



HAL
open science

Dispositif d'étude "in-situ" des dépôts métalliques amorphe obtenus à très basse températures

Adnan Bererhi

► **To cite this version:**

Adnan Bererhi. Dispositif d'étude "in-situ" des dépôts métalliques amorphe obtenus à très basse températures. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1975. Français. NNT: . tel-04613908

HAL Id: tel-04613908

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04613908>

Submitted on 17 Jun 2024

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THESE présentée
pour l'obtention
du
DIPLOME de DOCTEUR de 3e CYCLE
à
L'UNIVERSITE DE PARIS VI

Spécialité : Physique
Mention : Electrotechnique

par Monsieur Adnan BERERHI

Sujet de la thèse : *Dispositif d'étude "in-situ" des dépôts
métalliques amorphes obtenus à très
basse température.*

soutenue le : *4 Mars 1975* devant la Commission composée de :

M. G. FOURNET	Président
M. C. RIOUX	Examineur
M. I. EPELBOIN	" "
M. A. DEFRAIN	" "
M. L. BOSIO	" "

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
--------------	---

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES ET BIBLIOGRAPHIQUES

1.1	Formation des dépôts métalliques	3
1.2	Etat des dépôts	4
1.3	Dépôts amorphes	4
1.4	Caractéristiques des dépôts amorphes	5
1.4.1	Analogie avec le liquide	5
1.4.2	Epaisseur critique	5
1.4.3	Température de transition supraconductrice	6
1.5	Transformation des dépôts amorphes	7

CHAPITRE II

MISE AU POINT D'UN DISPOSITIF POUR L'ETUDE "IN-SITU" PAR DIFFRACTION DES RAYONS X ET MESURE DE LA RESISTANCE ELECTRIQUE DE DEPOTS METALLIQUES REALISES A TRES BASSE TEMPERATURE

2.1	Choix des méthodes d'étude	8
2.2	Appareillage	9
2.2.1	Groupe de pompage	9
2.2.2	Dispositif d'évaporation	9
2.2.3	Cryostat à orientation variable	10
2.2.4	Mesure de résistance électrique	11
2.2.5	Dispositif de diffraction des rayons X	11

CHAPITRE III

ETUDE DES DEPOTS DE GALLIUM ET DE BISMUTH AMORPHES

3.1	Choix des éléments	14
3.2	Technique expérimentale	15
3.2.1	Conduite d'une expérience	15
3.2.2	Mesure des épaisseurs	16
3.2.3	Elimination des effets de bord	16
3.3	Résultats expérimentaux	18
3.3.1	Obtention des dépôts amorphes	18
3.3.1.1	Epaisseur	18
3.3.1.2	Température du support	19
3.3.1.3	Vitesse de dépôt	20
3.3.1.4	Temps de dépôt	20
3.3.1.5	Nature du support	20
3.3.1.6	Pression	21
3.3.2	Etude aux rayons X	21
3.3.2.1	Calculs des intensités réduites	21
3.3.2.2	Analyse et discussion des courbes d'intensité réduite	24
3.3.3	Transformation des dépôts amorphes	25
3.3.3.1	Gallium	25
3.3.3.2	Bismuth	26
3.3.4	Discussion	26
3.3.4.1	Cristallisation des dépôts amorphes	26
3.3.4.2	Températures critiques de supraconduction	27
	CONCLUSION	28
	BIBLIOGRAPHIE	31

INTRODUCTION

Par condensation de la vapeur sur un support maintenu à très basse température, il est possible d'obtenir des dépôts métalliques à l'état amorphe. Habituellement les recherches sont faites sur des films minces, mais dans ce travail nous nous intéresserons aux conditions d'obtention de dépôts amorphes épais et tenterons de dégager l'influence sur les propriétés des condensats de divers paramètres tels que la vitesse de condensation, la température, la nature du substrat et l'épaisseur du dépôt.

La cristallisation des dépôts amorphes peut conduire d'abord à l'apparition de phases cristallines métastables avant d'atteindre l'état cristallin stable. Nous chercherons donc à déterminer d'une part les températures de cristallisation du matériau amorphe et d'autre part les températures de transformation des phases cristallines métastables en phase stable. Si les couches déposées sont supraconductrices, il sera possible d'en connaître les températures de transition supraconductrice par mesure de la résistance électrique.

Dans le premier chapitre, nous décrirons le processus de nucléation de vapeurs condensées sur un substrat et les différentes étapes de formation d'un dépôt. Après avoir examiné l'état du dépôt dans l'étape initiale de sa formation, nous porterons notre attention plus particulièrement sur les caractéristiques des dépôts amorphes réalisés à basse température. Un rappel bibliographique sur les études concernant la transformation de ces dépôts achèvera cette première partie.

Le deuxième chapitre traitera de la description d'un dispositif permettant l'étude de tels dépôts. Nous donnerons alors les raisons du choix des méthodes d'étude avant de décrire l'appareil lui-même. Celui-ci permet de suivre "in-situ" et de manière continue par des mesures de diffraction des rayons X et de résistance électrique, l'évolution cristallographique et le comportement de la résistance de dépôts entre 4,8 et 350 K.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de dépôts de gallium et de bismuth amorphes grâce à l'appareillage mis au point. Après avoir précisé le choix de ces éléments, nous décrirons le mode opératoire en mettant l'accent sur le rôle important que jouent les effets de bord dans cette technique expérimentale. Enfin, les résultats expérimentaux relatifs d'une part aux conditions d'obtention des dépôts de gallium et de bismuth amorphes et d'autre part à l'étude de leur transformation précéderont la comparaison avec d'autres travaux et nous permettront de discuter les résultats obtenus.

CHAPITRE 1

RAPPELS THEORIQUES ET BIBLIOGRAPHIQUES

1.1 FORMATION DES DEPOTS METALLIQUES

Les vapeurs métalliques peuvent se condenser sur un support, cependant il est nécessaire que la température du substrat soit inférieure à une certaine température θ_c appelée température critique de condensation [1]. Cette dernière est essentiellement due au potentiel d'interaction entre les atomes incidents et la surface de réception. Selon Leaver et Chapman [2], un substrat possède une énergie de surface et les vapeurs y sont capturées temporairement par des puits de potentiel attractif locaux. Mais ces atomes ne restent pas stationnaires, ils possèdent une probabilité soit de migration vers des sites d'adsorption adjacents, soit de réévaporation. Ainsi, après un temps de séjour τ_s sur le substrat, certains atomes peuvent être réévaporés. Pour rendre compte de ce phénomène et décrire le degré d'attraction entre les atomes incidents et le support, on définit un coefficient d'accommodation $\alpha = \frac{E_i - E_r}{E_i - E_s}$ où E_i et E_r

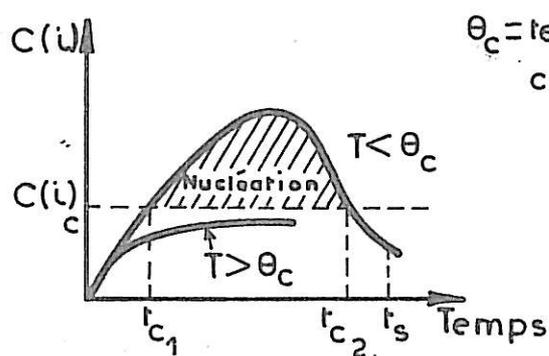
sont respectivement les énergies cinétiques des atomes incidents et réévaporés et E_s l'énergie de surface du substrat. Mis à part ce phénomène de migration ou de réévaporation, selon sa vitesse d'arrivée sur le substrat, un atome provenant d'un saut possède une probabilité d'entrer en collision avec un autre : c'est le phénomène de collision et de combinaison dont la conséquence est la formation de germes. A une quelconque étape de leur évolution, ces germes acquièrent une certaine énergie libre critique de formation et deviennent des sites de croissance stables. Au fur et à mesure de l'arrivée d'atomes adsorbés supplémentaires, ils s'agrandissent, finissent par s'agglomérer : c'est le phénomène de coalescence dont l'étape ultime est la formation d'un dépôt continu.

1.2 ETAT DES DEPOTS

En ce qui concerne l'état du dépôt dans l'étape initiale de sa formation, il existe une divergence d'opinion entre Frenkel et Séménov [3]. Le premier pense que la vapeur cristallise directement en arrivant sur le substrat, le second prévoit que le dépôt serait d'abord liquide ou amorphe puis cristalliserait ultérieurement, ce mécanisme : vapeur \rightarrow état liquide \rightarrow état cristallin, étant en accord avec la règle des degrés d'Ostwald. En effet, celle-ci précise, en se basant sur des considérations thermodynamiques, que la vapeur se condense à l'état liquide, lequel peut cristalliser d'abord en des phases métastables pour atteindre finalement l'état le plus stable. Un ensemble d'études concernant la condensation de vapeurs métalliques en couches minces a permis à Palatnik [4] d'établir que pour une température du support inférieure à $\theta_1 \approx \frac{1}{3} T_f$ et où T_f est la température de fusion du métal, le dépôt serait amorphe et obéirait à la règle des degrés d'Ostwald. Pour des métaux à point de fusion bas, on voit que pour obtenir un dépôt à l'état amorphe et métastable, il faut maintenir le support à basse température. C'est désormais à ce type de dépôts que nous allons nous intéresser.

1.3 DEPOTS AMORPHES

Nous avons vu au paragraphe 1.1 que les atomes adsorbés séjournent pendant un temps τ_s à la surface du substrat. Selon Hirth et Pound [5], aux basses températures, la cinétique de nucléation dépend du temps. Chakraverty [6] donne la courbe 1 représentant la concentration $C(i)$ des germes formés en fonction du temps ; nous constatons que lorsque $C(i)$ est inférieure à une concentration critique $C(i)_c$, il n'y a pas de nucléation. Cependant, lorsque $C(i)$ atteint la valeur $C(i)_c$, la nucléation apparaît et la formation de germes dure un certain temps jusqu'à ce que leur concentration retombe en-dessous de la valeur du seuil de nucléation. Pour des temps τ_s de collision avec la surface de réception relativement longs par rapport à l'intervalle de temps $[t_{c_1}, t_{c_2}]$, nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire, et c'est précisément le



θ_c = température critique de condensation.

Evolution de la concentration des germes critiques en fonction du temps à basse température.

Courbe 1

cas aux basses températures, les atomes incidents arrivent au moment où il n'y a plus de nucléation et restent figés sur les sites de croissance : il se forme alors un condensat amorphe.

Pour expliquer la formation des dépôts amorphes, Bruneau-Pouille Defrain et Linh [7] [8] proposent un modèle basé sur le processus de migration superficielle : pour que la croissance cristalline puisse avoir lieu, il faut que la distance quadratique moyenne $\langle x_s^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ parcourue par une molécule adsorbée pendant le temps τ_s soit au moins égale à la distance moyenne $\langle x \rangle$ qui sépare deux sites de croissance successifs. A basse température, $\langle x_s^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ devient plus petit que $\langle x \rangle$ et du fait de la faible mobilité des molécules, on obtient un empilement désordonné qui donne un dépôt amorphe. Ces auteurs définissent aussi une température θ_s du support en-dessous de laquelle la condensation de la vapeur donne un dépôt amorphe.

1.4. CARACTERISTIQUES DES DEPOTS AMORPHES

1.4.1 Analogie avec le liquide

A notre connaissance, les premiers dépôts amorphes métalliques ont été réalisés par Bückel [9] par condensation des vapeurs de gallium et de bismuth sur un support refroidi à la température de l'hélium liquide. Le diagramme de diffraction des électrons correspondant montre de larges anneaux de diffusion qui dénotent un ordre à courte distance, caractéristique d'une structure non cristalline et dont la distribution radiale des atomes est analogue à celle du liquide [10]. Depuis, des résultats similaires ont été enregistrés pour d'autres métaux : fer et chrome (Fujimé 1966 [11]), beryllium (Lazarev 1971 [12]), argent et or (Davies 1972 [13]), étain et plomb (Bergman 1973 [14]), cobalt (Leung 1974 [15]).

1.4.2 Epaisseur critique

De nombreux auteurs pensent qu'il n'est pas possible d'obtenir à 4,2 K des dépôts amorphes dont l'épaisseur soit supérieure à une certaine

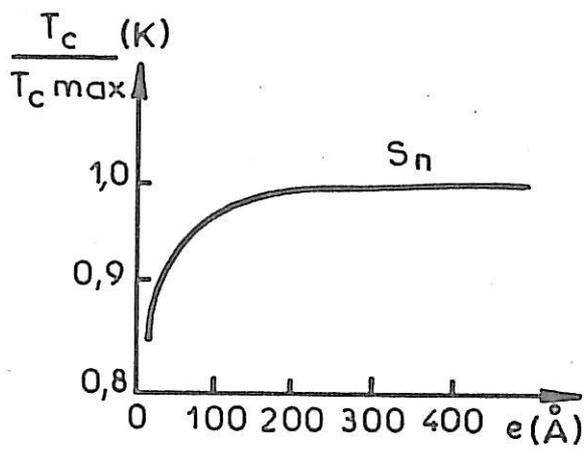
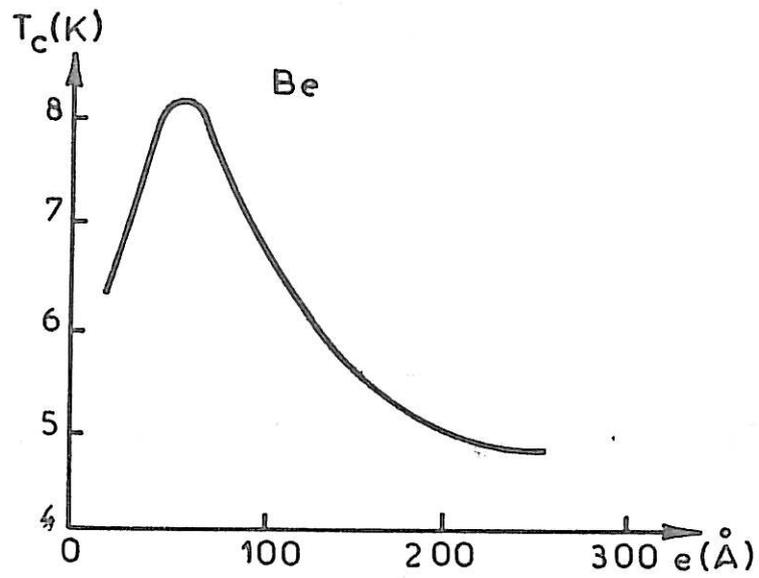
valeur critique variant avec la nature du métal et la température du substrat ; celle-ci ne dépasserait pas 50 Å pour le fer [16], 600 Å pour le bismuth [17] et 3000 Å pour l'ytterbium [18]. Pour le gallium, Belevtsev et Komnik [19] montrent que l'épaisseur critique est de 2000 Å à la température de l'hélium liquide, alors qu'à 55 K elle est inférieure à 80 Å .

1.4.3 Température de transition supraconductrice

Parmi tous les états possibles : amorphe, cristal métastable ou stable d'un métal supraconducteur, la théorie de Garland [20] prévoit que la température de transition supraconductrice est plus grande dans un état désordonné que dans un cristal parfait ; en effet on trouve que la plupart des dépôts métalliques amorphes ont des températures T_c de transition supraconductrice élevées. Par exemple la phase stable du gallium est supraconductrice à 1,08 K alors que la phase amorphe possède une température critique supérieure à 8 K [9] . De même, le bismuth qui n'est pas supraconducteur à la pression atmosphérique, possède une phase amorphe supraconductrice dont la température critique est de l'ordre de 6 K [9]. De nombreux paramètres tels que la teneur en impuretés, l'effet de proximité et l'épaisseur influent sur la valeur de T_c . Ainsi, Wiseman [21] a étudié l'influence de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène interstitiels sur la température critique du niobium. Il trouve une diminution de la température critique étroitement liée à la dilatation du réseau par les atomes interstitiels.

Par un effet de proximité qui se manifeste jusqu'à des distances égales à la longueur de cohérence ξ [22], la température critique d'une phase supraconductrice peut être influencée par les propriétés supraconductrices d'une phase voisine en bon contact électrique avec elle. Naugle [23] montre par exemple que des dépôts de germanium sur des films minces d'étain et de thallium entraînent une réduction de la température critique pour l'étain et une augmentation pour le thallium.

L'influence de l'épaisseur sur la valeur de T_c est variable d'un métal à l'autre ; à titre d'exemple, la figure 1 représente les variations



Variation de T_c avec l'épaisseur pour le beryllium et l'étain [24]

Figure 1

de T_c avec l'épaisseur pour le beryllium et l'étain. On voit que pour le premier, T_c passe par un maximum et que pour le second, T_c croît avec l'épaisseur. Cependant, en général, pour une épaisseur de dépôt supérieure à ξ , T_c devient constante.

1.5 TRANSFORMATION DES DEPOTS AMORPHES

Exception faite des films très minces (8 à 10 Å) [19], par réchauffement, les dépôts amorphes cristallisent et le passage de l'état amorphe à l'état cristallin se traduit dans la plupart des cas par une décroissance très nette et irréversible de la résistance électrique [25]. La température de transformation solide amorphe \rightarrow phase cristalline s'élève lorsque l'épaisseur du dépôt décroît [26]. Il arrive que la cristallisation conduise à la formation d'une phase distincte de la phase stable cristalline du métal. C'est ainsi que Sémenko [27] par mesure de résistivité montre que le beryllium possède une phase métastable. Pour le gallium Büchel [9] signale qu'il existe une phase métastable vers 20 K, celle-ci se transforme ensuite en la phase stable vers 60 K. Ces résultats ont été confirmés par de nombreux auteurs [28] [29].

En résumé, il semble donc que les dépôts métalliques amorphes ne puissent s'obtenir qu'en couches minces, par condensation de la vapeur à basse température ; au-delà d'une certaine épaisseur du dépôt, la température de transition supraconductrice T_c est constante ; par réchauffement de la phase amorphe, il est possible d'obtenir la cristallisation en des phases métastables avant d'atteindre la phase stable ; enfin la transition solide amorphe \rightarrow cristal se traduit en général par une diminution de la résistance électrique. Nous verrons que nos résultats conduisent parfois à des conclusions différentes.

CHAPITRE 2

MISE AU POINT D'UN DISPOSITIF POUR L'ETUDE
"IN-SITU" PAR DIFFRACTION DES RAYONS X
ET MESURE DE LA RESISTANCE ELECTRIQUE
DE DEPOTS METALLIQUES REALISES A TRES
BASSE TEMPERATURE

2.1 CHOIX DES METHODES D'ETUDE

De nombreuses techniques de mesure ont jusqu'à présent été utilisées pour l'étude des dépôts métalliques. En ce qui concerne l'étude structurale, la diffraction électronique a été le plus souvent employée. Mais la forte interaction des électrons avec la matière entraîne d'une part l'existence d'un effet thermique qui peut modifier localement la structure des dépôts et oblige d'autre part à n'étudier que les couches minces dans le cas où l'on opère par transmission. De plus, la difficulté d'estimation du bruit de fond, de la diffusion incohérente et de la diffusion multiple, ne permettent qu'une interprétation difficile des résultats obtenus.

Afin de pallier ces inconvénients, pour nos études, nous utiliserons la diffraction des rayons X. Avec ceux-ci, la pénétration du faisceau est importante dans les dépôts et le diagramme traduit alors le caractère tridimensionnel de la couche. Cependant, la faible interaction des rayons X avec la matière exige la réalisation de couches épaisses. Nous verrons dans la suite qu'il nous a été possible d'obtenir des dépôts dont l'épaisseur est compatible avec une telle étude. Conjointement à la diffraction par les rayons X, des

mesures de résistance électrique en fonction de la température assureront d'une part la détermination des températures de transition supraconductrice et d'autre part la détection des changements de phase dans les dépôts.

2.2. APPAREILLAGE [30]

Le montage réalisé est composé de diverses parties :

- Le groupe de pompage,
- Le dispositif d'évaporation,
- Le cryostat à orientation variable,
- Le dispositif de mesure de la résistance,
- Le diffractomètre à compteur.

2.2.1 Groupe de pompage

Le pompage primaire se fait par sorption au moyen de deux pièges à tamis moléculaire refroidis à la température de l'azote liquide permettant d'obtenir un vide de 10^{-3} torr. Dans ce domaine de pression, s'amorce une pompe ionique éventuellement associée à un sublimateur de titane qui permet d'atteindre dans nos conditions expérimentales un vide de travail de 10^{-8} à 10^{-9} torr.

2.2.2 Dispositif d'évaporation

Un canon à électron à focalisation magnétique transversale permet d'éliminer toute possibilité de contamination du dépôt. Un système de caches successifs (figure 2) assure le contrôle et délimite les dimensions de la couche condensée.

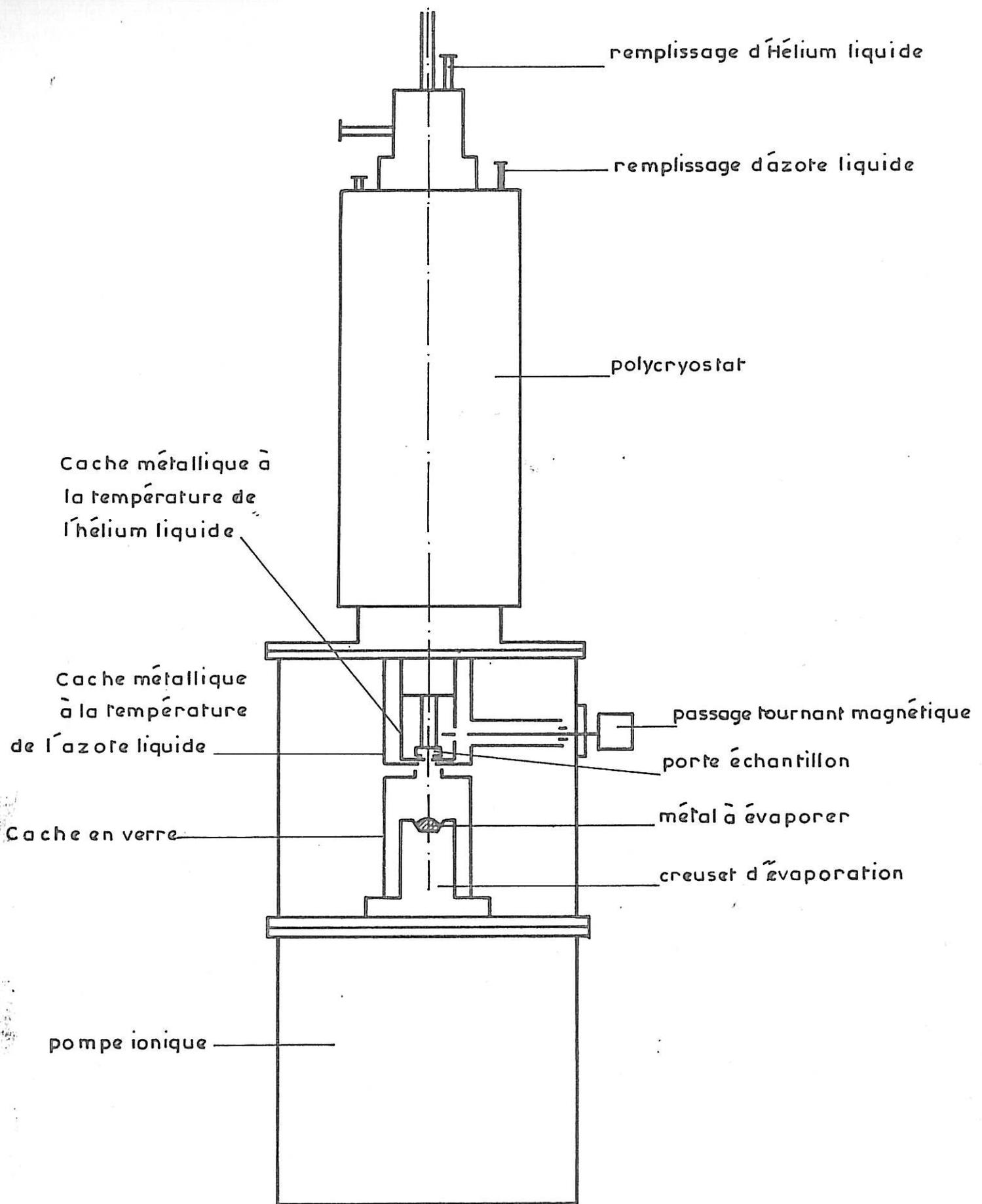
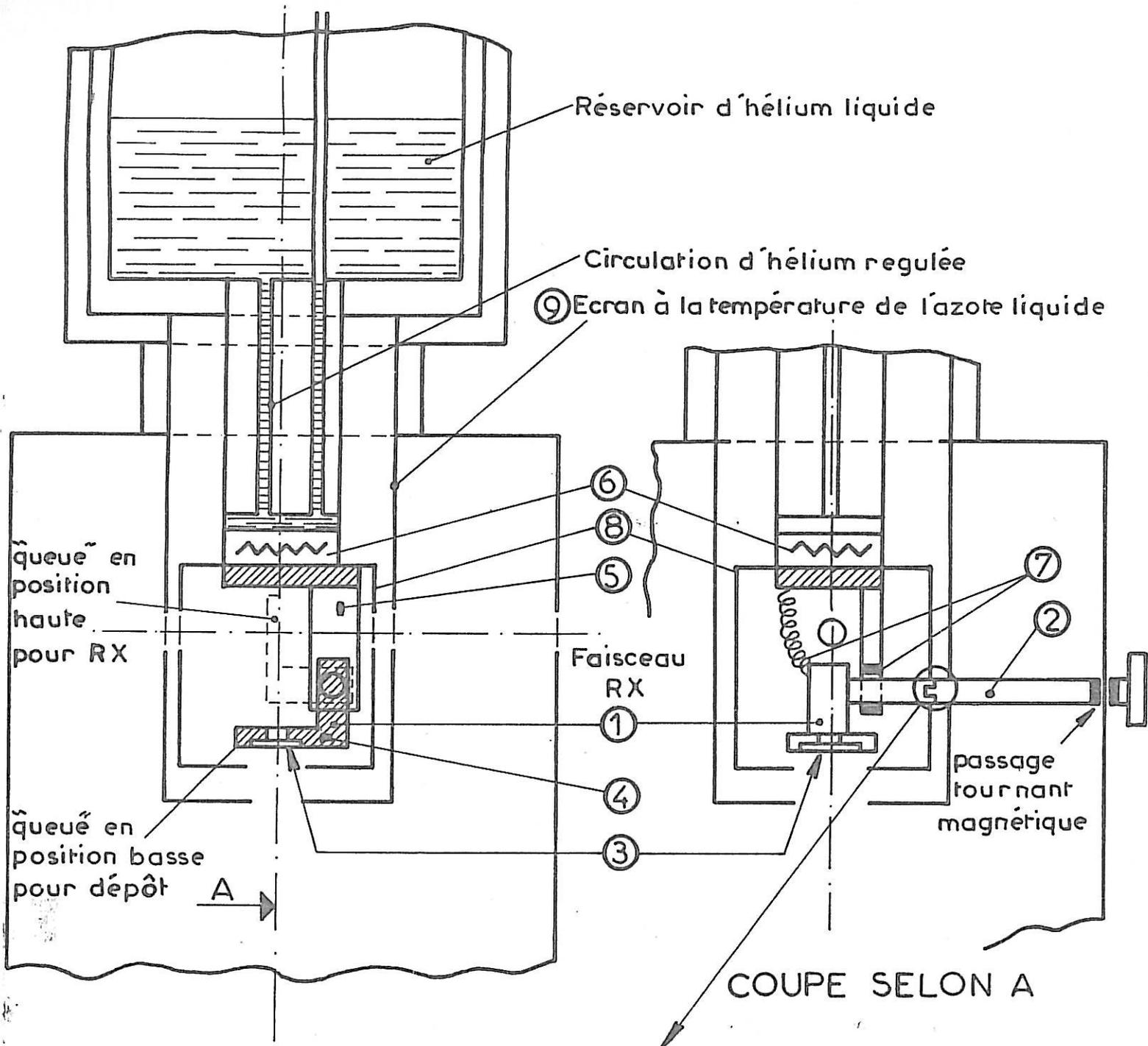


Schéma de l'appareillage avec représentation des divers caches

Figure 2

2.2.3 Cryostat à orientation variable (figure 3)

Le cryostat permet l'étude de dépôts obtenus par condensation de la vapeur sur un support maintenu à une température voisine de celle de l'hélium liquide. Il a été muni d'une "queue" (1) qui prend deux orientations possibles grâce à un système de transmission (2) manipulé de l'extérieur par un passage tournant magnétique. En position basse, le porte-échantillon est à une dizaine de centimètres au-dessus du creuset d'évaporation et perpendiculaire au flux de vapeur : ceci donne de bonnes conditions de dépôt. En position haute, le porte-échantillon vient se placer sur le trajet d'un faisceau de rayons X et permet ainsi l'étude "in-situ" par diffraction de la couche déposée. Le logement (3) sert de réceptacle au porte échantillon sur lequel doit se faire le dépôt. Pour trouver un compromis entre le fait que le substrat doit être à la fois un isolant électrique et un bon conducteur thermique, nous avons utilisé des porte-échantillon en saphir de 1/10 de millimètre d'épaisseur. En effet, comme le montre la figure 4, le saphir possède aux basses températures, une conductivité thermique voisine de celle du cuivre. La variation de résistance électrique au-dessous de 30 K d'une sonde de carbone (4) située à quelques millimètres du porte-échantillon est utilisée comme moyen de mesure de la température de celui-ci. Une autre sonde (5) d'arséniure de gallium, permet d'évaluer d'une part le gradient de température existant le long de la "queue" jusqu'à 30 K et d'autre part de déterminer la température jusqu'à 350 K. Le réchauffement de l'échantillon s'obtient par l'intermédiaire d'une résistance (6) placée sur la partie inférieure du cryostat, juste en amont de la "queue". Dans le but d'atteindre de très basses températures au niveau de l'échantillon et pour que celles-ci soient bien homogènes, on atténue le gradient de température existant le long de la queue en coiffant celle-ci d'un écran métallique (8) maintenu à une température voisine de celle de l'hélium liquide. Cet écran est lui-même entouré d'un second porté à la température de l'azote liquide (9). Puisque les pertes par rayonnement sont proportionnelles aux puissances quatrième des températures, l'utilisation de l'écran à très basse température permet de diminuer les pertes dans un facteur 4.10^{+3} . Le polissage des surfaces internes et



1. "Queue"
2. Système de transmission
3. Réceptacle du porte-échantillon
4. Sonde au carbone
5. Sonde à arséniure de gallium
6. Résistance chauffante
7. Tresses et frotteurs en cuivre
8. Ecran à la température de l'hélium liquide

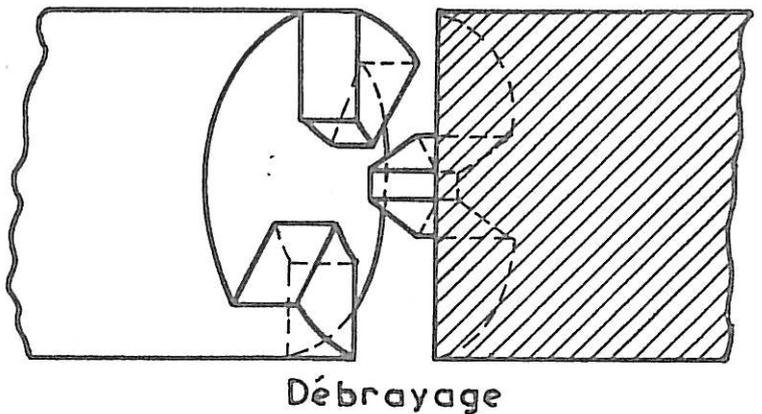


Schéma du cryostat à "queue" à orientation variable avec transmission débrayable.

Figure 3

externes de ces deux écrans accroît leur réflectibilité et contribue aussi à l'atténuation des pertes par rayonnement. Pour annuler les pertes par conduction, le système de transmission qui assure la rotation de la "queue", permet lorsqu'il est en position intermédiaire, le débrayage de celle-ci (figure 3). De la sorte, tout contact thermique avec des conducteurs à plus haute température se trouve supprimé.

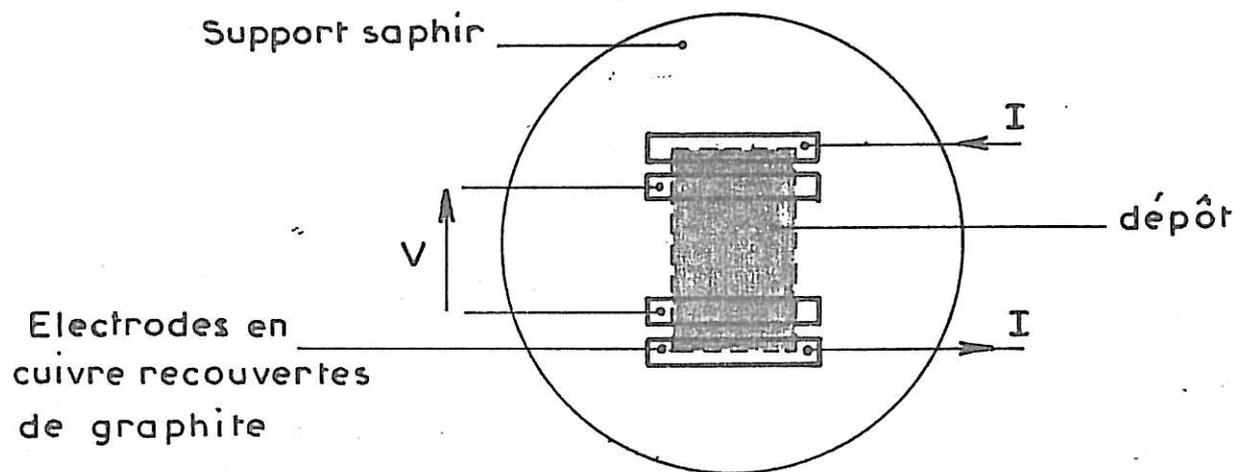
Ces précautions ont permis d'atteindre au niveau de l'échantillon une température de 4,8 K sans pompage sur l'hélium. L'écart entre les températures données par la sonde de carbone et celle à arséniure de gallium montre que l'on peut estimer la mesure de la température de l'échantillon à environ 0,2 K. Notons que lors du dépôt, la température du support ne dépasse pas 6 K, ce que l'on vérifie grâce à des mesures de supraconduction, alors qu'elle peut atteindre 9 K pendant la rotation de la "queue".

2.2.4 Mesure de la résistance électrique des dépôts

L'étude de la résistance électrique des couches se fait au moyen d'un milliohmètre en mesurant les résistances par la méthode des quatre électrodes. Pour cela, quatre lamelles rectangulaires de cuivre de faibles dimensions (4 mm, 1 mm, 1/100 mm) sont fixées sur le support de saphir (fig. 5). Elles sont recouvertes d'une fine pellicule de graphite dont l'épaisseur est de quelques microns. Celle-ci assure le bon contact électrique entre le dépôt et les électrodes et permet d'éviter la formation à haute température d'alliages avec le film déposé. Les électrodes sont ensuite reliées à des sorties de courant et de tension constituées de fil de cuivre de 12,5/100 mm de diamètre. Pour éviter l'échauffement des dépôts, ces fils sont parcourus par un courant stabilisé que débite le milliohmètre tel que la puissance dissipée par effet joule dans les couches soit inférieure à 1 μ W.

2.2.5 Dispositif de diffraction des rayons X

La mise au point du dispositif de diffraction des rayons X s'est faite en deux temps. Nous avons d'abord réalisé un montage utilisant des films radiographiques pour l'obtention de diagrammes Debye-Scherrer (figure 6).



Mesure de la résistance électrique des dépôts par la méthode des quatre électrodes.

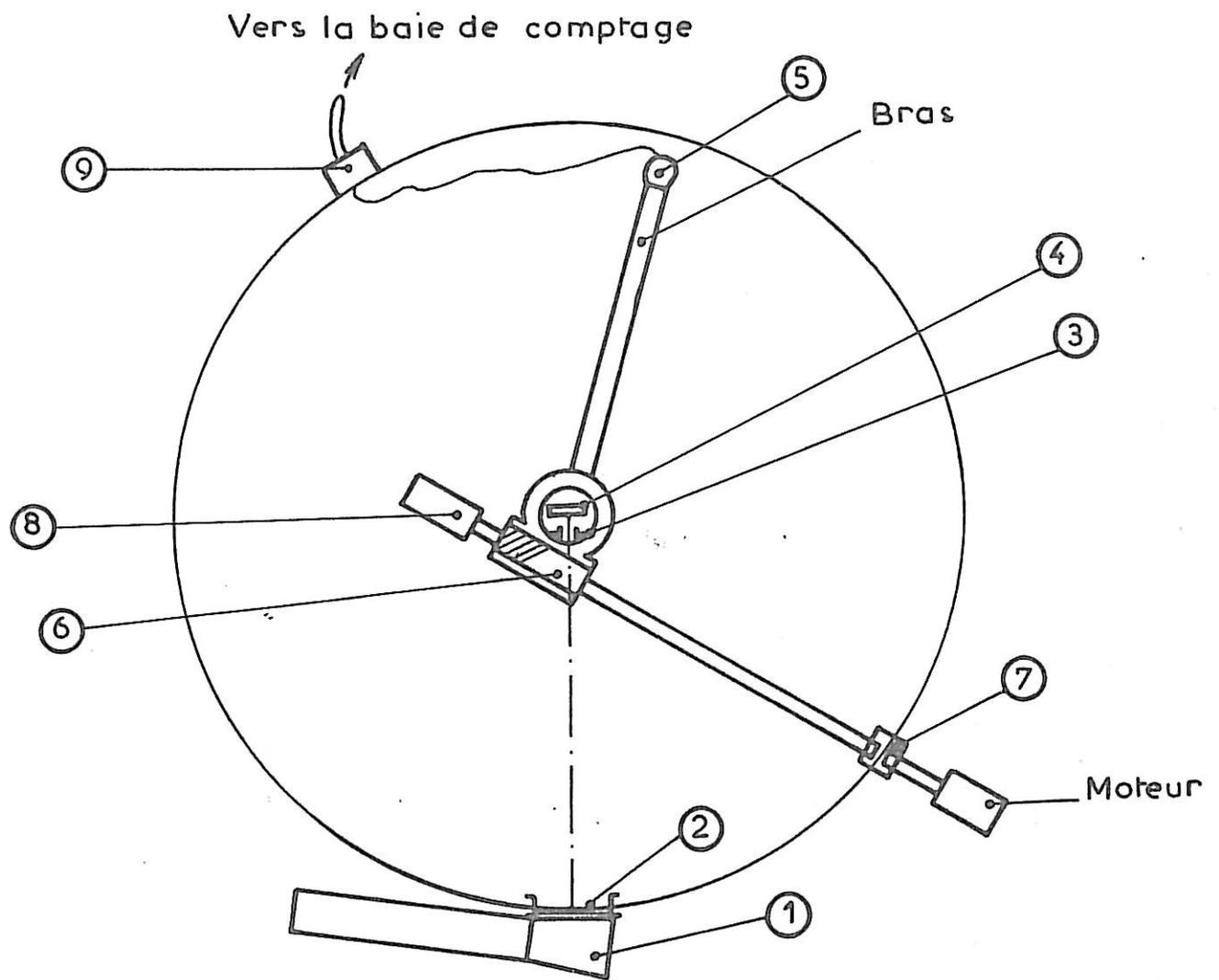
Figure 5

Mais des difficultés que nous signalerons plus loin, nous ont amenés à mettre au point un diffractomètre à compteur (figure 7).

Dans les deux montages, les mesures de diffraction des rayons X se font par transmission du faisceau à travers l'échantillon ; le faisceau incident est fourni par un générateur (1) de rayons X à foyer linéaire et anticathode de cuivre. Avant d'arriver sur la préparation, le rayonnement est filtré par une feuille de nickel (2) de 2/100 mm d'épaisseur qui sert également de fenêtre d'entrée du bâti de pompage. Alors que dans le montage utilisant les films radiographiques, la largeur du faisceau était délimitée au moyen d'un collimateur de 2 mm² de section dont l'extrémité se trouvait à 100 mm environ de l'échantillon, dans le dispositif muni d'un compteur, nous avons utilisé un système de fente de divergence (3) dont la largeur peut varier entre 1/10 mm et 1 mm et se trouve à trois millimètres de la préparation (4) pour mieux définir le faisceau et obtenir ainsi des raies plus fines sur les clichés. Dans le premier montage, les diffractogrammes étaient obtenus sur un film supporté par un dispositif à crémaillère dont le déplacement vertical était commandé par un passage tournant magnétique. Ce système à crémaillère devait permettre la réalisation de plusieurs clichés Debye-Scherrer sans rompre le vide et étudier ainsi éventuellement plusieurs variétés cristallines. En fait, des essais de diffraction réalisés sur un dépôt de nickel de 20 µm d'épaisseur ont montré que les temps de pose étaient trop longs. De plus, l'impossibilité d'avoir un quelconque renseignement sur l'évolution de la structure cristalline des dépôts pendant l'expérience constituait l'inconvénient majeur de ce dispositif.

Pour pallier ces difficultés, nous avons réalisé un montage utilisant un diffractomètre à compteur, susceptible de suivre "in-situ" et de manière continue l'évolution cristallographique des dépôts entre 4,8 et 350K.

Dans ce dispositif, les rayons X sont détectés par un compteur proportionnel (5) sur lequel a été adaptée une fente d'analyse de largeur réglable entre 1/10 mm et 1 mm. Le compteur est placé à l'extrémité d'un bras de 120 mm



1. Tube RX
2. Filtre de nickel
3. Fente de divergence
4. Préparation
5. Compteur proportionnel
6. Roue et vis sans fin
7. Passage tournant magnétique
8. Potentiomètre 10 tours
9. Préamplificateur

Diffractomètre à compteur

Figure 7

de long, animé d'un mouvement de rotation autour d'un axe vertical passant par le porte-échantillon. Le balayage angulaire, transmis par un système de roue et vis sans fin de rapport quinze (6) est obtenu grâce à un moteur à vitesse variable par l'intermédiaire d'un passage tournant magnétique (7). La gamme des vitesses de rotation de balayage s'échelonne entre $1^\circ/\text{mn}$ et $1^\circ/\text{heure}$. La position du compteur est repérée à l'aide d'un potentiomètre dix tours (8) fixé sur la vis sans fin. Les impulsions délivrées par le compteur sont amplifiées par un préamplificateur (9) placé à l'extérieur du bati de pompage, puis traitées par un analyseur de hauteur d'impulsion avant d'être appliquées à l'entrée Y d'une table traçante. Un montage électrique permet d'afficher directement à l'entrée X de l'enregistreur une tension proportionnelle au déplacement angulaire avec une précision de $1/10$ de degré, précision suffisante d'une part pour l'étude d'une substance amorphe et d'autre part pour identifier un cristal par ses vraies caractéristiques lorsqu'on utilise le rayonnement K_α du cuivre. A titre d'exemple, la figure 8 représente le diagramme de rayons X d'une poudre d'aluminium réalisé avec ce montage.

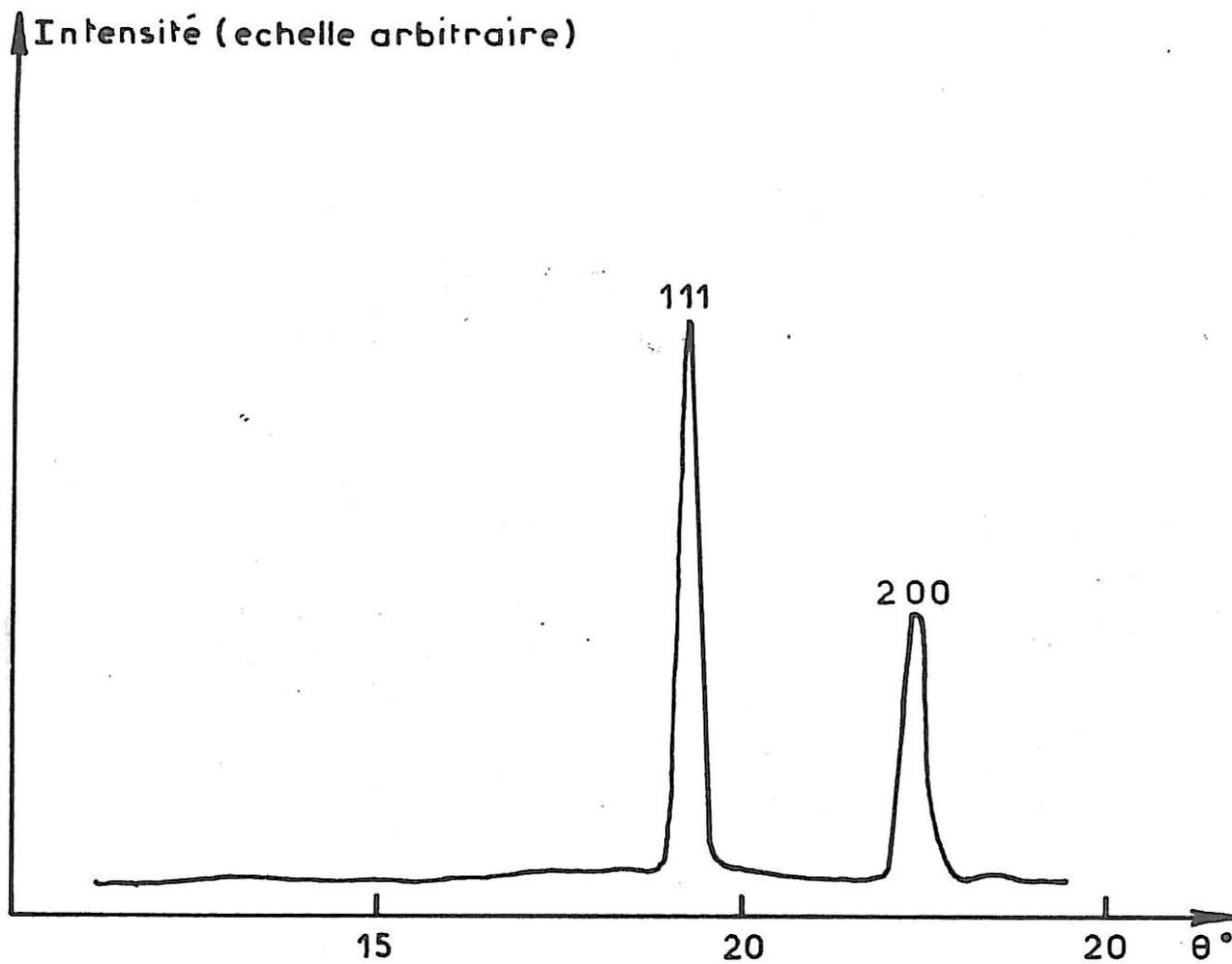


Diagramme de RX d'une poudre d'aluminium

Figure 8

CHAPITRE 3

ETUDE DES DEPOTS DE GALLIUM ET DE BISMUTH AMORPHES

3.1 CHOIX DES ELEMENTS

Dans des travaux antérieurs [32][33] l'étude de la cristallisation du gallium liquide a montré que celui-ci pouvait être maintenu en surfusion jusqu'à 150 K, c'est-à-dire à 0,5 T_f puisque le gallium solide, sous sa forme stable $Ga\alpha$ fond à $T_f = 303$ K. Dans ces conditions, le liquide peut cristalliser à la pression atmosphérique en des variétés métastables $Ga\beta$, $Ga\gamma$, $Ga\delta$ ou $Ga\epsilon$. Sur la figure 9, nous avons schématisé les diagrammes de Debye-Scherrer des variétés solides dont la structure est connue : $Ga\alpha$ [34], $Ga\beta$ [35], $Ga\gamma$ [36] et $Ga\delta$ [37] et représenté l'intensité diffusée par le liquide maintenu en surfusion à 163 K [38]. On remarquera l'allure inhabituelle du diagramme de diffraction du gallium liquide dont le pic principal est dédoublé.

Nous avons entrepris d'étudier la structure et la cristallisation de dépôts amorphes épais, d'une part pour ne pas être gênés par les effets dimensionnels qui jouent un rôle essentiel dans les films minces et qui ne sont pas l'objet de cette étude et, d'autre part, pour nous placer dans des conditions telles que nous puissions comparer les résultats à ceux obtenus sur les échantillons massifs.

Nous avons envisagé une étude comparable sur des dépôts de bismuth. En effet, ce métal, qui fond à 544 K, possède comme le gallium une structure

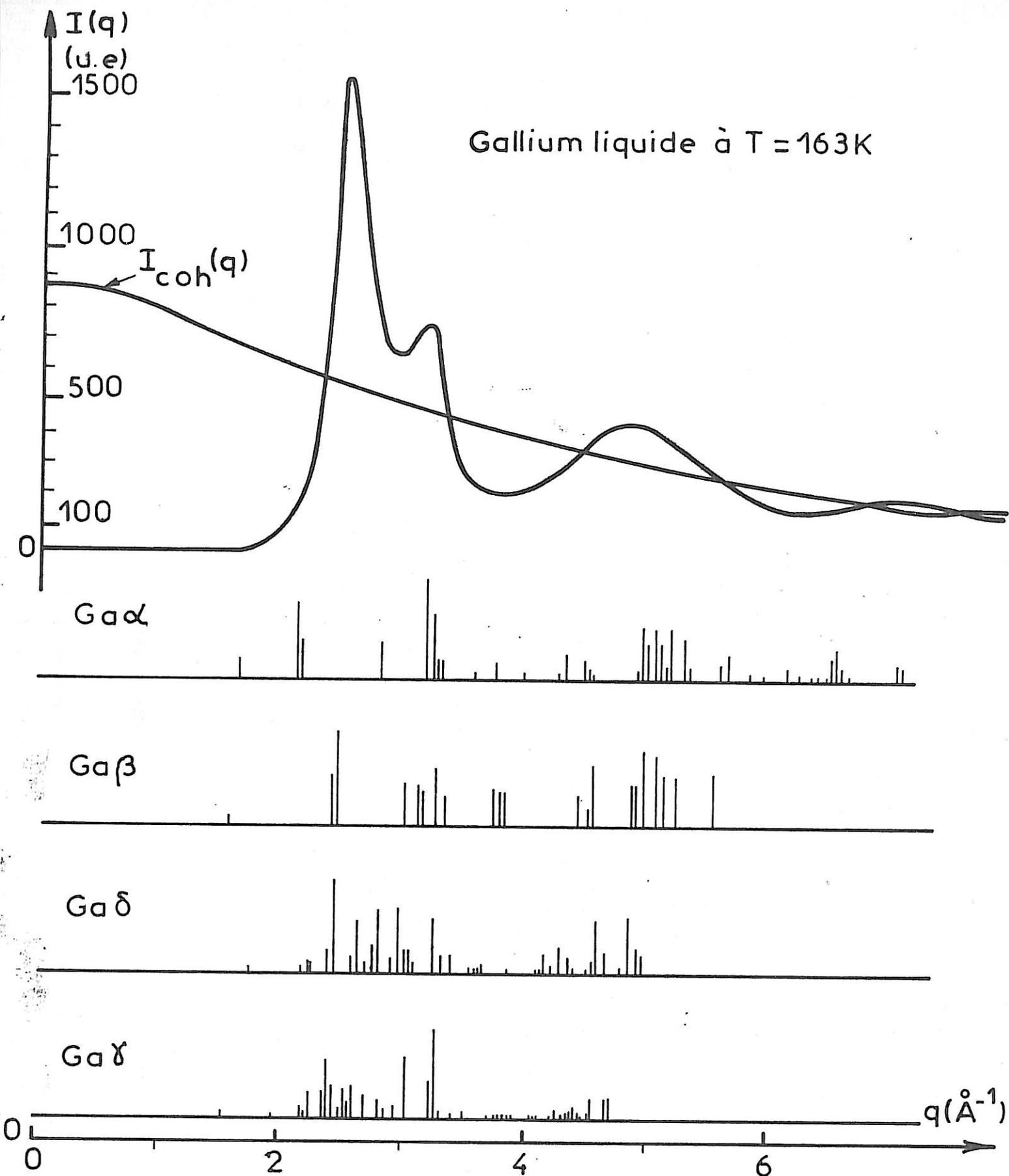


Figure 9

complexe sous sa forme solide et présente un polymorphisme à haute pression. Sous sa forme liquide, le diagramme de rayons X indique aussi la présence d'un pic subsidiaire adjoint au principal (figure 10). Nous avons voulu étudier la variation de l'intensité de ce pic subsidiaire en fonction de la température, en réalisant des dépôts amorphes à la température de l'hélium liquide.

Ces deux métaux ont été étudiés par de nombreux auteurs, mais, à notre connaissance rarement par utilisation de la diffraction des rayons X [39] et surtout aucun contrôle de la structure des dépôts n'a été réalisé conjointement avec des mesures de résistivité à très basse température : il en est résulté une grande dispersion dans les résultats. Notre méthode d'étude permettra ainsi de faire une étude plus complète.

3.2 TECHNIQUE EXPERIMENTALE

3.2.1 Conduite d'une expérience

Dans un vide de 10^{-8} torr, le métal vaporisé par bombardement électronique arrive lorsque l'échantillon est en position basse sur le substrat en saphir, maintenu à 4,8 K. Dès que le dépôt est achevé, celui-ci est amené sur le trajet d'un faisceau de rayons X grâce au passage tournant magnétique : un diffractogramme est ainsi réalisé immédiatement après évaporation. Le condensat peut alors être réchauffé et l'évolution de sa résistance électrique en fonction de la température suivie grâce au dispositif enregistreur. Si le dépôt est supraconducteur, la première discontinuité de la courbe permet de déterminer sa température de transition supraconductrice. Si le réchauffement est poursuivi jusqu'à ce qu'une nouvelle discontinuité apparaisse : celle-ci peut être le signe de la cristallisation du dépôt. Un diffractogramme réalisé à ce moment, vérifie les indications données par les mesures de résistance ; la température de cristallisation de la couche est ainsi déterminée sans ambiguïté. Le changement de la structure de la phase amorphe étant confirmé, l'échantillon est refroidi dans le but de déterminer la température

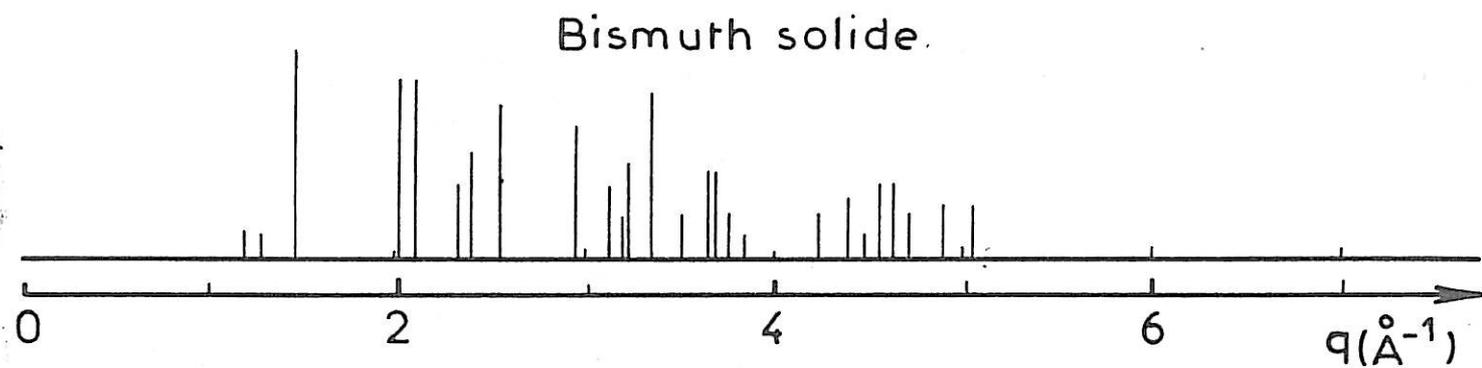
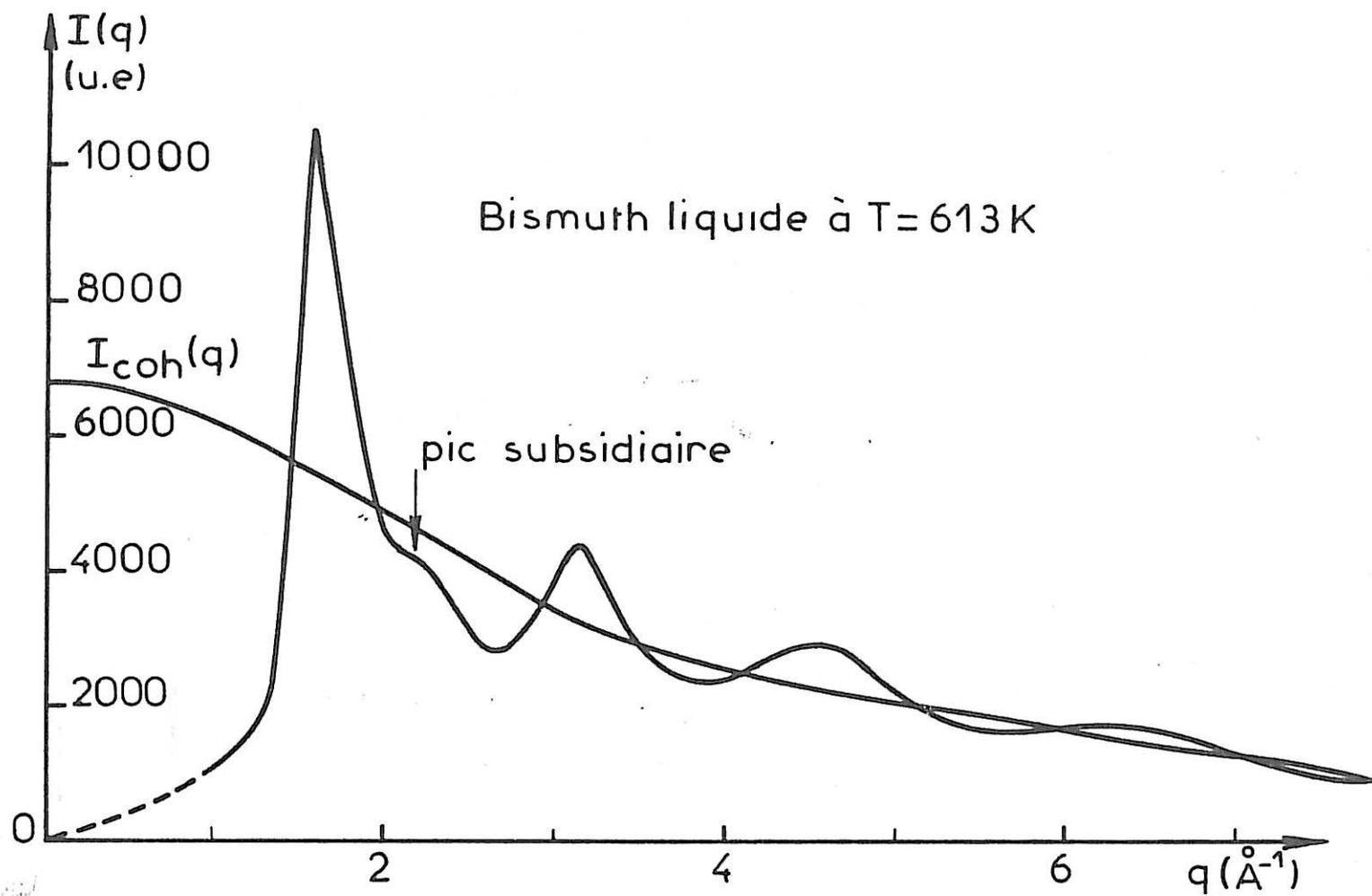


Figure 10

de transition supraconductrice éventuelle de la phase cristalline obtenue. Dans le cas où la cristallisation conduit à l'apparition d'une phase métastable, le dépôt est de nouveau réchauffé comme précédemment. La détermination de la température à laquelle a lieu le passage phase métastable → phase stable est alors aisée.

3.2.2 Mesure des épaisseurs

La correction d'absorption nécessaire pour l'étude aux rayons X des dépôts, exige la détermination de leur épaisseur. L'épaisseur des dépôts de gallium a été déterminée par pesée à postériori. En prenant pour densité d celle du métal massif, l'épaisseur e est donnée par le rapport $\frac{m}{s \cdot d}$ où s est la surface du dépôt et m sa masse. Il est probable que l'épaisseur ne soit pas rigoureusement constante sur toute l'étendue du dépôt et donc ce n'est qu'une valeur moyenne que l'on détermine. Cependant, pour les grandes épaisseurs de dépôt (ce qui est notre cas), cette méthode est valable comparativement à d'autres méthodes telles que la détermination par interférométrie [40].

Pour les dépôts de bismuth, l'épaisseur a été évaluée grâce à la mesure de l'affaiblissement d'une raie d'argent dans un montage de diffraction des rayons X par réflexion (figure 11). I étant l'intensité diffusée par la raie d'argent, I' étant l'intensité recueillie après la traversée de l'échantillon, l'épaisseur e est donnée par $\frac{1}{\mu} \text{Log} \frac{I}{I'}$ où μ est le coefficient d'absorption.

3.2.3 Elimination des effets de bord

Les premières courbes donnant l'évolution de la résistance électrique des dépôts amorphes supraconducteurs en fonction de la température ont montré qu'après réchauffement, la cristallisation (partie b, figure 12) des couches n'était que partielle. Un refroidissement ultérieur de celles-ci permettait en effet de constater qu'il subsistait dans les condensats une

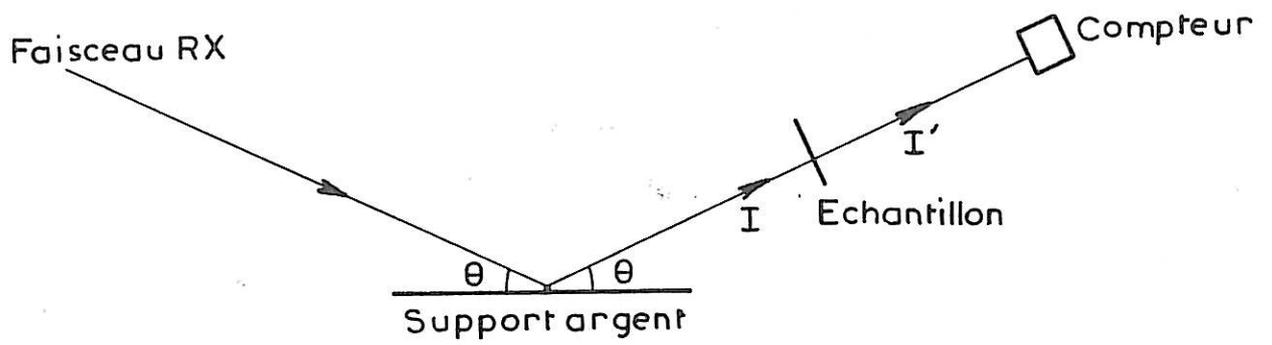


Schéma du montage permettant la mesure de l'épaisseur des dépôts de bismuth.

Figure 11

partie amorphe, identifiable par sa température de supraconduction (partie c, figure 12). Le fait d'une part que les températures de cristallisation des dépôts amorphes s'élèvent lorsque les épaisseurs diminuent et que, d'autre part, un diagramme de rayons X indique que le centre du dépôt est cristallin, permet de conclure que les parties amorphes subsistantes sont localisées sur les bords.

Dans notre méthode d'étude, la concordance des résultats donnés par la diffraction des rayons X et les mesures de résistance électrique doit être la meilleure possible. Nous nous sommes donc attachés à supprimer les effets de bord et avons trouvé que leur origine provient du fait que le foyer d'émission des atomes évaporés n'est pas ponctuel.

La présence des caches qui servent à délimiter les dimensions du dépôt entraîne aussi l'existence d'une zone de pénombre atteignant 0,8 mm de part et d'autre de la couche. En effet (figure 13), si l'on appelle L le diamètre de la zone de vaporisation du métal, D la distance qui sépare celle-ci du substrat, y la distance entre le cache et le porte-échantillon, la pénombre x est donnée par la relation $x = \frac{y L}{D - y}$ avec L = 8 mm, D = 110 mm et y = 10 mm.

Pour éliminer les effets de bord, Bergman [14] dépose un film fin de fer sur le dépôt à étudier ; en effet, les substances ferromagnétiques détruisent la supraconductibilité sur les faibles épaisseurs. Si cette méthode est élégante et efficace, elle n'en est pas moins complexe du point de vue technologique ; de plus, les atomes de fer peuvent jouer le rôle d'impureté et perturber ainsi les propriétés de la couche à étudier. Dans notre cas, nous avons réduit la pénombre x d'un facteur 10^3 en fixant à même la lame de saphir un cache qui délimite très nettement les bords du dépôt. (avec y = 0,1 mm on obtient une pénombre x de 7 μ m). Les courbes de résistivité ont aussi confirmé que les effets de bords devenaient négligeables.

3.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.3.1 Obtention des dépôts amorphes

Les dépôts de gallium et de bismuth amorphes ont été obtenus par condensation des vapeurs métalliques sur des supports refroidis à une température voisine de celle de l'hélium liquide. La puissance nécessaire à l'évaporation du gallium était de 1500 W ; dans le cas du bismuth, elle valait 250 W.

3.3.1.1 Epaisseur

Dans divers travaux que nous avons signalés au paragraphe 1.4.2, il est montré qu'il n'est pas possible de déposer à la température de l'hélium liquide des films amorphes ayant une épaisseur supérieure à une certaine valeur critique. De même, les métaux purs amorphes sont très instables et pour les maintenir dans cet état, les auteurs ont généralement recours à des éléments qui jouent le rôle d'impuretés stabilisatrices. Pour le bismuth, on utilise soit du thallium [41], soit du plomb [42] dans des proportions de 2 à 3 %. Le gallium peut être stabilisé avec de l'argent [41].

Pourtant, dans notre cas et comme nous le verrons plus loin, en prenant soin de maintenir la couche à très basse température pendant l'évaporation, nous avons pu obtenir des épaisseurs atteignant 1 μm pour le bismuth et 10 μm pour le gallium amorphes, épaisseurs compatibles avec une étude de diffraction des rayons X par transmission. En effet, si un faisceau de section S est normal à une plaquette d'épaisseur a, l'intensité diffractée sous l'angle 2θ est donnée par [43] :

$$I = \frac{S_i}{\mu p} \frac{\exp(-\mu p a) - \exp(-\frac{\mu p a}{\cos 2\theta})}{\left(\frac{1}{\cos 2\theta} - 1\right)} \quad (1)$$

i = intensité diffractée par unité de volume, $\mu\rho$ = coefficient d'absorption,
 $\frac{Si}{\mu\rho}$ = intensité du faisceau direct.

Si θ tend vers zéro, l'intensité diffractée totale a pour valeur

$I = Si a \exp(-\mu\rho a)$, elle possède un maximum pour une épaisseur $a = \frac{1}{\mu\rho}$
et vaut alors $\frac{1}{e} \frac{Si}{\mu\rho}$. En utilisant le rayonnement K_{α} du cuivre, pour
le gallium $\mu\rho = 400 \text{ cm}^{-1}$, il s'ensuit que l'épaisseur optimale réduisant
le faisceau direct est égale à $25 \mu\text{m}$; pour le bismuth, celle-ci est de $4 \mu\text{m}$
puisque $\mu\rho = 2400 \text{ cm}^{-1}$.

Signalons que pour les angles de diffraction quelconques, la valeur de l'épais-
seur optimale est plus faible, mais reste cependant voisine de celle calculée
pour $\theta = 0$.

3.3.1.2 Température du support

La température du support pendant la formation du dépôt est un
paramètre important car il conditionne l'obtention de couches amorphes épaisses.
Les grandes épaisseurs de condensats amorphes que nous avons réalisées n'ont
été possibles que parce que pendant l'évaporation, les supports ont été main-
tenus à 6 K. Sur des supports portés à la température de l'azote liquide, il
ne nous a pas été possible d'obtenir de dépôts amorphes épais des deux métaux
considérés. Ce sont toujours leurs phases cristallines stables qui sont apparues.
Le maintien de la couche à très basse température pendant l'évaporation est
cependant difficile; il impose une technique de dépôt tenant compte à la
fois de la vitesse et des temps d'évaporation.

3.3.1.3 Vitesse de dépôt

Pour que le dépôt reste amorphe pour de grandes épaisseurs, il est nécessaire que la vitesse d'évaporation soit telle qu'elle n'élève pas la température du substrat au-dessus d'une température de l'ordre de 10 K. Dans notre cas, la vitesse limite compatible avec cette restriction est de 1000 Å / s pour le gallium ; elle est environ six fois plus faible pour le bismuth.

3.3.1.4 Temps de dépôt

Les temps de dépôt doivent être les plus brefs possibles. En effet, à cause de la température de vaporisation en général élevée des métaux (de l'ordre de 1200 K pour le gallium et 900 K pour le bismuth à 10^{-3} torr), des temps de dépôt trop prolongés peuvent faire augmenter la température du support et entraîner la cristallisation de la couche amorphe. Pour cette raison, les films réalisés résultent de la superposition de plusieurs couches, de quelques milliers d'ångström chacune, obtenue grâce à des temps de dépôt successifs, d'une durée de l'ordre de quinze secondes et espacés de telle sorte que la température du support puisse entre temps reprendre sa valeur de 4,8 K.

3.3.1.5 Nature du support

L'influence de la nature du substrat sur les conditions de formation des dépôts amorphes n'a pu être dégagée avec certitude dans la littérature. Par exemple, Palatnik [4] en étudiant l'antimoine trouve qu'il ne se forme pas de dépôt amorphe si les vapeurs se condensent sur un substrat cristallin ; un résultat contraire a été obtenu par Pocza [44] avec des dépôts de germanium. Dans notre cas, la nature du substrat n'influe pas sur la formation du gallium amorphe : il a été possible d'obtenir la phase amorphe de ce métal sur un monocristal de gallium α . Ce résultat a été mis en évidence par diffraction des rayons X et mesure de résistance électrique. Par contre, sur du bismuth

crystallin, l'obtention de la phase amorphe n'a pu avoir lieu. Ceci tend à montrer la grande instabilité des dépôts amorphes de bismuth comparativement à celle des couches de gallium amorphe.

3.3.1.6 Pression

Entre 10^{-6} et 10^{-9} torr, nous n'avons pas trouvé de corrélation entre la pression qui règne à l'intérieur du bâti et la nature des dépôts.

3.3.2 Etude aux rayons X

3.3.2.1 Calcul des intensités réduites

A partir des courbes d'intensité diffusée expérimentales I_{exp} et en tenant compte des corrections usuelles d'absorption, de polarisation, de dispersion et de diffusion incohérente, le calcul de l'intensité réduite à l'échelle atomique $i(q)$ peut se faire en utilisant la formule

$$i(q) = \frac{\alpha_n I_c(q) - I_{inc}(q)}{I_{coh}(q)} - 1$$

q est le module du vecteur de diffusion $\frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$, 2θ est l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé. (dans notre cas $Cu K_\alpha$).

$I_c(q)$ est la valeur de l'intensité expérimentale corrigée de l'absorption et de la polarisation, elle est égale à $I_c(q) = I_{exp}(q) \cdot C_A \cdot C_p$

C_A est le facteur de correction d'absorption. Dans notre cas

$$C_A = \frac{1}{\exp(-\mu\rho a) - \frac{1}{\cos 2\theta}} - 1 \quad \text{et est obtenu à partir de la formule (1)}$$

(§ 3.3.1.1).

C_p est le facteur de correction de polarisation, il est égal à $C_p = \frac{2}{1 + \cos^2 2\theta}$.

$I_{inc}(q)$ est l'intensité incohérente diffusée par l'échantillon et est donnée par les tables publiées par Cromer [45].

$I_{coh}(q)$ est l'intensité cohérente théorique diffusée par les atomes, compte tenu de la dispersion anormale. Les termes de correction de dispersion anormale du gallium et du bismuth sont reportés sur le tableau 1.

TABLEAU 1

	$\Delta f'$	$\Delta f''$
Bismuth	- 4,5	9,6
Gallium	- 1,5	0,83

Termes de correction de dispersion anormale du bismuth
 et du gallium pour le rayonnement K_{α} du cuivre
 (Tables Internationales de Cristallographie - Volume III 1968)

La mise à l'échelle atomique se fait grâce au facteur d'échelle α_n défini par la formule de Norman Krog-Moe [46].

$$\alpha_n = \frac{\int_0^{q_M} q^2 \frac{[I_{coh}(q) - I_{inc}(q)]}{I_{coh}(q)} dq}{2 \pi^2 \rho_0} = \frac{\int_0^{q_M} q^2 \frac{I_c(q)}{I_{coh}(q)} dq}{2 \pi^2 \rho_0}$$

q_M est le vecteur de diffusion maximal.

Dans le calcul du facteur d'échelle intervient la densité atomique moyenne ρ_0 . Aussi bien pour le gallium que pour le bismuth amorphe, nous avons choisi la densité atomique moyenne du métal solide stable correspondant. Exprimée en $\text{At.}\text{\AA}^{-3}$, celle-ci se calcule à partir de la relation

$$\rho_0 = \frac{N\rho}{M \cdot 10^{24}}$$

N = nombre d'Avogadro

M = masse atomique

ρ = masse volumique en g/cm^3 du solide.

$$\rho_{\text{gallium}} = 5,9 \text{ g/cm}^3, \quad \rho_{\text{bismuth}} = 10 \text{ g/cm}^3$$

Un facteur important qui influe sur la qualité des courbes d'intensité réduite est le bruit de fond pris comme référence pour le calcul de I_{exp} . Aussi bien pour le gallium que pour le bismuth amorphe, le bruit de fond considéré a été celui de la phase cristalline à 5 K. Dans un travail ultérieur, des améliorations relatives au support, à la monochromatisation et au bruit de fond sont envisagées.

3.3.2.2 Analyse et discussion des courbes d'intensité réduite

Sur la figure 14, ont été juxtaposés les diagrammes d'intensité réduite du gallium liquide surfondu à 323 K et 163 K, et la courbe d'intensité réduite du métal amorphe à 5 K. Sur la figure 15, nous avons associé la courbe d'intensité réduite du bismuth amorphe à 5 K à celle du liquide surfondu à 163 K.

Nous remarquons que le pic subsidiaire du gallium et celui du bismuth se détache de plus en plus lorsque la température diminue et est encore plus accusé dans l'état amorphe. Dans le cas du bismuth, il est très prononcé et a plutôt l'allure d'un pic isolé. Pour le gallium, l'existence de ce pic subsidiaire qui ne peut s'expliquer par le modèle des sphères dures, serait dû dans le cas du liquide à la forme particulière du pseudo-potentiel comme l'ont montré Badiali et Regnaut [48]. On peut penser que cette explication reste valable pour le gallium amorphe.

La comparaison de nos résultats relatifs à la diffraction des rayons X avec d'autres travaux déjà effectués sur des couches minces et où l'on utilisait la diffraction des électrons, montre qu'il y a concordance dans les valeurs trouvées pour la position des maxima d'intensité (Tableaux 2 et 3).

Dans le cas du bismuth, l'allure des diagrammes est assez identique (figure 16). Pour le gallium (figure 17) on note seulement une différence d'allure avec le diagramme donné par Fujimé. En effet, dans ce diagramme, l'intensité du pic subsidiaire est plus importante que celle du pic principal. Ce dernier résultat pourrait s'expliquer par la difficulté d'estimation du bruit de fond en diffraction électronique.

Pour chacun des deux métaux, nous avons entrepris d'étudier l'éventuelle variation d'allure des courbes d'intensité réduite entre 5 et 13 K. En effet, et comme nous le verrons plus loin, au-delà de 15 K il n'est pas

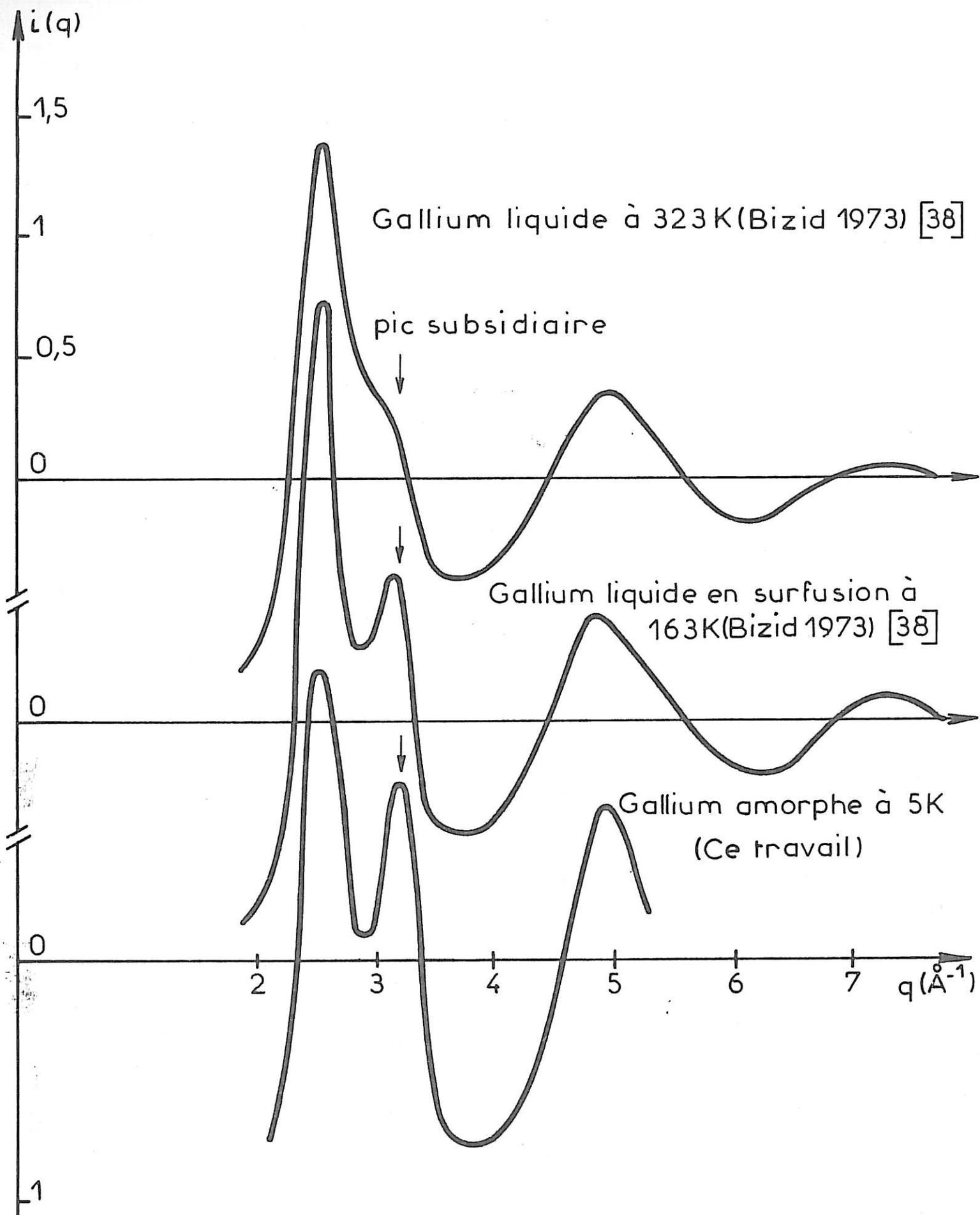


Figure 14

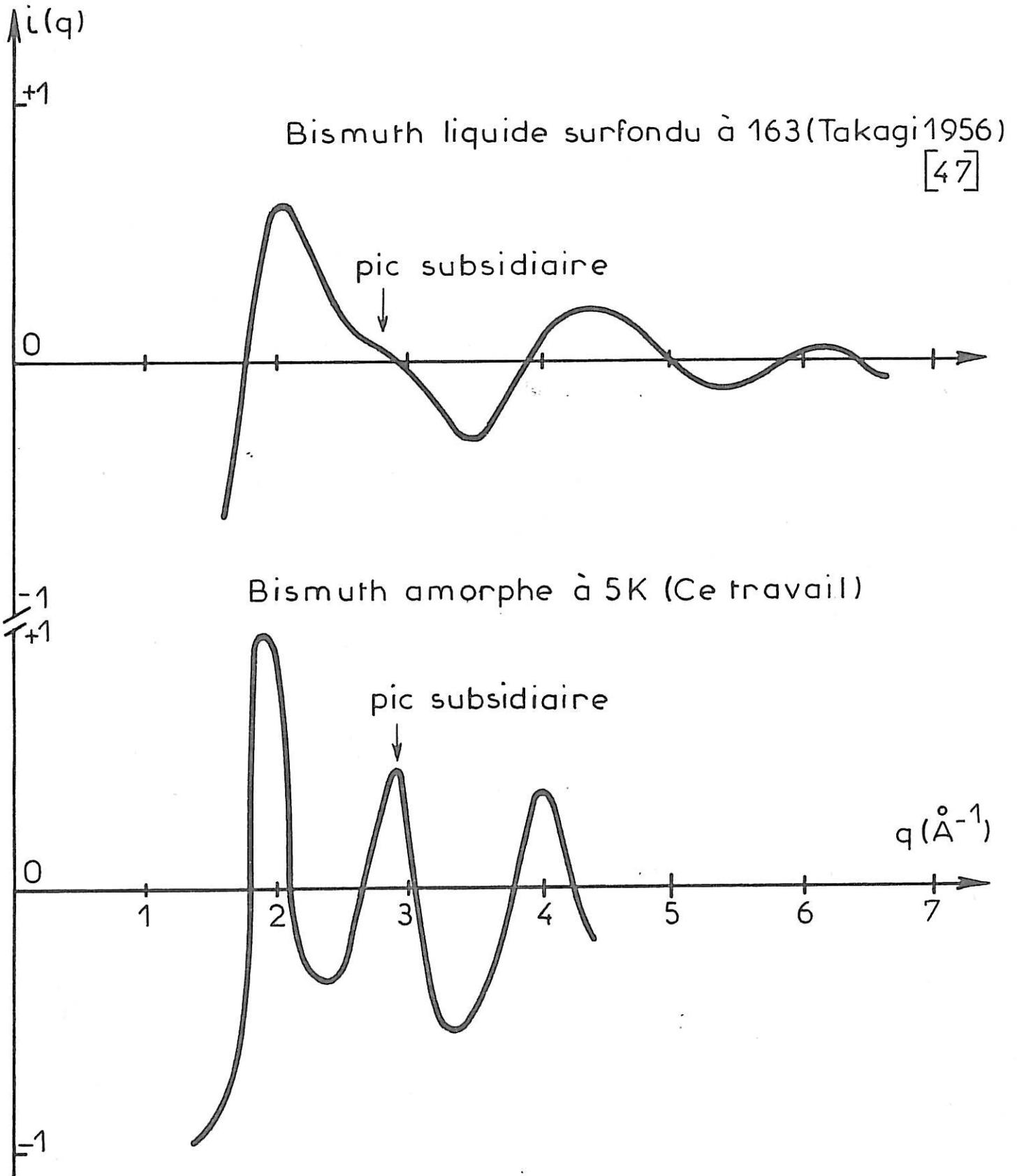


Figure 15

TABLEAU 2

Auteurs	Année	Température	1er Pic	Pic subsidaire	2e Pic	
Hendus (49)	1947	613 K	2,06	2,94	4,15	Liquide
Takagi (47)	1956	163 K	2,0	2,9	4,0	
Fujimé (28)	1966	4,2 K	2,10	3,08	4,24	Solide amorphe
Komnik et Al(50)	1973	4,2 K	2,1	3,0	4,2	
Ce travail	1974	5 K	1,95	2,97	4,11	

Tableau comparatif de la position des maxima d'intensité pour le Bismuth

TABLEAU 3

Hendus (49)	1947		2,50	2,82	4,87	Liquide
Bizid (38)	1973	163 K	2,50	3,12	4,86	
Büchel (9)	1954	4,2 K	2,48	3,11	4,72	Solide amorphe
Fujimé (28)	1966	4,2 K	2,5	3,09	4,80	
Fujimé (28)	1966	77 K	2,48	3,14	4,80	
Ichikawa (29)	1973	4,2 K	2,50	3,17	5,00	
Komnik (51)	1974	4,2 K	2,50	3,2	4,80	
Ce travail	1974	5 K	2,50	3,10	4,90	

Tableau comparatif de la position des maxima d'intensité pour le Gallium

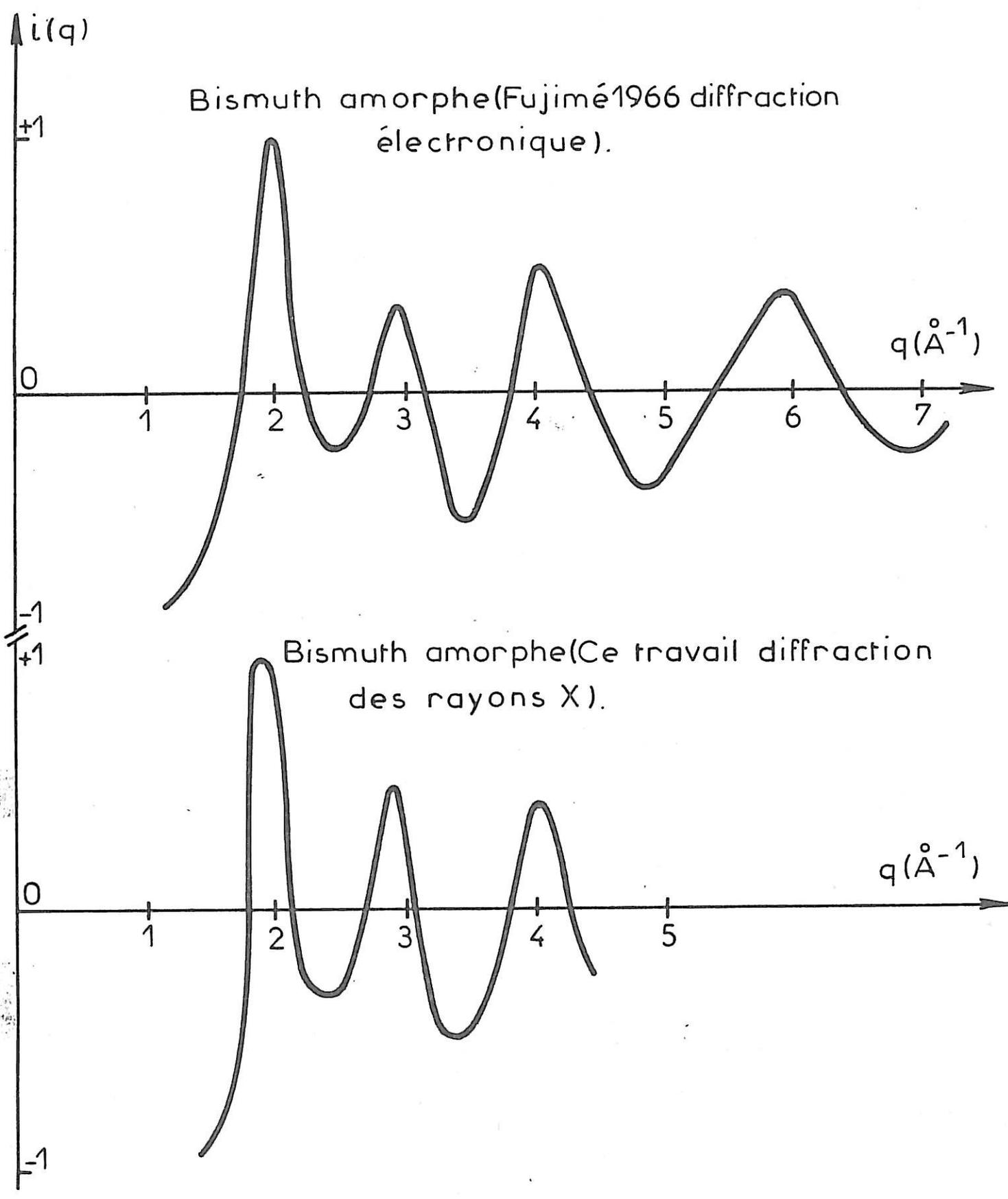


Figure 16

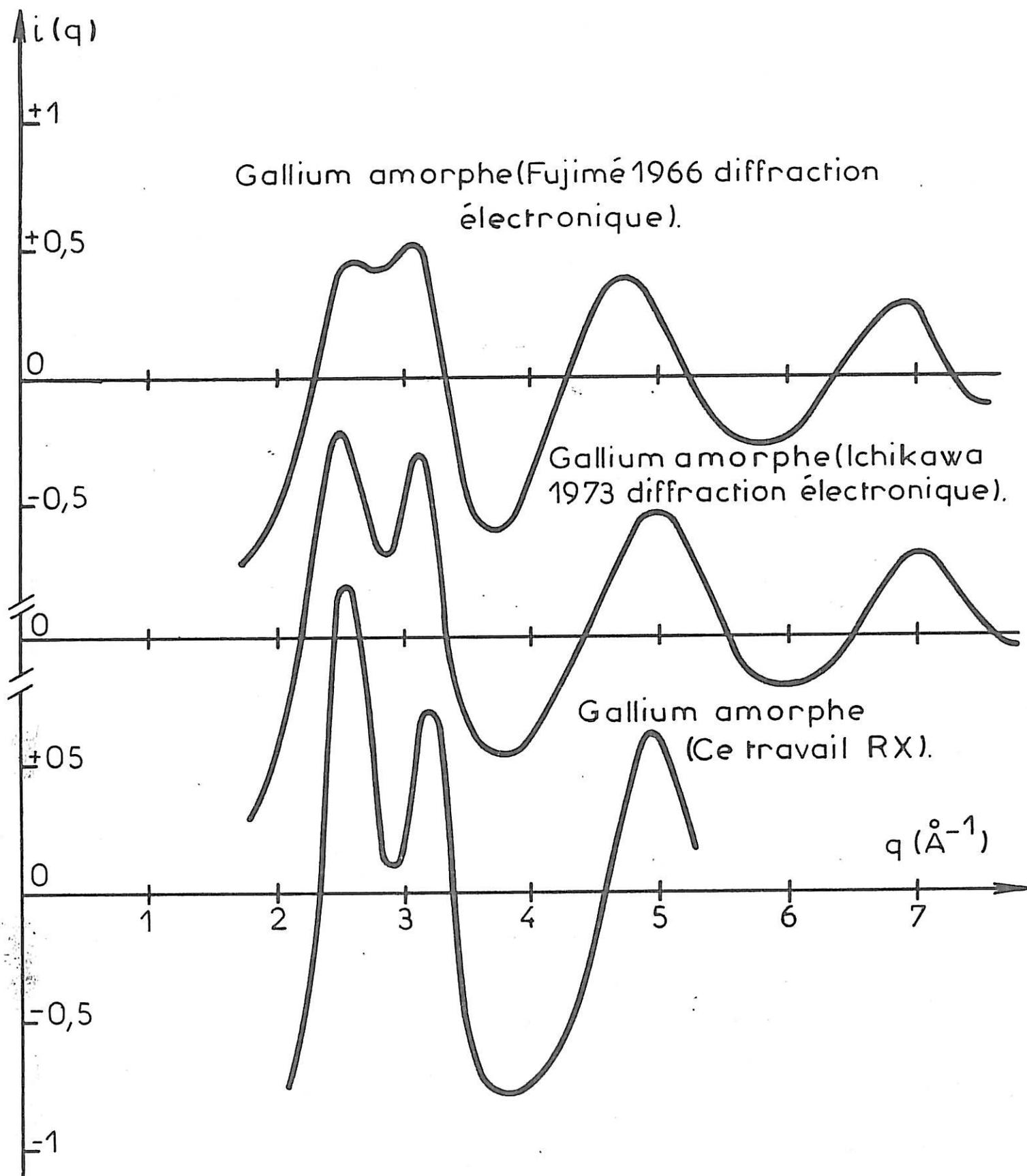


Figure 17

possible de maintenir des dépôts épais à l'état amorphe. Nous n'avons décelé aucune différence dans les diagrammes ; ceci tend à montrer qu'en-dessous de 13 K, la mobilité des atomes est pratiquement nulle.

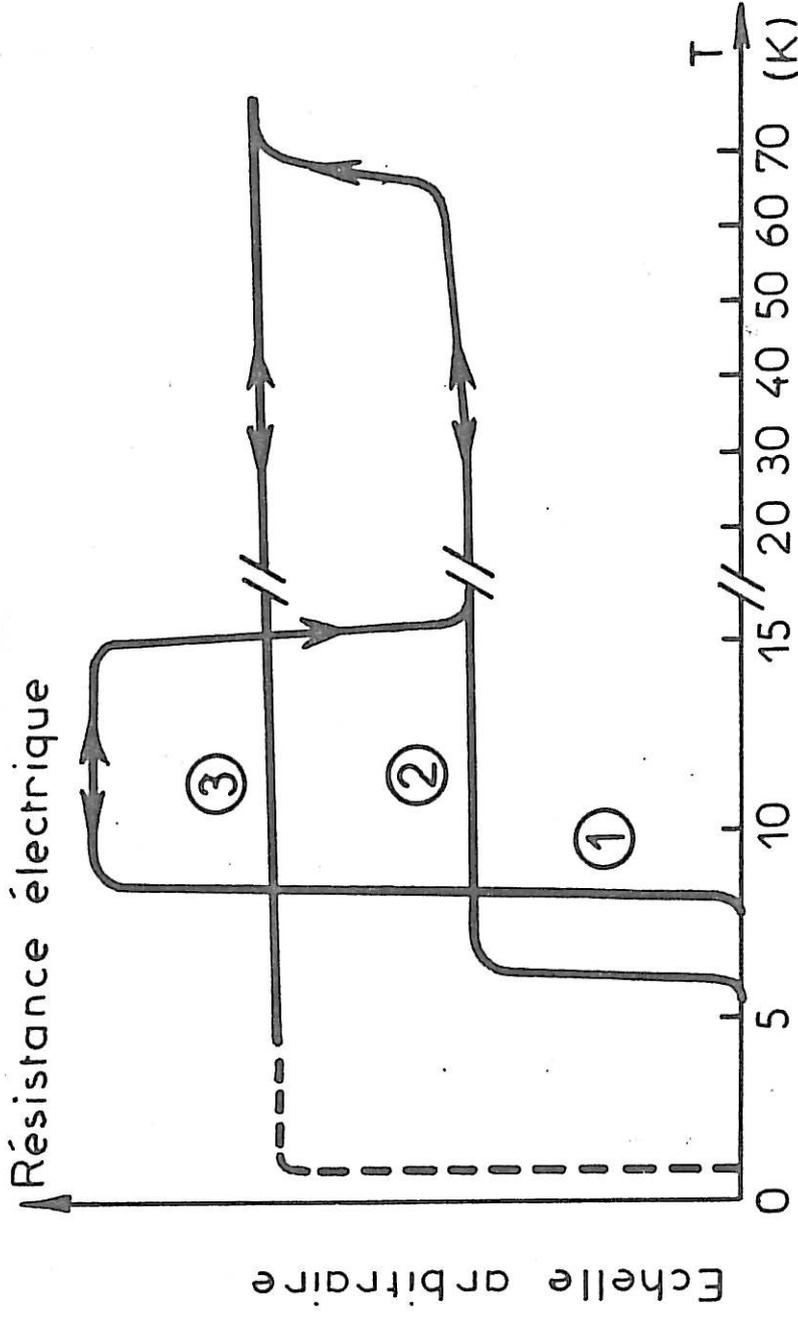
La faible valeur de q_M voisine de 5 \AA^{-1} , ne permet pas d'envisager ici la détermination de la fonction de distribution radiale par transformation de Fourier.

Nous avons en projet des mesures de diffraction de rayons X de longueur d'onde plus courte ($M_o K_\alpha = 0,7010 \text{ \AA}$) où la valeur de q_M atteindra 11 \AA^{-1} . Les épaisseurs optimales devront être respectivement de 28 \mu m et 8 \mu m pour le gallium et le bismuth.

3.3.3 Transformations des dépôts amorphes

3.3.3.1 Gallium

Les dépôts de gallium amorphe ont une température de supraconduction de $8,2 \pm 0,2 \text{ K}$ (figure 18). Au réchauffement, on observe vers 15 K une décroissance très nette de la résistance électrique. En refroidissant de nouveau l'échantillon, la transition supraconductrice se produit à $6,0 \pm 0,2 \text{ K}$: un diagramme de rayons X montre que le dépôt est maintenant cristallisé et l'indexation des raies de diffraction indique que c'est la variété cristalline métastable $Ga\beta$ monoclinique qui est apparue (figure 19). La température de cristallisation du gallium amorphe dépend des dimensions de l'échantillon : 15 K est la température minimale à laquelle se fait la cristallisation pour les échantillons les plus épais. Un réchauffement ultérieur de $Ga\beta$ conduit à sa transformation vers 60 K en la forme stable orthorhombique $Ga\alpha$. Comme la température de supraconduction de $Ga\alpha$ est égale à 1,08 K, on n'observe plus de transition supraconductrice.



- 1 - Gallium amorphe
- 2 - Gallium β
- 3 - Gallium α

Variation de la résistance électrique des dépôts de Gallium en fonction de la température.

Figure 18

Intensité
R.X.

Diagrammes de diffraction des rayons X montrant
l'évolution des dépôts amorphes de gallium

Echelle arbitraire

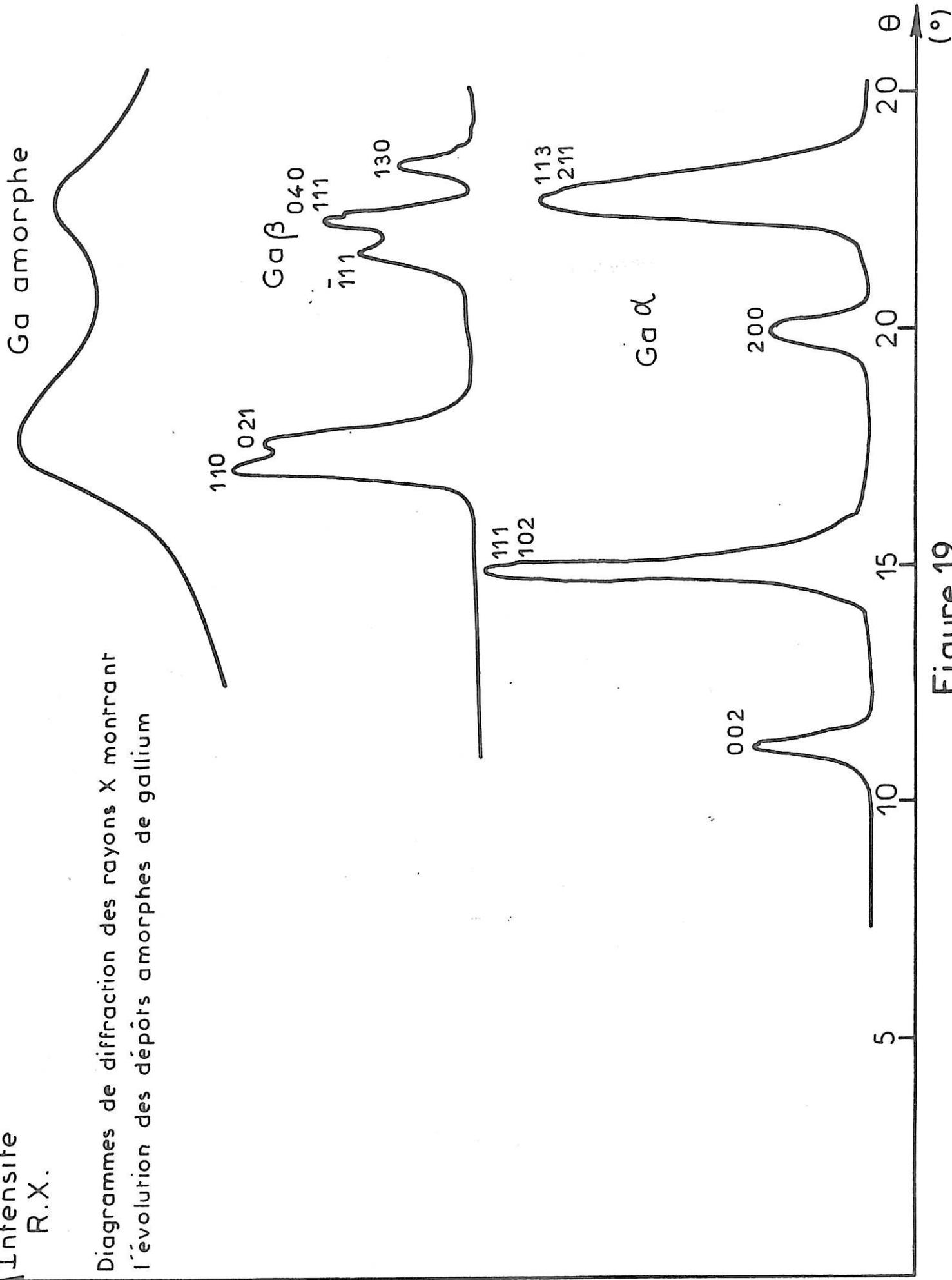


Figure 19

3.3.3.2 Bismuth

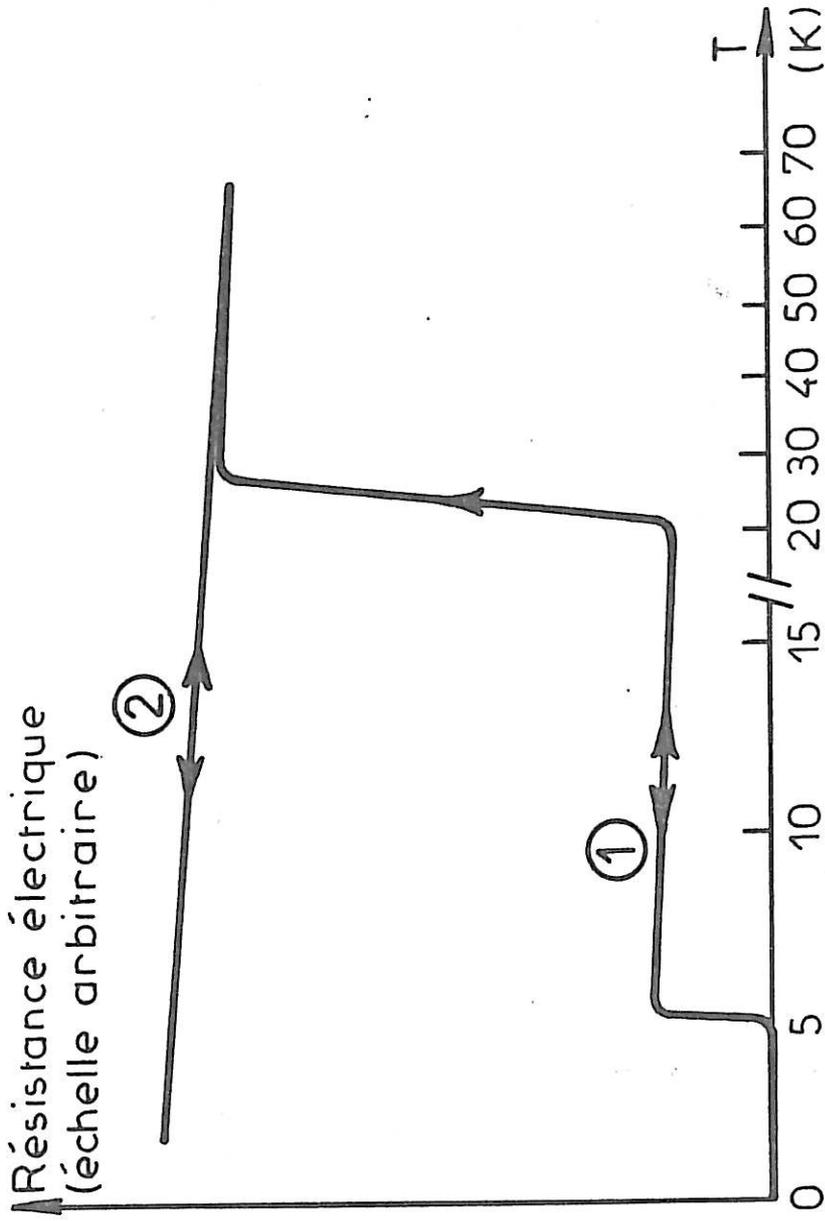
Les dépôts amorphes de bismuth se transforment au réchauffement de façon différente (figure 20). La température critique de ces dépôts est égale à $5,1 \pm 0,2$ K. On observe cette fois-ci entre 20 et 30 K une croissance très nette de la résistance. Au refroidissement, il ne se produit aucune transition supraconductrice. Un diffractogramme (Figure 21) montre alors que le dépôt s'est cristallisé en la forme stable. Les diagrammes de résistance électrique en fonction de la température indiquent aussi un coefficient de température négatif pour le bismuth.

3.3.4 Discussion

Ces résultats conduisent à plusieurs commentaires, les uns relatifs au processus de cristallisation, les autres liés aux températures de supraconduction trouvées.

3.3.4.1 Cristallisation des dépôts amorphes

Les tableaux 4 et 5 montrent l'influence de l'épaisseur du dépôt sur les températures de cristallisation. Celles-ci sont d'autant plus élevées que le dépôt est moins épais. En ce qui concerne le processus de cristallisation, il existe une différence entre le gallium et le bismuth. En effet, alors que le gallium amorphe cristallise en une phase métastable avant d'atteindre l'état le plus stable, le bismuth amorphe cristallise directement en la forme normale. Au cours du passage état amorphe \rightarrow état cristallin, la résistance électrique du bismuth et du gallium varie brutalement. Le fait que la résistance croisse dans le cas du bismuth alors qu'elle décroît pour le gallium, dénote le caractère plus métallique du bismuth amorphe et la sensibilité de sa résistivité aux contraintes mécaniques.



- 1- Bismuth amorphe
- 2- Bismuth cristallin

Variation de la résistance électrique des dépôts de Bismuth en fonction de la température.

Figure 20

Intensité R.X.
(échelle arbitraire)

Digrammes de diffraction des rayons X
montrant l'évolution des dépôts amorphes
de bismuth.

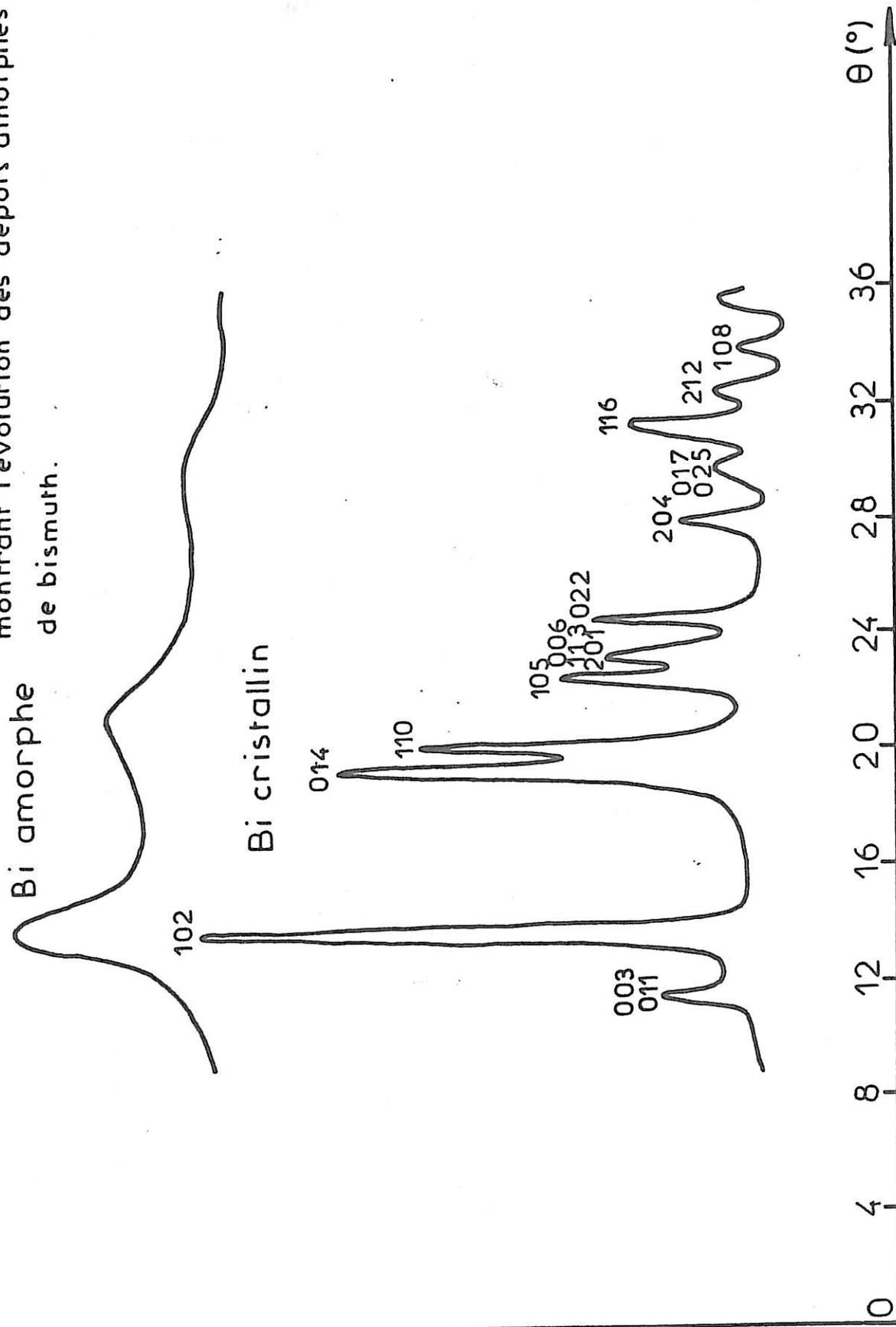


Figure 21

TABLEAU 4

Auteurs	Années	Epaisseurs	Température de transformation amorphe - cristal
Komnik et Al (50)	1973	10 à 25 Å	130 à 150 K
Fujimé (28)	1966	200 à 300 Å	20 K
Bückel (9)	1954	400 Å	15 à 20 K
Lazarev et Al (17)	1971	500 Å	12 à 35 K
Ce travail	1974	1 µm	20 à 35 K

Tableau comparatif des températures de cristallisation des dépôts amorphes de Bismuth.

TABLEAU 5

Auteurs	Années	Epaisseurs	Température de transformation amorphe → Ga β	Température de transformation Ga β → Ga α
Komnik et Al (51)	1974	40 à 70 Å	70 à 110 K	110 à 150 K
Ichakawa (29)	1973	150 Å	103 K	249 K
Lazarev et Al (12)	1971	200 Å	14 K	60 K
Fujimé (28)	1966	200 à 300 Å	90 K	160 K
Bückel (9)	1954	1200 Å	15 K	60 K
Ce travail	1974	10 µm	15 K	60 K

Tableau comparatif des températures de cristallisation des dépôts amorphes de Gallium en Ga β . et des températures de transformation Ga β en Ga α

3.3.4.2 Températures critiques de supraconduction

La température de transition supraconductrice de $5,1 \pm 0,2$ K trouvée pour le bismuth est inférieure aux températures généralement citées dans la littérature (Tableau 6). Le fait que les auteurs étudient des échantillons de faible épaisseur et utilisent dans certains cas des impuretés qui stabilisent les dépôts, peut expliquer la divergence de nos résultats avec les leurs. Remarquons que les valeurs calculées à partir de la formule de Garland [20] par Chen [54] d'une part et Jackson [42] d'autre part, sont respectivement 5,1 K et 4,6 K. Cependant, dans la formule théorique, interviennent de nombreux paramètres, tels que la fréquence de vibration ω des phonons, le pseudo-potentiel μ^* d'interaction, la constante λ de couplage électron-phonon ; et par conséquent, une variation quelconque de l'un d'entre eux peut se traduire par une variation sensible de la valeur théorique de T_c .

En ce qui concerne la température critique du gallium amorphe et celle de la phase cristalline métastable $Ga\beta$, nos mesures apportent des précisions pour interpréter les divers résultats concernant la supraconduction du gallium en couches minces. De nombreux travaux ont été consacrés aux transitions supraconductrices des films de gallium déposés à très basse température. On peut voir sur le tableau 7 la grande dispersion des résultats due, d'une part aux incertitudes liées aux variations de ce terme avec l'épaisseur du dépôt et d'autre part à l'existence de variétés cristallines métastables $Ga\beta$, $Ga\gamma$, $Ga\epsilon$, $Ga\delta$ dont les températures critiques sont respectivement 6,0 - 6,9 - 7,6 et 7,85 K [70], températures qui ont été mesurées sur des échantillons cristallins obtenus sous forme de gouttelettes de 100 à 700 μm de diamètre par rupture de la surfusion du métal liquide. L'existence de ces phases cristallines a été ignorée par certains auteurs et a entraîné des confusions dans l'interprétation des transitions supraconductrices du gallium. En effet, à notre connaissance, aucun contrôle de la structure du dépôt n'était réalisé conjointement avec les mesures de résistance électrique. Ce travail montre donc que les températures critiques voisines de 8,2 K sont relatives au métal amorphe et celles voisines de 6 K concernent la variété $Ga\beta$; il confirme aussi les résultats obtenus jusqu'alors en grosse masse.

TABLEAU 6

Tableau comparatif des températures de transition supraconductrice
trouvées pour le bismuth amorphe

Méthode d'étude	Auteurs	Année	Epaisseur	Température critique
R (50)	Komnik et Al	1973	10 à 25 Å	5 à 6 K
ET (52)	Granqvist	1974	30 à 750 Å	3,2 à 6,13 K
IR (53)	Harris et Al	1969	143 à 200 Å	5,82 à 6,11 K
R (9)	Büchel	1954	400 Å	inférieure à 6K
R (17)	Lazarev et Al	1971	600 Å	6 K
ET (54)	Chen et Al	1969	1000 Å	6,11 K (5,1) *
ET (55)	Zavaritskii	1970		6,0 K
ET (56)	Leslie et Al	1970	1000 Å	6,11K
ET (42)	Jackson et Al	1971	1000 Å	6,2 K (4,6) *
R (14)	Bergmann	1973	~ 1500 Å	6,23K
ET (57)	Minnigerode et Al	1968		6,0 K
R	Ce travail	1974	1 µm	5,1 K

* Valeur théorique calculée en utilisant la théorie de Garland et Al. [20]

R = Résistivité
ET = Effet tunnel
IR = Infra rouge.

TABLEAU 7

Tableau comparatif des températures de transition supraconductrice
trouvées pour le Gallium

Méthodes de mesure(1)	Auteurs	Année	Epaisseurs	Température critique
R (58)	Baumann	1956	2000 à 100 Å	8,65 à 8,3 K
ET(54)(56)	Leslie et Al	1969-1970		8,56 - 8,17 K
R (59)(60)	Naugle et Al	1969-1971	6000 à 150 Å	8,50 - 8,46 K
R (12)	Lazarev et Al	1971	2000 Å	8,5 K
R (51)	Kornnik et Al	1974	40 à 70 Å	8,5 K
ET (52)	Granqvist et Al	1974	2000 à 30 Å	8,5 ≥ 8,4 K
ET (57)	Minnigerode et Al	1968	1000 Å	8,47 K
IR (53)	Harris et Al	1969	210 à 48 Å	8,4 K
R (9)	Büchel	1954	1200 Å	8,4 K
ET (61)	Cohen et Al	1967	2000 Å	8,4 K
ET (55)	Zavaritskii	1970		8,4 K
ET (42)	Jackson et Al	1971	1000 Å	8,4 K
ET (62)	Wühl et Al	1968		8,4 K
ET (63)	Vashista et Al	1973		8,3 K
R (14)	Bergmann	1973	1650 Å	8,27 K
ET (56)	Leslie et Al	1970		8,16 à 7,13 K
ET (61)	Cohen et Al	1967	2000 Å	7,9 K
MM (64)	Bosio et Al	1969	gouttes Ø 10 à 30 µm	7,85 K
IR (53)	Harris et Al	1969	210 à 448 Å	7,74 à 6,26 K
MM (65)	Feder et Al	1966	gouttes Ø 50 µm	7,62 K
MM (66)	Bogomolov et Al	1970	intro ds pores 30 à 70 Å	7,2 à 6,8 K
MM (67)	Bosio et Al	1967	gouttes Ø 10-30 µm	6,9 K
R (12)	Lazarev et Al	1971	6000 Å	6,6 K
R (58)	Baumann	1956	2000 à 100 Å	6,5 K
ET(54)(56)	Leslie et Al	1970		6,43 K
ET (61)	Cohen et Al	1967	2000 Å	6,4 K
MM (66)	Bogomolov et Al	1970	intro ds pores 30 à 70 Å	6,4 à 6,1 K
IR (53)	Harris et Al	1969	1200 Å	6,3 K
ET (57)	Minnigerode et Al	1968	1000 Å	6,21 K
ET (62)	Wühl et Al	1968		6,2 K
MM (65)	Feder et Al	1966	gouttes Ø 50 µm	6,2 K
MM (68)	Farr et Al	1973	gouttes Ø 26 µm	6,07 K
MM (69)	Bosio et Al	1965	gouttes Ø 100 à 700 µm	6,0 K

(1) R = Résistivité ; E.T = Effet tunnel ; I.R = Infra-rouge ; M.M = Mesures magnétiques.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons réalisé un dispositif permettant de suivre de manière continue entre 4,8 et 350 K l'évolution de dépôts obtenus par condensation de vapeurs métalliques sur des supports refroidis à une température voisine de celle de l'hélium liquide. Un porte-échantillon de conception originale a été réalisé : dans une position, il facilite le dépôt à très basse température et dans une autre, il permet l'étude aux rayons X . Cette étude peut se faire au moyen d'un diffractomètre à compteur ayant la particularité d'être disposé à l'intérieur même du bâti ultra-vide. Les condensats sont ainsi étudiés "in-situ" par diffraction des rayons X et simultanément par des mesures de supraconduction (résistance électrique en fonction de la température).

Nous avons étudié des dépôts de gallium et de bismuth. L'étude aux rayons X a montré que les couches obtenues se trouvaient à l'état de solide amorphe. La comparaison des diagrammes d'intensité diffusée par les corps amorphes et le liquide a permis de mettre en évidence l'accroissement notable de l'intensité du pic subsidiaire adjoint au pic principal du gallium et du bismuth amorphes lorsque la température diminue.

Grâce à la concordance des renseignements donnés par la diffraction des rayons X et les mesures de résistance électrique en fonction de la température, l'étude de la cristallisation des dépôts amorphes par réchauffement a montré que le gallium cristallisait d'abord en la phase monoclinique métastable $Ga\beta$ avant d'atteindre l'état le plus stable $Ga\alpha$. La transformation des dépôts de bismuth a montré que le métal amorphe cristallisait directement en la phase stable.

Les mesures de supraconduction montrent que le bismuth amorphe est supraconducteur à $5,1 \pm 0,2$ K, que le gallium amorphe l'est à $8,2 \pm 0,2$ K et que le gallium β possède une température de transition supraconductrice égale à $6,0 \pm 0,2$ K. Ces résultats sont importants car auparavant les mesures de supraconduction et d'identification des dépôts par une méthode de diffraction n'ont jamais été faites simultanément et sur le même échantillon.

Enfin, jusqu'ici les dépôts amorphes obtenus ont toujours été minces et dans la littérature il était admis qu'il existait des épaisseurs critiques que l'on ne pouvait pas dépasser. Dans ce travail, nous montrons qu'il est possible de réaliser à la température de l'hélium liquide des dépôts amorphes épais, sans addition de constituant étranger ($1 \mu\text{m}$ pour le bismuth et $10 \mu\text{m}$ pour le gallium). La réalisation de tels dépôts nous a permis ainsi de ne pas être gênés par les effets dimensionnels qui jouent un rôle essentiel dans l'étude des couches minces et de pouvoir comparer nos résultats à ceux obtenus sur les échantillons massifs.

Ce travail est une première étape dans l'étude des dépôts métalliques amorphes. Afin de contrôler la pureté de l'atmosphère du bâti à ultra-vide dans lequel se fait la condensation et d'étudier de façon plus complète l'incidence des différents gaz sur la formation des dépôts amorphes et la cinétique de leur cristallisation, nous envisageons de compléter le dispositif déjà mis au point par l'adjonction d'un analyseur de gaz résiduels.

A partir du liquide en surfusion, les phases cristallines métastables γ , δ , ϵ du gallium ont été obtenues de façon aléatoire ; pour diminuer cette non-reproductibilité, il reste à établir leur condition de formation à partir du dépôt du métal sur un support refroidi à des températures l'échelonnant entre $4,8$ et 77 K. L'étude de leurs propriétés physiques pourra donc être complétée jusqu'aux très basses températures.

Enfin, pour une meilleure compréhension de l'ordre à courte distance, il est nécessaire de déterminer les courbes de distribution radiale du gallium, du bismuth et aussi d'autres métaux à l'état amorphe. Pour cela nous avons entrepris d'utiliser le rayonnement K_{α} du molybdène ; la valeur maximale du vecteur de diffusion atteindra alors 11 \AA^{-1} puisque nous opérons par transmission ; l'interprétation des diagrammes d'intensité obtenus en sera donc plus aisée.

BIBLIOGRAPHIE

1. J.A. Bennet, M.A. Novice, I.M. Watt
Condensation and evaporations Solids 1964.9.620
2. K.D. Leaver, B.N. Chapman
Thin Films The Wy Keham Science Serie 1971.17.p23
3. K.H. Behrndt
J. Appl. Phys. 1966.37.10
4. L.S. Palatnik
"Problèmes fondamentaux de la physique des couches minces"
Proc. Internat. Sym. Clausthal-Göttingen 1965,
Vandenhoeck and Rupert p92
5. J.P. Hirth and G.M. Pound
Progress in materials science 1963.11.p53
6. B.K. Chakraverty
Heterogeneous nucleation and condensation,
noth-holland series in crystal growth 1973.1.p60
7. J. Bruneaux-Pouille, A. Defrain, N.T. Linh
J. Chim. Phys. 1969.66.991
8. N.T. Linh
Thèse de doctorat d'état Paris 1971
9. W. Bückel and R. Hilsh
Z. Physik 138.136.1954
138.109.1954
10. B.T. Boiko, L.S. Palatnik, A.S. Dédéyanchenko
Sol Stat 1967.9.n°6.p1278
11. S. Fujimé
Jap. J. Appl. Phys. 1966.5.11p1029
12. B.G. Lazarev, V.M. Kuz'menko, A.I. Sudovtsov et V.N. Mel'nikov
Fiz. Met. Metal 1971.32.52

13. L.B. Davies and P.J. Grundy
J. of non crystalline solids 1972.11.179
14. G. Bergmann
Phys. Rev B7 4850.1973
15. P.K. Leung et J.G. Wright
Philosophical Magazine 1974.30.n°1.165
16. B.G. Lazarev, V.M. Kuz'menko
Sov. Phys. JETP lett 1969.10.165
17. B.G. Lazarev, V.M. Kuz'menko, A.I. Sudovtsov et V.M. Mel'nikov
Sov. Phys. Dokl 1971.15.846
18. B.G. Lazarev, V.M. Kuz'menko, A.I. Sudovtsov et R.F. Balatov
Sov. Phys. Dokl 1969.14.77
19. B.I. Belevtsev, Yu.F. Komnik
Sov. Phys. Sol. State 1973.14.2759
20. J.W. Garland, K.H. Bennemann, F.M. Mueller
Phys. Rev. lett 1968.21.1315
21. C.D. Wiseman
J. Appl. Phys. 1966.37.3599
22. J.P. Burger
"La supraconductivité des métaux, des alliages et des films minces"
Editeur Masson Paris 1974 p.125
23. D.G. Naugle
Phys. letters 25.A.688.1967
24. N.E. Alekseevskii, V.I. Pebre
Pissm. J.E.T.F. 1969.10.181
25. D. Korn, W. Mürer, G. Zibold
Z. Phy. 1973.260.351
26. V.M. Kuz'menko, B.G. Lazarev, V.M. Mel'nikov, A.I. Sudovtsov
1972 p.682
27. E.E. Semenko, A.I. Sudovtsov
Fiz Metall Phenok 1965.186.97
28. S. Fujimé
Jap. Jour. of Appl. Phys. 1966.5.n°9.764

29. T. Ichikawa
Phys. Sta. Sol(a) 1973.19.347
30. A. Bererhi, L. Bosio, R. Cortès et A. Defrain
Electro. dep and Surf Treat. 1974.2.n°6.455
31. C. Kittel
"Introduction à la physique du solide"
Editeur Dunod Paris 1969 p.192 et 221
32. L. Bosio, A. Defrain et I. Epelboin
J. Phys 1966.27.61
33. A. Bizid, L. Bosio, H. Curien, A. Defrain et M. Dupont
Phys. Stat sol(a) 1974.23.135
34. A.J. Bradley
Z. Kristallogr 1935.91.302
35. L. Bosio, A. Defrain, H. Curien et A. Rimsky
Acta Crystall 1969.B25.p.995
36. L. Bosio, H. Curien, M. Dupont et A. Rimsky
Acta Crystall 1972.B28.p.1974
37. L. Bosio, H. Curien, M. Dupont et A. Rimsky
Acta Crystall 1973.B29.p.367
38. A. Bizid
Thèse doctorat 3e Cycle 1973 Paris
39. W. Rühl
Z. Physik 1954.138.121
40. C. Vauthier
Thèse doctorat d'état Rouen 1966
41. G. Bergmann
Z. Physik 1972.255.76
42. J.E. Jackson, C.V. Briscoe and H. Wuhl
Physica 1971.55.447
43. A. Guinier
Théorie et technique de la radiocristallographie
Dunod Paris 1964

44. E.F. Pocza, A. Barna, P. Barna
"Problèmes fondamentaux de la physique des couches minces"
Proc. Internat. Sym. Clausthal-Göttingen 1965.
Vandenhoeck et Rupert p. 153
45. Don T. Cromer
J. of Chem. Phys. 1969.50.n°11.4857
46. By K. Furukawa
Rept. Progr. Phys. 1962.25.395
47. M. Takagi
J. Phys. Soc. Jap. 1956.11.396
48. J.P. Badiali et C. Regnaut
Phys. Sta. Sol(b) 1974.63.555
49. H. Hendus
Z. Naturf. 2a 1947.505
50. Yu F. Komnik, B.I. Belevtsev and L.A. Yatsuk
Soviet Physics J.E.T.P. 1973 n° 636
51. Yu F. Komnik, B.I. Delevtsev and L.A. Yatsuk
Thin solid films 1974.21.189
52. C.G. Granqvist and T. Claeson
Phys. Cond. Matler à paraître 1974
53. R.E. Harris and D.M. Ginsberg
Phys. Rev. 1969.188.737
54. T.T. Chen, J.T. Chen, J.D. Leslie and H.J.T. Smith
Phys. Rev. Lett. 1969.22.526
55. N.V. Zavaritskii
Sov. Phys. J.E.T.P. 1970.30.412
56. J.D. Leslie, J.T. Chen and T.T. Chen
Chem. Can. J. Phys. 1970.48.2783
57. G.V. Minnigerode and J. Rothenberg
Z. Physik 1968.213.397
58. F. Baumann
Nach. Akad. Wiss Göttingen 1956.15.285
59. D.G. Naugle and R.E. Glover
Phys. Lett. 1969.28.A.611

60. D.G. Naugle, R.E. Glover and W. Msormann
Physica 1971.55.250
61. R.W. Cohen, B. Abeles and G.S. Weisbarth
Phys. Rev. Lett. 1967.18.336
62. H. Wuhl, J.E. Jackson and C.V. Briscoe
Phys. Rev. Lett. 1968.20.1496
63. P. Washista and J.P. Carbotte
J. Low Temp Phys 1973.10.551
64. L. Bosio, R. Cortès, A. Defrain et I. Epelboin
C.R. Acad. Sc. Paris 1969 B tome 268 p.1314
65. J. Feder, S.R. Kiser, F. Rothwarf, J.P. Burger and C. Valette
Sol. Stat. Comm 1966.4.611
66. V.N. Bogomolov, R.Sh. Malkovich and F.A. Chudnovskii
Sov. Phys. Sol. State 1970.11.2295
67. L. Bosio, R. Cortès, A. Defrain et I. Epelboin
C.R. Acad. Sc. Paris 1967.264B p.1592
68. H. Parr and J. Feder
Phys. Rev. 1973.B7.166
69. L. Bosio, A. Defrain, J. Keyston et J.C. Vallier
C.R. Acad. Sc. Paris 1965 tome 261 p.5431
70. R. Cortès
Thèse de doctorat d'état Paris 1974.
