude α de l'interaction effective et de la valence Z qui intervient en particulier dans θ et θ' . La figure 4 donne la variation de θ' et de θ en fonction de Z .

On peut enfin discuter la validité des formes asymptotiques (11) et (12) sur un exemple simple. Avec le modèle d'ions ponctuels et l'interaction entre atomes $W'(R)$ donnée par la formule (3), on peut calculer exactement la fonction $\varphi(z)$ et comparer avec les formes asymptotiques (11) et (12). Les résultats numériques sont donnés par la figure 5, qui correspond à $Z = 3$ et à la valeur de k_F de l'aluminium. Dans le cas $Z = 1$, la fonction décroît très rapidement et les valeurs de

(2) Ce résultat n'est vrai que si la distance d entre plans n'est pas modifiée quand on crée une faute d'empilement. Si d varie, ce qui ne semble pas être le cas d'un point de vue expérimental, l'interaction entre plans pourrait être modifiée. L'énergie des défauts ne pourrait être qu'inférieure aux résultats calculés.

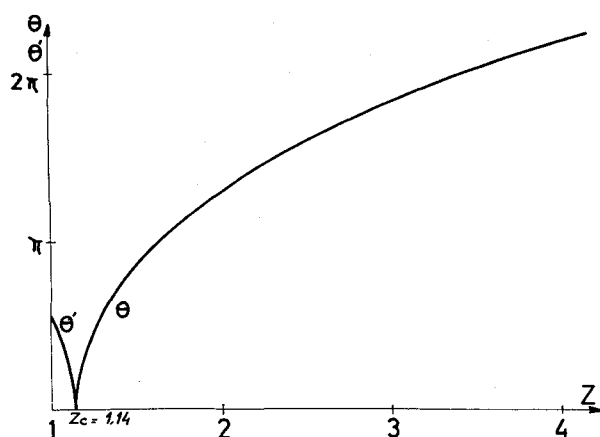
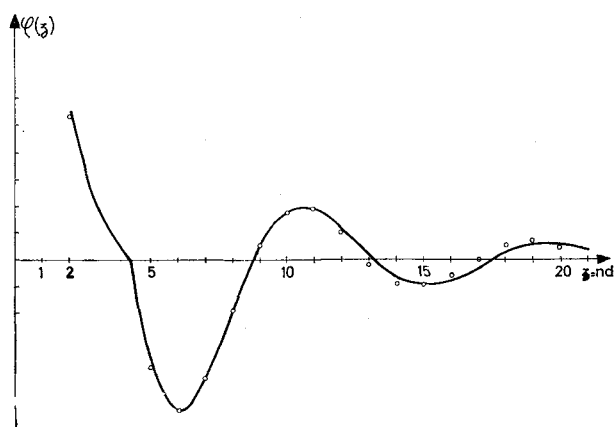

 FIG. 4. — θ et θ' en fonction de Z .


FIG. 5. — Interaction entre plans dans le modèle d'ions ponctuels :

$$Z = 3 \quad k_F = 0,93 \text{ u. A.}$$

Pour $n > 4$, les ordonnées sont multipliées par 10
 o calcul exact
 — forme asymptotique.

$\varphi(z)$ pour $z = 3d, 4d$ sont très petites et négligeables par rapport à la valeur $\varphi(2d)$.

3. Calcul des énergies des fautes. — Les énergies des différents défauts dont la structure géométrique est donnée par les tableaux I et II s'obtiennent en sommant les énergies d'interaction $\varphi(nd)$ entre plans P et P' de part et d'autre du défaut.

A titre d'exemple, le calcul de l'énergie Γ_{1A} d'un défaut maculé dans la structure HC peut être décomposé ainsi.

Les énergies d'interaction entre plans tous deux à gauche, où tous deux à droite du plan de maculé sont inchangées quand on passe du cristal parfait au cristal

maculé. A droite du plan de maculé les plans B sont transformés en plans B, les plans A en plans C.

L'énergie d'interaction d'un plan B à gauche du plan de maculé avec un plan quelconque n'est pas modifiée. Seules sont modifiées les énergies d'interaction entre plans A à gauche du plan de maculé et plans A (se transforment en C) à droite du plan de maculé. Pour une distance $2nd$, le nombre de ces couples de plans est n , au total l'énergie d'un défaut 1A est :

$$\Gamma_{1A} = \sum_{n=1}^{\infty} n\varphi(2nd) \quad (15.a)$$

où la fonction $\varphi(z)$ correspond au cas : $b_0 = 0$, b étant le vecteur translation qui fait passer de A à B (ou C).

Il est facile de calculer de même les énergies des défauts 2A et 3A pour la structure H. C. :

$$\Gamma_{2A} = \sum_{n=1}^{\infty} n[2\varphi(2nd) - \varphi(2nd + d)] \quad (15.b)$$

$$\Gamma_{3A} = \sum_{n=1}^{\infty} [(2n+1)\varphi(2nd) - 2n\varphi(2nd + d)] \quad (15.c)$$

On obtient de même pour les énergies de maculé et de défauts d'empilement intrinsèque et extrinsèque dans la structure CFC :

$$\Gamma_m = \sum_{n=1}^{\infty} n[2\varphi(3nd) - \varphi(3nd - d) - \varphi(3nd + d)] \quad (16.a)$$

$$\Gamma_i = \sum_{n=1}^{\infty} [3n\varphi(3nd) - (3n-1)\varphi(3nd - d)] \quad (16.b)$$

$$\Gamma_e = \sum_{n=1}^{\infty} [(3n+1)\varphi(3nd) - 3n\varphi(3nd + d) - 2\varphi(3nd - d)] \quad (16.c)$$

Pour $Z < Z_c = 1,14$ électrons par atome, les expressions (15) et (16) peuvent être limitées aux interactions entre plans seconds voisins.

Pour $Z > Z_c$, les interactions entre plans sont à longue portée et il faut donc sommer les séries. Par contre les plus courtes distances sont $2d$ et on peut utiliser la forme asymptotique (13), Il vient alors :

$$\Gamma_{1A} \approx a\gamma_{1A}(\theta) \quad \text{avec} \quad \gamma_{1A}(\theta) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin 2n\theta}{2n} \quad (17.a)$$

On peut définir de même :

$$\gamma_{2A}(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{\sin 2n\theta}{2n} - \frac{n \sin(2n+1)\theta}{(2n+1)^2} \right] \quad (17.b)$$

$$\gamma_{3A}(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[(2n+1) \frac{\sin 2n\theta}{(2n)^2} - 2n \frac{\sin(2n+1)\theta}{(2n+1)^2} \right]. \quad (17.c)$$

On définit de même pour la structure C. F. C. :

$$\gamma_m(\theta) = \sum_1^{\infty} \left[\frac{2}{3} \frac{\sin 3n\theta}{3n} - n \frac{\sin(3n-1)\theta}{(3n-1)^2} - n \frac{\sin(3n+1)\theta}{(3n+1)^2} \right] \quad (18. a)$$

$$\gamma_i(\theta) = \sum_1^{\infty} \left[\frac{\sin 3n\theta}{3n} - \frac{\sin(3n-1)\theta}{3n-1} \right] \quad (18. b)$$

$$\gamma_e(\theta) = \sum_1^{\infty} \left[(3n+1) \frac{\sin 3n\theta}{(3n)^2} - 3n \frac{\sin(3n+1)\theta}{(3n+1)^2} - 2 \frac{\sin(3n-1)\theta}{(3n-1)^2} \right] \quad (18. c)$$

Les fonctions $\gamma_{1A}(\theta)$, $\gamma_{2A}(\theta)$... peuvent être calculées (Appendice) et sont données par les figures 6 et 7. On voit sur la figure 6 correspondant à la structure H. C., que les fonctions $\gamma_{1A}(\theta)$... ont une discontinuité pour $\theta = \pi$ et une pente infinie pour $\theta = 0$ et $\theta = 2\pi$. Les valeurs de Z correspondantes sont telles que la sphère de Fermi est tangente aux limites de zones de Brillouin. Par exemple, pour $\theta = \pi$, la sphère de Fermi est tangente au plan $(0,0, \pi/2d)$. De même sur la figure (7), les fonctions $\gamma_m(\theta)$... deviennent infinies pour $\theta = 2\pi/3$. La sphère de Fermi est tangente au plan $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ limitant la première zone de Brillouin. On voit ainsi apparaître des valeurs caractéristiques de θ (et de Z) qui sont données par des critères analogues aux règles de Hume-Rothery.

TABLEAU V. — *Energies des fautes dans les métaux divalents et l'aluminium (en ergs/cm²)*

	C. F. C.			H. C.		
	Γ_m	Γ_i	Γ_e	Γ_{1A}	Γ_{2A}	Γ_{3A}
Be	— 1 260	— 2 330	— 2 680	390	760	1 240
Mg	— 195	— 370	— 420	60	120	195
Zn	— 645	— 1 170	— 1 345	195	395	630
Al	60	150	125	— 160	— 430	— 290

Les énergies calculées pour les fautes dans les métaux divalents sont du bon ordre de grandeur. Elles croissent en allant du magnésium, au zinc et au beryllium ce qui semble être observé expérimentalement [2]. Dans le cas de l'aluminium, les énergies sont un peu faibles : il semble expérimentalement que l'énergie Γ_i d'une faute d'empilement intrinsèque soit plutôt de l'ordre de 250 ergs/cm² (2).

Il faut remarquer que les énergies des diverses fautes 1 Δ , 2 Δ , 3 Δ par exemple ne sont plus dans des rapports simples, comme pour les monovalents, car il

IV. Résultats numériques et discussion.

A partir des formules (17) et (18) et des figures (6) et (7) on peut calculer numériquement les énergies des divers défauts.

A. ENERGIES DES DÉFAUTS DANS LES MÉTAUX NORMAUX. Pour les métaux monovalents $Z = 1 < Z_c$, les interactions entre plans sont limitées aux plans seconds voisins. On trouve des valeurs négatives pour Γ_m , Γ_i et Γ_e et des valeurs faiblement positives, et dans les rapports 1, 2, 3 pour Γ_{1A} , Γ_{2A} , Γ_{3A} (car dans ce cas seules les interactions entre plans seconds voisins sont importants). (Tableau IV). Ces valeurs sont faibles mais sans doute raisonnables pour les alcalins sauf pour le sodium où la forme asymptotique (2) pour l'interaction entre atomes est une mauvaise approximation. Ces résultats sont en accord avec les observations de structures H. C. pour Li et Na à basse température, possédant de nombreuses fautes d'empilement.

TABLEAU IV. — *Energies des fautes d'empilement dans les métaux alcalins (en ergs/cm²)*.

	C.F.C.			H. C.		
	Γ_m	Γ_i	Γ_e	Γ_{1A}	Γ_{2A}	Γ_{3A}
Li	— 2	— 4	— 4	2	4	6
Na	(— 0,03	— 0,06	— 0,06)	(0,03	0,06	0,10)
K	— 0,4	— 0,8	— 0,8	0,4	0,8	1,2

Pour les métaux divalents, avec $\alpha > 0$, la structure H. C. est stable. Pour les métaux trivalents, la structure C. F. C. est stable. Les valeurs numériques pour différents métaux calculés avec les amplitudes du Tableau III (pour le zinc) sont données dans le Tableau V.

a fallu tenir compte des interactions au-delà des plans deuxièmes voisins. Néanmoins, les rapports sont à peu près respectés car les valeurs de Z sont assez éloignées des valeurs critiques donnant lieu aux discontinuités des infinités des fonctions $\gamma(\theta)$.

B. PHASES DE HUME-ROTHERY. — La discussion précédente permet de généraliser la discussion classique de la stabilité des phases d'Hume-Rothery (8). On peut ainsi comparer non seulement la stabilité relative des phases parfaites, mais comparer la phase parfaite

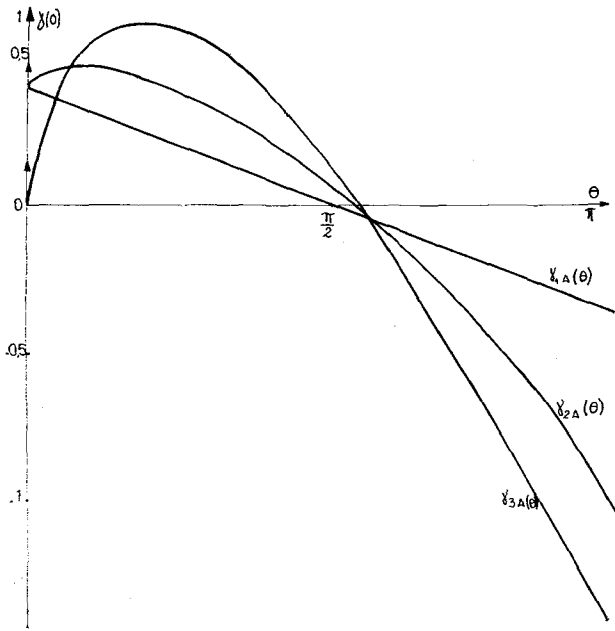


FIG. 6. — Structure H. C. : Fonctions $\gamma(\theta)$.
 Pour $\theta > \pi$ $\gamma(\theta) = -\gamma(2\pi - \theta)$.

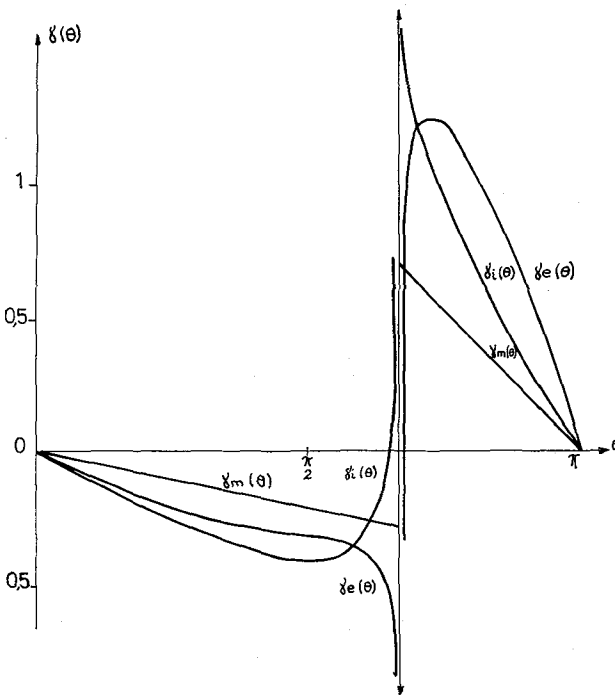


FIG. 7. — Structure C. F. C. : Fonctions $\gamma(\theta)$.
 Pour $\theta > \pi$ $\gamma(\theta) = -\gamma(2\pi - \theta)$.

à une phase imparfaite contenant des fautes d'empilement ou des macles.

Dans un alliage désordonné AB, on peut calculer les énergies des fautes d'empilement en fonction des deux paramètres $\bar{\alpha}$ et Z (qui définit θ)

$$\bar{\alpha} = (1 - c)^2 \alpha_{AA} + 2c(1 - c) \alpha_{AB} + c^2 \alpha_{BB}$$

où α_{AA} , α_{AB} et α_{BB} sont les amplitudes des formes asymptotiques des interactions effectives entre couples d'atomes AA, AB et BB. Z est la concentration électronique (ou nombre d'électrons de conduction par atome). En supposant $\bar{\alpha} > 0$, la discussion de la troisième partie et les figures (6) et (7) permettent de dresser le tableau VI qui donne les zones de concentration électronique où Z est certainement instable.

On retrouve dans ce tableau les limites de Hume-Rothery classiques : $Z = 1,36$ correspondant à $\theta = \frac{2\pi}{3}$ pour la structure C. F. C. $Z = 1,66$ correspondant à $\theta = \pi$ pour la structure H. C. Ces limites sont obtenues quand la sphère de Fermi touche une limite de zone de Brillouin. Mais, on trouve en plus de nouvelles limites qui sont fixées par la stabilité des défauts ; $Z = 1,66$ pour la structure C. F. C. $Z = 1,27$ pour la structure H. C. par exemple. On obtient ainsi une généralisation des règles de Hume-Rothery où n'intervient que la concentration électronique moyenne. Il faut toutefois remarquer que si les limites classiques des phases de Hume-Rothery sont bien retrouvées, les domaines de stabilité et d'instabilité peuvent être inversés ; par exemple la phase C. F. C. est instable jusqu'à la limite classique $Z = 1,36$.

C. CAS DES MÉTAUX NOBLES ET LEURS ALLIAGES. — Les métaux nobles et leurs alliages constituent une anomalie par rapport au tableau V : les métaux purs et leurs alliages pour $Z < 1,36$ ont en fait une structure C. F. C. On peut alors se demander si les interactions de paires entre métaux nobles ne donnent pas lieu à une amplitude négative. Dans un alliage AB, A étant un métal noble, si $\alpha_{AA} < 0$, $\alpha_{AB} > 0$, $\alpha_{BB} > 0$ de telle sorte que $\bar{\alpha} < 0$, la phase C. F. C. pourrait être stable pour $Z < 1,36$, on retrouverait ainsi exactement la règle classique de Hume-Rothery. De plus dans de telles conditions $\bar{\alpha}$ décroîtrait en module quand la concentration C d'atomes B croît et les énergies des fautes d'empilement diminueraient. C'est ce qui est effectivement observé dans les alliages CuZn.

L'origine de ce renversement de signe pour les interactions entre métaux nobles n'est pas comprise actuellement et une étude plus détaillée s'impose dans ce cas. Ses résultats permettront peut être de comprendre clairement le mécanisme de stabilité des phases de Hume-Rothery.

TABLEAU VI. — *Stabilité relative des phases*
C. F. C. et H. C. ($\alpha > 0$)

Z	1	1,14	1,27	1,36	1,66	2,10	2,29	3,53	4
θ grades		0	100	135	200	270	290	400	
H. C.	← Instable →					← Instable →			
C. F. C.	← Instable →			← Instable →			← Instable →		

Remerciements. — Les auteurs sont heureux de remercier le Dr Matricon qui a bien voulu programmer la courbe de la figure 5 et le Dr R. Pick qui nous a permis d'utiliser avant publication les résultats de ses calculs du coefficient α .

Appendice

Les fonctions $\gamma_{1\Delta}(\theta)$, etc... peuvent être calculées simplement à partir des fonctions de période 2π suivantes :

$$\alpha_1(\theta) = \sum_1^\infty \frac{\sin n\theta}{n} = \frac{\pi - \theta}{2} \quad 0 < \theta < 2\pi$$

$$\beta_1(\theta) = \sum_1^\infty \frac{\cos n\theta}{n} = -\log 2 \left| \sin \frac{\theta}{2} \right|$$

$$\alpha_2(\theta) = \sum_1^\infty \frac{\sin n\theta}{n^2} = -\theta\beta_1(\theta) + 2 \int_0^{\theta/2} \frac{\varphi d\varphi}{\operatorname{tg} \varphi}$$

$$\beta_2(\theta) = \sum_1^\infty \frac{\cos n\theta}{n^2} = \frac{\theta^2}{4} - \frac{\theta\pi}{2} + \frac{\pi^2}{6} \quad 0 < \theta < 2\pi.$$

Pour la structure H. C. P., on a alors :

$$\begin{aligned} \gamma_{1\Delta}(\theta) &= \frac{1}{4} [\alpha_1(\theta) + \alpha_1(\theta + \pi)] = \frac{\pi}{8} - \frac{\theta}{4} \quad 0 < \theta < \pi \\ &= \frac{3\pi}{8} - \frac{\theta}{4} \quad \pi < \theta < 2\pi \end{aligned}$$

$$\gamma_{2\Delta}(\theta) = \frac{1}{4} [\alpha_1(\theta) + 3\alpha_1(\theta + \pi) + \alpha_2(\theta) - \alpha_2(\theta + \pi)]$$

$$\gamma_{3\Delta}(\theta) = \alpha_1(\theta + \pi) + \alpha_2(\theta).$$

Pour la structure C. F. C. on obtient :

$$\gamma_m(\theta) = \frac{\sqrt{3}}{9} \left| \beta_2\left(\theta + \frac{4\pi}{3}\right) - \beta_2\left(\theta + \frac{2\pi}{3}\right) \right| + \frac{1}{3}f(\theta)$$

$$\begin{aligned} \text{où } f(\theta) &= -\theta & 0 < \theta < \frac{2\pi}{3} \\ &= (\pi - \theta) & \frac{2\pi}{3} < \theta < \frac{4\pi}{3} \\ &= (2\pi - \theta) & \frac{4\pi}{3} < \theta < 2\pi \end{aligned}$$

$$\gamma_i(\theta) = \frac{\sqrt{3}}{6} \left[\beta_1\left(\theta + \frac{4\pi}{3}\right) - \beta_1\left(\theta + \frac{2\pi}{3}\right) \right] + \frac{1}{2}f(\theta)$$

$$\begin{aligned} \gamma_e(\theta) &= 3\gamma_m - \gamma_i + \frac{1}{2} \left[\alpha_2\left(\theta + \frac{2\pi}{3}\right) + \alpha_2\left(\theta + \frac{4\pi}{3}\right) \right] + \\ &+ \frac{\sqrt{3}}{6} \left[\beta_2\left(\theta + \frac{4\pi}{3}\right) - \beta_2\left(\theta + \frac{2\pi}{3}\right) \right]. \end{aligned}$$

Les fonctions $\gamma_{1\Delta}(\theta)$, etc... ont été calculées numériquement et sont données sur les figures (6) et (7).

Bibliographie

- [1] FRANK (F. C.) et NICHOLAS (J. F.), *Phil. Mag.*, 1953, 7, 44, 358.
- [2] FRIEDEL (J.), *Dislocations*, Pergamon, Gauthier Villars, Oxford, 1964.
- [3] SAADA (G.), *J. Phys. Soc. Jap.*, 1963, 18, Sup. III 41.
- [4] HARRISON (W.), *Phys. Rev.*, 1953, 129, 2503.
PICK (R.) et SARMA (G.), *Phys. Rev.*, 1964, 135, A 1363.
- [5] PICK (R.) et BLANDIN (A.), *Phys. Kondens. Mat.*, 1964, 3, 1.
- [6] PICK (R.), *Thèse*, Paris, 1965.
PICK (R.), Rapport C. E. A. n° R 2820.
PICK (R.), à paraître.
- [7] KOHN (W.), *Phys. Rev. Letters*, 1959, 2, 393.
- [8] BLANDIN (A.), *Battelle Conference on the phase stability of metals and Alloys 1966* (Mc Graw Hill, sous presse).