



HAL
open science

Elaboration, caractérisation et étude structurale par diffraction des rayons X des dépôts amorphes de gallium, bismuth et mercure.

Adnan Bererhi

► **To cite this version:**

Adnan Bererhi. Elaboration, caractérisation et étude structurale par diffraction des rayons X des dépôts amorphes de gallium, bismuth et mercure.. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1981. Français. NNT: . tel-04613958

HAL Id: tel-04613958

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04613958>

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 DE DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie

Paris VI

par

M. ADNAN BERERHI

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

ELABORATION, CARACTERISATION ET ETUDE STRUCTURALE
PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DES DEPOTS AMORPHES
DE GALLIUM, BISMUTH ET MERCURE

soutenue le 24 juin 1981

devant la commission d'examen :

MM. A. AUTHIER	Président
L. BOSIO	Examineur
A. DEFRAIN	" "
E. DIEULESAINT	" "
M. FAYARD	" "
G. TOURAND	" "

REMERCIEMENTS

Qu'il me soit permis tout d'abord d'honorer ici la mémoire de Monsieur I. EPELBOIN qui a bien voulu m'accueillir dans le Groupe de Recherche n°4 du C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie" dont il assumait la direction. Ce Groupe est maintenant dirigé par Monsieur M. FROMENT, Directeur de Recherche, à qui j'exprime mes remerciements.

Je remercie Monsieur Le Professeur A. AUTHIER qui me fait l'honneur de présider cette thèse.

Que Monsieur Le Professeur M. FAYARD trouve ici l'expression de ma gratitude pour avoir accepté d'être l'un des rapporteurs et aussi pour ses remarques fructueuses lors de la discussion de ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Le Professeur E. DIEULESANT qui a accepté de faire partie du jury, et à Monsieur G. TOURAND, Chef de Groupe de Recherche au C.E.A., qui a analysé mon mémoire avec soin et a bien voulu assumer la charge de rapporteur.

Que Monsieur Le Professeur A. DEFRAIN reçoive ici le témoignage de ma reconnaissance pour avoir porté le plus grand intérêt à mes recherches et qui a su m'encourager aux moments opportuns.

J'exprime ici ma très profonde gratitude à Monsieur L. BOSIO, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui m'a initié à la recherche et qui a dirigé ce travail avec compétence et dévouement.

Monsieur R. CORTES, Chargé de Recherche au C.N.R.S., a suivi ce travail de près et m'a apporté une aide constante et efficace, qu'il trouve ici l'expression de mes vifs remerciements.

Je suis aussi reconnaissant à Monsieur G. FOLCHER qui a participé à la réalisation des montages expérimentaux.

Je ne saurais omettre Madame M. MAITTE qui a réalisé la typographie de ce manuscrit et Monsieur S. MAURO qui a exécuté les dessins de ce mémoire, je les en remercie.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	I
CHAPITRE 1	
SUR LES PROPRIETES ET LES CONDITIONS D'OBTENTION DES SOLIDES NON CRISTALLINS	
1 - PROPRIETES DE L'ETAT SOLIDE NON CRISTALLIN	4
1 - Aspect thermodynamique	4
2 - Aspect structural	4
II - CONDITIONS D'OBTENTION DES S.N.C. METALLIQUES	5
A - Verres métalliques	5
1 - Critères d'obtention	5
a. Influence de la vitesse de germination I_G	6
b. Influence de la vitesse de trempe R_t	7
2 - Comparaison avec l'expérience	8
B - Amorphes métalliques	9
1 - Critères d'obtention	9
a. Diffusion superficielle	9
b. Température du substrat	10
c. Vitesse de dépôt	10
d. Epaisseur limite	11
2 - Techniques d'obtention	13
a. Effet Joule	13
b. Bombardement électronique	14
CHAPITRE 2	
ELABORATION ET CARACTERISATION DES DEPOTS AMORPHES DE GALLIUM, BISMUTH et MERCURE	
1 - ELABORATION	16
A - Dispositifs expérimentaux	16
1 - Porte échantillon à orientation variable	16
2 - Dispositifs d'évaporation	18
a. Canon à électrons	18
b. Evaporateur à mercure	18
B - Mode opératoire	19
1 - Préparation du substrat	19
2 - Vide	19
3 - Temps de dépôt	19
C - Résultats	20

II - CARACTERISATION	21
A - Mesures de résistance électrique	21
1 - Appareillage	21
2 - Conduite d'une expérience	23
3 - Résultats	23
4 - Discussion	24
a. Températures de transition supraconductrice	25
b. Cristallisation des dépôts amorphes	26
B - Analyse Thermique Différentielle (A.T.D.)	27
1 - Dispositif et conduite d'une expérience	28
2 - Résultats et discussion	28

CHAPITRE 3

STRUCTURE DES DEPOTS AMORPHES DE GALLIUM, BISMUTH ET MERCURE

I - CHOIX DES RAYONS X	32
II - FONCTION DE CORRELATION DE PAIRE ET FACTEUR DE STRUCTURE D'UN SOLIDE AMORPHE	32
III - DIFFRACTOMETRE	33
A - Description	33
B - Techniques de mesures et de détection	34
C - Etalonnages	34
1 - Etalonnage angulaire	34
2 - Etalonnage des fentes de divergence	35
D - Monochromatisation	35
1 - Monochromateur	35
2 - Doubles filtres de Ross	36
IV - CONDUITE D'UNE EXPERIENCE	36
V - RESULTATS	37
A - Gallium	37
B - Bismuth	39
C - Mercure	41

CHAPITRE 4

INTERPRETATION DES STRUCTURES DU GALLIUM, BISMUTH ET MERCURE AMORPHES

I - COMPARAISON AVEC LE LIQUIDE	44
A - Gallium	44
B - Bismuth	45
C - Mercure	46

II - COMPARAISON AVEC LE SOLIDE	47
A - Différents modèles de structure	47
1 - Modèle microcristallin	47
2 - Modèle d'empilement compact de sphères dures	47
3 - Modèle du "quasi-réseau"	48
B - Modélisation	48
1 - Gallium	48
a. choix de la structure cristalline de référence	48
b. fonction de distribution atomique radiale	49
2 - Bismuth	50
3 - Mercure	50
III - INTERPRETATION	51
CONCLUSION	52
ANNEXE 1	
DETERMINATION DE LA LARGEUR D'ECHANTILLON IRRADIE	
I - LARGEUR D'ECHANTILLON IRRADIE POUR $\theta = \frac{\pi}{2}$	56
II - LARGEUR D'ECHANTILLON IRRADIE POUR θ QUELCONQUE	57
ANNEXE 2	
DETERMINATION DU FACTEUR DE STRUCTURE $S(q)$ ET DE LA FONCTION DE CORRELATION DE PAIRE $g(r)$	
I - FACTEUR DE STRUCTURE	59
A - Correction de l'intensité diffractée par le substrat	59
B - Correction d'absorption	60
C - Correction de polarisation	60
D - Intensité corrigée et facteur de structure	61
E - Raccordement des facteurs de structure	62
II - FONCTION DE CORRELATION DE PAIRE	63
ANNEXE 3	
MODELISATION	
I - GALLIUM	65
II - BISMUTH	65
III - MERCURE	66
BIBLIOGRAPHIE	67

INTRODUCTION

Les solides non cristallins (S.N.C.) minéraux ou organiques (verres de silice, salol) sont connus et étudiés depuis bien longtemps. Depuis une vingtaine d'années, toute une classe de nouveaux matériaux S.N.C. ont pu être préparés et étudiés : ce sont les alliages métalliques vitreux ; leur élaboration est relativement aisée et ils peuvent être obtenus à la température ambiante. Par contre les métaux purs à l'état solide non cristallin ont été peu étudiés car leur préparation ne peut se faire qu'à très basse température et ils sont très peu stables : on ne peut suivre en général leur évolution jusqu'à la température ambiante car ils cristallisent soit spontanément, soit au réchauffement, à basse température (15-20 K). Leurs propriétés sont souvent mal connues et nous avons voulu apporter une contribution à la connaissance de ces éléments métalliques.

On sait que les propriétés électriques et thermodynamiques dépendent de la structure atomique. Pour cette raison, l'un de nos premiers objectifs a été la détermination des propriétés structurales des métaux purs S.N.C. et plus particulièrement celles des métaux à structure non compacte tels le gallium, le bismuth et le mercure.

En effet, dans notre laboratoire, des études thermodynamiques et structurales ont été faites sur ces trois métaux à l'état liquide ou cristallin. Elles ont montré que ces métaux peuvent être maintenus à l'état liquide surfondu jusqu'à des températures inhabituelles valant 150 K pour le gallium, 173 K pour le mercure et 478 K pour le bismuth (soit 150, 61 et 66 K au-dessous de leur température de fusion respective). Ces matériaux présentent à l'état liquide des facteurs de structure $S(q)$ caractérisés par une anomalie : épaulement ou asymétrie sur le premier pic. Dans le cas du bismuth et du mercure surfondus, cette anomalie a pu être interprétée par un modèle de quasi-réseau (Ségaud 1980). Il nous est apparu intéressant de compléter l'étude structurale de ces trois métaux en comparant l'ordre à courte distance dans le liquide à celui dans l'état solide non cristallin.

Les métaux à structure compacte (Fe, Co, Ni ...) possèdent un faible taux de surfusion et à l'état S.N.C., leur facteur de structure et leur fonction de corrélation de paire sont caractérisés par un dédoublement du second pic. On rend compte de cette particularité de façon satisfaisante

grâce à un modèle d'empilement icosaédrique de sphères dures (modèle D.R.P.H.S. Bernal 1960, Scott 1962). Nous avons voulu vérifier si ce modèle peut aussi convenir aux métaux purs S.N.C. dont on a choisi d'étudier la structure.

A la pression atmosphérique, le gallium liquide surfondu peut cristalliser en l'une des phases métastables $\text{Ga } \beta$, $\text{Ga } \gamma$ ou $\text{Ga } \delta$ parfaitement connues tant du point de vue structural que thermodynamique ; le mercure possède une phase métastable $\text{Hg } \beta$ qui devient stable lorsque la température est inférieure à 77 K. Il est donc important de déterminer pour chaque métal sa température de cristallisation au réchauffement pour préciser son domaine d'existence à l'état S.N.C. et savoir si la cristallisation conduit à des phases métastables analogues à celles qui apparaissent lors de la cristallisation du liquide.

Le désordre est un paramètre qui souvent élève la température de transition supraconductrice et nous savons qu'à l'état cristallin, le gallium et le mercure sont supraconducteurs ; nous avons donc cherché à caractériser ces éléments à l'état non cristallin par leur température de transition supraconductrice.

Ce mémoire présente les différentes étapes de notre travail : afin de déterminer les conditions favorables à l'obtention des métaux purs à l'état S.N.C., dans le premier chapitre sont exposés les aspects thermodynamiques et structuraux des solides non cristallins.

Les techniques d'élaboration et les méthodes de caractérisation utilisées pour l'étude des métaux choisis font l'objet du deuxième chapitre.

La détermination de l'ordre local des échantillons préparés se fait au troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré à l'interprétation des structures obtenues.

CHAPITRE I

SUR LES PROPRIETES ET LES CONDITIONS
D'OBTENTION DES SOLIDES NON CRISTALLINS

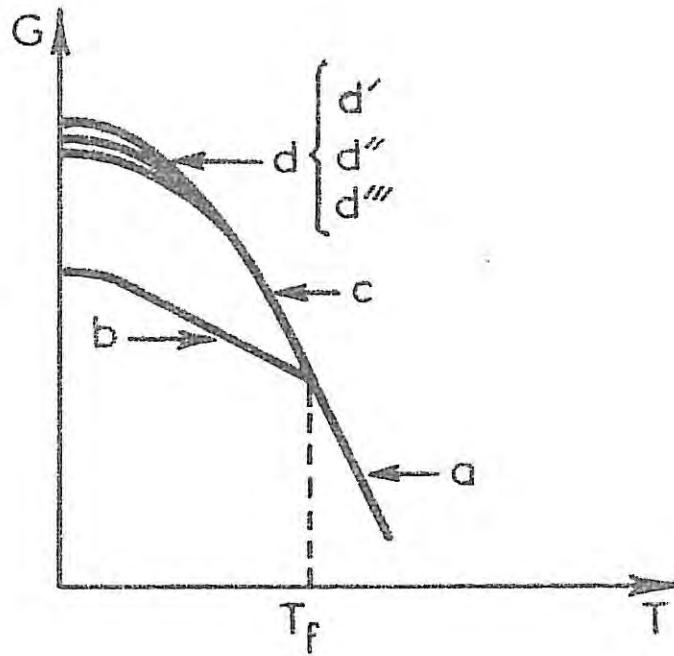


figure 1 : Enthalpie libre G en fonction de la température T
à une pression donnée (T_f = température de fusion)

a - liquide

b - cristal

c - liquide surfondu

d - solide non cristallin dans différents états
relaxés (d' , d'' , d''').

I - PROPRIETES DE L'ETAT SOLIDE NON CRISTALLIN

L'élaboration de certains matériaux dans des conditions telles que l'on puisse éviter leur cristallisation conduit à les obtenir à l'état solide non cristallin. Un S.N.C. est surtout caractérisé par deux aspects : l'un thermodynamique, l'autre structural.

1 - Aspect thermodynamique

Le liquide et le solide cristallin stables sont des phases thermodynamiquement bien définies respectivement au-dessus et au-dessous de la température de fusion T_f . Pour certains matériaux, la phase liquide peut se conserver en-dessous de T_f à l'état surfondu. Dans ce cas c'est une phase métastable qui, à une pression donnée, est caractérisée par une enthalpie libre en fonction de la température $G(T)$ supérieure à celle de la phase stable (figure 1, courbe c). Au fur et à mesure que l'on refroidit le liquide surfondu, sa viscosité augmente et lorsque celle-ci atteint des valeurs de l'ordre de 10^{13} à 10^{14} poises, le matériau devient solide sans qu'aucune organisation cristalline ne puisse s'établir. Cet état S.N.C. de la matière est un état hors d'équilibre. Suivant les conditions de préparation (en faisant varier la vitesse de refroidissement par exemple), le S.N.C. est dans un état de relaxation différent ; aussi la fonction $G(T)$ correspondante est-elle représentée par un faisceau de courbes (figure 1, courbes d', d'', d''') qui toutes prolongent sans changement de pente celle du liquide surfondu car la solidification est progressive, sans chaleur latente. Par réchauffement, le S.N.C. peut cristalliser (saut discontinu d'une courbe d à b figure 1) ou repasser à l'état surfondu (trajet d + c figure 1).

2 - Aspect structural

Du point de vue structural, un S.N.C. se caractérise par l'absence d'ordre à grande distance.

On sait que la structure peut être décrite par la fonction de corrélation de paire $g(r)$ qui est la probabilité de trouver un atome situé à la distance r d'un autre pris comme référence. Les mesures par diffraction des électrons, des rayons X ou des neutrons permettent d'obtenir les fonctions $g(r)$; aussi par comparaison avec les autres états de la matière est-il possible de distinguer un S.N.C. : la figure 2 représente l'allure des fonctions $g(r)$ des divers états : gaz, cristal, liquide et S.N.C.

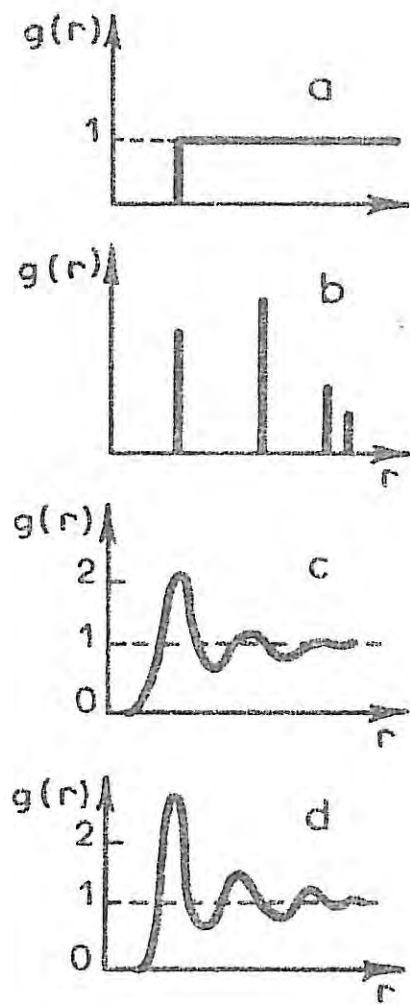


Figure 2 : représentation schématique des fonctions de corrélation de paire $g(r)$

- a - gaz dilué
- b - cristal
- c - liquide
- d - solide non cristallin

Dans un gaz très dilué (figure 2a), la densité atomique est distribuée de façon isotrope et uniforme et la fonction $g(r)$ est pratiquement égale à 1. Dans un cristal (figure 2b), les atomes occupent des positions bien définies dans un réseau tridimensionnel et $g(r)$ présente alors des pics de Dirac correspondant aux positions successives des premiers, seconds, ... voisins. Pour un liquide (figure 2c) ou un S.N.C. (figure 2d) caractérisés par un ordre à courte distance, on observe des pics mal résolus jusqu'à des valeurs de r n'excédant pas trois à quatre distances interatomiques. Cependant la fonction $g(r)$ d'un S.N.C. se différenciera essentiellement de celle d'un liquide par une moins grande largeur des pics.

11 - CONDITIONS D'OBTENTION DES S.N.C. METALLIQUES

Un solide non cristallin peut être préparé soit à partir de la phase liquide, soit à partir de la phase vapeur. Essayons grâce à l'analyse de ces deux types de voies de formations possibles de voir quelle est celle qui permet l'obtention d'un élément métallique pur à l'état S.N.C.. Pour la suite de l'exposé et la clarté des expressions, nous réservons selon une terminologie généralement admise aujourd'hui (Chen 1980) le terme de "verres métalliques" aux métaux obtenus par refroidissement du liquide et le terme "d'amorphes métalliques" à ceux élaborés par condensation de la vapeur.

A. Verres métalliques

1 - Critères d'obtention

Deux facteurs interviennent de façon prépondérante et régissent le processus de cristallisation : la vitesse de formation des germes I_G et leur vitesse de croissance U_c . Selon Turnbull (1969), lorsqu'on refroidit un volume v de liquide, le nombre n de germes cristallins qui peuvent y apparaître pendant un temps t' est donné par la relation

$$n = v \int_0^{t'} I_G dt$$

La condition de suppression de la cristallisation se traduit par l'inégalité $n < 1$ soit $v \int_0^{t'} I_G dt < 1$ ou encore si l'on définit la vitesse de trempe du liquide par $R_t = -\frac{dT}{dt}$ où T est la température

$$v \int_{T'}^{T_f} \frac{I_G dT}{R_t} < 1 \quad (1)$$

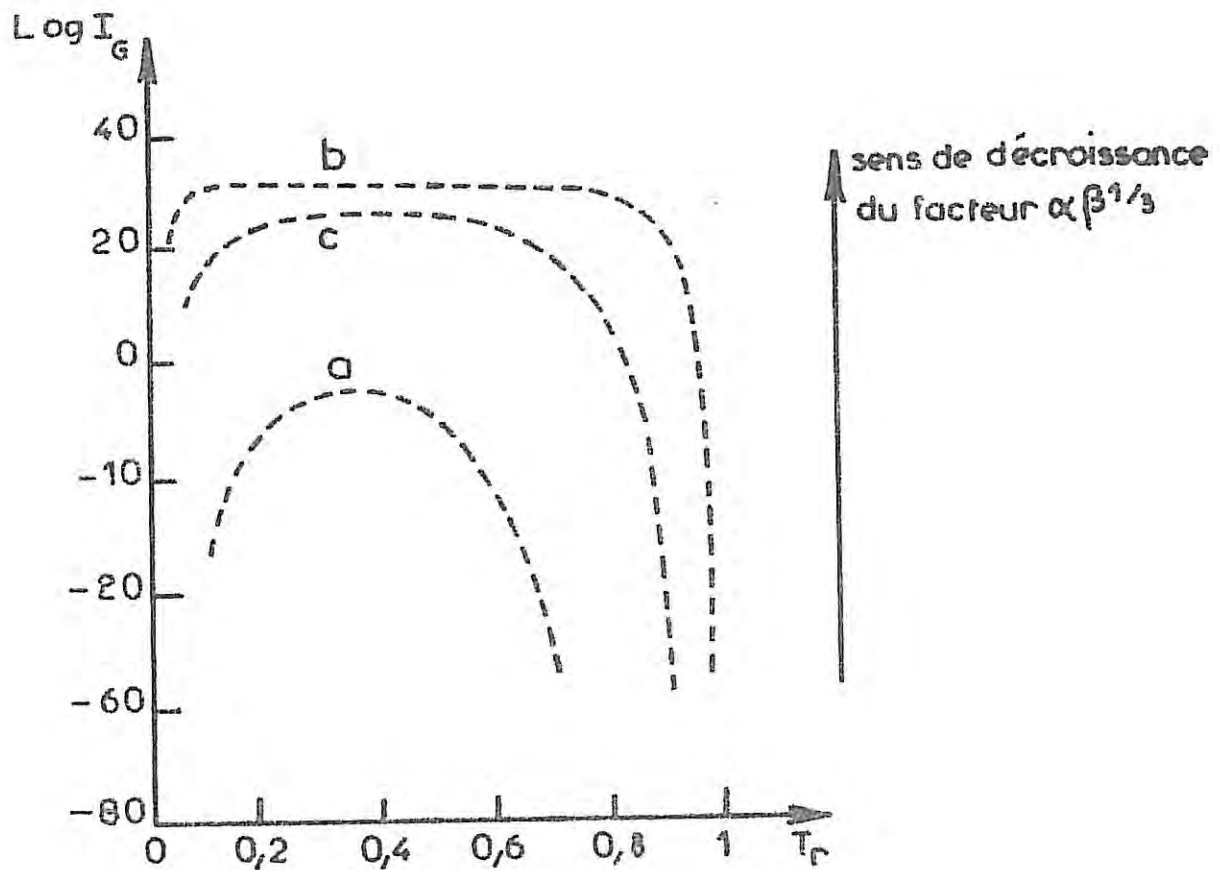


figure 3 : Variation du logarithme de la vitesse de germination I_G avec la température réduite $T_r = \frac{T}{T_f}$ pour différentes valeurs du produit $\alpha \beta^{1/3}$

a - $\alpha \beta^{1/3} = 0,9$ b - $\alpha \beta^{1/3} = 0,25$ c - $\alpha \beta^{1/3} = 0,5$

Cette relation montre que l'on évite d'autant plus la cristallisation que

— le volume v du liquide à refroidir est petit

— la vitesse I_G de germination est faible

— la vitesse de trempe R_r est élevée.

Analysons successivement l'influence de I_G et de R_r

a. Influence de la vitesse de germination I_G

Turnbull (1969) exprime la vitesse de germination par la relation ;

$$I_G = \frac{K}{\eta} \exp - \frac{b\alpha^3\beta}{(\Delta T_r)^2 T_r} \quad (2)$$

K = constante de proportionnalité caractéristique du liquide

η = viscosité du liquide

b = coefficient de forme du germe (pour un germe sphérique $b = \frac{16\pi}{3}$)

α et β : coefficients sans dimension tels que

$$\alpha = \frac{(N V^2)^{1/3} \sigma}{\Delta H_f} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\Delta H_f}{RT_f}$$

N = nombre d'Avogadro

V = volume molaire

σ = énergie interfaciale liquide-cristal

ΔH_f = enthalpie de fusion

R = constante des gaz parfaits

$$\Delta T_r = \frac{T_f - T}{T_f} = 1 - T_r = \text{surfusion réduite}$$

la résistance à la germination dépend donc essentiellement des coefficients α et β qui font intervenir l'enthalpie de fusion ΔH_f et l'énergie interfaciale σ liquide-cristal.

L'analyse des variations de I_G en fonction de la température réduite

$T_r = \frac{T}{T_f}$ (figure 3) montre que pour les deux valeurs limites :

— $\alpha\beta^{1/3} > 0,9$ le liquide n'a aucune chance de cristalliser

— $\alpha\beta^{1/3} < 0,25$ la cristallisation est inévitable.

Entre ces deux cas, on trouve les métaux liquides dont la valeur du produit $\alpha\beta^{1/3}$ est de l'ordre de 0,5 puisque $\alpha \approx 0,5$ et $\beta \approx 1$.

En faisant apparaître dans la relation (2) la température de transition

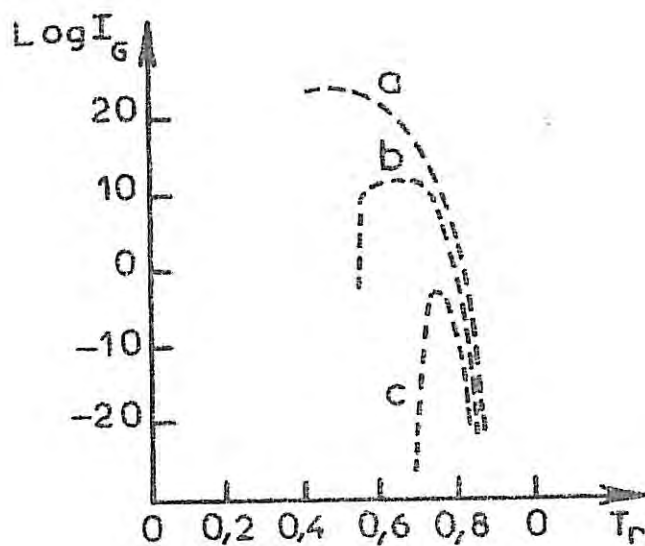


figure 4 : Variation du logarithme de la vitesse de germination I_G avec la température réduite $T_r = \frac{T}{T_f}$ pour différentes valeurs de la température de transition vitreuse réduite $T_{rg} = \frac{T_g}{T_f}$ et pour $\alpha \beta^{1/3} = 0,5$

a - $T_{rg} = 0$ b - $T_{rg} = \frac{1}{2}$ c - $T_{rg} = \frac{2}{3}$

vitreuse réduite $T_{rg} = \frac{T}{T_f}$, Turnbull (1969) aboutit à un critère d'obtention des verres métalliques suivants :

si — $T_{rg} = 0$ seules les gouttelettes liquides contenant moins de 1000 atomes peuvent donner un verre métallique

— $T_{rg} = \frac{1}{2}$ les gouttelettes de diamètre inférieur à 60 μm peuvent donner un verre métallique

— $T_{rg} = \frac{2}{3}$ la formation d'un verre métallique est aisée.

La figure 4 illustre ces résultats et rend compte des variations de I_G avec T_f pour les trois valeurs précédentes de T_{rg} .

b. Influence de la vitesse de trempe R_c

Les premières estimations de la vitesse de trempe critique R_c nécessaire à l'obtention d'un verre furent données par Sarjeant et Roy (1968). Ces auteurs proposent la formule empirique :

$$R_c = \frac{2 \cdot 10^{-6} T_f^2 K}{V\eta}$$

T_f = température de fusion

K = constante caractéristique de la substance

V = volume molaire

η = viscosité à la température T_f

Cette relation donne par exemple dans le cas d'un métal pur (le plomb) une valeur R_c élevée, de l'ordre de 10^8 K.s^{-1} .

Wreesswijk et Al (1974) adoptent le même critère de formation des verres que Turnbull (1969) mais tiennent compte du régime transitoire. En remplaçant I_G par $I = I_G \exp - \tau/t$ (τ est le temps de relaxation) dans la relation intégrale (1), ces auteurs trouvent que les vitesses de trempe critiques R_c nécessaires à l'obtention des métaux purs vitreux (Argent, Cuivre, Plomb) s'échelonnent entre 10^8 et 10^{10} K.s^{-1} .

Uhlmann (1972) puis Davies (1976) fixent la fraction de volume de cristal détectable au sein d'un liquide à 10^{-6} ou 10^{-8} du volume total refroidi (dans des conditions standards d'expérimentation ce volume est toujours faible - cf chapitre I § II A 1) comme critère de formation d'un verre et déterminent ensuite la vitesse de trempe critique correspondante nécessaire à son obtention grâce à la relation

$$t = \left(\frac{3x}{\eta I_G U_c} \right)^{1/4}$$

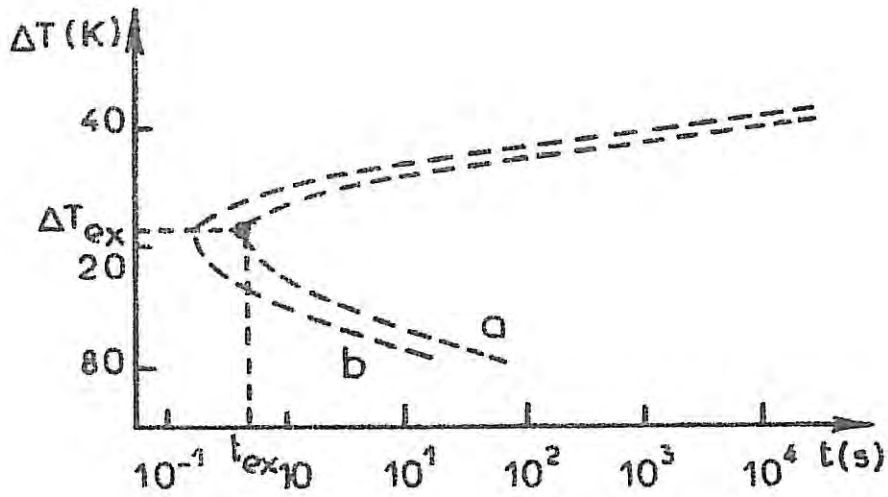


figure 5 : variation du taux de surfusion ΔT en fonction du temps t pour différentes valeurs de la fraction x de liquide transformé en solide

a - $x = 10^{-6}$

b - $x = 10^{-8}$

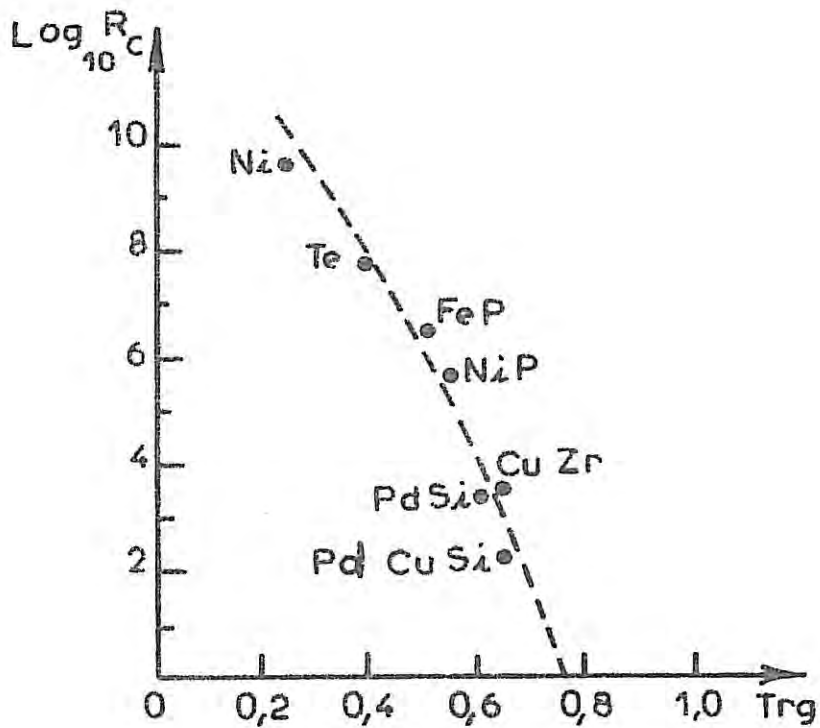


figure 6 : variation du logarithme de la vitesse de trempe critique R_c nécessaire à l'obtention d'un verre métallique en fonction de la température de transition vitreuse réduite

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_f}$$

déduite de la théorie de la germination de Johnson et Mehl (1939) et Avrami (1939). Dans cette relation t est le temps nécessaire à la transformation d'une fraction x de liquide en solide, I_G et U_c sont respectivement les vitesses de germination et de croissance cristalline.

L'étude des variations du taux de surfusion ΔT qui intervient de façon explicite dans les expressions de I_G et U_c en fonction de t donne des courbes caractérisées par un extremum comme l'indique la figure 5. La vitesse critique nécessaire à l'obtention d'un verre est déterminée en cet extremum par

$$R_c = \frac{\Delta T_{ex}}{t_{ex}}$$

ΔT_{ex} et t_{ex} sont respectivement le taux de surfusion et le temps correspondant à l'extremum de la courbe.

Pour cette valeur de R_c , on peut aussi déterminer l'épaisseur maximale correspondante de verre qu'il est possible de réaliser, à partir de la relation

$$e_c = (D_{th} t_{ex})^{1/2}$$

D_{th} = coefficient de diffusion thermique de l'échantillon.

Uhlmann (1972) montre dans le cas de l'Argent que R_c doit être de l'ordre de 10^{10} K.s^{-1} pour obtenir une épaisseur de verre de l'ordre de 1000 \AA .

En généralisant cette théorie à tout système métallique, Davies (1976) analyse les variations de R_c avec $T_{rg} = \frac{T}{T_f}$ et obtient la courbe représentée en figure 6.

On remarque sur cette courbe que les valeurs de R_c nécessaires à l'obtention d'un alliage métallique vitreux sont relativement faibles. Pour le Pd-Si-Cu par exemple R_c est de l'ordre de 10^2 K.s^{-1} ; par contre pour la formation d'un métal pur vitreux, le terme R_c doit être élevé: 10^{10} K.s^{-1} par exemple pour le Nickel.

2 - Comparaison avec l'expérience

Pour satisfaire les vitesses d'obtention des verres métalliques (petits volumes et vitesse de trempe rapide), diverses techniques ont été utilisées.

Le premier appareillage de trempe ultra-rapide réalisé par Duwez et Al (1963) fonctionne sur le principe suivant (méthode du "canon"): la brusque détente d'un gaz sert à projeter à grande vitesse une goutte d'alliage fondu sur un support de cuivre éventuellement refroidi. Malgré les améliora-

Métal	R_c ($K.s^{-1}$)	Références	Techniques expérimentales	Vitesses de trempe expérimentales ($K.s^{-1}$)	Références
Pb	10^8	Sarjeant et al 1968	a	$10^6 - 10^7$	Duwez et al 1963
	10^{10}	Wreeswijk et al 1974			
Ag	10^8	Wreeswijk et al 1974	b	$10^6 - 10^7$	Piétrakowsky 1963 Dixmier et al 1967
	10^{10}	Uhlmann 1972			
Cu	10^9	Wreeswijk et al 1974	c	4.10^5	Chen et al 1970
Ni	10^{10}	Davies 1976	d	10^7	Predel et al 1978

Tableau 1 : Comparaison des vitesses de trempe R_c calculées nécessaires à l'obtention d'un verre métallique pur et celles obtenues expérimentalement par diverses techniques.

- a - méthode du canon : écrasement d'une goutte liquide sur une cible fixe
- b - marteau et enclume : écrasement d'une goutte liquide entre deux pistons
- c - rouleaux tournants : projection d'une goutte liquide entre deux rouleaux tournant à grande vitesse
- d - palette tournante : projection d'une goutte liquide sur une palette tournant à grande vitesse

tions successives : écrasement des gouttes liquides entre deux pistons (marteau et enclume Pietrokowsky 1963, Dixmier et Al 1967), passage entre deux rouleaux tournant à grande vitesse (Chen et Al 1970), happage au vol par une palette tournante (Predel et Al 1978), projection par centrifugation (Predel et Al 1979), les vitesses de trempe obtenues ont toujours été comprises entre 10^6 et 10^8 K.s⁻¹ (Takayama 1976), si bien que confirmant les prévisions données par les calculs, les diverses techniques utilisées pour la préparation des verres métalliques n'ont permis que la fabrication d'alliages métalliques vitreux puisque les métaux purs nécessitent des vitesses de trempe de l'ordre de 10^8 à 10^{10} K.s⁻¹ (tableau 1).

Nous avons essayé d'atteindre au laboratoire ces ordres de grandeurs élevés de vitesse de trempe en prenant la précaution de réaliser des projections rapides de métaux purs sous vide et à basse température. Malgré cela, nous n'avons pu éviter la germination et la croissance cristalline dans ces métaux purs. Il était donc nécessaire de s'orienter vers leur préparation à l'état solide non cristallin par dépôt de la vapeur où l'on peut espérer des vitesses de condensation élevées.

Analysons maintenant les facteurs qui interviennent dans la formation des amorphes métalliques.

B. Amorphes métalliques

1 - Critères d'obtention

a. Diffusion superficielle

Les vapeurs métalliques peuvent se condenser sur un support, cependant il est nécessaire que la température du substrat soit inférieure à une température critique de condensation θ_c (Bennet et Al 1964). Selon Leaver et Chapman (1971), les atomes qui arrivent sur le substrat possèdent une probabilité soit de réévaporation soit de migration vers les sites d'adsorption adjacents. Un équilibre s'établit alors entre le flux des atomes adsorbés et celui des atomes désorbés. Pour les métaux, le temps d'équilibre thermique est très faible devant le temps moyen de désorption : tous les atomes sont alors adsorbés (Scott et Al 1976). Après équilibre, un atome adsorbé diffuse à la surface du substrat avant de se fixer en une position stationnaire. La distance moyenne d parcourue par un atome adsorbé en un temps t_d est donnée par l'expression (Chopra 1969)

$$d = \sqrt{2 \tau_d D_s} \quad (3)$$

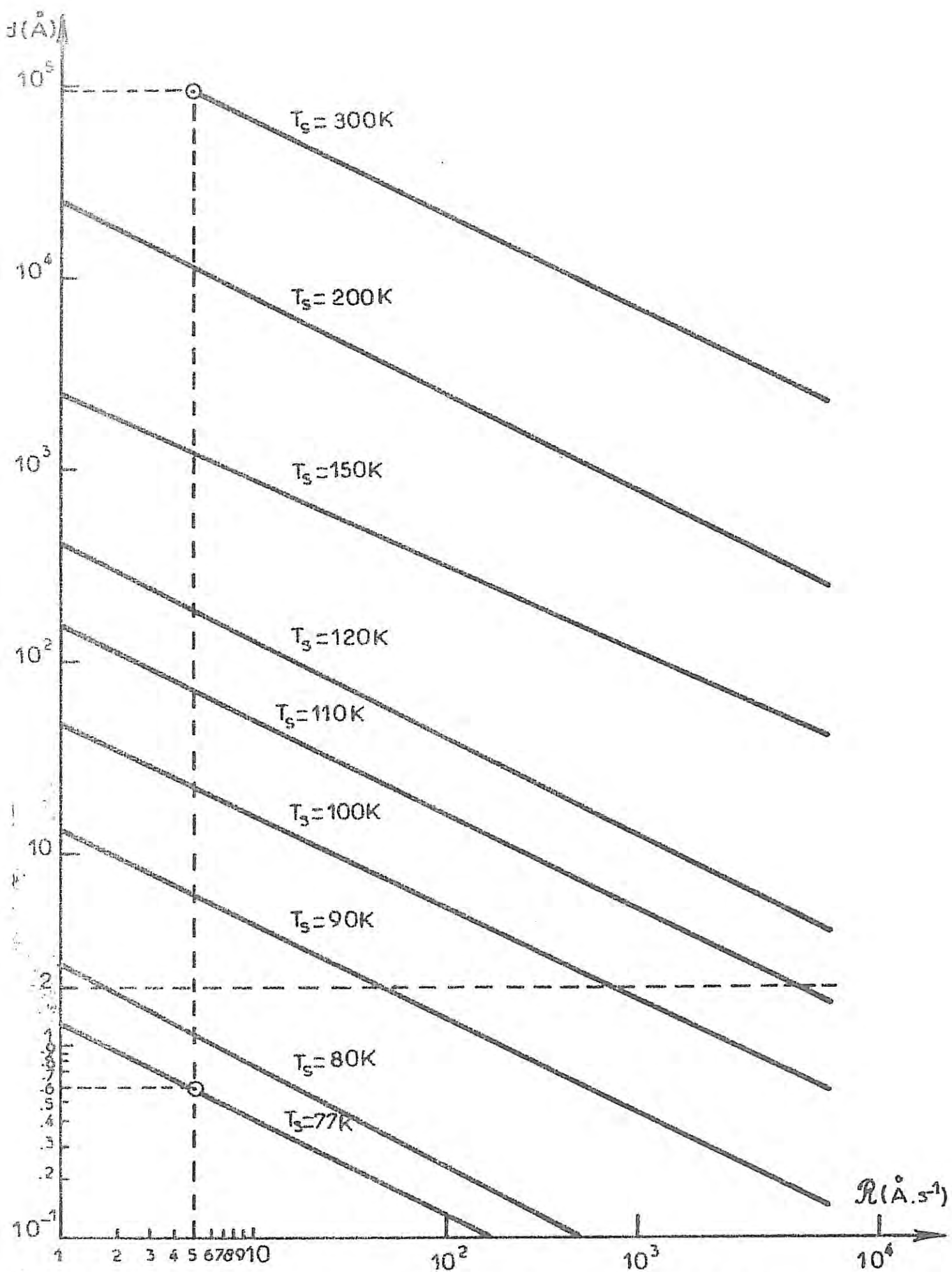


Figure 7 : variation de la longueur de diffusion superficielle d en fonction de la vitesse de dépôt R pour différentes valeurs de la température du substrat T_s .

où le coefficient de diffusion de surface D_s vaut :

$$D_s = a_o^2 \nu \exp - \frac{Q_d}{kT_s}$$

a = distance interatomique moyenne

ν_o = fréquence de vibration atomique à la surface du substrat

Q_d = énergie d'activation d'un atome à la surface du substrat

T_s = température du substrat.

Cantor et Al (1976) suggèrent que pour une vitesse de dépôt \mathcal{R} , un atome peut se déplacer à la surface du substrat pendant un temps $t_d = \frac{a_o}{\mathcal{R}}$. En portant cette valeur dans la relation (3) et en posant $h\nu = kT_s$ (h = constante de Planck et k = constante de Boltzman) il vient :

$$d = \sqrt{\frac{2k a_o^3}{h}} \cdot \sqrt{\frac{T_s}{\mathcal{R}}} \cdot \exp - \frac{Q_d}{2k T_s} \quad (4)$$

Selon Bruneaux-Pouille et Al (1969), le critère d'obtention d'un dépôt amorphe est tel que la longueur de diffusion moyenne d soit inférieure à la distance interatomique moyenne a_o . En effet lorsque $d < a_o$, le processus de diffusion est inexistant et tout atome adsorbé reste figé à l'endroit où il se dépose. Comme les atomes arrivent sur le substrat de façon aléatoire, un grand désordre s'ensuit et un dépôt amorphe s'obtient alors si l'énergie cinétique des atomes incidents est faible.

b. Température du substrat

Adoptant ce critère de formation des amorphes à partir de la phase vapeur et prenant comme valeur type $Q_d = 0,2$ eV pour les métaux (Scott et Al 1976) et $a_o = 2 \text{ \AA}$, nous avons analysé les variations de d avec \mathcal{R} pour différentes températures du substrat. Le réseau de courbes $d = f(\mathcal{R})_{T_s = \text{cte}}$

(figure 7) montre que l'obtention d'un dépôt amorphe est possible lorsque la température du substrat est basse. Pour $\mathcal{R} = 5 \text{ \AA.s}^{-1}$ on remarque par exemple qu'à 300 K la distance parcourue par un atome à la surface du substrat est de l'ordre de 10^5 \AA alors qu'à 77 K elle n'est que de $0,6 \text{ \AA}$.

c. Vitesse de dépôt

La condition $d < a_o$ comme critère d'obtention d'un dépôt amorphe permet à partir de la relation (4) d'aboutir à l'inégalité

$$\mathcal{R} > \frac{2ka_o}{h} T_s \exp - \frac{Q_d}{kT_s}$$

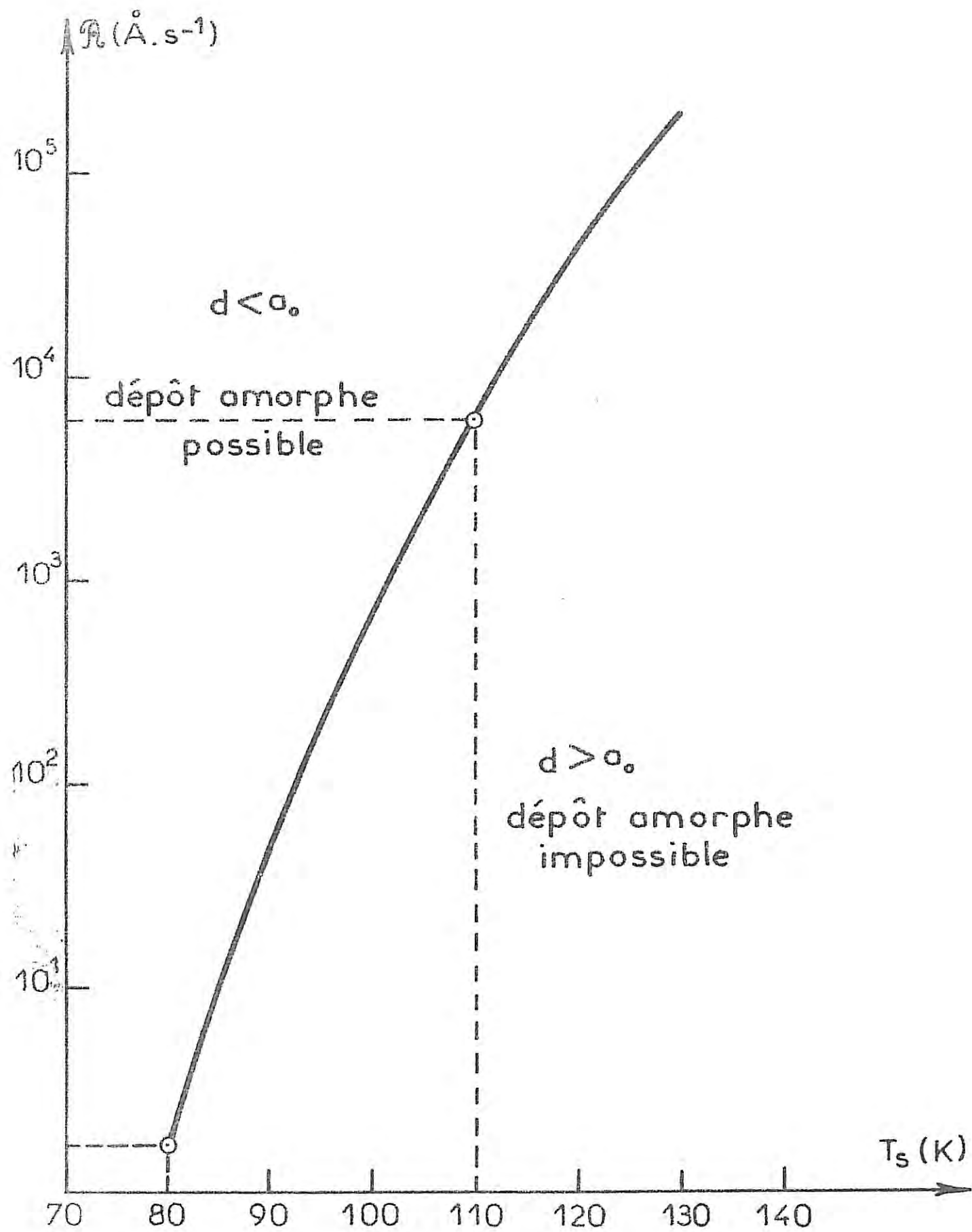


Figure 8 : Variation de la vitesse de dépôt R en fonction de la température du substrat T_s

La courbe $\mathcal{R} = f(T_S)$ permet alors de déterminer pour une température donnée du support T_S , la valeur minimale de la vitesse de dépôt nécessaire à l'obtention d'un dépôt amorphe. L'examen de cette courbe (figure 8) montre par exemple que pour $T_S < 80$ K, la possibilité d'obtention d'un amorphe est aisée quelle que soit \mathcal{R} . Par contre pour des températures de substrat de l'ordre de 110 K, il faudrait une vitesse de dépôt de l'ordre de 10^4 \AA.s^{-1} ce qui n'est pratiquement pas réalisable par évaporation.

Par cette étude, nous avons donc précisé les domaines de température du substrat et de vitesse de dépôt pour lesquels la diffusion superficielle atomique est supprimée. Si l'absence de diffusion est une condition nécessaire à l'obtention d'un dépôt amorphe elle n'est cependant pas suffisante. En effet au fur et à mesure de l'arrivée des atomes au niveau du substrat, des germes se forment et il faut que la vitesse de germination I_G ou de croissance U_C soit faible pour que le dépôt soit amorphe. Pour les métaux, ces grandeurs sont faibles aux basses températures (cf chapitre I § II A.1.a) ; nous verrons cependant que l'expérience montre que leur influence n'est pas du tout négligeable même à 4,8 K car elle est accentuée par l'échauffement local du dépôt causé par la dissipation de l'énergie cinétique des atomes incidents sur le substrat : ceci entraîne l'existence d'une épaisseur limite de dépôt amorphe.

d. Épaisseur limite

On constate expérimentalement, que les dépôts amorphes dont l'épaisseur est supérieure à une certaine valeur limite, cristallisent spontanément. Cette épaisseur critique au-delà de laquelle il n'est pas possible de maintenir un dépôt à l'état amorphe varie avec la nature du métal et la température du substrat. Ainsi trouve-t-on dans la littérature que sur un support maintenu à 4,2 K, le fer, le bismuth, le gallium et l'ytterbium restent amorphes jusqu'à des épaisseurs limites respectives de 50 Å (Lazarev et Al 1969), 600 Å (Lazarev et Al 1971), 2000 Å (Belevtsev et Al 1973) et 3000 Å (Lazarev et Al 1969). A 55 K, pour le gallium l'épaisseur critique est inférieure à 80 Å (Belevtsev et Al 1973). Pour Komnik et Al (1973), la dépendance de l'épaisseur du dépôt amorphe avec la température du support est due à l'influence de l'énergie interfaciale entre les phases amorphe et cristalline. A la température d'équilibre, la somme des enthalpies libres de volume et de surface sont égales pour les deux phases :

$$H_A - T_S S_A + \frac{\sigma_A \mathcal{A}}{\mathcal{V}} = H_C - T_S S_C + \frac{\sigma_C \mathcal{A}}{\mathcal{V}} \quad (5)$$

H_A et H_C = enthalpies par unité de volume (indices : A = amorphe, C = cristal)

T_S = température du substrat

S_A et S_C = entropies par unité de volume

σ_A et σ_C = enthalpies libres de surface (par unité de surface)

\mathcal{A} = surface de l'échantillon

\mathcal{V} = volume de l'échantillon

Pour un échantillon massif, le rapport $\frac{\mathcal{A}}{\mathcal{V}}$ est négligeable, d'où

$$H_A - T_0 S_A = H_C - T_0 S_C$$

T_0 apparaît ainsi comme étant la température du substrat pour laquelle l'épaisseur limite de dépôt amorphe est très grande. En substituant la quantité

$$S_A - S_C = \frac{H_A - H_C}{T_0} \quad \text{dans la relation (5) et en posant :}$$

$Q = H_A - H_C$ = chaleur de transition amorphe-cristal

$\Delta\sigma = \sigma_A - \sigma_C$ = variation d'enthalpie libre de surface à l'interface amorphe-cristal

$L = \frac{2\sigma\mathcal{V}}{\mathcal{A}}$ = épaisseur limite de dépôt amorphe

il vient :

$$L = \frac{2\Delta\sigma T_0}{Q(T_S - T_0)} \quad (6)$$

Cette relation montre que l'épaisseur critique du dépôt amorphe croît de façon hyperbolique lorsque la température du substrat décroît. Lorsque T_S se rapproche de T_0 , il est théoriquement possible d'obtenir un dépôt amorphe d'épaisseur très grande. L'épaisseur limite varie aussi avec la nature du métal qui intervient par le biais de la quantité $\frac{\Delta\sigma}{Q}$. En fixant $T_0 = 1$ K, Romnik et Al (1973) déterminent, par comparaison avec l'expérience, que $\frac{\Delta\sigma}{Q}$ vaut respectivement 2.10^{-5} et 1.410^{-5} cm pour le gallium et le bismuth. Ils trouvent ainsi qu'à $T_S = 5$ K, l'épaisseur limite de dépôt amorphe n'est que de 1000 \AA pour le bismuth et seulement 700 \AA pour le gallium.

L'existence de cette épaisseur limite est donc une difficulté supplémentaire qui rend encore plus délicate l'obtention d'un amorphe métallique pur. En perfectionnant les techniques d'élaboration, nous verrons cependant

qu'il nous a été possible de réaliser des épaisseurs de dépôts amorphes importantes. La formule (6) reste donc très approximative par suite de l'incertitude sur $\frac{\Delta\sigma}{Q}$ et T_o .

2 - Techniques d'obtention

Nous avons le choix entre plusieurs méthodes d'élaboration des amorphes : utilisation d'un plasma d'ions, pulvérisation cathodique ou évaporation thermique. Rappelons les principes de ces méthodes :

Dans la première, on irradie un cristal avec un faisceau d'ions. Il se produit alors une "amorphisation" de la zone irradiée sur des épaisseurs de l'ordre de quelques milliers d'angströms. Cette méthode d'élaboration ne permet d'obtenir cependant que des zones amorphes très localisées au sein d'une matrice cristalline.

La pulvérisation cathodique est une technique où les vitesses de dépôt sont très faibles. Ceci entraîne dans les films préparés des défauts lacunaires qui facilitent la diffusion des gaz occlus provenant de l'atmosphère gazeuse résiduelle. Les couches réalisées sont donc contaminées et cette technique ne peut être retenue lorsqu'on veut préparer des amorphes purs.

L'évaporation thermique peut se faire par effet Joule ou bombardement électronique.

a. Effet Joule

Dans une enceinte à vide, le matériau à évaporer se trouve dans un creuset chauffé par effet Joule. Lorsqu'à la pression d'expérimentation on atteint la température de vaporisation du matériau, les atomes quittent le creuset pour venir se condenser sur le substrat. Dans ce procédé d'évaporation, les vitesses de dépôt sont relativement faibles ($0,2$ à $20 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$), elles conviennent à l'obtention de films d'épaisseur variant entre 100 et 1500 \AA . Lors du chauffage du creuset, l'élévation de température entraîne la détérioration du vide dans l'enceinte de manipulation et accroît les possibilités de contamination du matériau à évaporer. La pureté d'un dépôt étant d'autant meilleure que le vide est poussé, l'évaporation thermique convient surtout pour la réalisation de films de métaux à bas point de fusion comme le mercure que nous déposerons. Chaque matériau étant de plus un cas d'espèce, il faut choisir le creuset adéquat. Les amorphes métalliques réalisés par cette technique sont aussi nombreux que variés et il n'est pas dans notre propos

d'en dresser l'inventaire ici. Signalons seulement qu'en général les semi-conducteurs (Randhawa et Al 1978) ou les oxydes métalliques (Shiojiri et Al 1978) peuvent être obtenus facilement par évaporation thermique lorsque la condensation des vapeurs se fait sur un substrat maintenu à la température ambiante ; par contre certains métaux purs sont obtenus amorphes lorsque le support est refroidi à la température de l'hélium liquide (Büchel et Al 1954) ou à celle de l'azote liquide (Fujimé 1967).

b. Bombardement électronique

Dans ce procédé d'évaporation, les électrons émis par un filament sont focalisés en un point du matériau à évaporer. L'échauffement local entraîne d'abord une fusion puis une vaporisation du métal. Le matériau à évaporer joue le rôle de son propre creuset : on évite ainsi toute contamination. De plus, le maintien dans l'enceinte de manipulation d'une pression inférieure à 10^{-7} torr contribue à l'obtention de films propres. Dans le cas du bombardement électronique, les vitesses de dépôt sont élevées, ceci a pour conséquence la réalisation de films homogènes. La puissance du faisceau électronique pouvant atteindre plusieurs kilowatts, il est aisé d'évaporer les métaux à haut point de fusion. Grâce à cette technique, des films amorphes de cobalt ont par exemple été obtenus sur des supports refroidis à 4,2 K (Leung et Al 1974). Sur des substrats maintenus à la température ambiante, des alliages (Fe-Si Sharma et Al 1975), des oxydes métalliques (Al_2O_3 Jérôme et Al 1977) et même des métaux purs (W, Re, Ta Hosoki et Al 1966) ont pu être obtenus à l'état amorphe.

Pour ces raisons d'évaporation rapide, de faible risque de contamination du dépôt et d'élévation moindre de la température substrat, nous avons choisi cette méthode pour la préparation de nos dépôts amorphes de bismuth et de gallium.

CHAPITRE 2

ELABORATION ET CARACTERISATION DES
DEPOTS AMORPHES DE GALLIUM, BISMUTH ET MERCURE

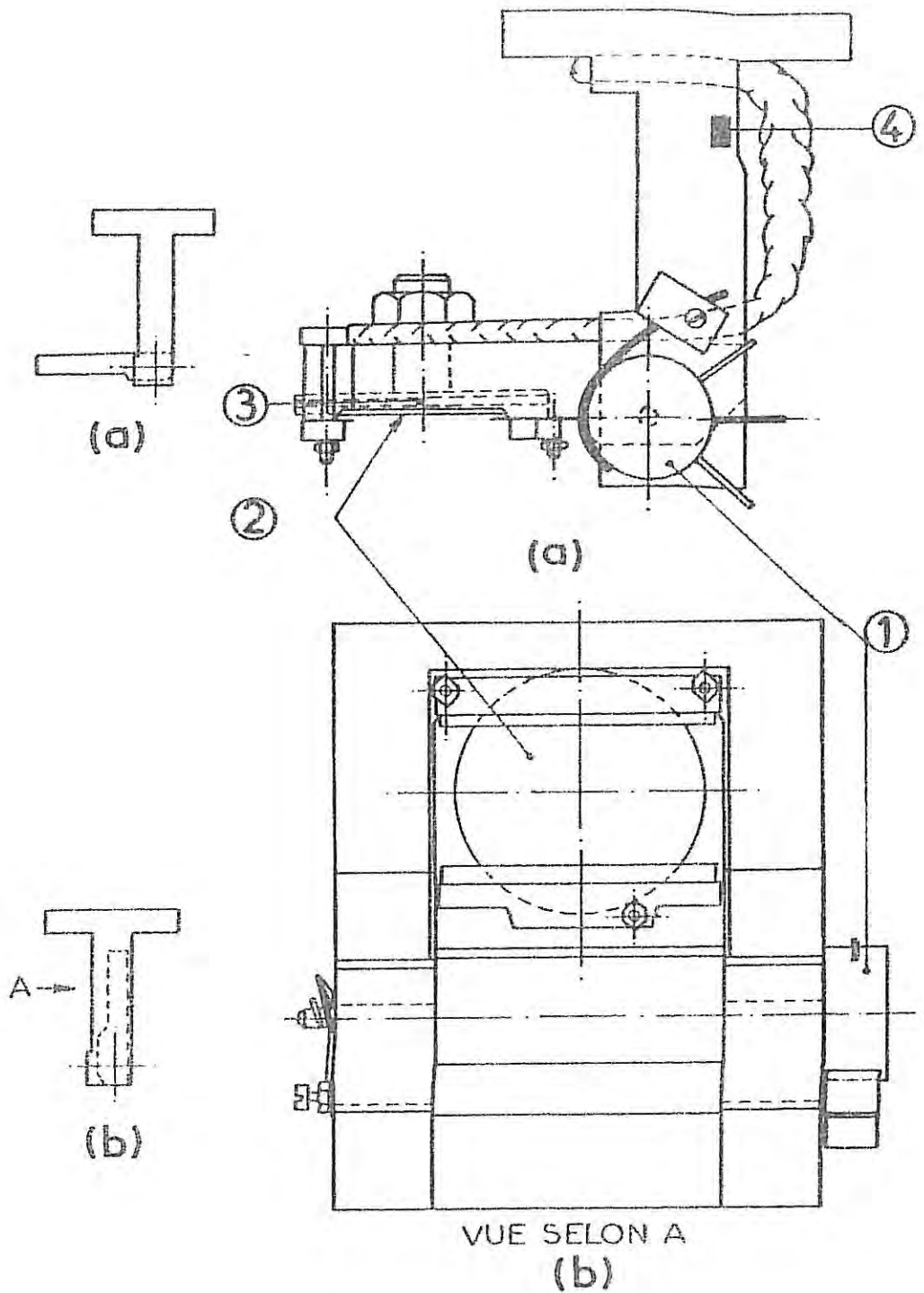


Figure 9 : porte échantillon à orientation variable
 a - position horizontale b - position verticale

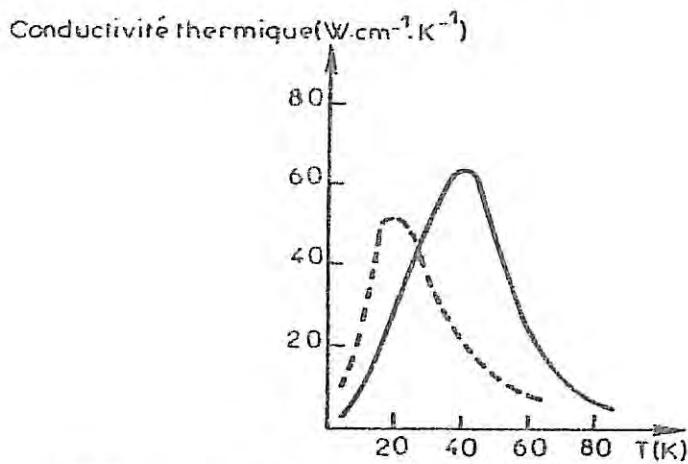


Figure 11 : Conductivité thermique en fonction de la température (Kittel 1972)

— saphir
 --- cuivre

I - ELABORATION

A. Dispositifs expérimentaux

Parmi les diverses méthodes d'élaboration des matériaux amorphes décrites dans le chapitre précédent, nous avons montré que seule la technique d'évaporation peut convenir pour l'obtention des métaux purs amorphes. Pour être non seulement dans les meilleures conditions de pureté des échantillons, mais aussi dans les conditions les plus favorables d'obtention des dépôts amorphes, nous avons choisi de réaliser sous ultra-vide la condensation des vapeurs métalliques sur des supports refroidis à l'hélium liquide. Pour cela, mis à part le groupe de pompage et le dispositif d'évaporation par bombardement électronique qui sont de fabrication commerciale, nous avons réalisé :

- un porte échantillon à orientation variable sur lequel se fait la condensation des vapeurs métalliques,
- un dispositif d'évaporation thermique spécialement adapté au mercure en raison de la forte pression de vapeur de ce métal.

1 - Porte échantillon à orientation variable

Le porte échantillon est en cuivre massif, il a été conçu de telle sorte qu'il puisse être fixé sur un cryostat à hélium liquide et que sa partie mobile puisse prendre deux positions : lors de la réalisation des dépôts ou de leur étude par analyse thermique différentielle ou par mesure de résistivité (comme nous le verrons aux paragraphes suivants), la partie mobile du porte échantillon est horizontale (figure 9a). Elle est verticale lors d'une étude par diffraction des rayons X des couches déposées (figure 9b). Lorsque le porte échantillon est monté sur le cryostat et que l'ensemble est placé sous vide dans l'enceinte de manipulation (figure 10), un système de transmission débrayable (1) actionné de l'extérieur du bâti ultra-vide par un passage tournant magnétique permet de positionner la partie mobile du porte échantillon dans l'une ou l'autre des orientations sans rupture du vide et à basse température. On peut ainsi réaliser les dépôts et faire leur étude in-situ. Le logement (2) sert de réceptacle à un substrat en saphir sur lequel doit se faire le dépôt. C'est en prévision des mesures thermiques et de résistance électrique que ce matériau a été choisi. Il est en effet à la fois un isolant électrique et un bon conducteur thermique et à basse température, sa conductivité thermique est comparable à celle du cuivre (figure 11). A proximité du substrat, une sonde de carbone (3) (figure 10) est utilisée pour mesurer

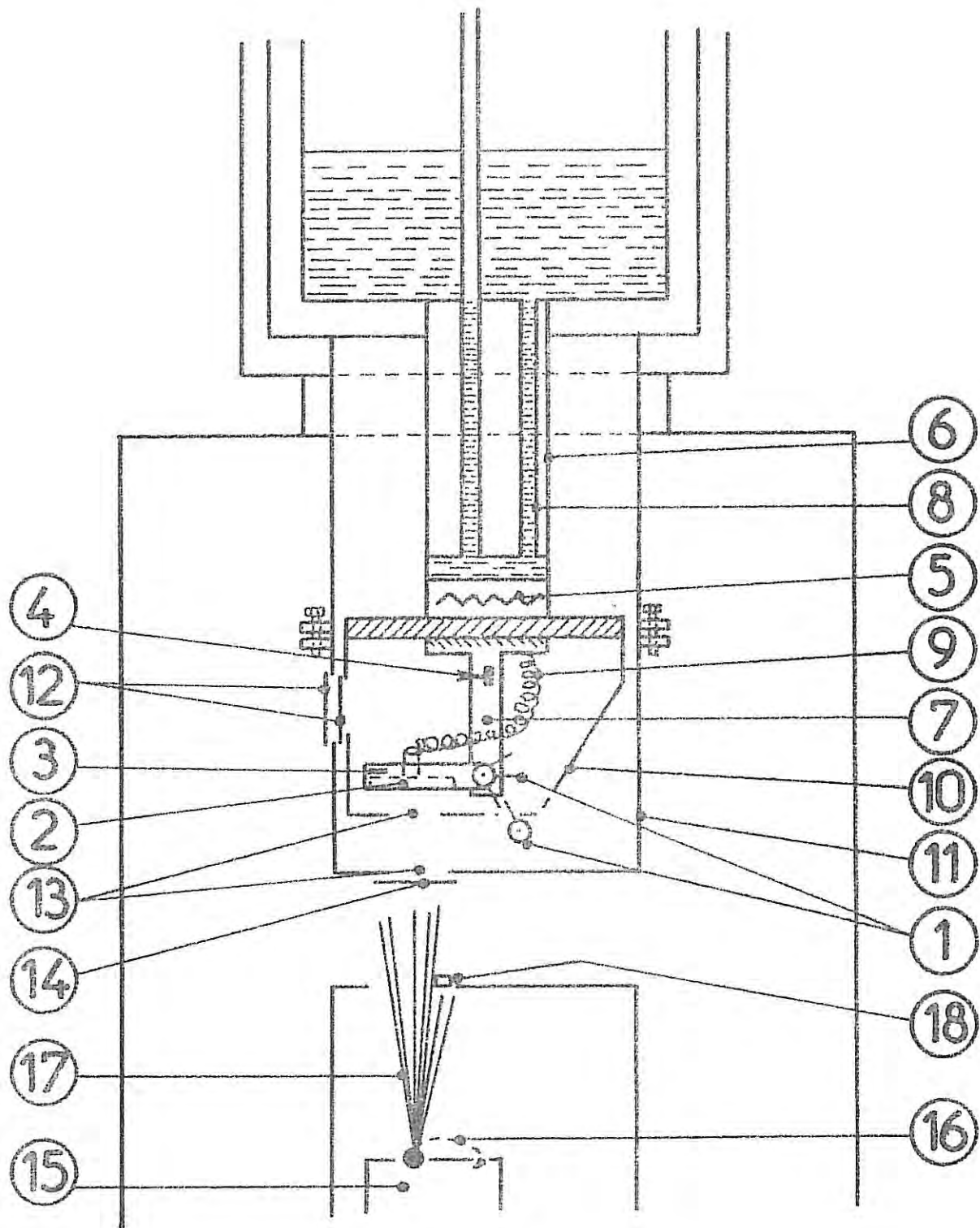


Figure 10 : vue d'ensemble du porte échantillon à orientation variable monté sur le cryostat.

- | | |
|---|--|
| 1 - système de transmission débrayable | 11 - écran porté à la température de l'azote liquide |
| 2 - logement du substrat | 12 - feuilles de mylar aluminisé |
| 3 - sonde de carbone | 13 - orifices de passage des vapeurs métalliques |
| 4 - soude à arséniure de gallium | 14 - lame métallique amovible |
| 5 - résistance chauffante | 15 - canon à électrons |
| 6 - base du cryostat | 16 - faisceau d'électrons |
| 7 - porte échantillon à orientation variable | 17 - jet de vapeur |
| 8 - réservoir d'hélium | 18 - quartz vibrant |
| 9 - tresse de cuivre | |
| 10 - écran porté à la température de l'hélium liquide | |

la température jusqu'à 30 K. Une autre sonde (4) à arséniure de gallium permet d'une part d'évaluer par comparaison aux indications données par (3) le gradient de température qui existe le long du porte échantillon jusqu'à 30 K et d'autre part de mesurer la température jusqu'à 350 K. Le réchauffement du porte échantillon s'obtient grâce à une résistance électrique (5) placée à la base du cryostat (6).

Dans le but d'atteindre de très basses températures au niveau du substrat, le contact thermique entre le porte échantillon (7) et le réservoir d'hélium (8) se fait par l'intermédiaire d'une tresse en cuivre (9). Pour atténuer le gradient de température qui existe le long du porte échantillon, on entoure celui-ci de deux écrans métalliques concentriques maintenus l'un à une température voisine de celle de l'hélium liquide (10) et l'autre à la température de l'azote liquide (11). Chacun des deux écrans comporte sur sa partie latérale et à hauteur du substrat lorsque celui-ci est en position verticale une découpe de 15 mm de largeur et d'ouverture angulaire de 200° obturée par une mince feuille de mylar aluminisé (12) qui permet le passage des rayons X lors d'une étude structurale. Sur la partie inférieure de chaque écran est prévu un orifice (13) pour le passage des vapeurs métalliques. Pour que la température soit homogène, l'écran (1) est obturé en dehors des périodes d'évaporation par une lame métallique (14) amovible commandée par un électro-aimant. Les pertes par rayonnement étant proportionnelles à la puissance quatrième de la température, l'utilisation de l'écran à très basse température (10) permet de diminuer les pertes dans un rapport de l'ordre de 10^4 . Le polissage interne et externe des écrans thermiques accroît leur réflectivité et contribue aussi à l'atténuation des pertes par rayonnement. Le système de transmission (1) qui assure la rotation de la partie mobile du porte échantillon est débrayable ; de la sorte, tout contact thermique avec des pièces à plus haute température se trouve supprimé et pendant la rotation la température ne s'élève pas au-delà de 6 K.

Ces précautions ont permis d'atteindre au niveau du substrat une température de 4,8 K. L'écart entre les températures données par les sondes de carbone et d'arséniure de gallium montre que l'on peut estimer le gradient de température le long du porte échantillon à environ 0,1 K.

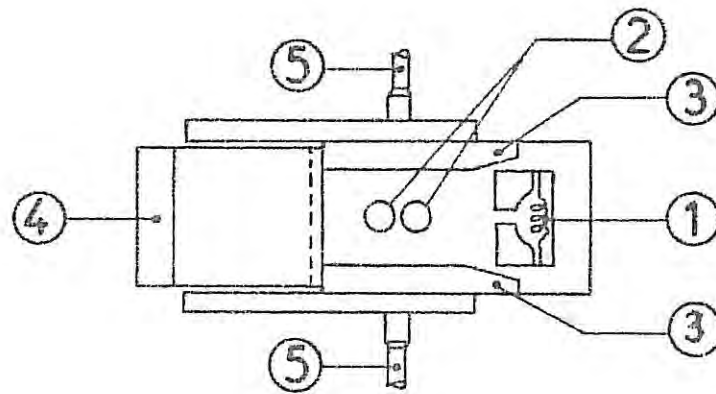


figure 12 : canon à électrons

- 1 - filament de tungstène
- 2 - double creuset d'évaporation
- 3 - pièces polaires
- 4 - bobine d'induction magnétique
- 5 - circulation d'eau pour le refroidissement

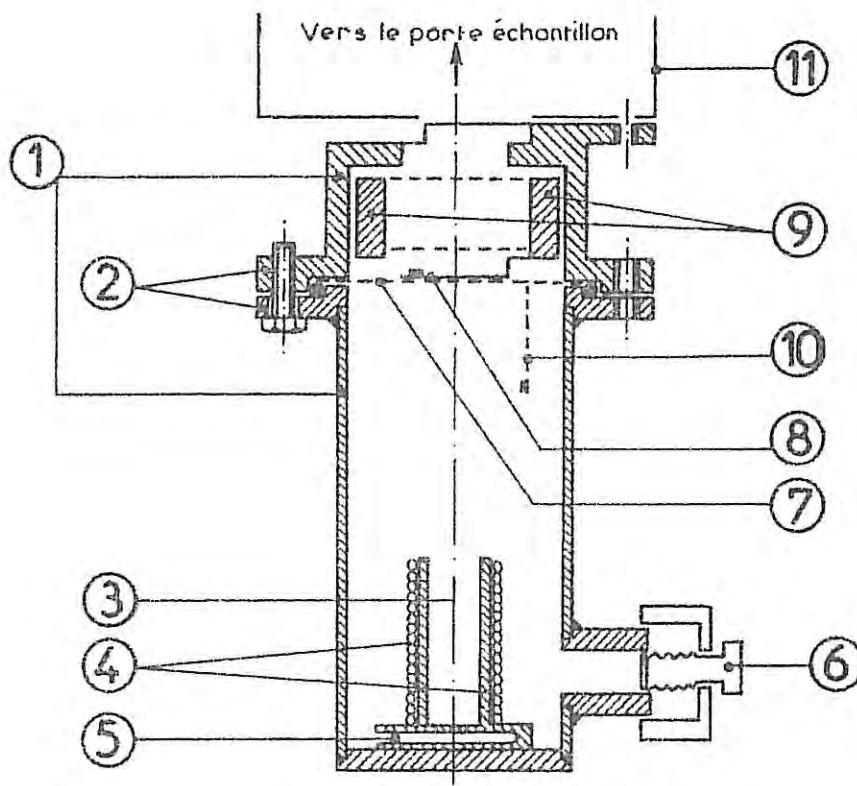


Figure 13 : évaporateur à mercure

- | | |
|----------------------------|--|
| 1 - enceinte en acier inox | 7 - capsule de mylar |
| 2 - bride | 8 - anneau chauffant |
| 3 - creuset à mercure | 9 - support métallique |
| 4 - thermocoax | 10 - partie de la capsule rompue |
| 5 - sonde de platine | 11 - écran de radiation maintenu à la température de l'azote liquide qui entoure le porte échantillon. |
| 6 - vanne | |

2 - Dispositifs d'évaporation

a. Canon à électrons (figure 12)

On dispose d'un canon à double creuset d'une puissance de 3 kW. Il est essentiellement constitué par un filament de tungstène (1) qui, chauffé par effet Joule, fournit des électrons. Ceux-ci sont ensuite déviés et focalisés vers le creuset d'évaporation (2) grâce à des pièces polaires (3) et une bobine d'induction magnétique (4). On supprime ainsi les risques de contamination dus à l'évaporation inévitable du filament de tungstène. Au point d'impact, le matériau se vaporise sans être pollué.

Avec ce canon à électrons préalablement dégazé, le gallium et le bismuth d'une pureté de 99,9999 % ont été évaporés avec des puissances respectives de 1100 et 100 W.

b. Évaporateur à mercure (figure 13)

Le mercure, du fait de sa forte pression de vapeur saturante peut, sous vide, se vaporiser spontanément lorsqu'il est à l'état liquide. Pour éviter cet inconvénient, nous avons mis au point le dispositif suivant : le mercure est isolé dans une enceinte cylindrique en acier inoxydable (1) constituée de deux parties reliées entre elles par une bride (2). Dans la partie inférieure de l'enceinte est soudé un creuset à évaporation (3) d'une contenance d'environ 2 cm³. Le chauffage par effet Joule du creuset se fait grâce à un thermocoax (4) qui répartit de façon homogène la chaleur au sein du mercure à évaporer. La température de ce dernier est mesurée à l'aide d'une résistance de platine (5) placée à la base du creuset. Grâce à une vanne (6) fixée latéralement sur l'enceinte, il est possible de faire préalablement le vide dans toute la partie inférieure fermée par une capsule de mylar (7). Pour faire les dépôts de mercure, on fixe l'évaporateur sur l'écran de radiation thermique (11) qui entoure le porte échantillon à orientation variable puis on place l'ensemble dans l'enceinte de manipulation. Pendant la mise sous vide du bâti, on refroidit le mercure afin d'éviter son évaporation. Pour déposer, on rompt la capsule de mylar (7) en y réalisant une découpe circulaire d'environ 20 mm de diamètre. Ceci s'obtient grâce à un anneau chauffant (8) fixé sur un support métallique cylindrique (9) qui peut coulisser dans la partie supérieure de l'enceinte. On évapore ensuite le métal en chauffant le creuset à mercure par effet Joule. Les meilleures conditions de dépôt sont celles qui correspondent à une évaporation du mercure à partir d'un creuset maintenu à une température voisine de 273 K.

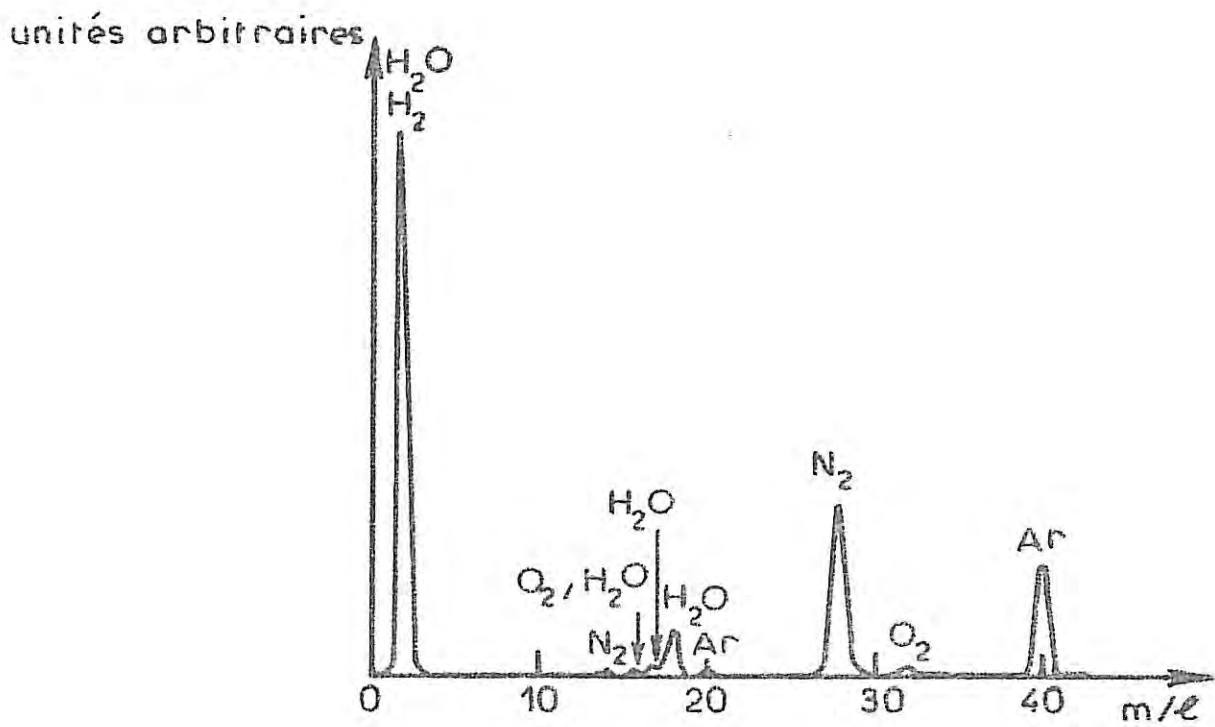


figure 14 : spectre d'analyse de gaz résiduels pendant une évaporation (Pression totale $7 \cdot 10^{-7}$ torr)

B. Mode opératoire

Afin de vérifier à tout moment l'état amorphe des dépôts préparés, il est bien évident que l'élaboration et la caractérisation se font simultanément. Néanmoins, pour faciliter l'exposé, dans ce qui suit, nous décrivons le mode opératoire utilisé pour l'obtention des échantillons amorphes, leur caractérisation faisant l'objet d'un paragraphe distinct.

1 - Préparation du substrat

Le substrat en saphir poli optiquement est nettoyé à chaud à l'eau régale, puis rincé à l'alcool absolu et séché à l'éther avant d'être placé dans le logement prévu sur le porte échantillon à orientation variable. Le bon contact thermique entre le substrat et le porte échantillon est assuré par un joint d'indium. Pendant la mise sous vide du bati et le refroidissement des écrans thermiques, le substrat est porté à une température de l'ordre de 320 K pour être dégazé. La mise en froid du substrat ne se fait qu'au moment du dépôt ; on évite ainsi le piégeage d'impuretés éventuelles.

2 - Vide

Pour l'obtention d'un vide élevé, on utilise un groupe de pompage constitué d'une pompe primaire à zéolithes et d'une pompe secondaire ionique. Le pompage primaire du bati se fait au moyen de deux pièges à tamis moléculaires refroidis à l'azote liquide qui permettent d'obtenir un vide de 10^{-3} torr. Dans ce domaine de pression, s'amorce la pompe ionique, éventuellement associée à un sublimateur de titane, qui permet d'atteindre des vides de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} torr avant les dépôts. Pendant l'évaporation des métaux, le vide atteint 10^{-7} torr environ. On contrôle la teneur en gaz résiduels grâce à un analyseur quadripolaire. Un spectre type est donné en figure 14 : il montre que les pressions partielles des gaz résiduels détectés pendant le dépôt sont très faibles. Il faut de plus noter qu'au niveau du substrat, le vide est sans doute meilleur car les écrans thermiques qui entourent le porte échantillon assurent un cryopompage supplémentaire.

3 - Temps de dépôt

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, on obtient des films amorphes d'autant plus épais que la température du support est basse. Pour être dans les meilleures conditions expérimentales d'élaboration, il est donc nécessaire de fixer des temps de dépôt à des valeurs compatibles avec un maintien des couches préparées à très basse température pendant les évaporations.

Si l'absence d'échauffement du mercure permet des temps de dépôt prolongés et continus sans risque d'élévation de la température du substrat au delà de 4,8 K, dans le cas du gallium et du bismuth on doit prendre des précautions. A cause de la température de vaporisation élevée de ces métaux, (de l'ordre de 623 K à 10^{-7} torr pour le bismuth et 1173 K pour le gallium à 10^{-4} torr) des temps de dépôt trop prolongés risquent d'élever la température du support et d'entraîner la cristallisation de la couche amorphe. Grâce à l'ouverture électromagnétique de l'orifice prévu sur l'écran qui est maintenu à la température de l'azote liquide, on peut fixer le temps de passage des vapeurs métalliques vers le substrat à des valeurs compatibles avec les exigences de maintien du substrat à basse température. Les films amorphes réalisés résultent dans ce cas de la superposition de plusieurs couches successives obtenues grâce à des temps de dépôt espacés de telle sorte que la température du substrat puisse entre deux évaporations consécutives reprendre sa valeur de 4,8 K. Notons que pendant le dépôt la température du substrat ne s'élève pas au-delà de 7 K ce que l'on a pu vérifier grâce à des mesures de supraconduction dont nous parlerons plus loin. Au cours de très nombreux essais nous avons pu remarquer que dans ces conditions expérimentales, les propriétés des dépôts amorphes préparés étaient très reproductibles.

C - Résultats

Toutes ces précautions ont permis, non sans difficulté et après maintes tentatives, d'obtenir à 4,8 K des épaisseurs maximum de dépôts amorphes que nous n'avons jamais pu dépasser car les échantillons cristallisaient spontanément au-delà. Ces épaisseurs mesurées à l'aide d'un quartz vibrant (cf (18) figure 10) sont de 5 μm pour le gallium, 0,2 μm pour le bismuth et 0,1 μm pour le mercure.

En prenant soin de maintenir à très basse température le substrat, il a donc été possible de préparer des films de métaux purs amorphes d'épaisseurs jamais atteintes jusqu'ici et nettement supérieures aux valeurs critiques théoriques (cf chapitre I § B 1 d). C'est là un résultat important qui nous permet d'envisager l'étude structurale de ces matériaux par diffraction des rayons X.

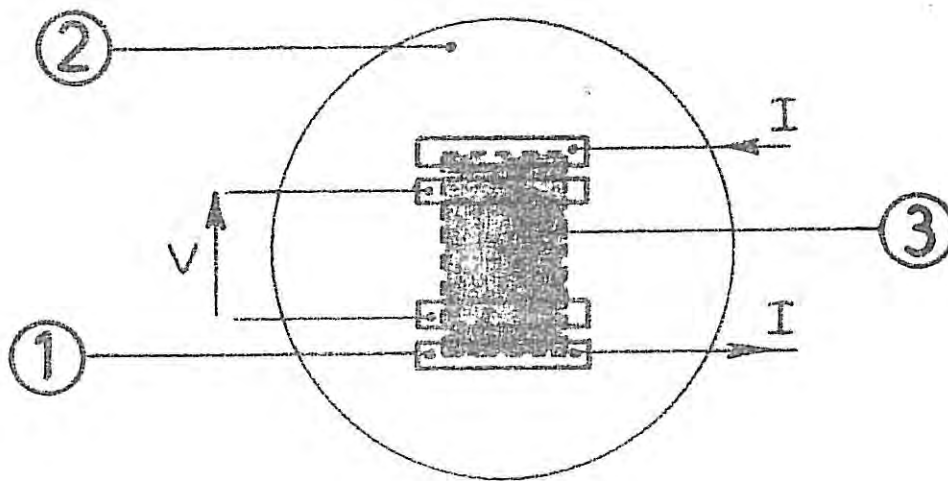


figure 15 : Mesure de la résistance électrique des dépôts par la méthode des quatre électrodes.

- 1 - électrodes en cuivre
- 2 - support de saphir
- 3 - dépôt

II - CARACTERISATION

A l'exception des films très minces (8 à 10 Å Belevtsev et Al 1973), les dépôts amorphes cristallisent lorsqu'on élève la température et le passage de l'état amorphe à l'état cristallin s'accompagne d'un changement dans les propriétés physiques. L'étude de la cristallisation est donc un moyen de caractériser un amorphe. De nombreuses méthodes expérimentales peuvent être utilisées à cet effet ; elles mettent en oeuvre des mesures thermiques, mécaniques, magnétiques, électriques ou des expériences de diffraction (électrons, rayons X, neutrons). Toutes ces méthodes de caractérisation sont complémentaires et l'emploi simultané de plusieurs d'entre elles est souhaitable pour une identification sans ambiguïté de l'état étudié. Dans ce travail nous avons choisi d'utiliser selon le matériau soit l'analyse thermique différentielle (A.T.D.) soit les mesures de résistance électrique en fonction de la température et à chacune de ces deux méthodes, nous avons adjoint une étude par diffraction des rayons X. Dans ce paragraphe, nous ne développerons que les méthodes de caractérisation autres que la diffraction des rayons X.

A. Mesures de résistance électrique

Parmi tous les états possibles : amorphe, cristal métastable ou stable d'un métal supraconducteur, la température de transition supraconductrice est en général plus élevée dans un état désordonné que dans le cristal (Garland et Al 1968). L'étude de l'évolution de la résistance électrique en fonction de la température d'un supraconducteur permet donc de caractériser l'état amorphe d'un échantillon par sa température de transition supraconductrice. En outre, la transformation amorphe-cristal s'accompagne d'une variation de résistivité ; au cours du réchauffement de l'échantillon, il est donc possible de confirmer son état amorphe *a posteriori* par la détermination de sa température de cristallisation. La cristallisation du dépôt amorphe peut aussi conduire à l'apparition de phases cristallines métastables avant l'obtention de l'état cristallin final stable. En plus de la connaissance du domaine de stabilité de l'échantillon amorphe en fonction de la température, cette étude permet aussi la mesure des températures de transformation des phases cristallines métastables en phase stable.

1 - Appareillage

L'étude de la résistance électrique des couches se fait par la méthode des quatre électrodes. Pour cela, quatre lamelles rectangulaires de cuivre de faibles dimensions (4 x 1 x 0,01 mm (1) Figure 15) sont fixées sur le

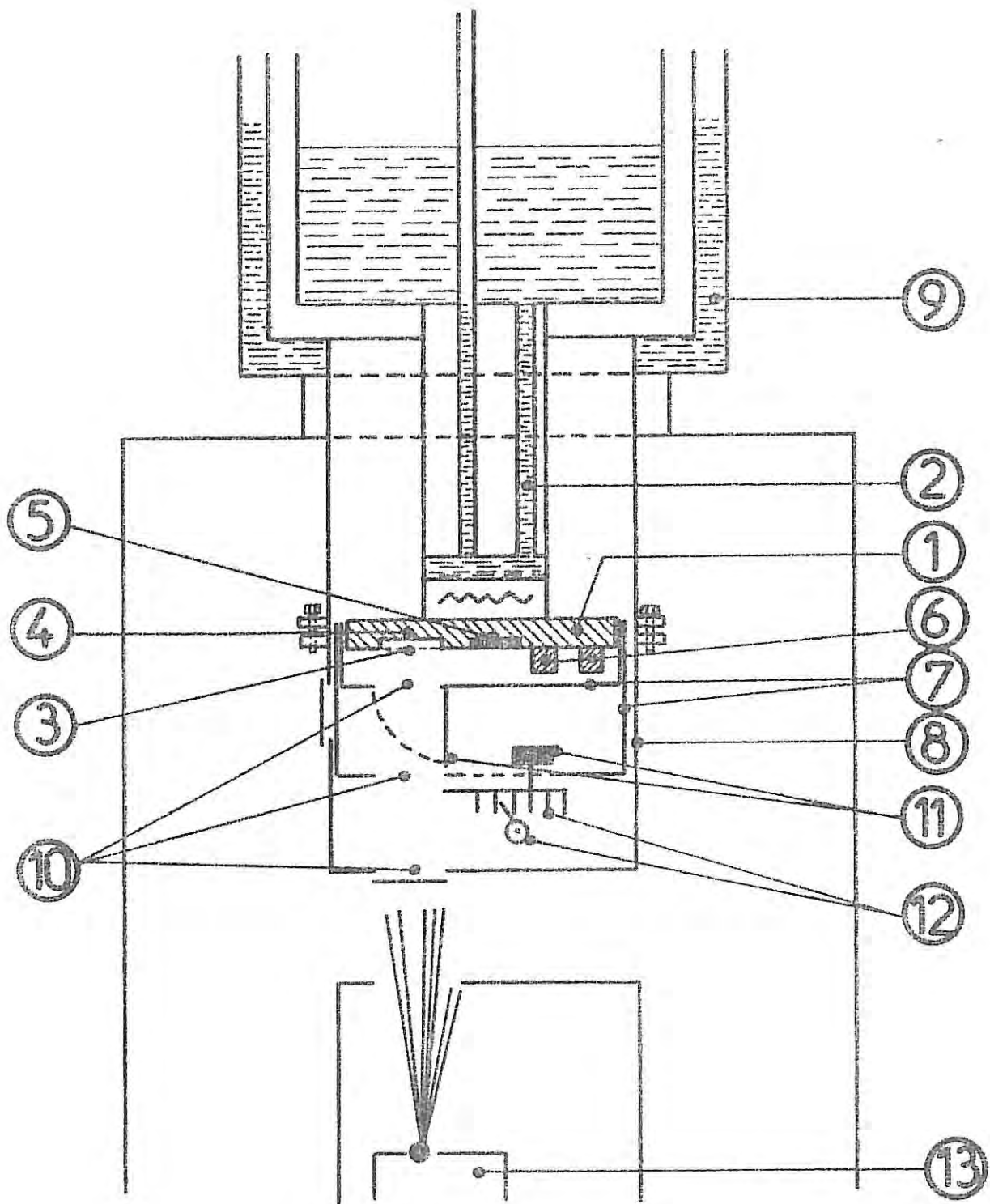


figure 16 : Vue d'ensemble du porte échantillon fixe utilisé pour les mesures de résistances électriques à très basse température et monté sur le cryostat.

- | | |
|---|--|
| 1 - bloc en cuivre massif | 8 - écran à la température de l'azote liquide |
| 2 - réservoir d'hélium | 9 - réservoir d'azote liquide |
| 3 - logement du support de saphir | 10 - orifices de passage des vapeurs métalliques |
| 4 - sonde carbone | 11 - aimants |
| 5 - sonde de platine | 12 - système à crémaillère |
| 6 - pièces de cuivre | 13 - creuset d'évaporation |
| 7 - écrans à la température de l'hélium liquide | |

support de saphir (2). Elles sont recouvertes d'une fine pellicule de graphite (quelques microns) qui assure le bon contact électrique entre le dépôt (3) et les électrodes et empêche, à haute température, la formation d'alliage avec le film déposé. Les électrodes sont ensuite reliées à des sorties de courant et de tension constituées de fils de cuivre de 125 μm de diamètre.

Le support ainsi préparé est ensuite placé dans le logement prévu à cet effet sur le porte échantillon à orientation variable, ceci afin de pouvoir faire une caractérisation simultanée par mesure de résistivité et de diffraction des rayons X. Pour une mesure précise des basses températures de transition supraconductrice des éléments étudiés, nous avons aussi réalisé un second porte échantillon spécialement adapté. Ce porte échantillon fixe (1) figure 16) est un bloc de cuivre massif cylindrique en contact direct avec le réservoir d'hélium liquide (2) du cryostat. Il comporte un logement (3) pour le substrat en saphir. A proximité immédiate, deux orifices ont été prévus pour être occupés l'un par une sonde de mesure des basses températures constituée par une résistance de carbone (4) l'autre par une résistance de platine (5) qui sert à la mesure des températures élevées. Des joints d'indium assurent un bon contact thermique entre le support et le porte échantillon. Pour atténuer le gradient de température qui existe le long des fils de cuivre qui servent aux mesures de la résistance électrique et de la température du dépôt, on dispose ces fils d'amenée en spirale et sur une grande longueur sur des pièces de cuivre (6) vissées à même le porte échantillon. L'homogénéité de la température au voisinage de l'échantillon est assurée par trois écrans de radiation thermique : deux de ceux-ci (7) sont en contact thermique avec le réservoir l'hélium liquide, le troisième (8) est fixé sur le réservoir d'azote liquide (9). Chacun de ces écrans comporte à sa base une ouverture de faible dimension (10) destinée au passage des vapeurs lors d'un dépôt. Pour éviter les pertes thermiques par conduction, la fermeture ou l'ouverture des différents orifices se fait par des actions à distance à l'aide de dispositifs magnétiques : alors que sur l'écran (8) on utilise un électro-aimant, sur les écrans (7) on se sert de la force de répulsion de deux aimants (11). Le rapprochement de ces aimants est assuré par un système à crémaillère débrayable (12) actionné de l'extérieur par un passage tournant magnétique.

Avec ce dispositif, il a été possible d'obtenir au niveau de l'échantillon une température de 4,3 K. La sonde de carbone jusqu'à 30 K et la sonde de platine au delà permettent d'apprécier la température avec une précision estimée à un dixième de degré près. Cette précision est suffisante pour des expériences de caractérisation.

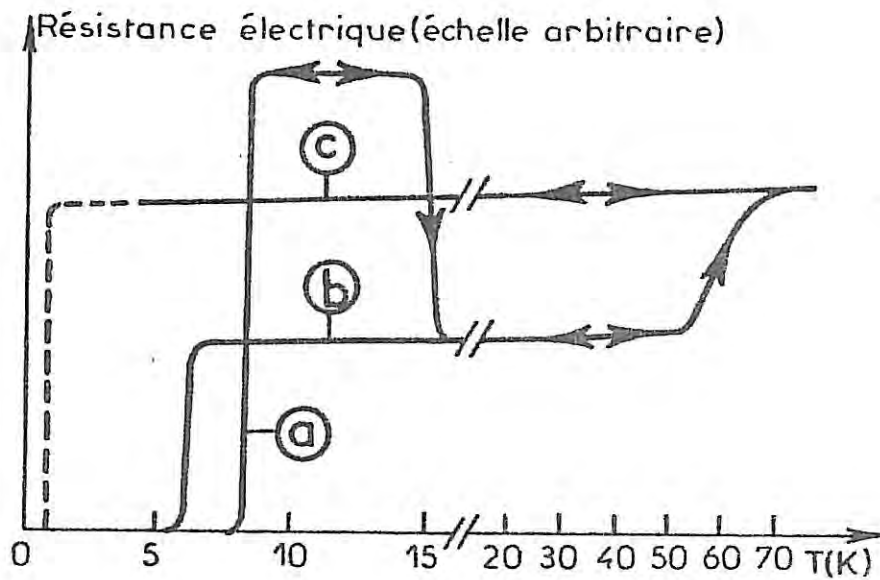
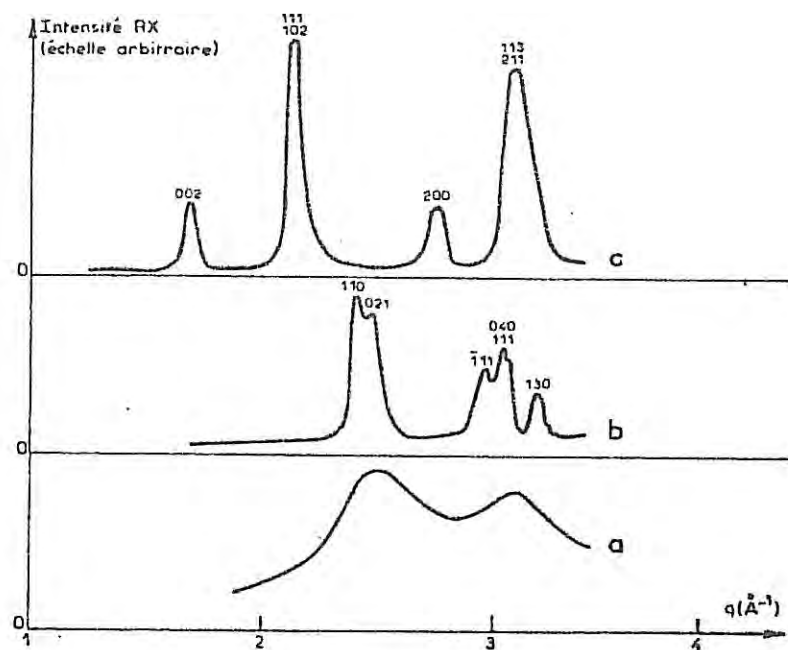


Figure 17 : Variation de la résistance électrique des dépôts de Gallium en fonction de la température.

a - gallium amorphe b - gallium β c - gallium α

en encart : diagramme de diffraction des rayons X montrant l'évolution d'un dépôt de gallium avec la température

a - amorphe immédiatement après dépôt à 4,8 K

b - Ga β après réchauffement à 15 K

c - Ga α après réchauffement à 50 K

2 - Conduite d'une expérience

Dans un vide ionique de 10^{-8} torr, les vapeurs métalliques sont condensées sur le substrat en saphir maintenu à 4,8 K. Immédiatement après la fin de l'évaporation et tandis que le dépôt est toujours sous vide et à la température de 4,8 K, on s'assure par diffraction X que l'échantillon ne présente pas de raies de Bragg autres que celles du cuivre qui constitue les électrodes et dont les positions angulaires sont parfaitement connues. On réchauffe ensuite le support pour suivre les variations de la résistance électrique en fonction de la température avec un enregistreur X-Y. Si le dépôt est supraconducteur, la première discontinuité de la courbe permet de déterminer la température de transition supraconductrice de l'échantillon. Lorsque le réchauffement est poursuivi jusqu'à ce qu'une nouvelle discontinuité apparaisse, celle-ci peut indiquer la cristallisation du dépôt. Un diffractogramme réalisé à ce moment permet de vérifier les indications données par les mesures de résistance électrique ; la température de cristallisation de la couche est ainsi déterminée sans ambiguïté. La nature amorphe du dépôt initial étant confirmée et caractérisée par ses températures de transition supraconductrice et de cristallisation, on refroidit l'échantillon dans le but de déterminer la 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 la transition de la phase métastable en la phase stable correspond aussi à une brusque variation de la résistivité.

On refait ensuite une autre expérience avec le porte échantillon spécialement adapté aux mesures de résistance électrique à très basse température pour déterminer de façon précise les températures de transition supraconductrice des différentes phases amorphe et cristalline de l'échantillon.

3 - Résultats

Les dépôts de gallium amorphe d'environ 5 μm d'épaisseur ont une température de transition supraconductrice de $8,2 \pm 0,1$ K (figure 17, branche a). 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 $6,0 \pm 0,1$ K (branche b) : 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

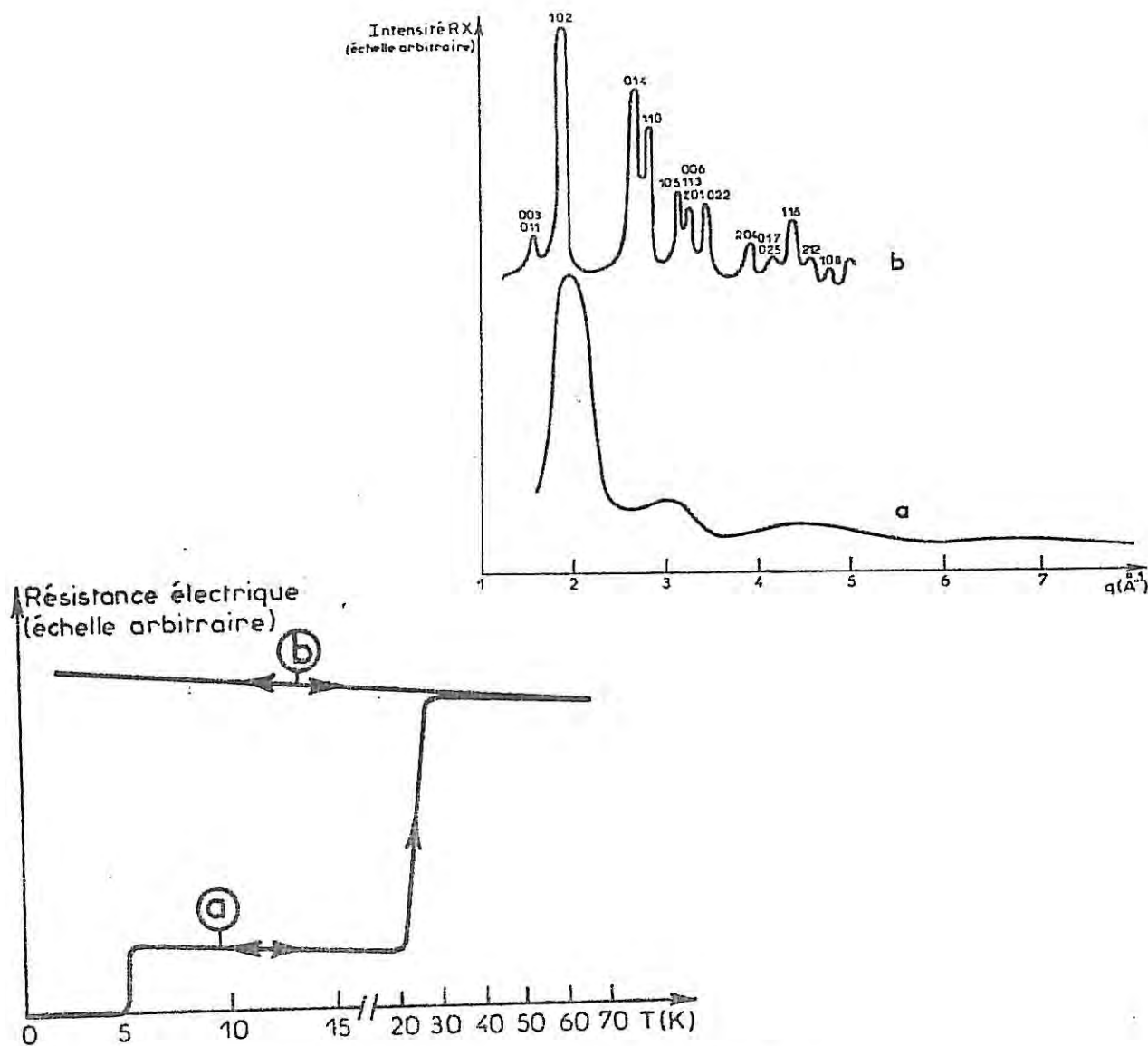


Figure 18 : Variation de la résistance électrique des dépôts de Bismuth en fonction de la température.
 a - bismuth amorphe b - bismuth cristallisé

en encart : diagrammes de diffraction des rayons X montrant l'évolution d'un dépôt de bismuth avec la température

- a - amorphe immédiatement après dépôt à 4,8 K
- b - cristallin après réchauffement à 30 K

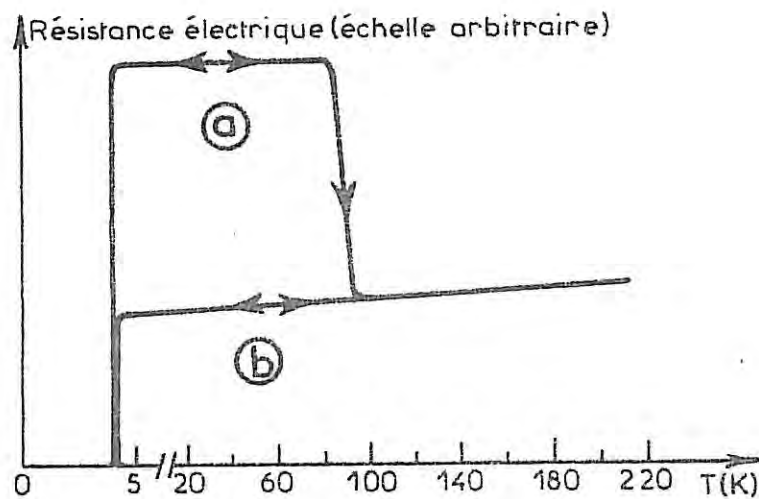
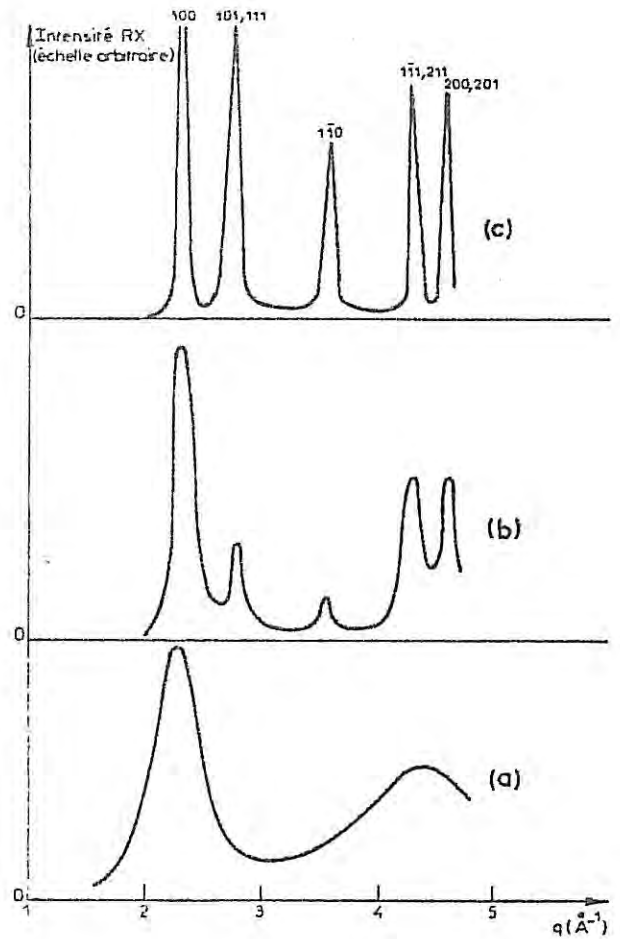


Figure 19 : Variation de la résistance électrique des dépôts de Mercure en fonction de la température

a - mercure amorphe b - mercure α

en encart : diagrammes de diffraction des rayons X montrant l'évolution d'un dépôt de mercure avec la température.

- a - amorphe immédiatement après dépôt à 4,8 K
- b - microcristallin après réchauffement à 100 K
- c - cristallin après réchauffement à 200 K

Ga β monoclinique qui est apparue (en encart, courbe b). Un réchauffement ultérieur de Ga β conduit à sa transformation vers 50 K en la forme stable orthorhombique Ga α . Comme la température de supraconduction de Ga α est égale à 1,08 K, on n'observe plus de transition supraconductrice lors du refroidissement (figure 17, branche c).

La température de transition supraconductrice des dépôts amorphes de bismuth d'environ 0,2 μ m d'épaisseur est égale à $5,1 \pm 0,1$ K (figure 13, branche a). Au réchauffement on observe cette fois-ci entre 20 et 30 K une croissance très nette de la résistance électrique. Au refroidissement, il ne se produit aucune transition supraconductrice (figure 18, branche b). Un diffractogramme (en encart) montre alors que le dépôt est cristallisé dans la forme stable et l'on sait que le bismuth cristallin n'est pas supraconducteur. Ceci montre que le bismuth amorphe a un caractère plus métallique que le bismuth cristallin.

Les dépôts de mercure d'environ 0,1 μ m d'épaisseur ont une température de transition supraconductrice du même ordre de grandeur que celle des phases cristallines Hg α et Hg β c'est-à-dire $4,1 \pm 0,1$ K (figure 19, branche a). Pour déterminer cette température nous avons rencontré de nombreuses difficultés : les unes liées à la nécessité de refroidir les échantillons à une température inférieure à celle de l'hélium liquide, les autres relatives aux ruptures fréquentes des contacts électriques. Le réchauffement des dépôts amorphes montre que la cristallisation se produit vers 80-100 K et qu'elle s'accompagne d'une décroissance de la résistance électrique (figure 19, branche a). Au refroidissement, on observe une température de transition supraconductrice qu'il n'est pas possible de distinguer de celle de la phase amorphe (figure 19, branche b). Les diagrammes de diffraction des rayons X montrent alors que les dépôts sont microcristallisés (en encart, courbe b) et que leur recristallisation complète ne se produit que vers 200 K (en encart, courbe c).

4 - Discussion

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

Méthodes d'étude (1)	Références	Épaisseurs	Températures de transition supraconductrice (K)
R	Komnik et al 1974	10 à 25 Å	5 à 6
ET	Granqvist 1974	30 à 750 Å	4,2 à 6,13
IR	Harris et al 1969	143 à 200 Å	5,82 à 6,11
R	Büchel et al 1954	400 Å	inférieure à 6
R	Lazarev et al 1971	600 Å	6
ET	Chen et al 1969	1000 Å	6,11(5,1) [*]
ET	Zavaritskii 1970	-	6,0
ET	Leslie et al 1970	1000 Å	6,11
ET	Jackson et al 1971	1000 Å	6,2 (6,6) [*]
R	Bergmann 1973	1500 Å	6,23
ET	Minnigerode et al 1968	-	6,0
R	Ce travail 1981	0,2 µm	5,1

Tableau 2 : Comparaison des températures de transition supraconductrice trouvées pour le Bismuth amorphe

* valeur théorique calculée en utilisant la formule de Garland et al 1968

(1) R = résistivité
ET = effet tunnel
IR = infra rouge

Méthodes de mesure	Références	Épaisseurs	Températures de transition supraconductrice (K)
R	Baumann 1956	2000 à 100 Å	8,65 à 8,3
ET	Leslie et Al 1970		8,56 - 8,17
R	Haugle et Al 1969-1971	6000 à 150 Å	8,50 - 8,46
R	Lazarev et Al 1971	2000 Å	8,5
R	Komnik et Al 1974	40 à 70 Å	8,5
ET	Granqvist et Al 1974	2000 à 30 Å	8,5 à 8,4
ET	Minnigerode et Al 1968	1000 Å	8,67
IR	Harris et Al 1969	210 à 48 Å	8,4
R	Büchel et Al 1954	1200 Å	8,4
ET	Cohen et Al 1967	2000 Å	8,4
ET	Zavaritskii 1970		8,4
ET	Jackson et Al 1971	1600 Å	8,5
ET	Mühl et Al 1968		8,4
ET	Washita et Al 1973		8,3
R	Bergmann 1973	1650 Å	8,27
ET	Leslie et Al 1970		8,16 à 7,13
ET	Cohen et Al 1967	2000 Å	7,9
MM	Bosio et Al 1969	gouttes Ø 10; 30µm	7,85
IR	Harris et Al 1969	210 à 48 Å	7,74 à 6,26
MM	Feder et Al 1966	gouttes Ø 50 µm	7,62
MM	Bogomolov et Al 1970	30 à 70 Å	7,2 à 6,8
MM	Bosio et Al 1967	gouttes Ø 10-30µm	6,9
R	Lazarev et Al 1971	6000 Å	6,6
R	Baumann 1956	2000 à 100 Å	6,5
ET	Leslie et Al 1970		6,43
ET	Cohen et Al 1967	2000 Å	6,4
MM	Bogomolov et Al 1970	30 à 70 Å	6,4 à 6,1
IR	Harris et Al 1969	1200 Å	6,3 E
ET	Minnigerode et Al 1968	1000 Å	6,21
ET	Mühl et Al 1968		6,2
MM	Feder et Al 1966	gouttes Ø 50 µm	6,2
MM	Parr et Al 1973	gouttes Ø 26 µm	6,07
MM	Bosio et Al 1965	gouttes Ø 100 à 700µm	6,0

Tableau 3 : Comparaison des températures de transition supraconductrice trouvées pour le Gallium

(1) R = Résistivité ; ET = Effet tunnel ; IR = Infra-rouge ; MM = mesures magnétiques

a. Températures de transition supraconductrice

La température de transition supraconductrice de $5,1 \pm 0,1$ K que nous trouvons pour le bismuth amorphe est inférieure aux températures généralement citées dans la littérature (tableau 2). Le fait que les auteurs étudient des échantillons de très faible épaisseur et utilisent dans certains cas des impuretés qui stabilisent les dépôts, peut expliquer la divergence des résultats. A partir de la formule théorique de Garland et Al (1968):

$$T_c = \frac{\omega_{ph}}{1,26} \exp - \frac{1 + \lambda}{A(1 - 0,5 \mu^*) \lambda - \mu^*}$$

- ω_{ph} = fréquence de vibration des phonons
- λ = constante de couplage électron-phonon
- A = constante de l'ordre de l'unité
- μ^* = pseudo potentiel

Chen et Al (1969) et Jackson et Al (1971), ont trouvé des valeurs en bon accord avec nos résultats expérimentaux (respectivement 5,1 et 4,6 K selon les valeurs de λ).

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 3 la grande dispersion des résultats due, d'une part aux incertitudes liées aux variations de T_c avec l'épaisseur des dépôts et d'autre part à l'existence des variétés cristallines métastables $Ga\beta$, $Ga\gamma$, $Ga\epsilon$, $Ga\delta$ dont les températures de supraconduction sont respectivement 6,0 - 6,9 - 7,6 et 7,8 (Cortes 1974), 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'a été réalisé conjointement avec les mesures de résistance électrique. Ce travail montre donc que les températures de transition supraconductrices voisines de 6 K concernent la variété $Ga\beta$; il confirme aussi

Références	Epaisseurs	Température de transformation amorphe - cristal
Komnik et Al 1973	10 à 25 Å	130 à 150 K
Fujimé 1966	200 à 300 Å	20 K
Büchel et Al 1954	400 Å	15 à 20 K
Lazarev et Al 1971	500 Å	12 à 35 K
Ce travail 1981	0,2 µm	20 à 35 K

Tableau 4 : comparaison des températures de cristallisation trouvées pour les dépôts amorphes de Bismuth.

Références	Epaisseurs	Température de transformation amorphe → Ga β	Température de transformation Ga β + Ga α
Komnik et Al 1974	40 à 70 Å	70 à 110 K	110 à 150 K
Ichikawa 1973	150 Å	103 K	249 K
Lazarev et Al 1971	200 Å	14 K	60 K
Fujime 1966	200 à 300 Å	90 K	160 K
Büchel et Al 1954	1200 Å	15 K	60 K
Ce travail 1981	5 µm	15 K	50 K

Tableau 5 : comparaison des températures de cristallisation des dépôts amorphes de Gallium en Gaβ et des températures de transformation Gaβ en Gaα.

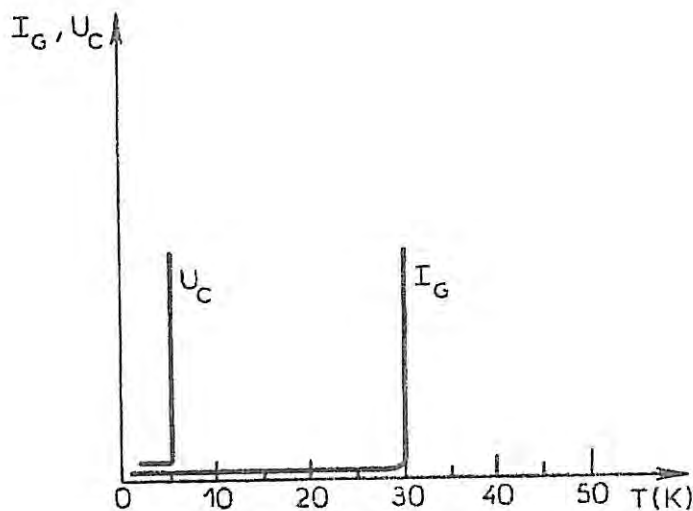


Figure 20 : allure des variations des vitesses de germination I_G et de croissance U_C du bismuth avec la température.

les résultats obtenus jusqu'alors sur les échantillons massifs constitués de fines gouttelettes.

b. Cristallisation des dépôts amorphes

Les tableaux comparatifs 4 et 5 montrent l'influence de l'épaisseur du dépôt sur les températures de cristallisation. Comme prévu dans la théorie développée au chapitre 1, on constate que les températures de cristallisation sont d'autant plus élevées que le dépôt est moins épais.

En ce qui concerne le processus de cristallisation, nous pouvons faire deux remarques :

— lors de l'élaboration des dépôts amorphes, nous avons constaté qu'à 4,8 K, il se produit une cristallisation spontanée des échantillons dès que leur épaisseur dépasse une certaine valeur limite qui varie avec la nature du métal.

— grâce aux mesures de résistance électrique en fonction de la température, il a été mis en évidence que les dépôts amorphes de gallium, bismuth et mercure préparés cristallisent au réchauffement à des températures respectives d'environ 15,30 et 100 K. Ces deux résultats montrent ainsi qu'un dépôt amorphe d'épaisseur supérieure à l'épaisseur limite est instable même à très basse température ; par contre un dépôt amorphe d'épaisseur inférieure ou égale à l'épaisseur limite peut exister jusqu'à une température nettement supérieure à 4,8 K.

A partir de ces deux remarques essayons de comprendre le processus de cristallisation de chacun des métaux amorphes étudiés.

Gallium : à 4,8 K les dépôts de gallium adhèrent au support jusqu'à des épaisseurs d'environ 5 μm et il existe donc un bon contact thermique entre l'échantillon et le substrat. Au delà de 5 μm , il y a un décollement partiel du dépôt (ce que nous avons pu vérifier optiquement et grâce à des mesures de diffraction de rayons X) qui supprime le contact thermique avec le support. Au cours d'un dépôt supplémentaire, la température de la couche s'élève et la cristallisation s'ensuit.

Bismuth : pour le bismuth, la cristallisation spontanée à 4,8 K s'obtient pour une épaisseur de dépôt supérieure à 0,2 μm . Au réchauffement, de tels dépôts ne cristallisent que vers 30 K : on peut donc admettre que la vitesse de germination I_G est nulle jusqu'à 30 K (cf chapitre 1 § II A 1 a) et que la vitesse de croissance U_c n'est pas négligeable même à 4,8 K (figure 20) puisque

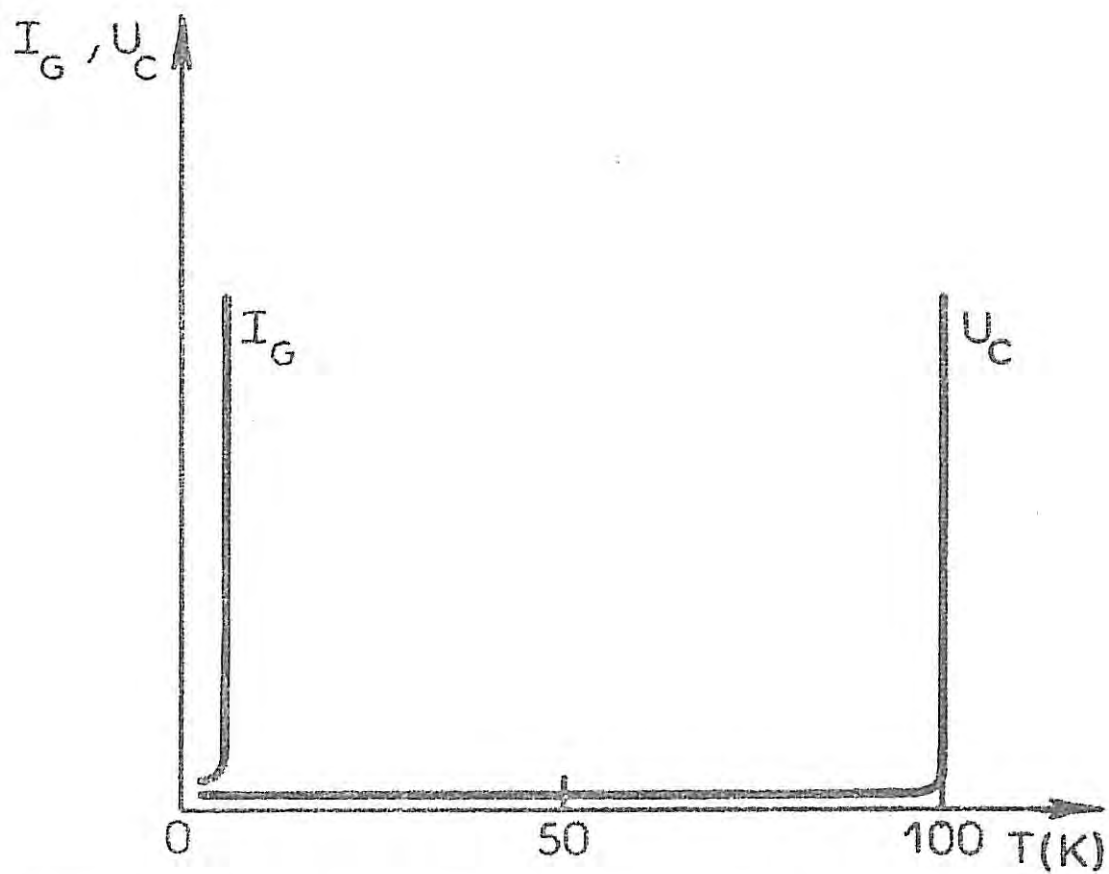


figure 21 : allure des variations des vitesses de germination I_G et de croissance U_C du mercure avec la température.

la transformation en chaleur de l'énergie cinétique de nouveaux atomes déposés sur une couche de $0,2 \mu\text{m}$ suffit à la faire cristalliser. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons préparé à $4,8 \text{ K}$ des couches de bismuth de 1000 \AA d'épaisseur alternées avec des couches de magnésium de 200 \AA , et nous avons réalisé des diagrammes de diffraction de rayons X après chaque dépôt. Comme le magnésium est transparent aux rayons X, il était possible de suivre l'évolution structurale du bismuth seul. Nous avons alors constaté que la cristallisation spontanée ne s'obtenait plus à $0,2 \mu\text{m}$ mais à des épaisseurs supérieures à $2 \mu\text{m}$. Ce résultat montre qu'en isolant les uns des autres des dépôts de bismuth, on limite la cristallisation à une seule couche, et l'on peut ainsi obtenir d'importantes épaisseurs de bismuth amorphe.

Mercure : lorsque les dépôts de mercure amorphe atteignent $0,1 \mu\text{m}$, un dépôt supplémentaire entraîne l'apparition de microcristaux au sein d'une matrice amorphe ; ceci a été vérifié grâce à la réalisation de diagrammes de diffraction de rayons X. Au réchauffement, la cristallisation des films de mercure amorphe d'épaisseur inférieure à $0,1 \mu\text{m}$ ne commence que vers 100 K . On peut donc penser qu'à $4,8 \text{ K}$, un dépôt supplémentaire sur une couche de $0,1 \mu\text{m}$ d'épaisseur élève la température et entraîne la formation de germes critiques qui cependant ne croissent pas car, dans ce cas, la vitesse de germination I_G est élevée même à $4,8 \text{ K}$ alors que la vitesse de croissance cristalline U_c est nulle jusqu'à 100 K (figure 21).

B. Analyse Thermique Différentielle (A.T.D.)

Comme nous venons de le voir, les dépôts amorphes préparés à $4,8 \text{ K}$ cristallisent lorsqu'on élève la température. L'étude de la cristallisation d'un matériau amorphe grâce à des mesures thermiques est donc un autre moyen de la caractériser (Dixmier 1977). Parmi ces mesures, l'A.T.D. est une méthode bien adaptée : c'est une technique très sensible qui permet de déterminer quantitativement la chaleur mise en jeu lors de la cristallisation.

Malgré les difficultés inhérentes aux mesures d'A.T.D. sur des dépôts de faible masse, nous avons choisi d'utiliser cette méthode de mesure pour caractériser les dépôts amorphes de gallium pour deux raisons :

— parmi les trois métaux étudiés, le gallium est le matériau qui convient le mieux aux mesures envisagées puisque des films de $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur ont pu être obtenus à l'état amorphe.

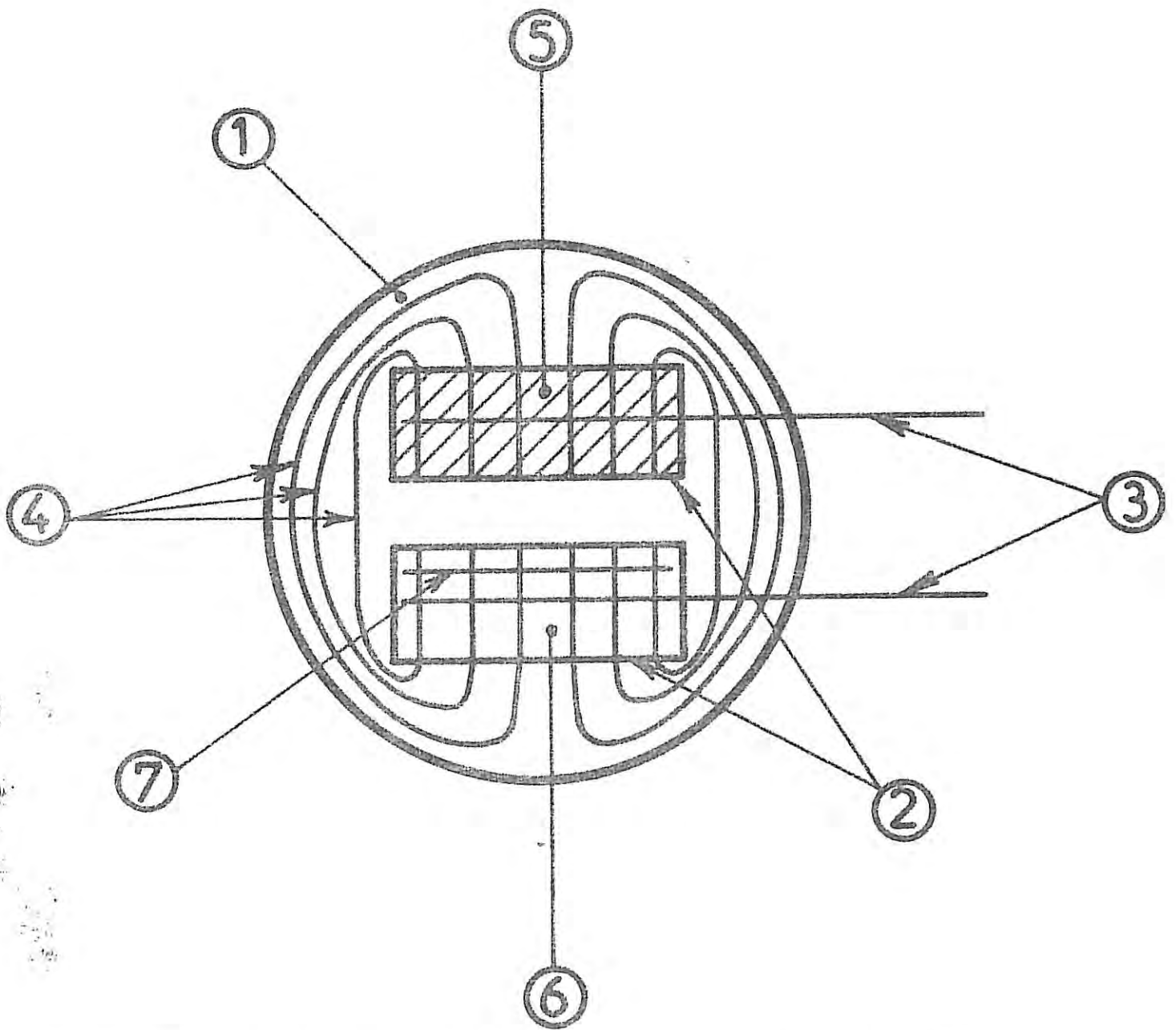


Figure 22 : dispositif d'analyse thermique différentielle (échelle x 3,5)

— seul le gallium amorphe cristallise en une phase métastable $Ga\beta$ qui se transforme ensuite en la phase stable $Ga\alpha$. Comme la valeur de la chaleur de transition $Ga\beta \rightarrow Ga\alpha$ est connue (Cortés 1974), il est possible d'utiliser cette valeur pour étalonner le dispositif d'A.T.D. et avoir une estimation de la chaleur libérée lors de la cristallisation des dépôts amorphes en $Ga\beta$.

1 - Dispositif et conduite d'une expérience (Bererhi et Al 1978)

Le dispositif d'A.T.D. spécialement conçu pour l'étude des dépôts de gallium est représenté sur la figure 21. Sur un support de saphir (1) est fixé un thermocouple différentiel : les soudures de celui-ci sont deux lamelles d'aluminium (2) de faible épaisseur (10 μ m) sur lesquelles ont été soudés deux fils de chromel (3) et six fils d'alliage or-fer (4). L'une des lamelles d'aluminium sert de substrat pour le dépôt obtenu par évaporation (5), l'autre occultée par un écran est prise comme soudure de référence. Le choix des couples or-fer/chromel est motivé par le fait que ceux-ci possèdent un pouvoir thermoélectrique élevé dans le domaine des basses températures. La disposition géométrique adoptée pour les fils de thermocouple permet l'étude du dépôt sur toute sa surface : il en résulte une sensibilité accrue dans la détection de l'écart de température entre les soudures du thermocouple lors d'un phénomène thermique. Une résistance chauffante constituée par un fil de manganine (7) est fixée sur la soudure de référence : elle permet l'étalonnage ultérieur du thermocouple. Une fois que le dispositif d'A.T.D. est placé sur le porte échantillon à orientation variable, l'expérience se déroule de la façon suivante :

dans un vide de 10^{-6} torr, les vapeurs de gallium sont condensées sur la soudure du thermocouple prévue à cet effet. Immédiatement après la fin de l'évaporation et tandis que le dépôt est toujours sous vide et à la température de 4,8 K, on s'assure, en utilisant le diffractomètre à rayons X θ - θ (qui sera décrit au chapitre suivant) que l'échantillon ne présente pas de raies de Bragg autres que celles de l'aluminium qui sert de substrat. On réchauffe ensuite le support et l'on suit la cinétique de cristallisation de la couche préparée.

2 - Résultats et discussion

Les dispositifs de diffraction de rayons X et d'A.T.D. ont permis simultanément de mettre en évidence la cristallisation du dépôt de gallium :

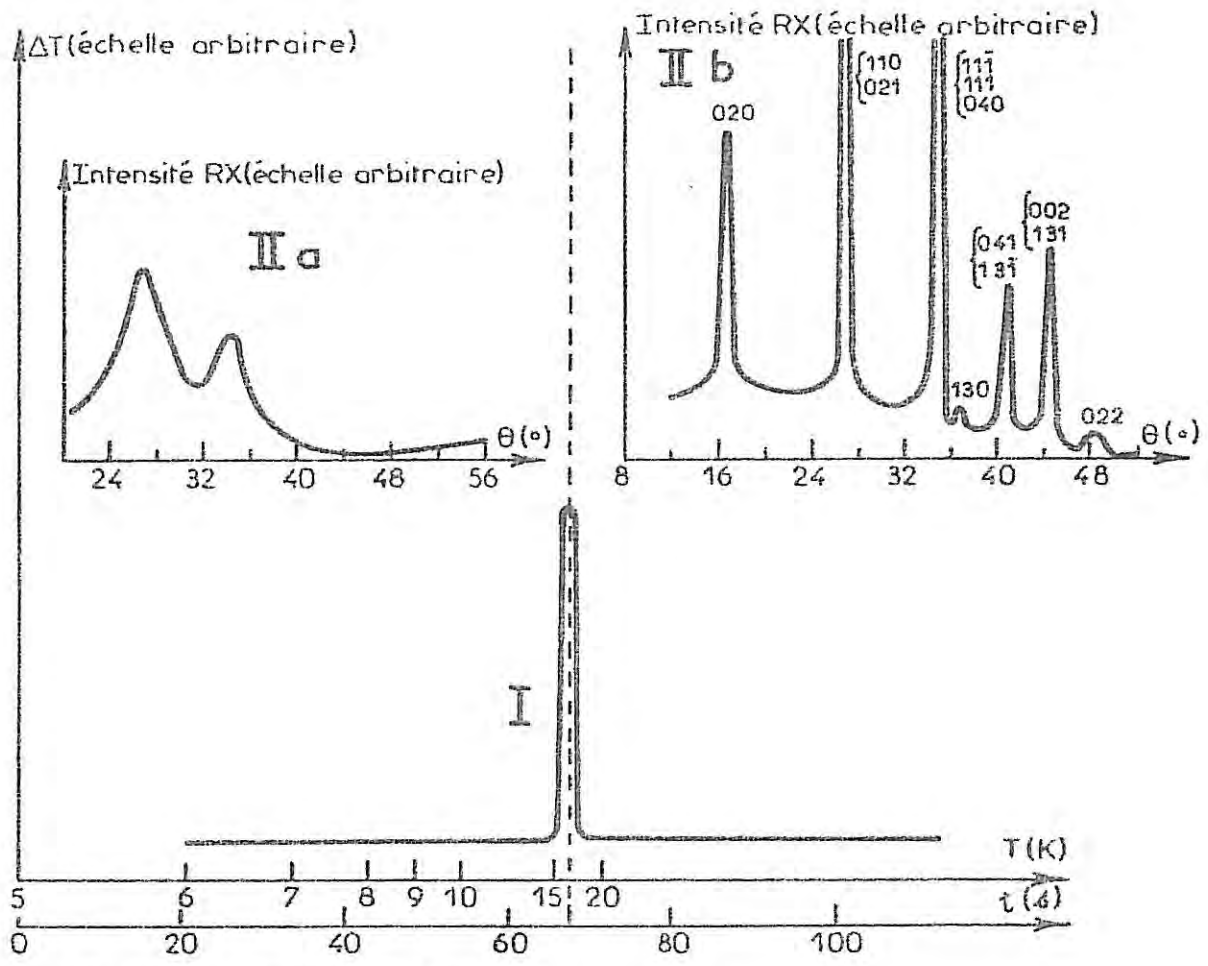


Figure 23 : I : Thermogramme d'un dépôt de gallium
 II : Diffractogrammes d'un dépôt de gallium
 a - gallium amorphe immédiatement après un dépôt à 4,8 K
 b - gallium B immédiatement après cristallisation vers 17 K

Immédiatement après évaporation à 4,8 K, le diffractogramme indique la nature non cristalline du dépôt (figure 23 II a). Au réchauffement, entre 15,0 et 17,5 K, alors que sur le thermogramme on détecte un pic de cristallisation exothermique (figure 23 I), sur le diffractogramme et au même instant apparaissent les raies de Bragg de la phase cristalline métastable β (figure 23 II b).

Pour avoir une estimation de la chaleur libérée lors de la cristallisation du dépôt, on compare cette quantité de chaleur à celle qui accompagne la transformation du même dépôt de la phase cristalline $\text{Ga}\beta$ en la phase stable $\text{Ga}\alpha$. D'après les résultats obtenus précédemment par mesure de résistivité (chapitre 2 § A.3) on sait que la transition $\text{Ga}\beta \rightarrow \text{Ga}\alpha$ a lieu vers 50 K, comme d'après les mesures faites par Cortes (1974) on sait aussi que la chaleur de transformation correspondante vaut $2,1 \text{ kJ.mole}^{-1}$; on s'affranchit ainsi de la nécessité de connaître la masse de l'échantillon. Sur les thermogrammes qui résultent de nos expériences, le rapport des aires sous les pics qui caractérisent les transformations gallium non cristallin $\rightarrow \text{Ga}\beta$ d'une part et $\text{Ga}\beta \rightarrow \text{Ga}\alpha$ d'autre part, est égal à 0,22. Ces transformations ont lieu respectivement vers 17 et 49 K et il faut tenir compte de la variation avec la température du pouvoir thermoélectrique du couple, de la capacité calorifique des différents matériaux et des diverses pertes thermiques. Ces contributions ont été évaluées à posteriori en dissipant respectivement aux températures de 17 et 49 K (c'est-à-dire aux températures où se produisent les transitions de phase) des quantités de chaleur connues, dans la résistance électrique solidaire de la soudure de référence du thermocouple et de façon à avoir sur les thermogrammes des pics dont les aires soient comparables à celles obtenues lors des transformations de phase du dépôt. Nous avons observé une sensibilité environ sept fois plus élevée à 49 K qu'à 17 K. Il en résulte que l'ordre de grandeur de la quantité de chaleur mise en jeu lors de la transition Ga non cristallin $\rightarrow \text{Ga}\beta$ est de 3 kJ.mole^{-1} . Rappelons que pour la transition Ga amorphe $\rightarrow \text{Ga}\beta$, Sander (1957), donne une enthalpie d'environ $1,3 \text{ kJ.mole}^{-1}$: l'écart observé entre ces deux résultats s'explique plus par les difficultés inhérentes aux mesures calorimétriques effectuées sur des couches minces que par une différence de structure entre les dépôts. Il est à remarquer que la quantité de chaleur mesurée lors de la transition Ga non cristallin $\rightarrow \text{Ga}\beta$ (3 kJ.mole^{-1}) est une valeur voisine de celle de la cristallisation du liquide en $\text{Ga}\beta$ ($2,65 \text{ kJ.mole}^{-1}$ à 256 K). Cette valeur est évidemment trop élevée pour pouvoir être considérée comme provenant de la recristallisation d'un dépôt microcristallisé (Mazière 1978).

Ces mesures thermiques différentielles permettent donc de conclure que les dépôts de gallium de quelques microns d'épaisseur obtenus par condensation de la vapeur sur un substrat refroidi à 4,8 K sont bien amorphes et non microcristallisés. La détermination par diffraction des rayons X de leur structure peut donc maintenant être entreprise ; nous y ajouterons aussi celle du bismuth et du mercure amorphes.

CHAPITRE 3

STRUCTURE DES DEPOTS AMORPHES
DE GALLIUM, BISMUTH ET MERCURE

I - CHOIX DES RAYONS X

De nombreuses techniques de mesure ont jusqu'à présent été utilisées pour l'étude structurale des solides non cristallins. L'ordre local dans les verres métalliques obtenus en couches de quelques microns d'épaisseur a été étudié par diffraction des rayons X (Dixmier 1969, Bererhi et Al 1979) plus rarement par diffraction des neutrons (Bletry et Al 1974, Boucher 1980) et on commence à les étudier par EXAFS (Raoux et Al 1980).

Dans le cas des métaux purs amorphes préparés par condensation de la vapeur sur des supports refroidis à très basse température, les études structurales ont surtout été faites par diffraction des électrons (Büchel et Al 1954, Fujimé 1966). Cette technique, bien adaptée à la faible épaisseur des échantillons réalisés, présente cependant quelques inconvénients :

La forte interaction des électrons avec la matière peut entraîner l'existence d'un effet thermique susceptible de modifier localement la structure des dépôts ; de plus les diffusions inélastique et multiple sont importantes et l'estimation de ces contributions ainsi que celle relative à la diffraction du support sont difficiles à évaluer.

En utilisant la diffraction des rayons X, on évite certains de ces inconvénients et cela d'autant plus que l'épaisseur des échantillons est importante, ce qui est notre cas. L'étude de la structure atomique par diffraction des rayons X que nous allons entreprendre est la première du genre car elle concerne des dépôts de métaux purs amorphes épais ; elle est effectuée "in situ" sous vide et à basse température.

II - FONCTION DE CORRELATION DE PAIRE ET FACTEUR DE STRUCTURE D'UN SOLIDE AMORPHE

Pour rendre compte de l'arrangement atomique dans les matériaux amorphes, on utilise la fonction de corrélation de paire $g(r)$. Cette fonction qui représente la probabilité de trouver un atome à la distance r d'un autre pris comme référence se déduit par transformation de Fourier du facteur de structure $S(q)$ qui est l'intensité diffractée rapportée à un atome.

$g(r)$ et $S(q)$ se correspondent par les relations (Zernike et Al 1927) :

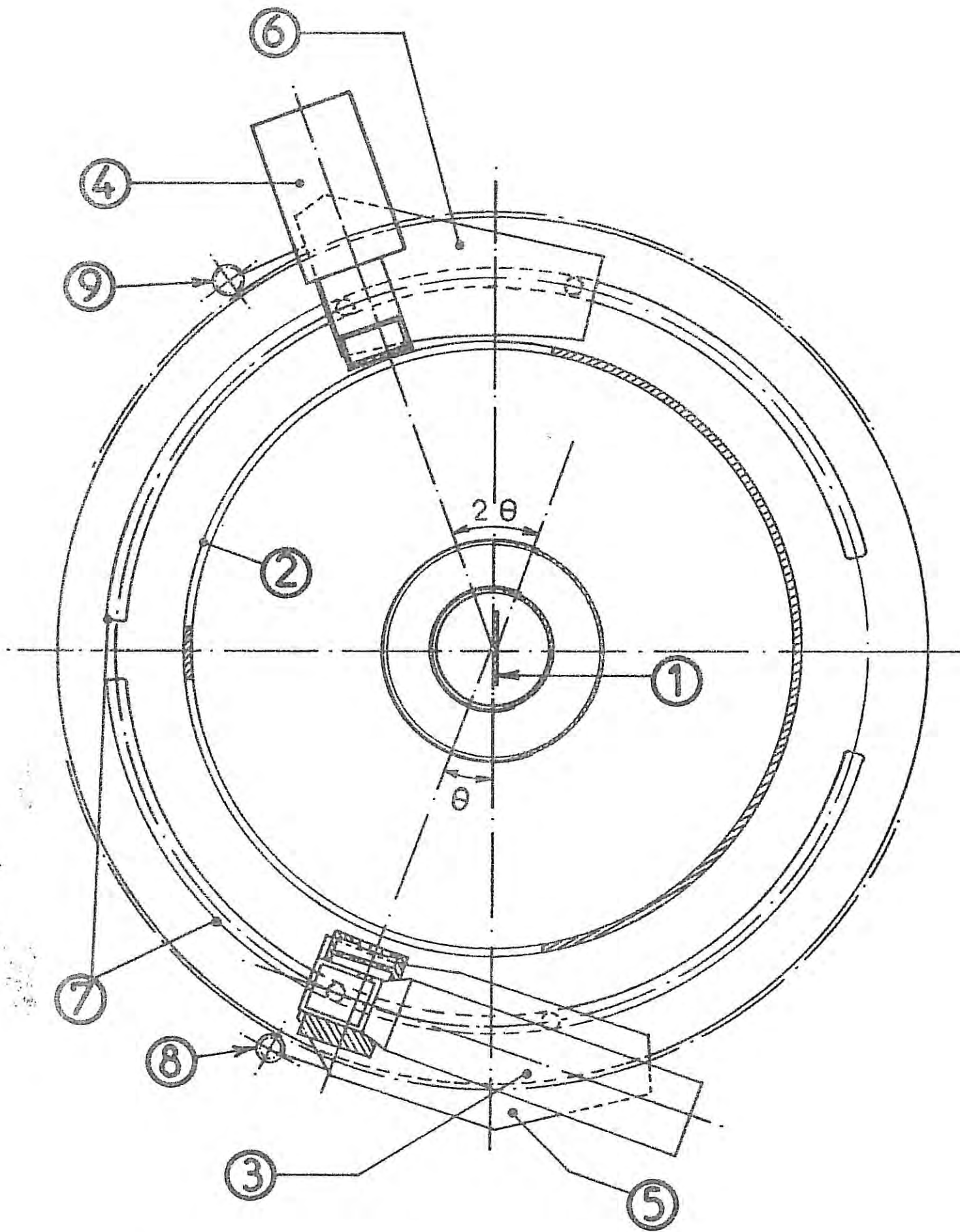


figure 24 : diffractomètre à rayons X θ - 2θ à axe vertical

$$r |g(r) - 1| = \frac{1}{2\pi^2 \rho_0} \int_0^\infty q |S(q) - 1| \sin qr dq$$

$$q |S(q) - 1| = 4\pi \rho_0 \int_0^\infty r |g(r) - 1| \sin qr dr$$

ρ_0 = densité atomique moyenne de l'échantillon

$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ = module du vecteur de diffusion

2θ = angle de diffusion

λ = longueur d'onde du rayonnement utilisé

Le facteur de structure $S(q)$ s'obtient à partir de la mesure expérimentale de l'intensité $I(q)$ diffractée par l'échantillon (cf annexe 2).

Pour déterminer $I(q)$ nous avons construit un diffractomètre à rayons X qui permet les études à la température de l'hélium liquide.

III - DIFFRACTOMETRE

A. Description (figure 24)

Le diffractomètre est du type 0-0 à axe vertical : l'échantillon (1) est fixe et vertical, une feuille de mylar (2) de faible épaisseur (0,1 mm) scellée sur le bati à vide à hauteur d'échantillon assure l'étanchéité et permet le passage du faisceau de rayons X avec un minimum d'absorption. Pour satisfaire les conditions de para focalisation de Bragg-Brentano, le tube de rayons X (3) et le compteur d'impulsions (4) se déplacent à la même vitesse angulaire mais en sens opposé à l'extérieur de l'enceinte à vide : grâce à des moteurs qui leur sont solidaires, deux chariots (5)(6) qui supportent l'un le tube de rayons X, l'autre le compteur d'impulsions peuvent se déplacer sur le chemin de roulement (7) circulaire autour d'un axe vertical qui passe par le centre du bati ultra vide et coïncide avec celui de l'échantillon. Le déplacement des chariots peut se faire entre -10 et 140° (2θ) (2θ est l'angle de diffusion) en pas à pas pour un comptage ou en continu pour un balayage rapide d'identification. Dans ce dernier cas, la gamme des vitesses de balayage s'échelonne entre $1^\circ/\text{mn}$ et $1^\circ/\text{h}$. Un inverseur de marche permet de changer le sens de rotation des moteurs : on peut ainsi

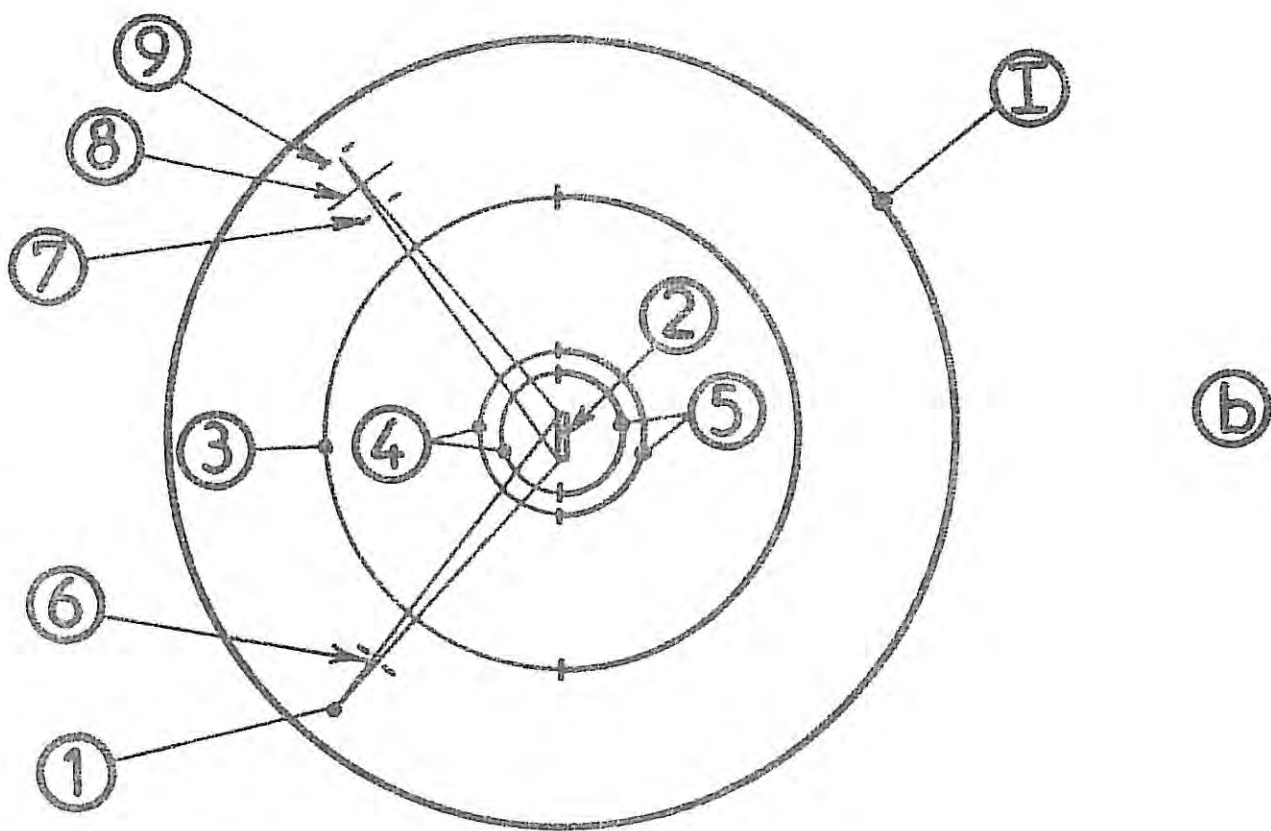
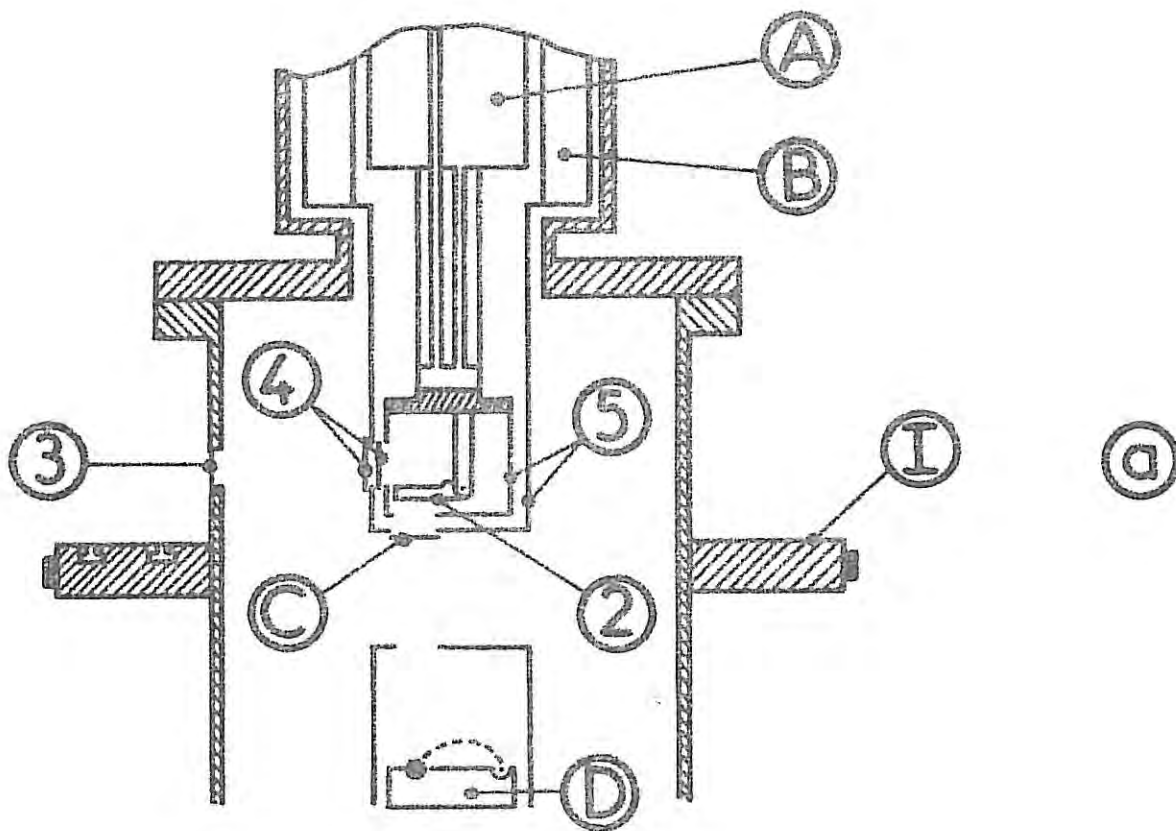


figure 25 : a - Vue d'ensemble du diffractomètre à rayons X monté sur l'enceinte de manipulation

- A - réservoir d'hélium liquide
- B - réservoir d'azote liquide
- C - lame amovible pour passage des vapeurs métalliques
- D - canon à électrons

b - technique de mesures

au cours d'une expérience balayer plusieurs fois le même domaine angulaire pour améliorer la précision des mesures. Un potentiomètre (8)(9) fixé sur chacun des chariots permet après étalonnage, de mesurer leur déplacement angulaire avec une précision de $0,1^\circ$. Cette précision est suffisante pour l'étude d'un matériau amorphe ou pour identifier un cristal par ses raies caractéristiques.

B. Techniques de mesures et de détection (figure 25)

Fourni par un tube à foyer ponctuel, le faisceau incident de rayons X (1) arrive sur l'échantillon (2) après avoir traversé perpendiculairement la fenêtre de mylar (3) scellée sur le bâti ultra vide et les deux feuilles de mylar aluminisé (4) fixées sur les écrans thermiques (5) qui entourent l'échantillon. Pour n'irradier que la surface utile du dépôt à étudier, on limite la largeur du faisceau incident à l'aide d'une fente de divergence (6) interchangeable située à 35 mm du foyer du tube et à 170 mm du matériau à étudier. Le faisceau de rayons X diffracté par l'échantillon traverse une fente de diffusion (7) puis un monochromateur arrière (8) avant d'atteindre un compteur à scintillation (9). Au cours d'une mesure de diffraction, la valeur de l'angle de diffusion et le nombre d'impulsions correspondantes détectées par le compteur sont affichées numériquement sur une baie de comptage, imprimées sur bande et transmises à un enregistreur graphique qui donne le diffractogramme de l'échantillon étudié.

C. Etalonnages

1 - Etalonnage angulaire

L'étalonnage angulaire du diffractomètre se fait de la façon suivante : on fixe deux lames à faces parallèles distantes de 40 μm l'une de l'autre à l'emplacement de l'échantillon pour déterminer le zéro angulaire du diffractomètre. Celui-ci est obtenu lorsque le faisceau direct de rayons X est détecté par le compteur. Pour cette mesure, le tube fonctionne à puissance nominale (40 KV, 15 mA) : cette précaution est nécessaire car elle permet d'être dans les mêmes conditions de positionnement du foyer que lors des expériences ultérieures faites sur l'échantillon.

La position du zéro étant connue et affichée numériquement, on réalise ensuite le diffractogramme d'une poudre de cuivre ou d'aluminium dont les positions angulaires des raies caractéristiques sont connues.

L'étalonnage angulaire du diffractomètre est alors aisé : l'affichage numérique d'une tension proportionnelle au déplacement angulaire donne directement la valeur de l'angle de diffusion correspondant.

2 - Etalonnage des fentes de divergence : largeur d'échantillon irradié

Les calculs géométriques relatifs à la détermination de la largeur d'échantillon irradié par les rayons X en fonction des fentes de divergence utilisées sont exposés en annexe I. Ces calculs ont permis de préciser le domaine angulaire convenable dans lequel il faut utiliser les fentes de divergence pour n'irradier que l'échantillon. Le tableau ci-dessous résume tous ces résultats :

Largeur angulaire de la fente de divergence (mm)	Domaine angulaire d'utilisation en ° θ
1,0	20 - 66
0,5	13 - 37
0,2	9 - 24
0,1	7 - 20

Le foyer n'étant pas parfaitement ponctuel, les largeurs d'irradiation ont aussi été déterminées expérimentalement de la façon suivante :

pour différents angles de diffusion, on impressionne des films photographiques mis à la place du matériau à étudier. Le développement de ces films permet alors d'apprécier le domaine angulaire d'utilisation des diverses fentes de divergence.

D. Monochromatisation

Lors de la conception du diffractomètre, il a été prévu d'utiliser indifféremment un monochromateur arrière ou des doubles filtres de Ross.

1 - Monochromateur

A cause de la fluorescence possible des échantillons et pour des raisons dictées par la géométrie du montage, on utilise un monochromateur arrière à cristal courbe pour les mesures de diffraction faites avec les

rayonnements $\text{CuK}\alpha$ et $\text{MoK}\alpha$. Le monochromateur choisi est à cristal de graphite de pouvoir réflecteur élevé. Le tableau ci-dessous en résume les principales caractéristiques géométriques :

Nature du cristal du monochromateur	Dimensions (mm)	Angle de BRAGG du cristal θ_M°		Distance cristal-fente entrée (mm)	
		$\lambda_{\text{CuK}\alpha}$	$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$	$\lambda_{\text{CuK}\alpha}$	$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$
graphite	10x10x1	13,10	5,99	50	25

2 - Doubles filtres de Ross

Pour les mesures de diffraction faites avec le rayonnement $\text{CrK}\alpha$, on utilise des doubles filtres de Ross car ce rayonnement est peu pénétrant et une épaisseur d'une vingtaine de centimètres suffit à absorber 54 % de l'intensité. De plus l'utilisation du monochromateur arrière avec ce rayonnement a montré que le nombre d'impulsions détectées était faible. Pour assurer la monochromatisation, on se sert successivement de filtres de vanadium et de titane dont les épaisseurs se rapprochent le plus des épaisseurs optimales théoriques données par les tables internationales de cristallographie (1968) et on vérifie que l'intensité d'une réflexion K_β est identique avec les deux filtres.

Filtre	Épaisseur optimale (μm)	Épaisseur des filtres utilisés (μm)
Vanadium	9,7	10
Titane	14,6	15

IV - CONDUITE D'UNE EXPERIENCE

Avant la mise sous vide du bâti, on fixe sur le porte échantillon à orientation variable le monocristal de saphir qui sert de substrat au métal amorphe que l'on se propose d'étudier ; on s'assure en réalisant un diffractogramme, que ce support est dans une orientation telle qu'il ne présente aucune diffraction de Bragg.

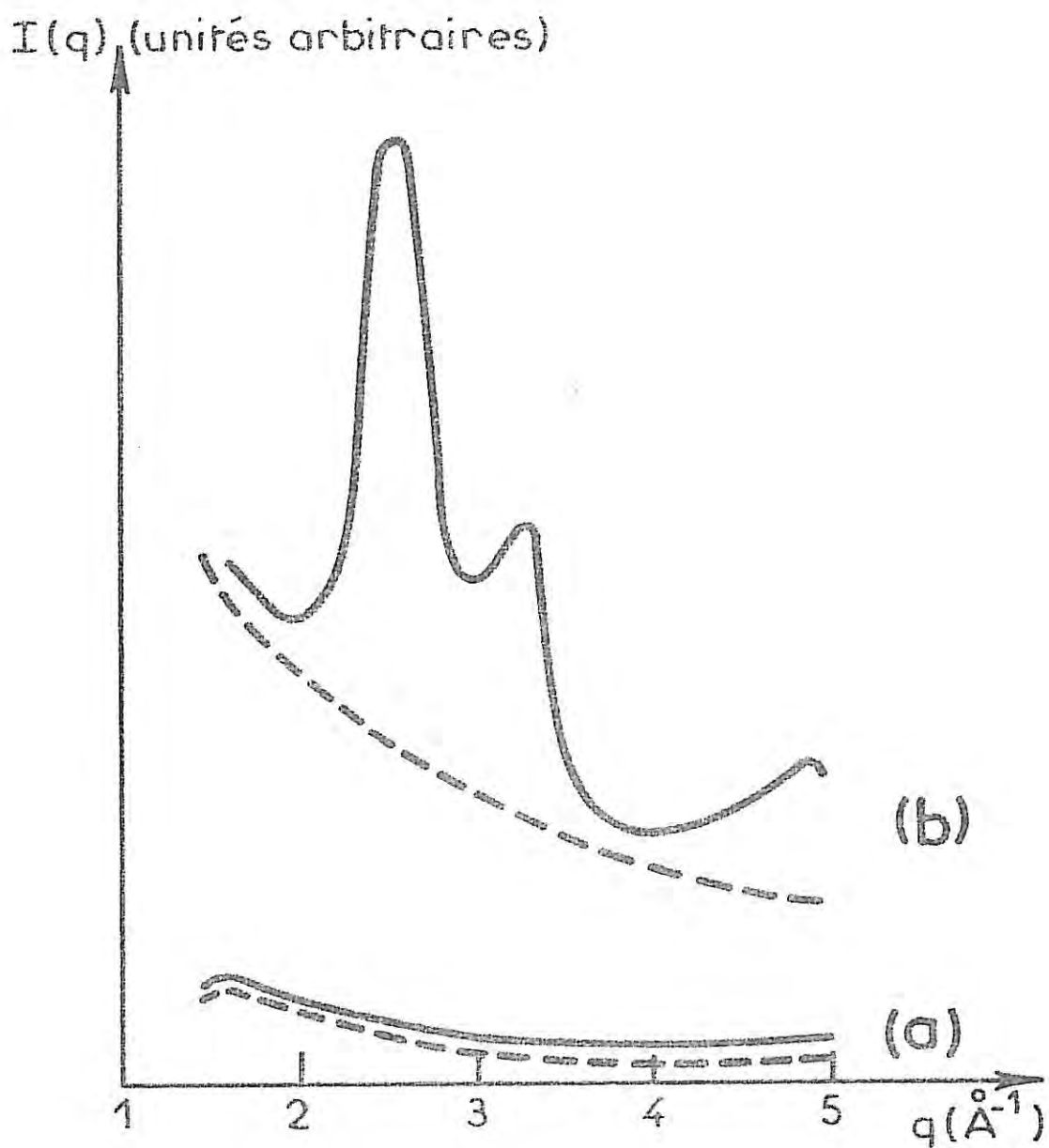


figure 25 : Intensités expérimentales :

— filtre de Vanadium

- - - filtre de titane

(a) du saphir

(b) du saphir + gallium amorphe

Après avoir fait le vide et refroidi le support, on mesure les intensités diffractées par le substrat avant et après le dépôt du matériau à étudier. Ces deux mesures permettent de déterminer l'intensité relative du film métallique.

Les intensités expérimentales sont obtenues grâce à un comptage en pas à pas constant de $0,5^\circ$ (2θ) dans un intervalle angulaire de mesure variant de 14 à 132° c'est-à-dire des domaines de $q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ tels que $0,7 < q < 5,0 \text{ \AA}^{-1}$ avec $\text{CrK}\alpha$, $1,0 < q < 7,3 \text{ \AA}^{-1}$ avec $\text{CuK}\alpha$ et $2,0 < q < 16,1 \text{ \AA}^{-1}$ avec $\text{MoK}\alpha$.

Dans les régions où le module du vecteur de diffusion q est grand, l'intensité diffractée par les échantillons est peu importante à cause de la faible valeur des facteurs de structure atomique ; pour améliorer la statistique on réalise alors plusieurs comptages successifs puis on cumule le nombre d'impulsions mesurées au cours de chacun d'eux et ceci en des temps compatibles avec ceux imposés par des expériences à la température de l'hélium liquide (quelques jours).

A partir des mesures d'intensités expérimentales, le facteur de structure $S(q)$ est obtenu en tenant compte des corrections habituelles d'absorption, de polarisation, de diffusion incohérente et de dispersion anormale. Les fonctions de corrélation de paire $g(r)$ sont ensuite calculées par transformation de Fourier. Le détail du traitement de ces calculs est donné en annexe 2. Dans ce qui suit on présente puis on discute les résultats obtenus avec chacun des métaux amorphes étudiés.

V - RESULTATS

A. Gallium

Les résultats obtenus découlent de nombreuses expériences toutes indépendantes les unes des autres, faites sur des échantillons d'épaisseur variant entre 3 et $5 \mu\text{m}$ et qui ont conduit à des conclusions identiques. On donne à titre d'exemple sur la figure 26 les courbes représentatives des intensités expérimentales obtenues avant et après dépôt de gallium sur le saphir. Ces courbes sont déduites d'une expérience faite avec le rayonnement $\text{CrK}\alpha$ monochromatisé au moyen des doubles filtres de Ross. On y remarque d'une part la faible intensité diffractée par le support de saphir et d'autre part le caractère amorphe du gallium à $4,8 \text{ K}$.

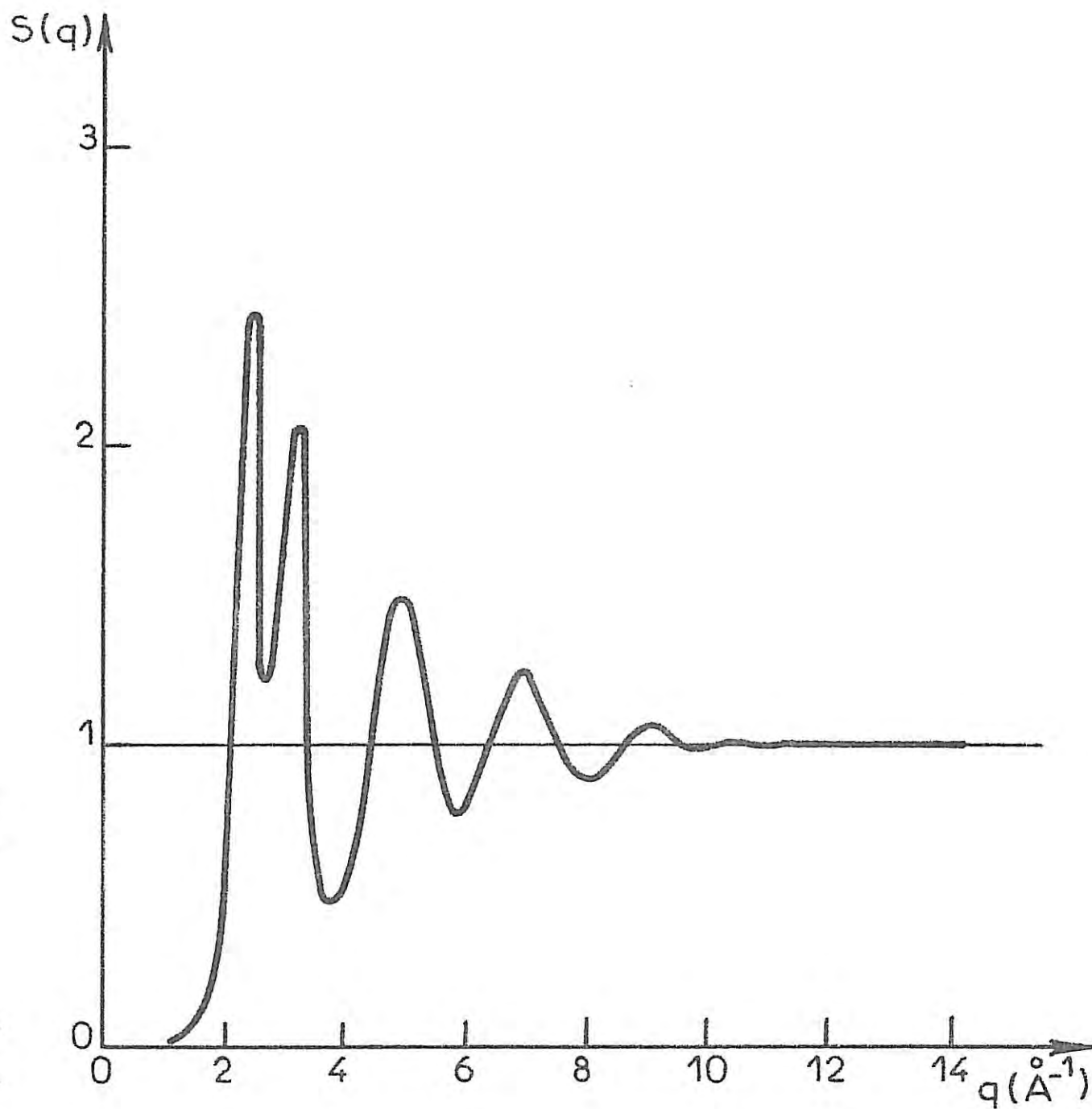


figure 27 : facteur de structure $S(q)$ du gallium amorphe à 4,8 K

références	méthodes d'étude	températures du support (K)	épaisseurs des dépôts	études faites jusqu'à q_{max} (\AA^{-1})	position des maxima d'intensité de $S(q)$ (\AA^{-1})													
Büchel et Al 1954	Diffraction des électrons	4,2	1200 \AA	-	2,48	3,11	4,72	7,07										
Fujimé 1966	Diffraction des électrons	4,2	200 à 300 \AA	10	2,50	3,09	4,80	7,00	9,50									
Ichikawa 1973	Diffraction des électrons	4,2	150 \AA	21,5	2,50	3,17	5,00	7,21	9,55	11,9	14,3	16,7	18,9	21,2				
Komnik et al 1974	Diffraction des électrons	4,5	30 à 130 \AA	9	2,50	3,20	4,80	7,10										
Ce travail 1981	Diffraction des rayons X	4,8	3 à 5 μm	16,1	2,52	3,22	4,96	7,13	9,22									

Tableau 6 : comparaison des positions des maxima d'intensité du facteur de structure $S(q)$ du gallium amorphe.

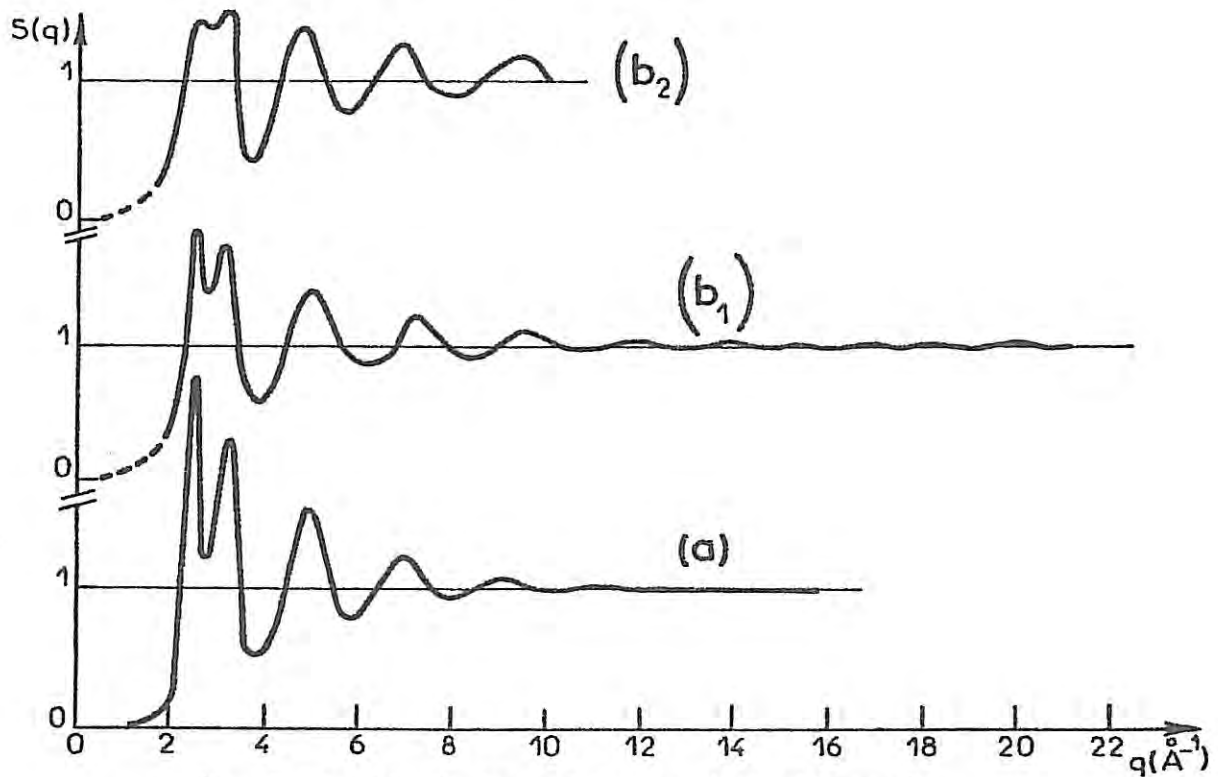


Figure 28 : Comparaison des facteurs de structure $S(q)$ du gallium amorphe

- a - par diffraction des rayons X : ce travail
- b - par diffraction des électrons : (b₁) Ichikawa
(b₂) Fujimé

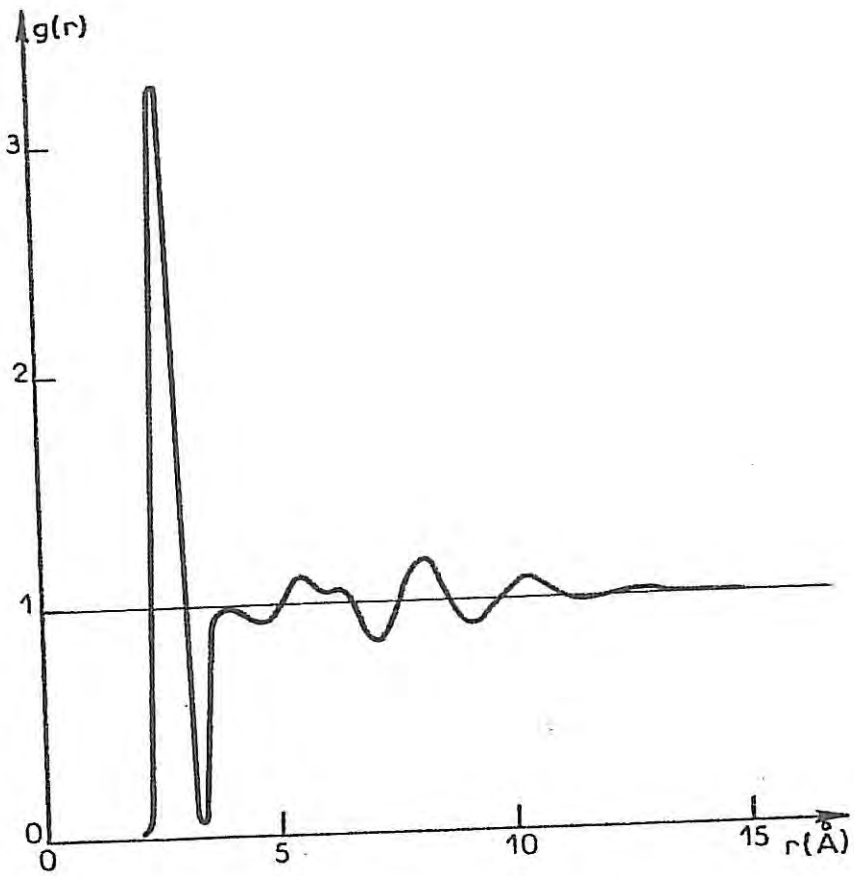


figure 29 : fonction de corrélation de paire $g(r)$
du gallium amorphe à 4,8 K

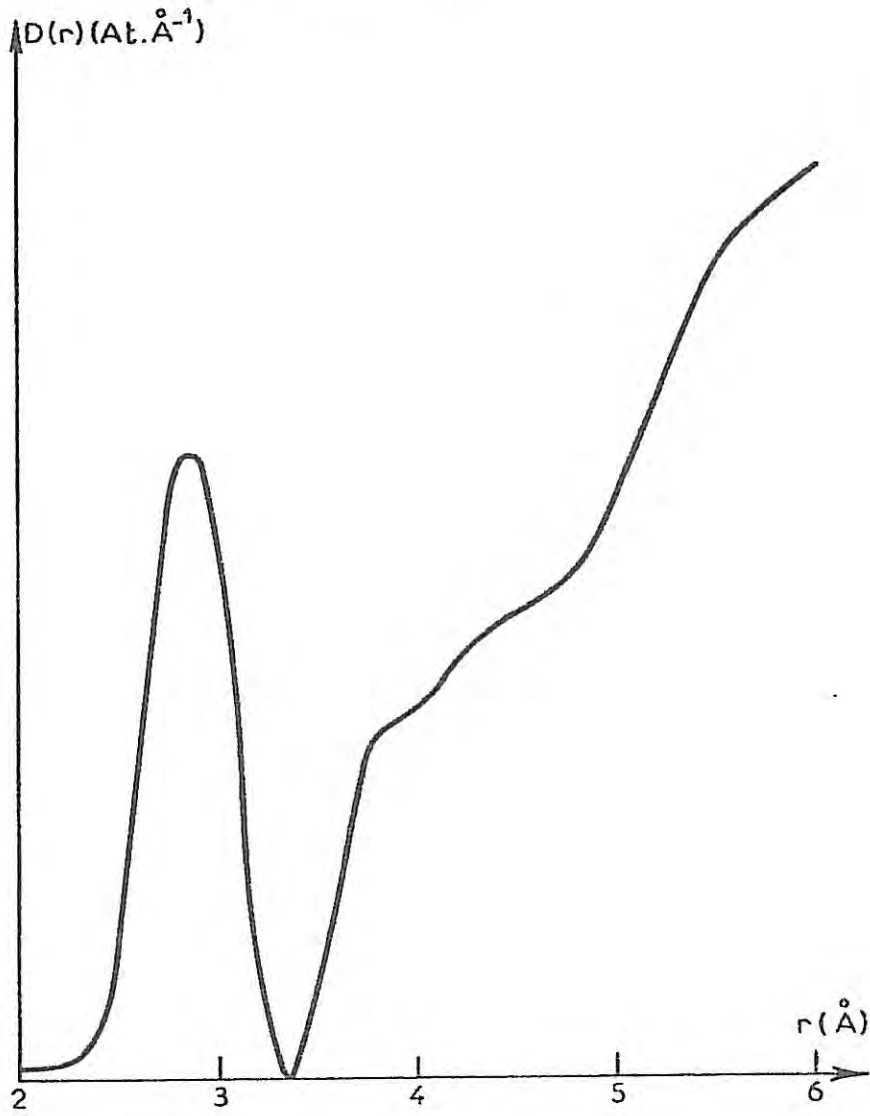


figure 30 : fonction de distribution radiale $D(r)$ du
gallium amorphe à 4,8 K

La figure 27 représente le facteur de structure $S(q)$ du gallium amorphe. Ce facteur de structure est caractérisé par un premier maximum à $q = 2,52 \text{ \AA}^{-1}$, suivi d'un pic subsidiaire très nettement détaché à $q = 3,22 \text{ \AA}^{-1}$ dont l'intensité (2,02) est importante comparativement à celle du pic principal (2,47). On remarque aussi que la fonction $S(q)$ ne présente plus d'oscillation dès 12 \AA^{-1} .

La comparaison de nos résultats avec d'autres travaux effectués sur des films minces par diffraction des électrons montre qu'il y a concordance dans les valeurs trouvées pour les maxima d'intensité de la fonction $S(q)$ (tableau 6). La figure 28 représente les facteurs de structure du gallium amorphe obtenus par Fujimé 1966, Ichikawa 1973, et nous-mêmes : on constate que la fonction d'interférence donnée par Fujimé possède un pic subsidiaire d'intensité supérieure à celle du pic principal et que l'amplitude des oscillations à 10 \AA^{-1} est encore importante.

Dans les mesures d'Ichikawa, le facteur de structure oscille jusqu'à $21,5 \text{ \AA}^{-1}$: cette différence avec nos résultats s'explique plus par les erreurs expérimentales faites dans les régions où le module du vecteur de diffusion est élevé que par la variation de la structure avec l'épaisseur des échantillons étudiés. Les intensités données par cet auteur ont été obtenues à partir de mesures densitométriques sur film photographique et l'on sait que les corrections de diffusions inélastique et multiple inhérentes à la diffraction électronique sont délicates surtout aux grandes valeurs du vecteur de diffusion q (Cargill 1975).

La fonction de corrélation de paire $g(r)$ du gallium amorphe est représentée sur la figure 29 : on y remarque à $r = 2,80 \text{ \AA}$ un premier pic complètement résolu. Ce résultat a permis de calculer avec précision à partir de la fonction de distribution radiale $D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r)$ le nombre d'atomes contenus dans la première sphère de coordination.

La figure 30 représente $D(r)$: le premier pic de cette fonction peut être décrit par une gaussienne centrée à $r_M = 2,84 \text{ \AA}$ et donnée par

$$D(r) = \frac{N_1}{\sqrt{\pi B}} \exp - \frac{(r - r_M)^2}{B}$$

B = constante qui vaut $0,075 \text{ \AA}^2$

N_1 = nombre d'atomes égal à 9,3.

références	méthodes d'étude	températures du support	épaisseur des dépôts	position du 1 ^{er} pic de $g(r)$	nombre de 1 ^{ère} coordonnée
Fujimé 1966	Diffraction des électrons	4,2	200 à 300 Å	2,86	6,7
Richter 1969	Diffraction des électrons	4,2	-	2,79	-
Ichikawa 1973	Diffraction des électrons	4,2	150 Å	2,78	-
Komnik et al 1974	Diffraction des électrons	4,7	130 Å	2,95	6,8
Ce travail 1981	Bifraction des rayons X	4,8	3 à 5 µm	2,80	9,3

Tableau 7 : comparaison des positions du premier pic de la fonction de corrélation de paire $g(r)$ et des nombres de première coordonnée du gallium amorphe.

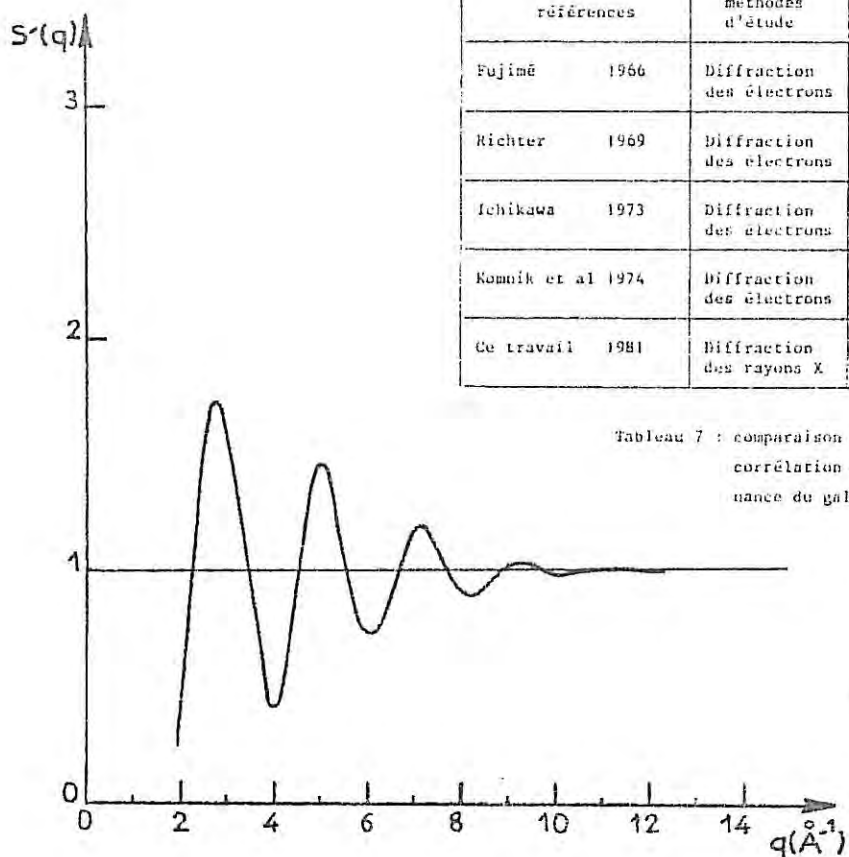


Figure 31 : facteur de structure $S'(q)$ du gallium amorphe après suppression des deux dernières oscillations de la fonction de corrélation de paire $g(r)$.

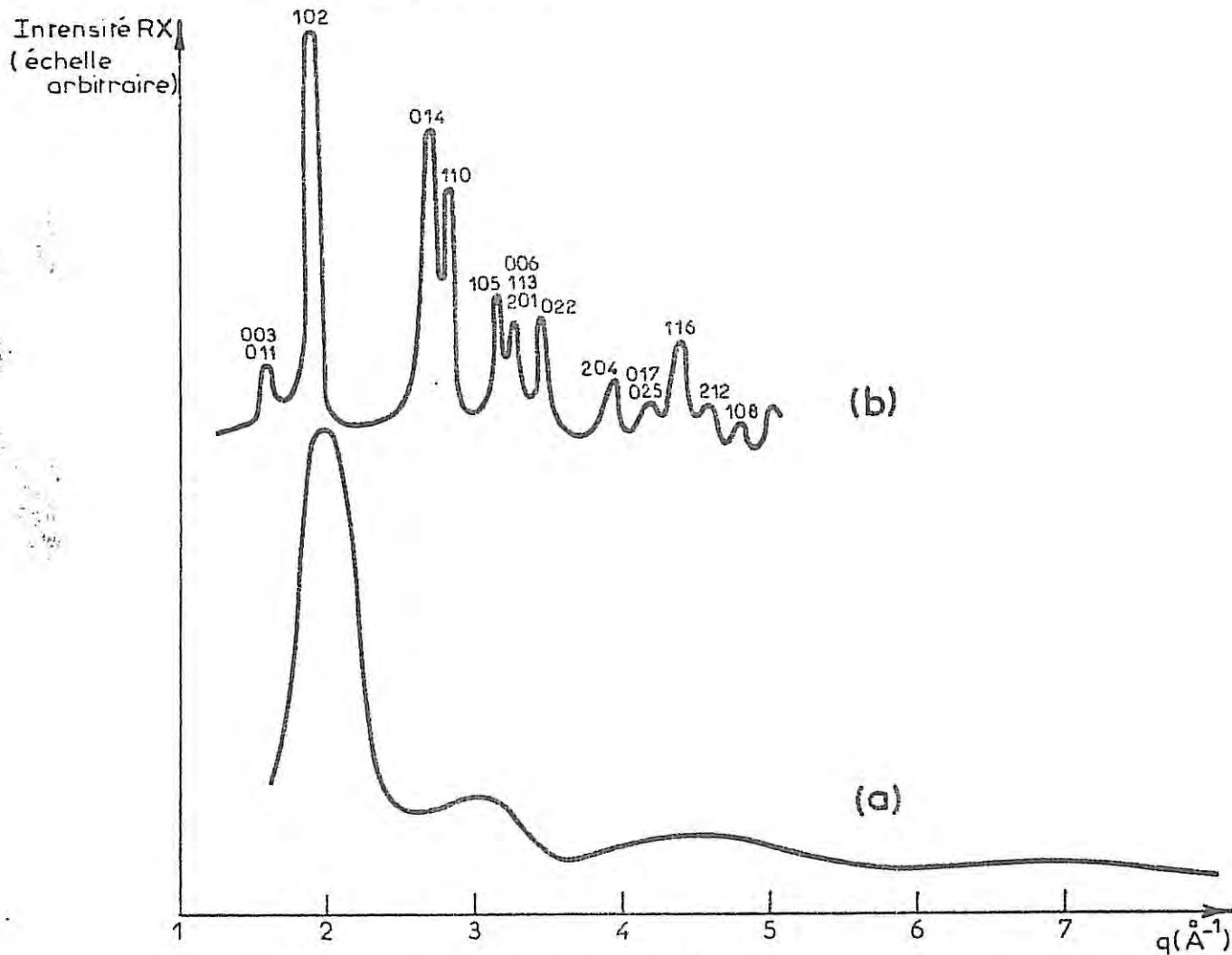


Figure 32 : Intensités expérimentales
a - bismuth amorphe
b - bismuth cristallin

Le premier maximum de $g(r)$ (figure 29) est suivi de trois oscillations de très faible amplitude : en fait $g(r)$ est voisin de 1 entre 3,8 et 6,5 Å montrant ainsi l'absence de structure au voisinage immédiat de la sphère de première coordinance. Dans l'intervalle qui s'étend de $r = 7,2$ Å jusqu'à $r = 10,8$ Å $g(r)$ présente deux oscillations dont l'existence est significative : en effet, lorsqu'on supprime les oscillations de $g(r)$ pour des valeurs de r supérieures à 7 Å et qu'on calcule ensuite le facteur de structure correspondant par transformée de Fourier, on obtient le facteur de structure $S'(q)$ représenté en figure 31 : on remarque l'absence du pic subsidiaire à $3,22$ Å⁻¹, il est donc possible de conclure que le pic subsidiaire caractéristique du facteur de structure du gallium amorphe est principalement dû à des corrélations entre atomes situés à des distances comprises entre 7,2 et 10,8 Å de l'atome origine. Signalons que Narten et Al (1971), aboutit à des conclusions analogues pour le cas de l'eau dont le facteur de structure est également affecté par un épaulement subsidiaire.

Si l'on admet que les oscillations de $g(r)$ ne sont plus significatives lorsque les variations d'amplitude autour de la valeur limite 1 sont inférieures à 1 %, l'analyse de la fonction de corrélation de paire montre que l'ordre à courte distance dans le gallium amorphe ne s'étend pas au-delà de 13 Å.

La comparaison des positions du premier pic de $g(r)$ déduites de nos mesures par diffraction des rayons X avec celles obtenues à partir des mesures de diffraction électronique montre (tableau 7) que l'abscisse $r = 2,80$ Å du premier maximum que nous avons mesurée est voisine de celles obtenues par Richter (2,79) et Ichikawa (2,78) ; par contre elle diffère de celles déterminées par Fujimé (2,86) et par Komnik et al (2,95). Dans le même tableau on remarque aussi que le nombre d'atomes contenus dans la première sphère de coordinance que nous avons calculé (9,3) est plus élevé que celui obtenu par Fujimé (6,7) et Komnik et al (6,8). Nos résultats sont très certainement plus précis car nous disposions pour faire nos calculs d'un premier pic de $g(r)$ totalement résolu.

B. Bismuth

L'étude structurale du bismuth amorphe a été réalisée sur des dépôts d'environ 0,2 µm d'épaisseur. Un exemple de courbe d'intensité expérimentale diffractée par le bismuth à 4,8 K est donné en figure 32 (courbe a). Cette courbe a été obtenue avec le rayonnement CuKα en utilisant le

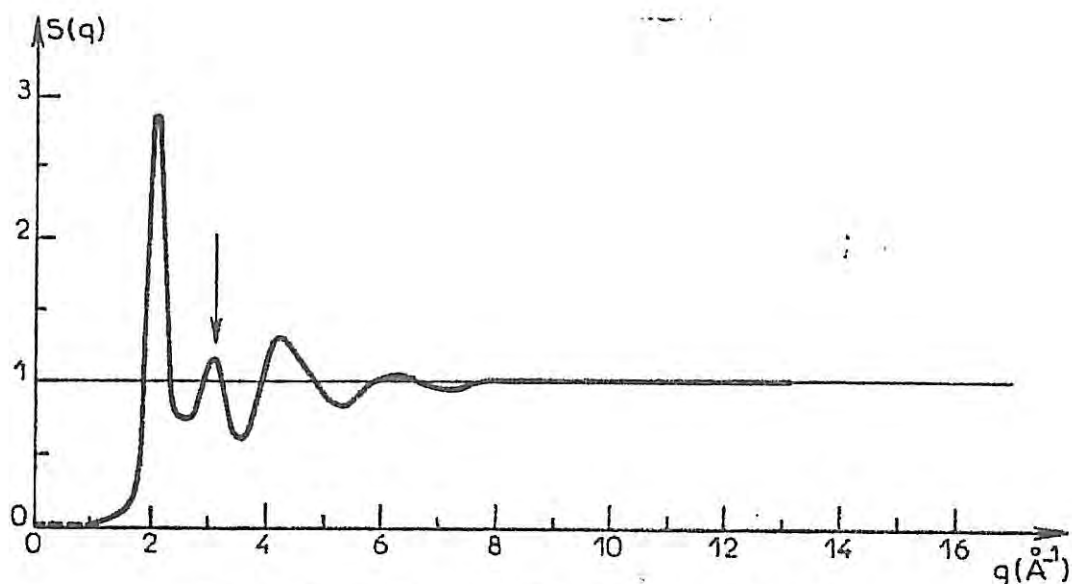


figure 33 : facteur de structure $S(q)$ du bismuth amorphe à 4,8 K
 (la flèche indique le pic subidinaire)

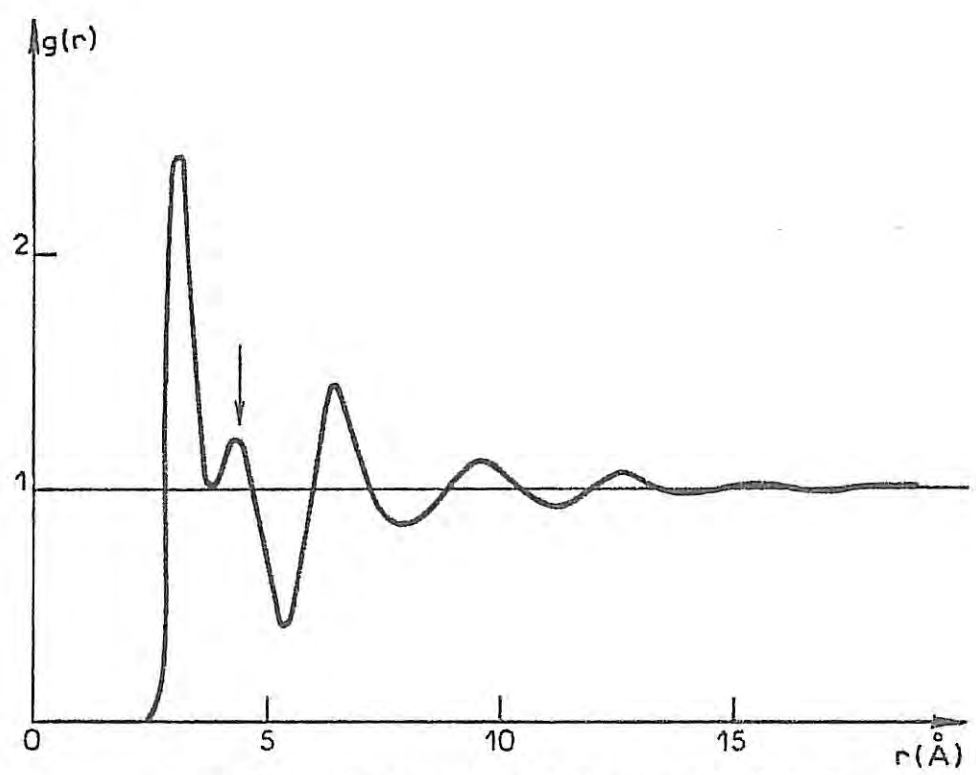


figure 34 : fonction de corrélation de paire $g(r)$ du bismuth amorphe
 à 4,8 K
 (la flèche indique l'oscillation particulière de $g(r)$)

références	méthodes d'étude	température du support	épaisseurs des dépôts	études faites jusqu'à q_{max} (\AA^{-1})	positions des maxima d'intensité de $S(q)$ (\AA^{-1})				
Fujimé 1966	Diffraction des électrons	4,2	200 à 300 \AA	10,3	2,10	3,00	4,20	6,20	8,50
Konnik et al 1973	Diffraction des électrons	4,2	10 à 400 \AA	9	2,00	2,90	4,15	6,10	8,25
Ce travail 1981	Diffraction des rayons X	4,8	0,2 μm	16,1	2,10	3,10	4,25	6,55	

Tableau 8 : comparaison des positions des maxima d'intensité du facteur de structure $S(q)$ du bismuth amorphe.

Références	Méthodes d'étude	Températures du support (K)	Epaisseurs des dépôts	Positions des maxima de $g(r)$ (\AA)						
Fujimé 1966	Diffraction des électrons	4,2	300 \AA	3,28	4,5	6,5				
Ce travail 1981	Diffraction des rayons X	4,8	0,2 μm	3,2	4,4	6,6	9,6	12,6	15,6	19,0

Tableau 9 : comparaison des positions des maxima d'intensité de la fonction de corrélation de paire $g(r)$ du bismuth amorphe.

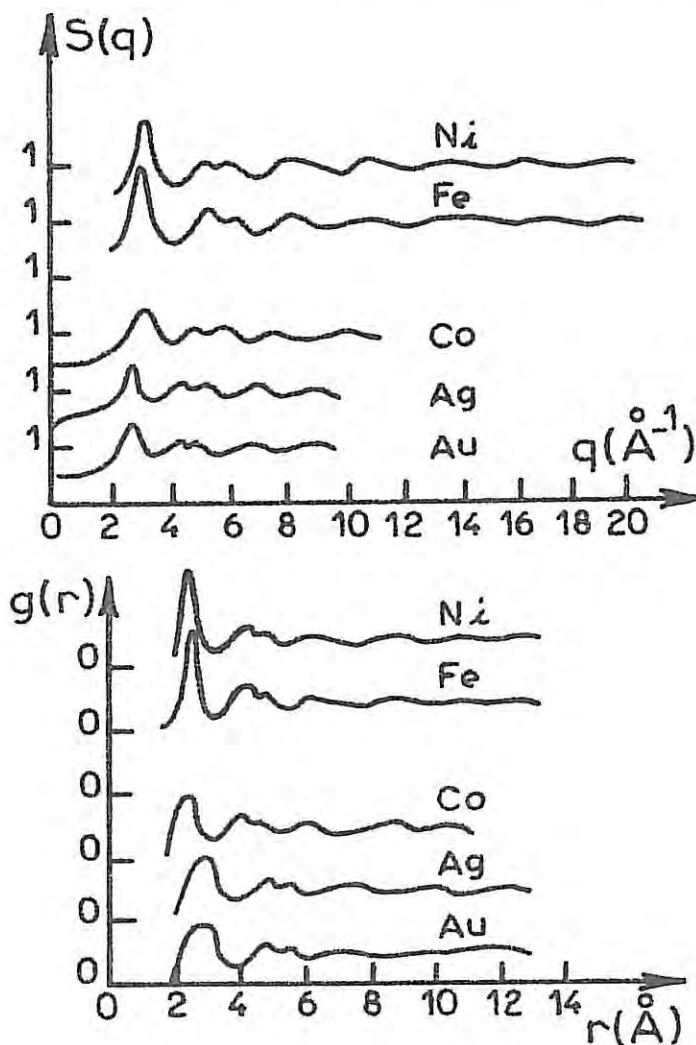


Figure 35 : facteurs de structure $S(q)$ et fonctions de corrélation de paire $g(r)$ de quelques métaux de transition à l'état amorphe.

monochromateur arrière. Comparée à un diagramme après cristallisation (figure 32, courbe b), elle montre bien le caractère amorphe du dépôt étudié.

Le facteur de structure du bismuth amorphe (figure 33) possède un premier maximum situé à $q = 2,10 \text{ \AA}^{-1}$ suivi d'un pic subsidiaire très prononcé à $q = 3,10 \text{ \AA}^{-1}$ et qui a plutôt l'allure d'un pic isolé. On remarque aussi que l'amortissement des oscillations de la fonction $S(q)$ s'obtient à 3 \AA^{-1} .

Sur le tableau (8) on compare nos résultats à ceux de Fujimé (1966) et Fomik et Al (1973) qui sont déduits d'une étude de diffraction électronique : la concordance à $0,1 - 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ près entre les positions des maxima d'intensité montre le bon accord des résultats.

La fonction de corrélation de paire du bismuth amorphe (figure 34) présente après un premier maximum qui se trouve à $r = 3,2 \text{ \AA}$ une oscillation particulière centrée en $r = 4,4 \text{ \AA}$. Nous nous sommes assurés que cette oscillation ne provient pas d'un effet de coupure résultant du calcul de $g(r)$ par transformation de Fourier du facteur de structure initial ; elle traduit le caractère complexe de la première sphère de coordination du bismuth amorphe. De ce fait le calcul des premiers proches voisins à partir de la mesure de l'aire comprise sous la fonction de distribution radiale $D(r)$ ne peut être qu'approximatif : on dénombre 7 atomes si on limite le calcul à la première oscillation ; le nombre d'atomes devient égal à 18 si l'on inclut la seconde oscillation de $D(r)$. L'analyse des valeurs numériques données en annexe 2 montre enfin que l'ordre atomique subsiste dans le bismuth amorphe jusqu'à environ 20 \AA . Nos résultats concernant la fonction de corrélation de paire et ceux de Fujimé (1966) qui sont déduits de mesures de diffraction électronique sont en bon accord ; ils sont rassemblés dans le tableau 9.

Ainsi le gallium et le bismuth amorphes présentent tous deux un facteur de structure caractérisé d'une part par un dédoublement de la première oscillation et d'autre part par un rapide amortissement des oscillations.

Ces résultats sont différents de ceux obtenus avec les métaux de transition purs amorphes tels que le nickel ou le fer (Ichikawa 1973) et le cobalt, l'argent ou l'or (Davies et Al 1971 et 1972). En effet dans ce cas il y a un dédoublement de la seconde oscillation des fonctions $S(q)$ et $g(r)$ (figure 35).

Le rapport $\frac{q_2}{q_1}$ de l'abscisse du second pic à celle du premier pic de la fonction $S(q)$ a, pour les métaux de transition à l'état amorphe, une

metal	références	rapport $\frac{q_2}{q_1}$ pour l'état amorphe	références	rapport $\frac{q_2}{q_1}$ pour l'état liquide
Cu	Leung et al 1974	1,66	Waséda et al 1975	1,85
Mn	Leung et al 1974	1,67	Waséda et al 1975	1,85
Fe	Leung et al 1974	1,67	Waséda et al 1975	1,86
Co	Davies et al 1971	1,65	Waséda et al 1975	1,87
Ni	Davies et al 1971	1,65	Waséda et al 1975	1,87
Cu	Ce travail 1981	1,95	Bruid 1977	1,95
Al	Ce travail 1981	2,00	Ségand 1980	1,98
Hg	Ce travail 1981	1,87	Ségand 1980	1,98

Tableau 10 : comparaison des rapports $\frac{q_2}{q_1}$ des abscisses du second pic à celle du premier pic des facteurs de structure de quelques métaux purs à l'état amorphe et liquide.

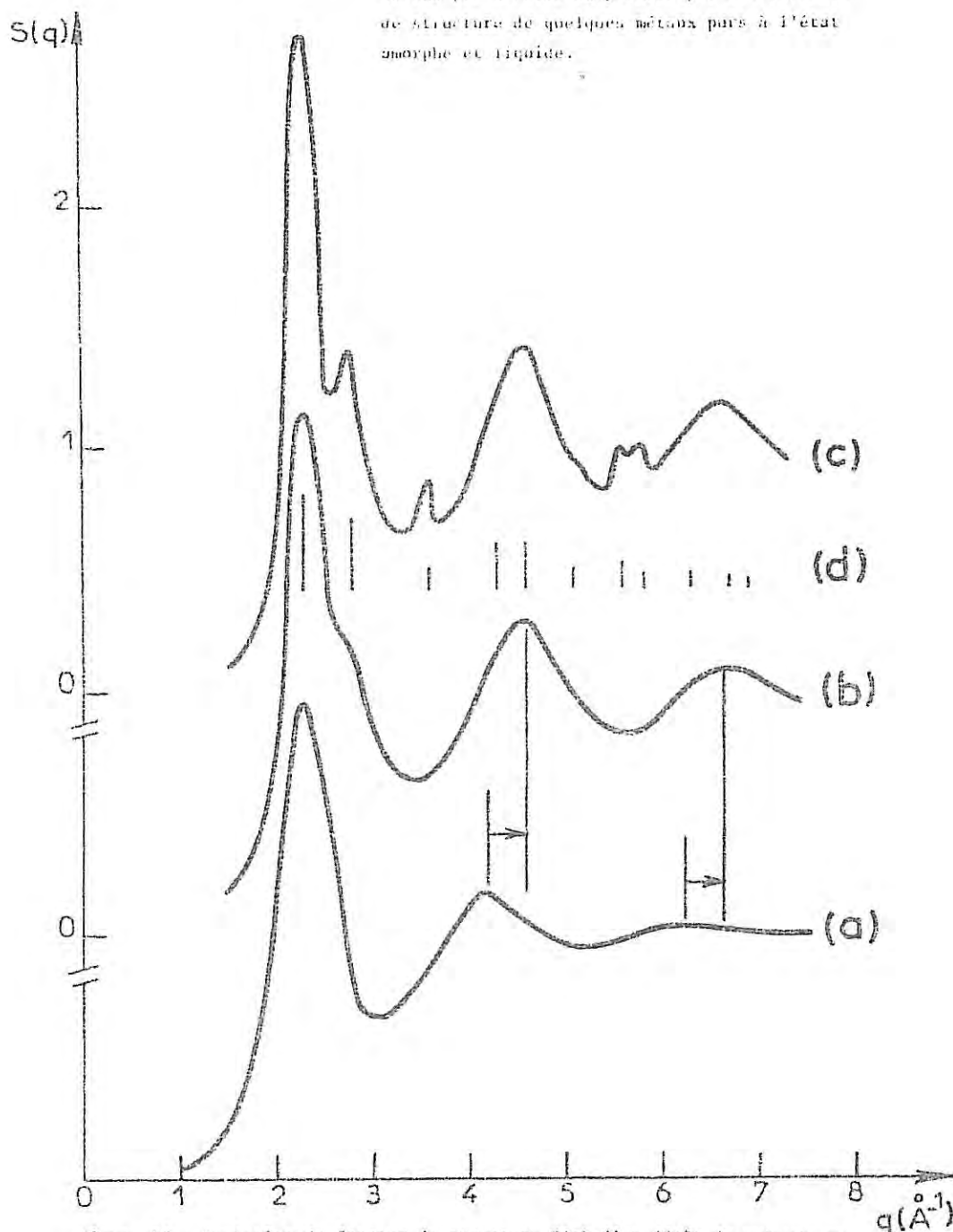


Figure 36 : Evolution du facteur de structure $S(q)$ d'un dépôt de mercure en fonction de l'épaisseur
a - dépôt amorphe de 1000 Å
b - dépôt microcristallin de 1200 Å
c - dépôt microcristallin de 1400 Å
d - position des raies caractéristiques du cristal à 77 K

valeur égale à $1,66 \pm 0,01$ alors que pour le gallium et le bismuth amorphes ce rapport a une valeur plus élevée, de l'ordre de $1,98 \pm 0,02$ (tableau 10).

Ces résultats montrent que la caractérisation (Chen 1980) d'un amorphe métallique par le dédoublement de la seconde oscillation des fonctions d'interférence ou de corrélation de paire ne peut pas être généralisée à tous les métaux purs à l'état solide non cristallin.

C. Mercure

A notre connaissance, des dépôts amorphes de mercure n'ont jamais été préparés et cette étude est donc la première du genre faite sur ce matériau.

Sur la figure 36 ont été représentés les facteurs de structure d'un même dépôt de mercure, obtenu à 4,8 K, dont on a fait croître l'épaisseur de 1000 à 1400 Å. Lorsque l'épaisseur du dépôt est de 1000 Å (courbe a), le facteur de structure ne présente aucune raie de Bragg ; on y remarque essentiellement une première oscillation symétrique de part et d'autre d'un maxima d'intensité d'amplitude 1,96 centré en $q = 2,35 \text{ \AA}^{-1}$ suivi d'une oscillation centrée en $q = 4,15 \text{ \AA}^{-1}$ et d'intensité égale à 1,18. Lorsque l'épaisseur du dépôt atteint 1200 Å (courbe b), on constate toujours l'absence de raies mais il apparaît deux différences essentielles avec le facteur de structure précédent :

- la première concerne l'oscillation principale : bien que toujours centrée en $q = 2,35 \text{ \AA}^{-1}$ celle-ci est moins large, son maxima d'intensité devient égal à 2,14 ; sur le flanc droit de cette oscillation un léger épaulement apparaît.
- la deuxième différence est relative aux oscillations qui suivent le maximum principal : on observe une translation de ces oscillations vers les régions de valeurs élevées du vecteur de diffusion ; par exemple la deuxième oscillation ne se trouve plus centrée en $q = 4,15 \text{ \AA}^{-1}$ mais en $q = 4,55 \text{ \AA}^{-1}$; son intensité maximale augmente, passant de 1,18 à 1,28.

On s'est demandé si ces différences ne provenaient pas de la transformation de dépôt amorphe en un dépôt microcristallisé. L'épaisseur du dépôt a alors été augmentée jusqu'à 1400 Å et confirmant l'hypothèse précédente on a en effet remarqué (courbe c) que les oscillations préexistantes sur le facteur de structure du dépôt de 1200 Å n'ont pas changé de

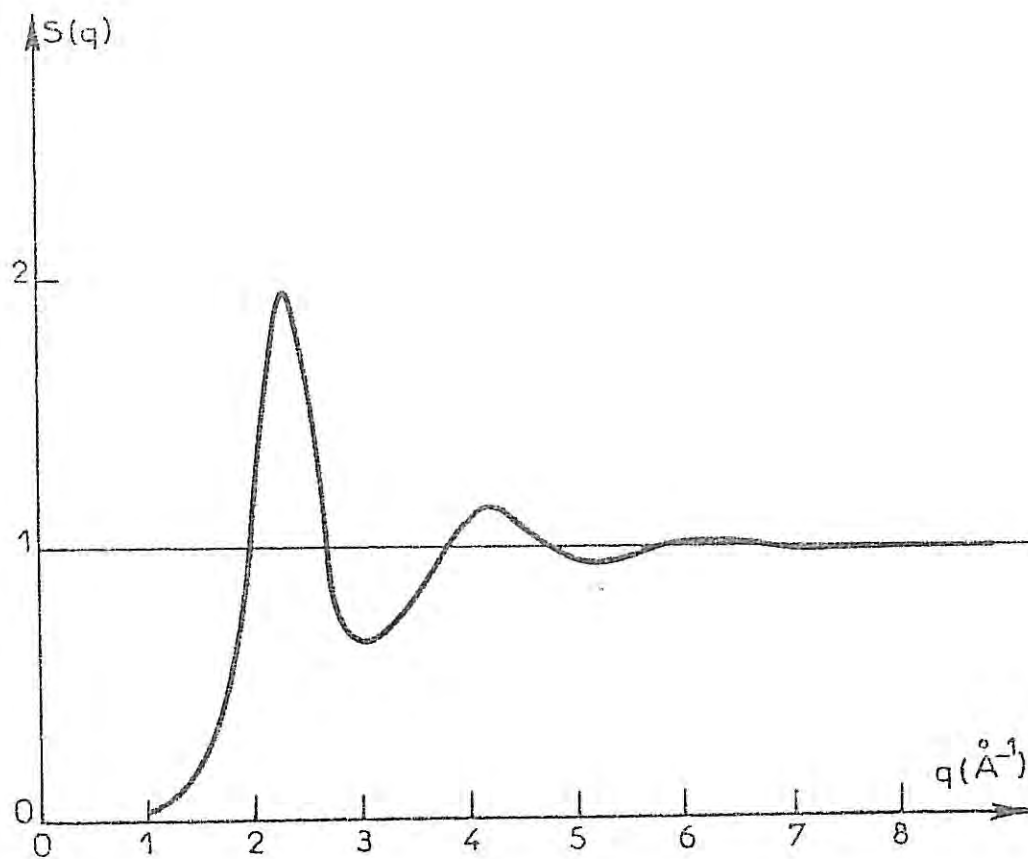


Figure 37 : facteur de structure $S(q)$ du mercure amorphe à 4,8 K

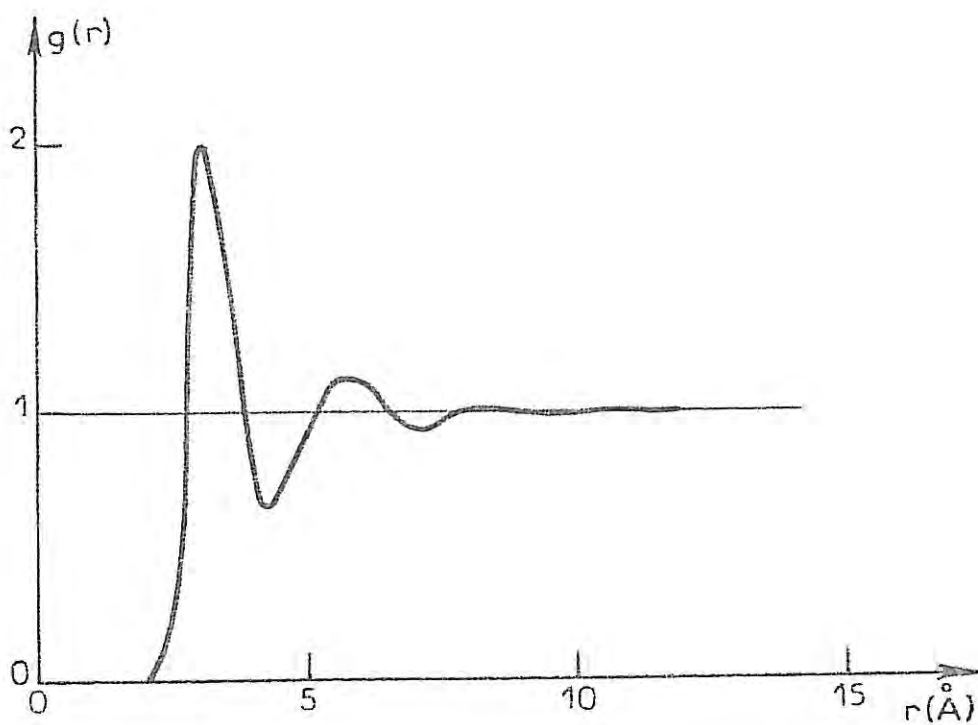


Figure 38 : fonction de corrélation de paire $g(r)$ du mercure amorphe à 4,8 K

position, leur amplitude a seulement augmentée (par exemple l'épaulement remarqué sur le facteur de structure du dépôt de 1200 Å est devenu une oscillation apparente), de nouvelles oscillations de faibles amplitudes sont apparues et enfin les positions des maxima d'intensité de toutes les oscillations correspondent exactement à celles des raies caractéristiques du mercure solide à 77 K. Ainsi la translation à partir de la seconde oscillation des maxima d'intensité de la fonction $S(q)$ vers les valeurs élevées du vecteur de diffusion est un critère qui permet de distinguer sans ambiguïté les dépôts amorphes de mercure de ceux qui sont microcristallisés.

Le facteur de structure du mercure amorphe (figure 37) se différencie de ceux du gallium et du bismuth amorphes par l'absence du dédoublement de la première oscillation. Il se distingue aussi par une valeur du rapport $\frac{q_2}{q_1}$ qui est égale à 1,87 alors que celle du gallium et du bismuth amorphes est voisine de 1,98 (cf tableau 10).

La symétrie de la première oscillation de la fonction $S(q)$ ainsi que la valeur du rapport $\frac{q_2}{q_1}$ indiquent que la structure du mercure amorphe est également différente de celle des métaux de transitions amorphes qui, rappelons-le, sont caractérisés par un dédoublement de la deuxième oscillation du facteur de structure et par un rapport $\frac{q_2}{q_1}$ égal à 1,65.

Aux paragraphes (VA et VB) de ce chapitre il a été mis en évidence que la fonction de corrélation de paire du gallium amorphe est caractérisée par une première oscillation parfaitement résolue, que celle du bismuth l'est moins bien et qu'elle se dédouble à celle du mercure amorphe (figure 38) est encore différente puisqu'elle est symétrique et centrée en $r = 3,2\text{Å}$. L'analyse des oscillations de la fonction $g(r)$ montre que l'ordre local dans le mercure amorphe ne s'étend pas au-delà de 10 Å alors qu'il subsiste dans le gallium amorphe jusqu'à 13 Å et dans le bismuth amorphe jusqu'à 20 Å.

Toutes ces comparaisons indiquent que la structure du mercure amorphe est particulière et qu'elle se distingue aussi bien de celles du gallium et du bismuth amorphes que de celles des métaux de transition amorphes.

CHAPITRE 4

INTERPRETATION DES STRUCTURES
DU GALLIUM, BISMUTH ET MERCURE AMORPHES

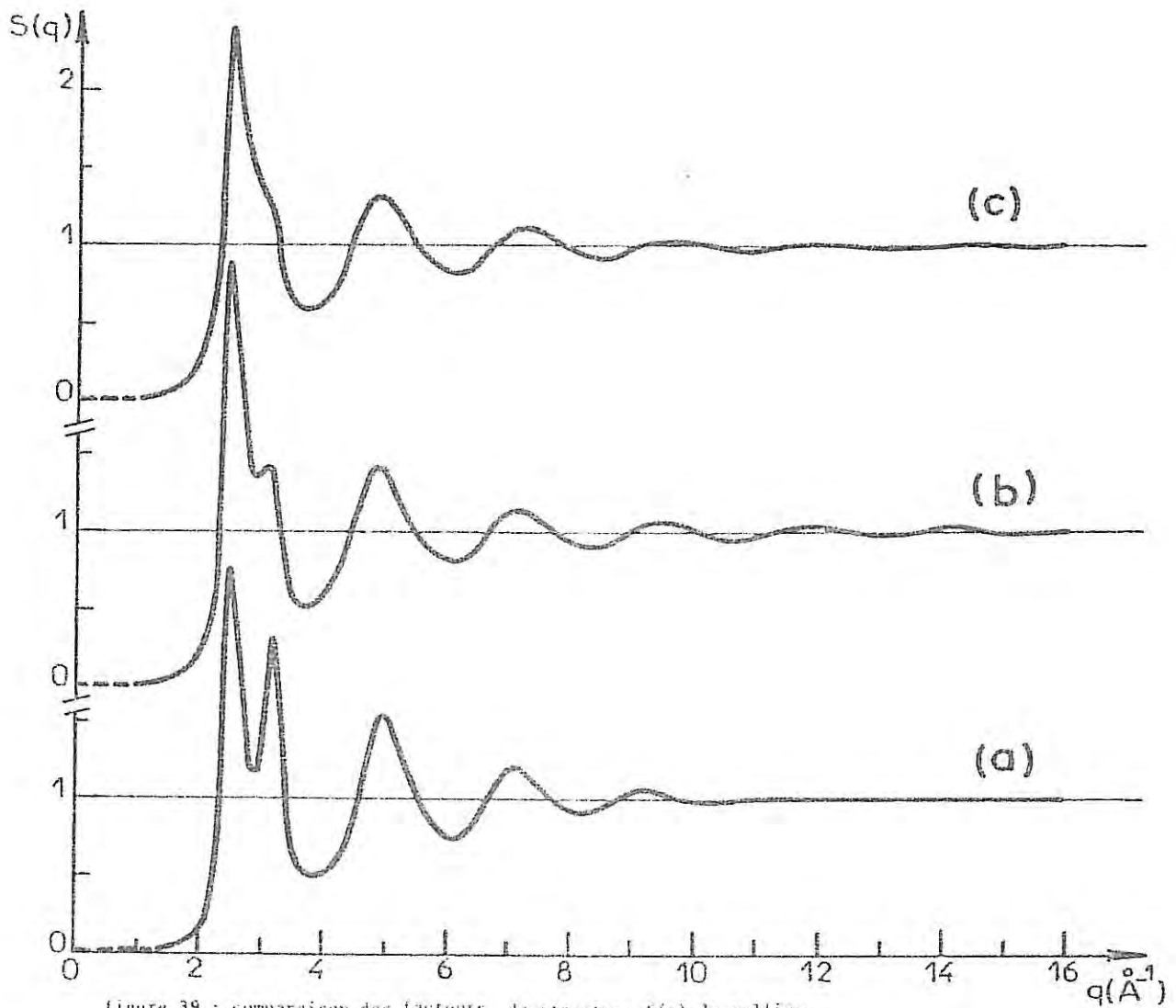


Figure 39 : comparaison des facteurs de structure $S(q)$ du pallium
 a - amorphe à 4,2 K b - liquide surfondu à 163 K
 c - liquide à 323 K

I - COMPARAISON AVEC LE LIQUIDE

A la différence des métaux liquides "simples" c'est-à-dire ceux dont le facteur de structure est celui d'un fluide de sphères dures, le gallium, le bismuth et le mercure sont des métaux qui ont la possibilité de rester facilement en surfusion. Lorsqu'ils sont à l'état liquide, leur fonction d'interférence est caractérisée par l'existence sur la première oscillation : d'un pic subsidiaire (Ga Bizid 1977) ou d'un épaulement (Bi Ségoud 1980) ou encore d'une asymétrie (Hg Bosio et Al 1979). L'étude de la structure de ces métaux liquides qui présentent une anomalie dans le facteur de structure a pu être faite jusqu'à des températures proches de la température limite de surfusion. Il est donc intéressant de comparer ces métaux dans les états liquide et amorphe (Bererhi et Al 1980).

A. Gallium

Sur la figure 39 ont été juxtaposés les facteurs de structure du gallium amorphe à 4,8 K et ceux du gallium liquide à 163 K et 323 K (Bizid 1977) c'est-à-dire à deux températures qui se situent respectivement en dessous et au-dessus de la température de fusion. On remarque que l'intensité du pic principal est sensiblement la même pour le solide amorphe que pour le liquide à 323 K (2,47 et 2,43 respectivement) alors qu'elle est plus importante pour le liquide surfondu à 163 K (2,93). Cette analogie entre le solide amorphe à 4,8 K et le liquide à 323 K se retrouve aussi dans l'amortissement des oscillations qui se produit dès 12 \AA^{-1} alors qu'à l'état liquide surfondu à 163 K, les oscillations de la fonction $S(q)$ subsistent jusqu'à 16 \AA^{-1} . Une seconde remarque peut être faite en ce qui concerne l'intensité du pic subsidiaire : l'épaulement visible à 323 K devient un pic de plus en plus prononcé au fur et à mesure que la température s'abaisse. L'amplitude de ce pic passe de 1,29 à 323 K à 1,40 à 163 K et atteint 2,02 à l'état amorphe (4,8 K). Cette augmentation d'intensité trouve son explication non seulement dans la diminution de l'agitation thermique des atomes lorsque la température s'abaisse mais aussi dans le fait que le pic subsidiaire est dû à des interactions atomiques à grandes distances, celles-ci étant comprises entre 7 et 11 \AA (cf chapitre 3 § V A).

Le calcul du rapport $\frac{q_2}{q_1}$ de l'abscisse du second pic à celle du premier pic de la fonction $S(q)$ donne une valeur de l'ordre de $1,96 \pm 0,02$ aussi bien pour les états amorphe que liquide. Ce résultat montre encore

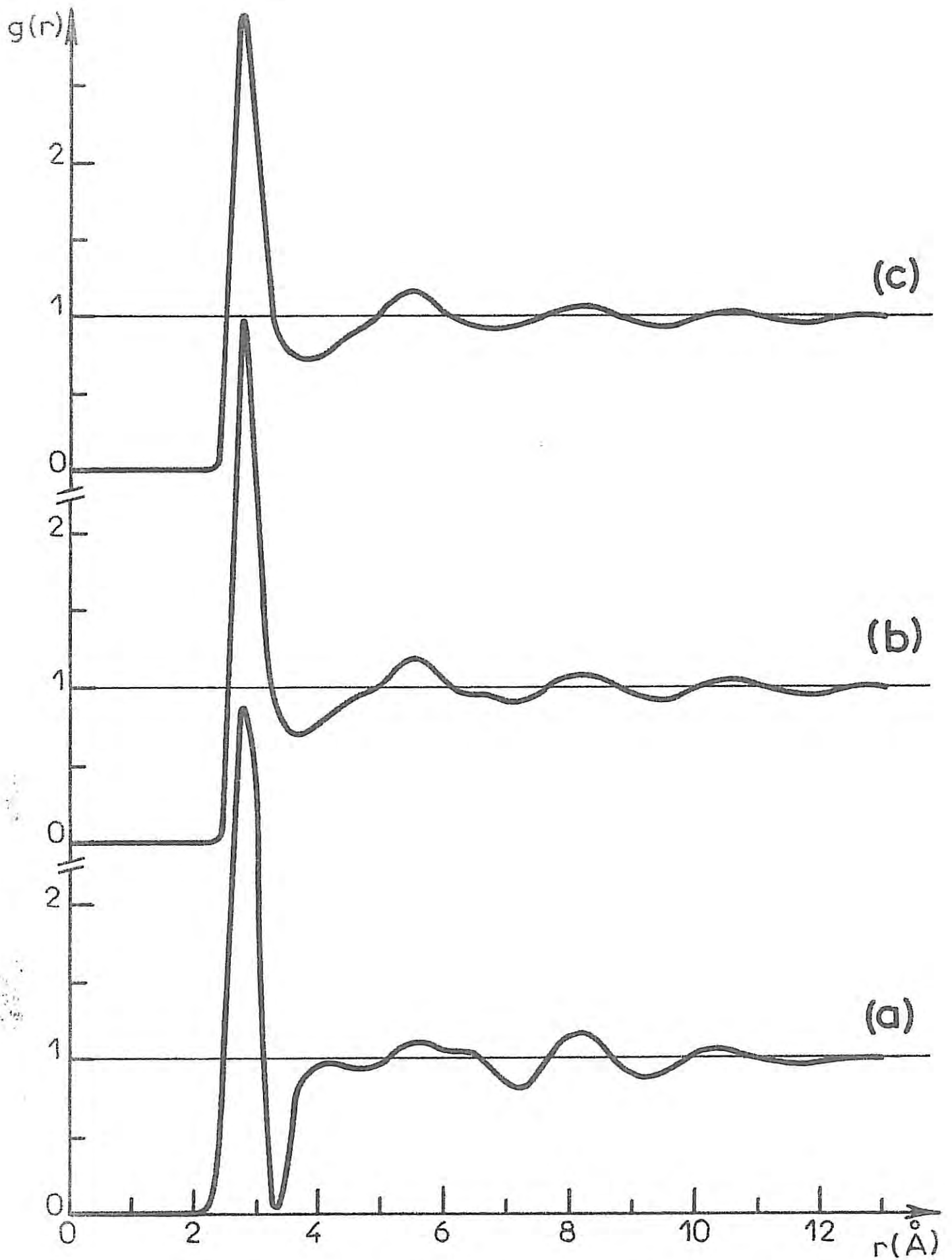


figure 40 : Comparaison des fonctions de corrélation de paire $g(r)$ du gallium

- a - amorphe à 4,8 K
- b - liquide surfondu à 163 K
- c - liquide à 323 K

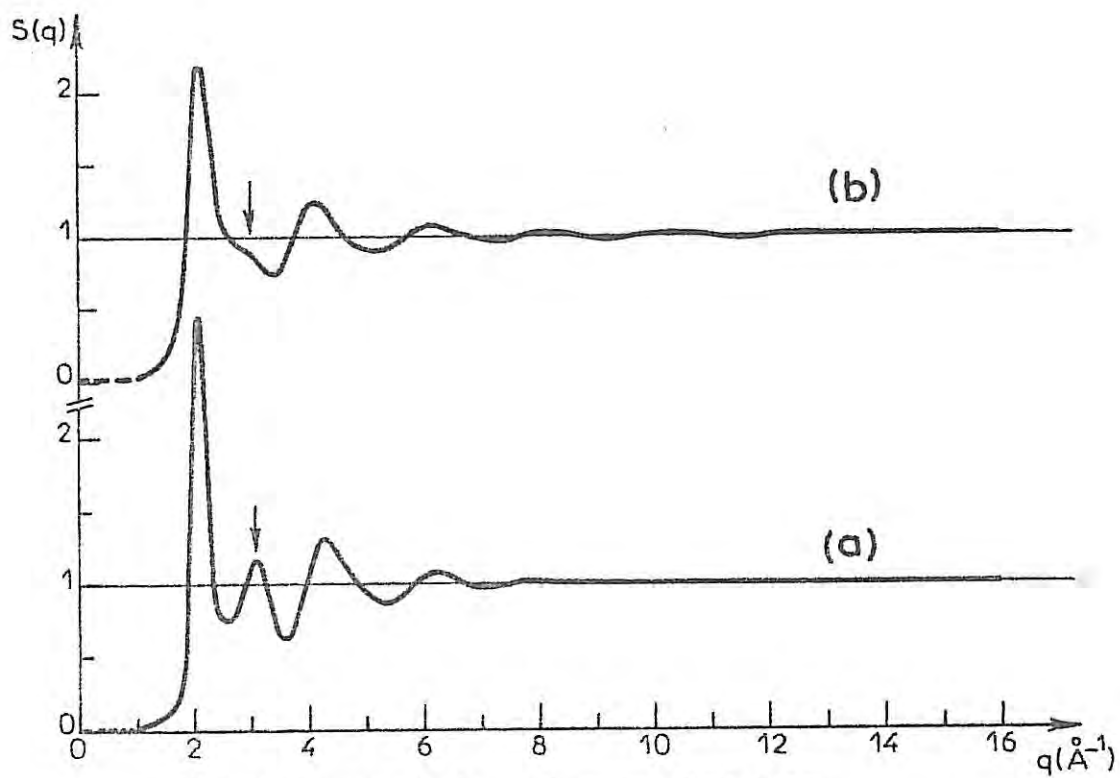


Figure 41 : comparaison des facteurs de structure $S(q)$ du bismuth

- a - amorphe à 4,8 K
- b - liquide à 558 K

(les flèches indiquent le pic subsidiaire)

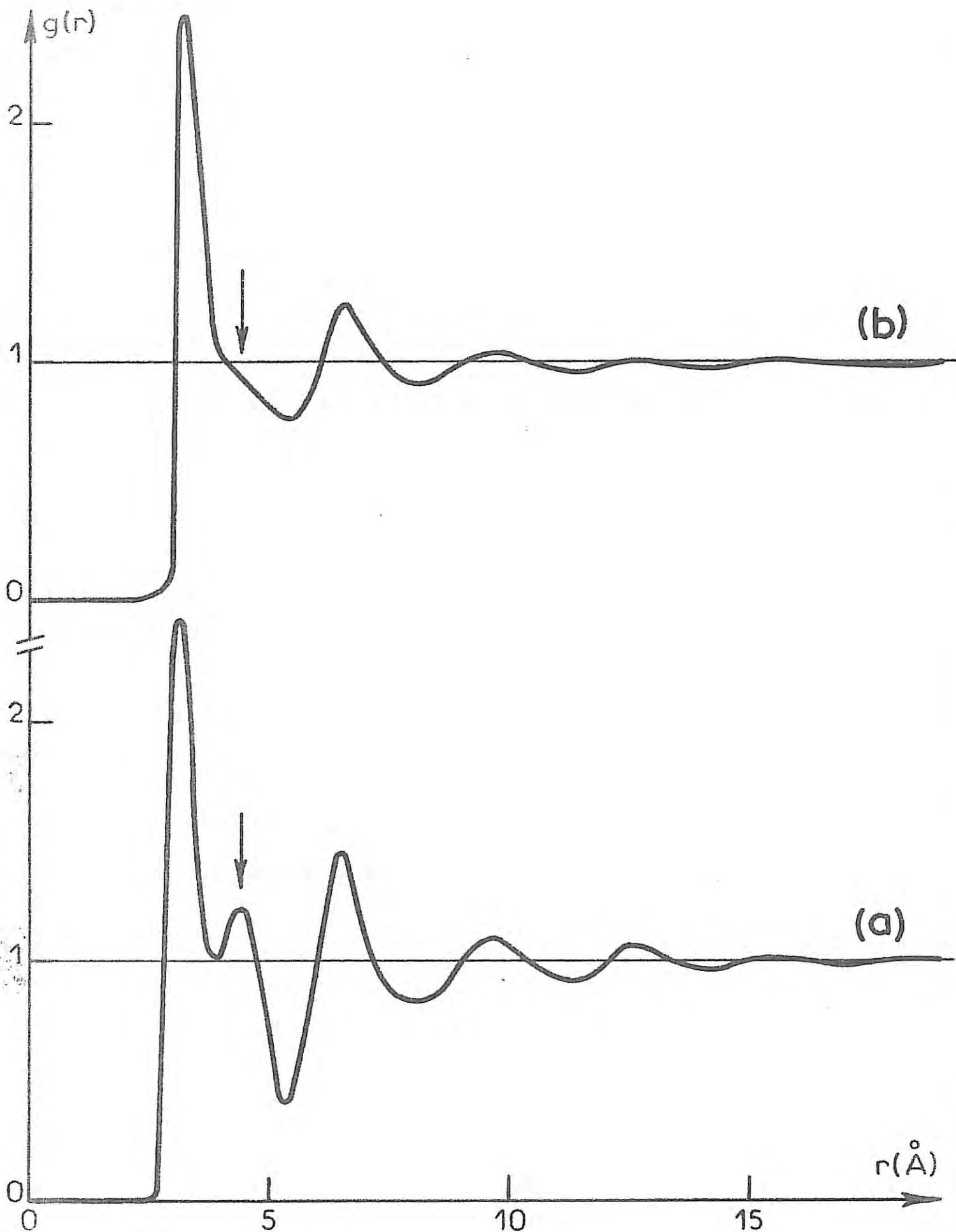


figure 42 : comparaison des fonctions de corrélation de paire $g(r)$ du bismuth

a - amorphe à 4,8 K

b - liquide à 558 K

(les flèches indiquent l'oscillation particulière de $g(r)$)

l'analogie structurale entre le gallium amorphe et liquide. Nous tenterons d'expliquer cette analogie plus loin dans le texte.

La comparaison des fonctions de corrélation de paire $g(r)$ (figure 40) montre qu'à l'état liquide, le premier maximum de la fonction $g(r)$ n'est pas du tout résolu, que le second maximum ne se subdivise pas en plusieurs oscillations de faibles amplitudes de façon aussi nette que pour l'état amorphe et qu'enfin, les oscillations comprises entre 7 et 11 Å sont d'intensités moindres que celle de l'état amorphe, montrant ainsi la diminution des interactions atomiques à grande distance dans le liquide.

Signalons enfin que dans le solide amorphe et le liquide au-dessus du point de fusion, l'ordre atomique s'étend jusqu'à 13 Å alors qu'il subsiste dans le liquide surfondu à 163 K jusqu'à 18 Å.

B. Bismuth

Sur la figure 41 sont représentés les facteurs de structure du bismuth amorphe à 4,3 K et du bismuth liquide à 558 K c'est-à-dire à une température légèrement supérieure à la température de fusion (544 K) (Séguid 1980).

On constate que les oscillations des deux fonctions sont en phase et que leurs amplitudes relatives sont comparables. On remarque aussi, à $q = 3,10 \text{ \AA}^{-1}$ que le pic caractéristique de l'état amorphe subsiste dans le liquide sous forme d'un épaulement. Ainsi les facteurs de structure du bismuth amorphe et liquide présentent de grandes analogies ; cette ressemblance se retrouve dans la valeur du rapport $\frac{q_2}{q_1}$ qui vaut respectivement 2,00 et 1,98. Notons que ce rapport diffère de celui des liquides de "sphères dures" qui est de $1,86 \pm 0,01$ (Waséda et Al 1975).

La fonction de corrélation de paire du bismuth amorphe est représentée avec celle du liquide à 558 K sur la figure 42. On constate là aussi l'analogie des deux fonctions obtenues ; en particulier l'oscillation caractéristique de l'état amorphe à $r = 4,4 \text{ \AA}$ subsiste dans le liquide mais sous la forme d'un simple épaulement, les valeurs trouvées pour les abscisses des maxima d'intensité sont en bonne concordance, enfin la distance de corrélation est égale à 18 Å pour les deux états.

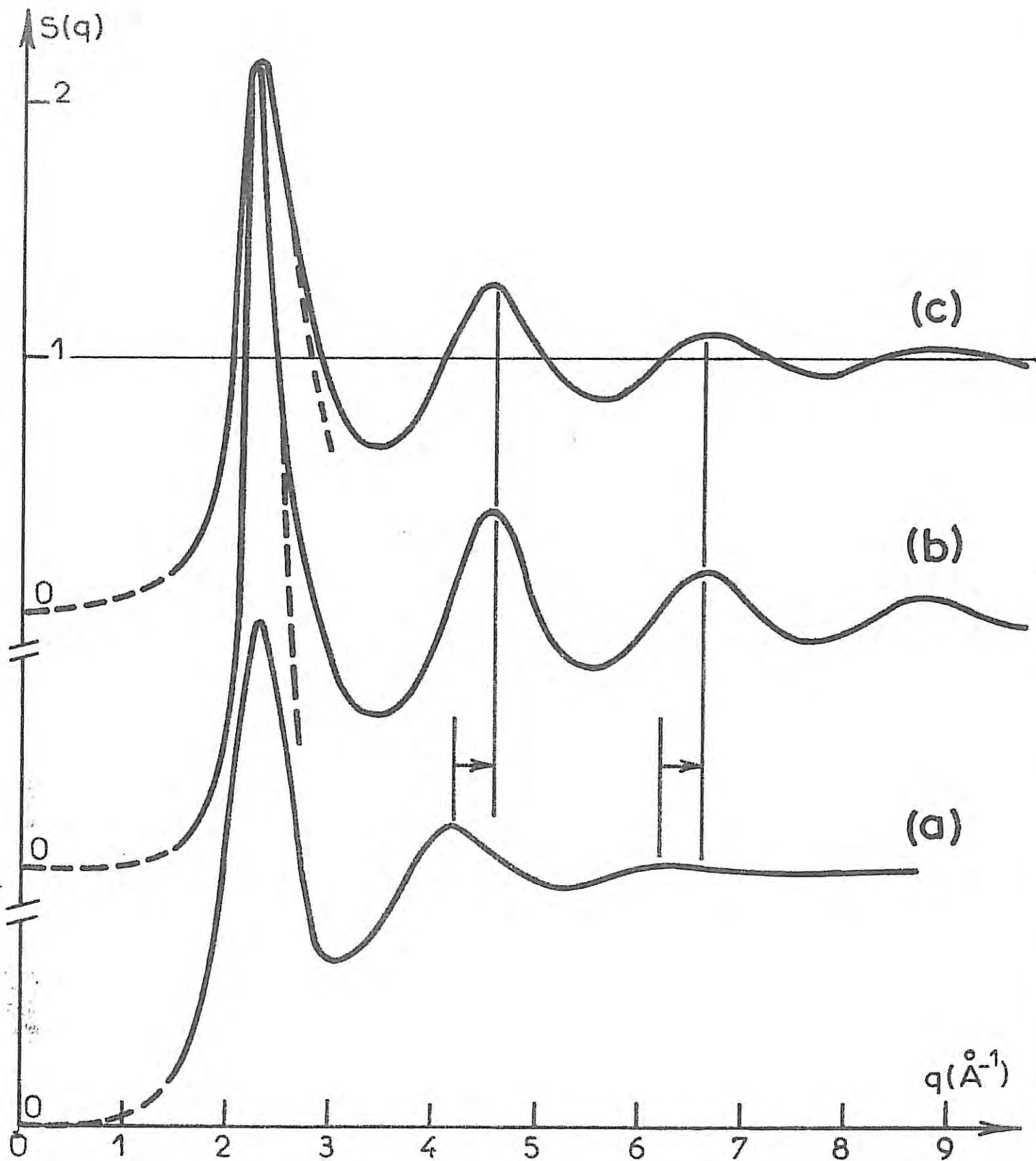


figure 43 : comparaison des facteurs de structure $S(q)$ du mercure

- a - amorphe à 4,8 K
- b - liquide surfondu à 173 K
- c - liquide à 473 K

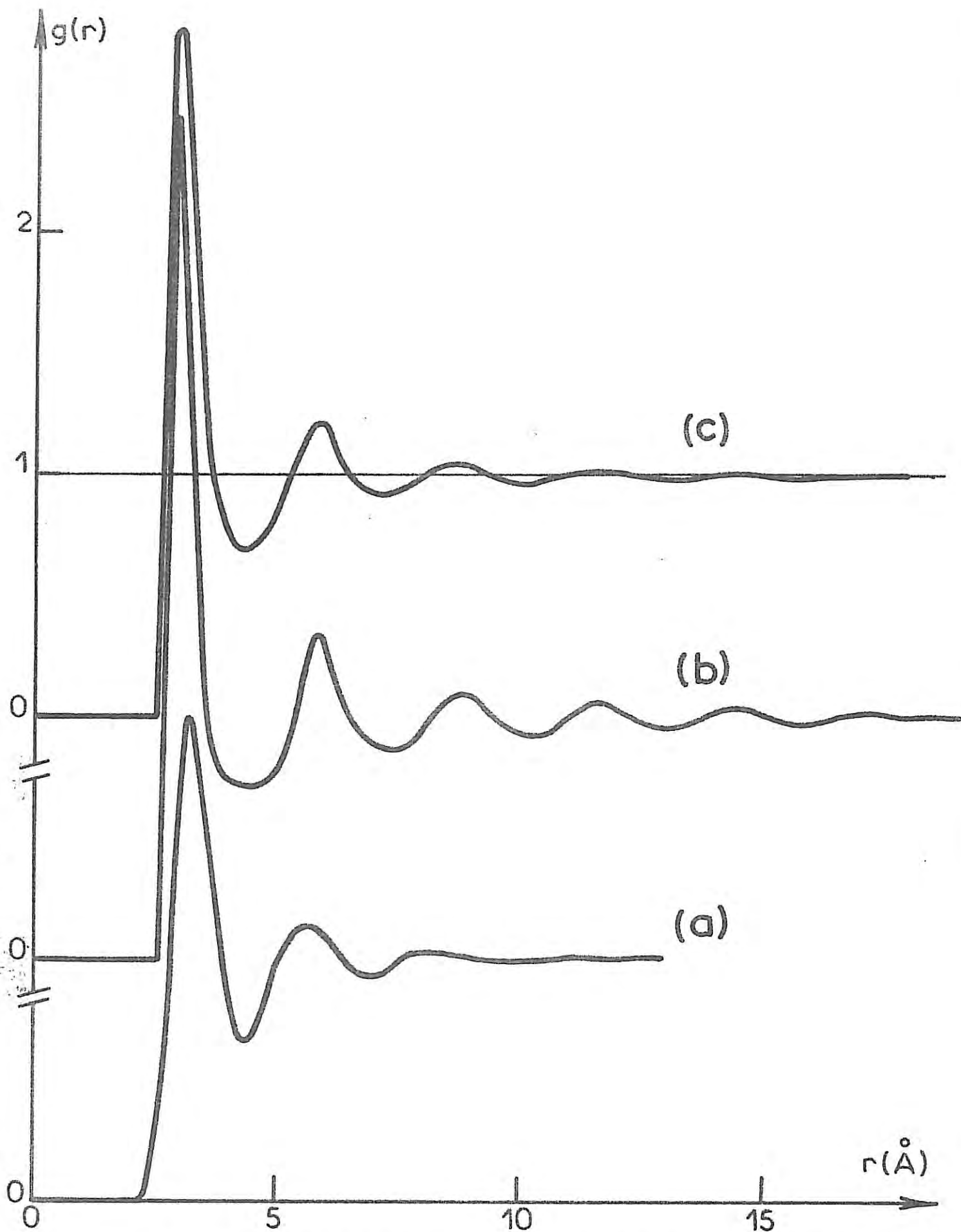


figure 44 : comparaison des fonctions de corrélacion de paire $g(r)$ du mercure

- a - amorphe à 4,8 K
- b - liquide surfondu à 173 K
- c - liquide à 473 K

C. Mercure

La comparaison du facteur de structure du mercure amorphe à 4,8 K à ceux du liquide à 473 K et à 173 K (Ségaud 1980) (figure 43) de part et d'autre de la température de fusion montre des différences :

- alors qu'à l'état amorphe la première oscillation de la fonction $S(q)$ est symétrique et centrée en $q = 2,35 \text{ \AA}^{-1}$, le facteur de structure du liquide à 473 K et surtout à 173 K présente une asymétrie observable à partir de $q = 2,6 \text{ \AA}^{-1}$.
- l'amplitude du premier maximum de la fonction $S(q)$ de l'amorphe (1,96) est nettement inférieure à celles du liquide à 473 K et à 173 K soit respectivement 2,16 et 3,15.
- le facteur de structure de l'amorphe est caractérisé par des oscillations déphasées par rapport à celles du liquide et ceci à partir de la deuxième oscillation ; par exemple le second maximum de l'amorphe se trouve à $q = 4,15 \text{ \AA}^{-1}$ alors qu'il se situe à $4,55 \text{ \AA}^{-1}$ dans le liquide.
- pour le liquide le rapport $\frac{q_2}{q_1}$ est égal à 1,98 et il vaut 1,87 pour l'amorphe. Notons que cette dernière valeur est voisine de celle des liquides de "sphères dures" (cf. tableau 10).

Les facteurs de structure du mercure, amorphe et liquide, sont donc différents.

Il en est de même pour leurs fonctions de corrélation de paire $g(r)$ reproduites en figure 44. On remarque en effet à partir de la deuxième oscillation un déplacement des oscillations des fonctions $g(r)$ du liquide vers les grandes valeurs de r .

Les oscillations de la fonction $g(r)$ du mercure amorphe sont amorties dès 10 Å ; pour le liquide à des températures situées respectivement au-dessus et au-dessous du point de fusion, cet amortissement n'intervient qu'à 17 et 19 Å.

En résumé, l'étude de l'ordre local du gallium et du bismuth amorphes montre qu'il y a une analogie structurale entre les états liquide et amorphe. En ce qui concerne le mercure, la structure de l'état amorphe ne ressemble pas à celle de l'état liquide correspondant par contre elle présente des analogies avec celle des métaux liquides du type "sphères dures".

II - COMPARAISON AVEC LE SOLIDE

A. Différents modèles de structure

De nombreux modèles ont été élaborés pour rendre compte de la structure des solides non cristallins. Ils peuvent être classés en deux grands groupes : ceux du type discontinu tel le modèle "microcristallin" (Mott et Al 1938) ou le modèle de "clusters amorphes" (Frank 1952), et ceux du type continu, comme celui proposé par Zachariasen (1932) et Warren (1937) pour les verres de silice ou celui élaboré par Bernal (1960) et Scott (1962) pour les liquides monoatomiques.

1 - Modèle microcristallin

Dans le modèle microcristallin, le matériau est supposé constitué de petits cristaux. A l'intérieur de chaque microcristal, les atomes sont ordonnés ; par contre il y a un désordre total de ces microcristaux et on ne tient pas compte des corrélations entre les atomes qui appartiennent à deux microcristaux différents.

Ce modèle s'avère généralement insuffisant pour rendre compte de la structure des solides amorphes : les fonctions $S(q)$ calculées à partir de ce modèle diffèrent en effet de celles obtenues expérimentalement (Dixmier et Al 1970).

2 - Modèle d'empilement compact de sphères dures

Dans les modèles du type continu, les atomes ont des positions aléatoires et le désordre topologique croît lorsqu'on passe des premiers voisins aux seconds, troisièmes etc...

Le modèle de Bernal (1960) et Scott (1962) par exemple utilise un empilement compact de sphères dures. Celles-ci sont placées successivement en partant d'un groupe de cinq sphères : trois de celles-ci sont en contact et forment un triangle équilatéral, les deux autres se trouvent de part et d'autre du triangle construit. Cette procédure crée des sites tétraédriques qui empêchent la formation d'un assemblage cristallin à structure compacte. Ce modèle appelé aussi D.R.P.H.S. (Dense Random Packing of Hard Spheres) donne des résultats satisfaisants dans le cas des métaux de transition amorphes à compacité élevée, et rend bien compte notamment du dédoublement de la seconde oscillation observé sur les fonctions d'interférence expérimentales. Mais d'après ce que nous avons montré précédemment (chapitre 3 § V A,B,C)

Il ne peut convenir ni au cas du bismuth et du gallium amorphes dont le facteur de structure est caractérisé par un dédoublement du pic principal ni au cas du mercure amorphe dont la deuxième oscillation de la fonction d'interférence n'est pas dédoublée comme celle d'un liquide de "sphères dures".

3 - Modèle du "quasi-réseau"

Dans ce modèle qui est aussi appelé modèle du paracristal (Hosemann et Al 1962), on crée un désordre de seconde espèce (Guinier 1964) : on rend compte de l'ordre à courte distance en distribuant les atomes autour des nœuds d'un réseau selon une loi de probabilité de type gaussien dont la variance croît avec la distance.

Ce modèle a été utilisé par de nombreux auteurs (Kaplow et Al 1968, Franchetti 1968 et 1973, Unger 1976 et 1977, Steffen 1978, Bellissent et Tourand 1976 et 1977) et notamment par Bosio et Al (1979) pour rendre compte de la structure du mercure liquide. Ségaud (1980) a aussi montré que le bismuth et le mercure liquides ont une structure qui préfigure celle de la phase solide dans laquelle ces liquides vont cristalliser. Comme il a été montré que le gallium et le bismuth amorphes ont une structure analogue à celle du liquide correspondant (cf. chapitre 4 § I, A, B), il nous est apparu logique d'interpréter la structure de ces métaux amorphes en élaborant un modèle comparable à celui utilisé pour l'interprétation de la structure du liquide : pour retrouver les fonctions $g(r)$ expérimentales, on choisit un réseau cristallin ayant la structure de la phase solide qui va apparaître lors de la cristallisation de l'amorphe. On perturbe ensuite cette structure en déplaçant les atomes à l'intérieur d'une maille de telle sorte que les conditions de densité et de nombre de coordinance soient satisfaites.

B. Modélisation

1 - Gallium

a. choix de la structure cristalline de référence

Parmi les métaux amorphes que nous avons étudiés, le gallium est le seul à avoir une première sphère de coordinance bien définie. Pour cette raison, la première application du modèle du "quasi-réseau" a été faite sur ce matériau. Le gallium amorphe et le gallium liquide ont une structure analogue comme de plus ils cristallisent tous deux dans la même phase Ca β ,

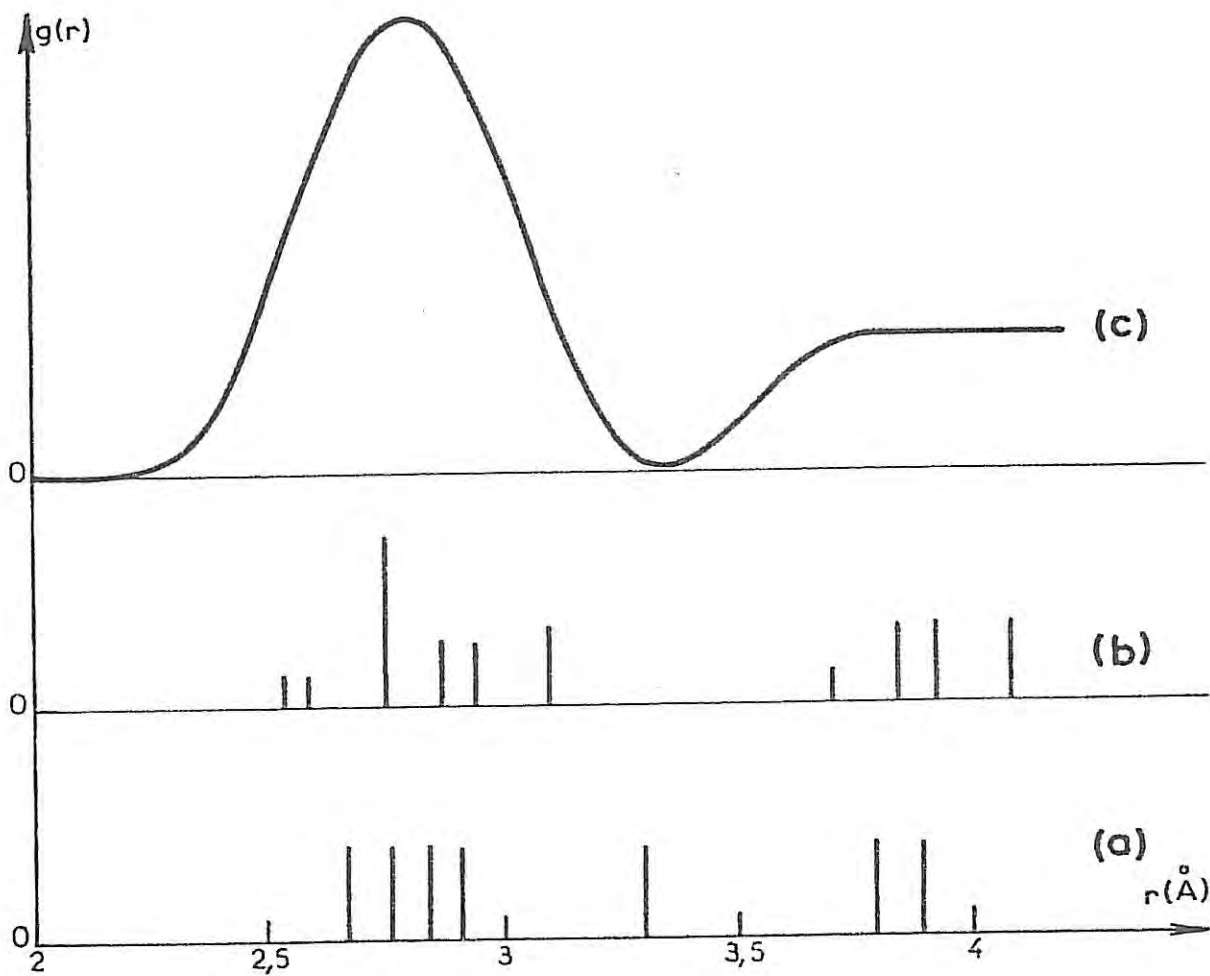


figure 45 : a - position des atomes dans le gallium β à 5 K
 b - position des atomes dans le gallium β "contracté"
 c - fonction de corrélation de paire $g(r)$ du gallium amorphe

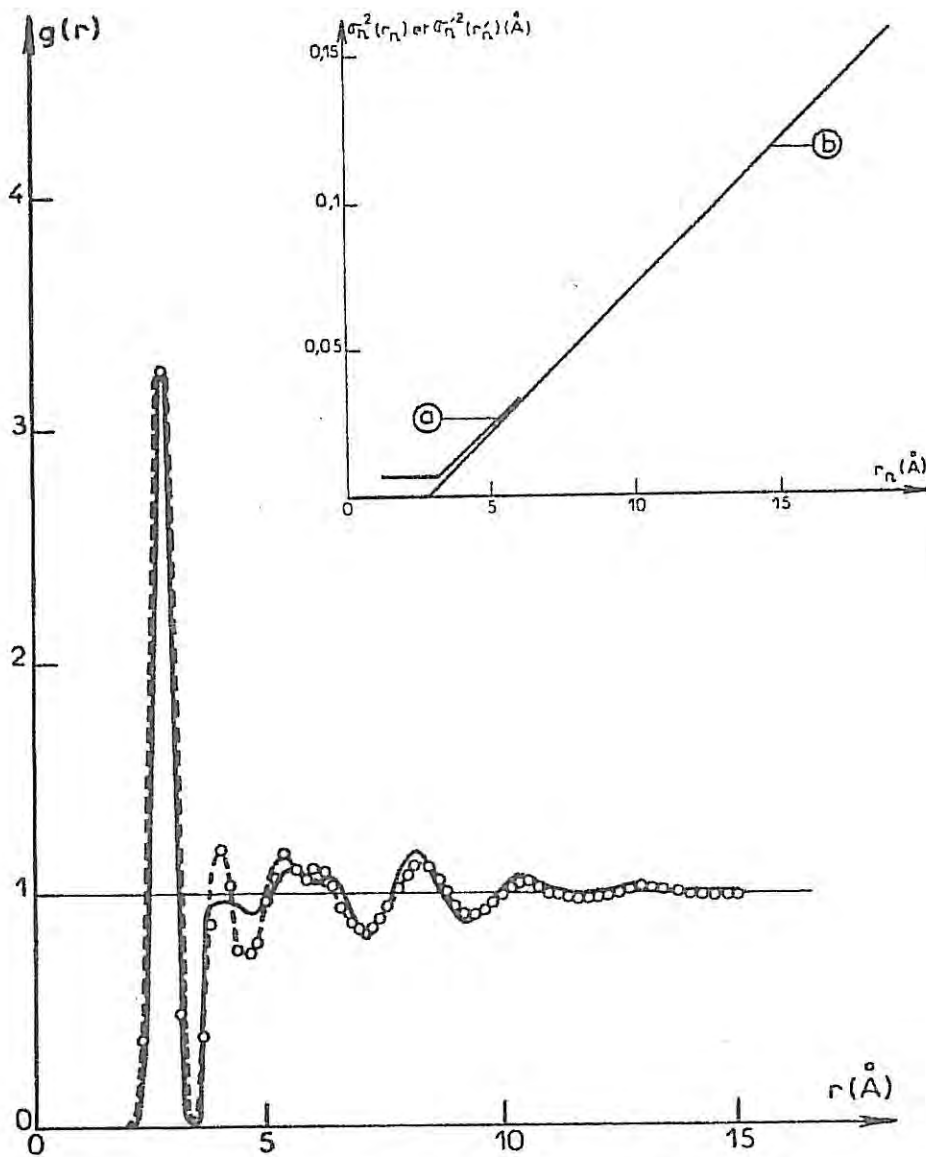


figure 46 : Comparaison des fonctions de corrélation de paire $g(r)$ du gallium amorphe

— expérimentale

-o- simulée

En encart : Représentation des fonctions $\sigma_n^2(r_n)$ et $\sigma_n'^2(r_n')$

c'est celle-ci qui a été choisie comme structure cristalline de référence pour élaborer le modèle qui rend compte de l'ordre local caractéristique du gallium amorphe.

Le gallium β est monoclinique (Bosio et Al 1969) ; chaque atome possède des premiers voisins répartis comme l'indique la figure 45 (courbe a). L'obtention d'agrégats qui comportent chacun un atome central et neuf ou dix premiers proches voisins permet de retrouver l'ordre à très courte distance (0 à 6 Å) dans le gallium amorphe : absence d'atomes entre 3,15 et 3,8 Å et nombre de coordinance égal à 9,3 (figure 45 (courbe c)). L'ordre à grande distance (6 à 20 Å) reste celui du gallium β . La méthode qui permet d'atteindre ce résultat est décrite en annexe 3.

b. fonction de distribution atomique radiale

La fonction de distribution atomique radiale des agrégats est calculée à partir de la relation :

$$D(r) = \frac{r}{\sqrt{2\pi}} \left\{ \sum_{n=1}^m \frac{N_n}{\sigma_n r_n} \left[\exp\left(-\frac{(r-r_n)^2}{2\sigma_n^2}\right) - \exp\left(-\frac{(r+r_n)^2}{2\sigma_n^2}\right) \right] + \sum_{n'=1}^{\infty} \frac{N'_{n'}}{\sigma'_{n'} r'_{n'}} \left[\exp\left(-\frac{(r-r'_{n'})^2}{2\sigma_{n'}^2}\right) - \exp\left(-\frac{(r+r'_{n'})^2}{2\sigma_{n'}^2}\right) \right] \right\}$$

Cette relation (Ségaud 1980) est composée de deux termes de sommation. Le premier est relatif à la distribution de N_n atomes d'un même agrégat situés à la distance r_n d'un atome origine, le second terme tient compte des distances $r'_{n'}$ qui existent entre les $N'_{n'}$ atomes appartenant à des agrégats différents. Pour tenir compte du désordre statistique caractéristique de l'état amorphe, les lois de distribution sont de type gaussien avec des variances respectives σ_n et $\sigma'_{n'}$ qui croissent avec la distance r .

Plusieurs lois de variation σ_n et $\sigma'_{n'}$ avec la distance ont été proposées. Certaines ne sont pas monotones (Eaplow et Al 1965) d'autres (Unger 1976 et 1977) sont difficilement exploitables en raison du nombre élevé de paramètres qu'elles font intervenir. Nous avons choisi celle utilisée par Franchetti (1968 et 1973) qui suppose une variation linéaire de σ_n^2 avec r_n et de $\sigma_{n'}^2$ avec $r'_{n'}$; pour le mercure, où il n'y a pas d'agrégats, σ_n^2 varie de façon parabolique avec r_n .

Sur la figure 46 ont été représentées en encart les fonctions $\sigma_n^2(r_n)$ et $\sigma_{n'}^2(r'_{n'})$ du gallium amorphe : elles traduisent bien le fait

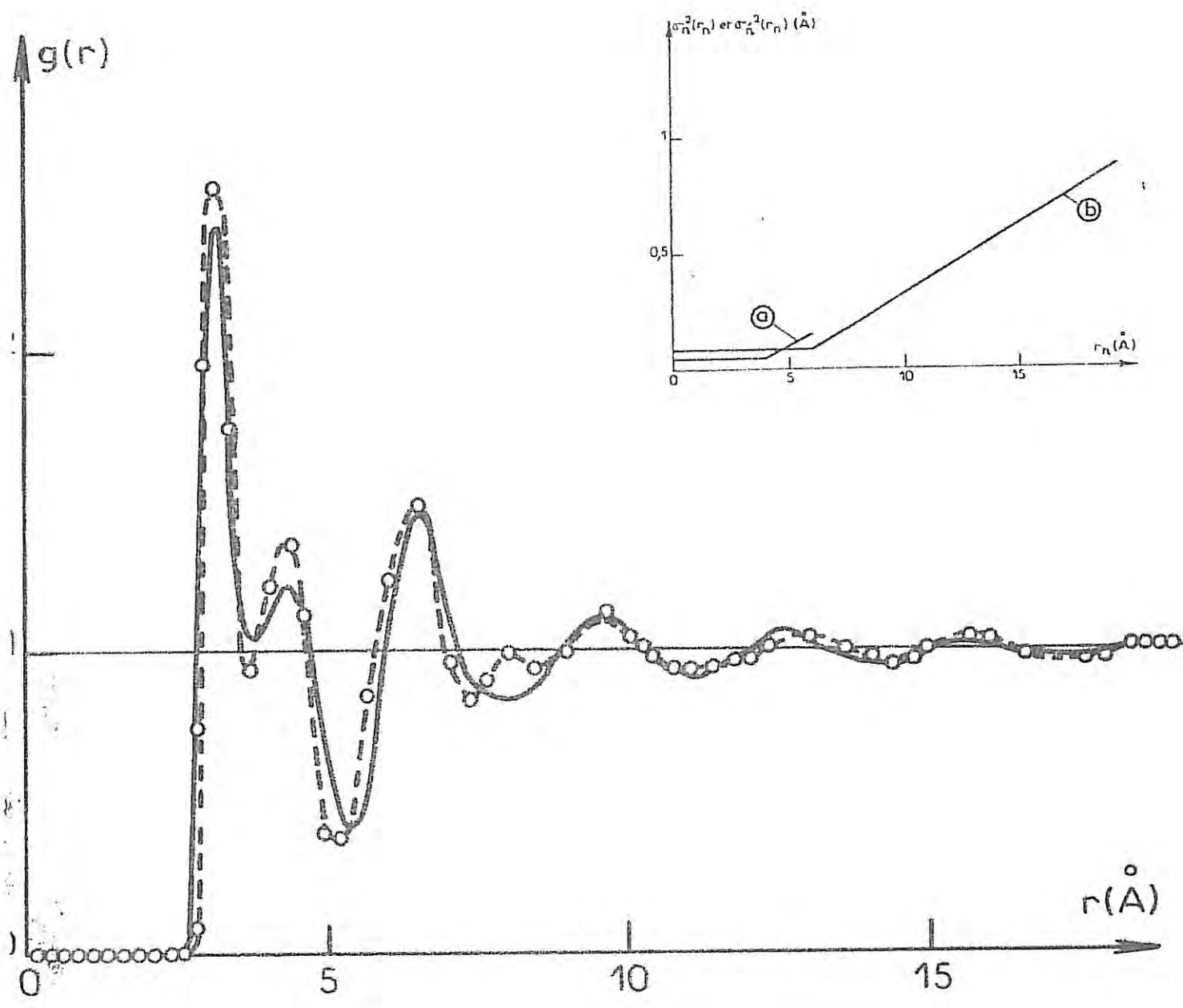


figure 47 : Comparaison des fonctions de corrélation de paire $g(r)$ du bismuth amorphe

— expérimentale
 -o- simulée

en encart : représentation des fonctions $\sigma_n^2(r_n)$ et $\sigma_n'^2(r'_n)$

que le désordre statistique à l'intérieur d'un même agrégat est faible devant celui des agrégats entre eux.

Sur la même figure 46, sont comparées les courbes représentatives des fonctions de corrélation de paire $g(r)$ déduite du modèle et celle déterminée expérimentalement : sur la fonction $g(r)$ simulée, on retrouve le premier pic résolu et les deux oscillations situées entre 7 et 11 Å qui caractérisent la fonction de corrélation de paire du gallium amorphe. La similitude des deux courbes montre bien que la structure du gallium amorphe est voisine de celle de $\text{Ga } \beta$ c'est-à-dire la phase qui apparaît lors de la cristallisation du solide amorphe. Signalons qu'une modélisation tentée à partir de la déformation du réseau cristallin de la phase stable $\text{Ga } \alpha$ conduit à une fonction $g(r)$ totalement différente de celle de l'amorphe : ceci confirme donc l'analogie de structure entre Ga amorphe et $\text{Ga } \beta$.

2 - Bismuth

Des calculs similaires concernant la modélisation du bismuth amorphe à partir du réseau rhomboédrique du bismuth cristallin conduisent à l'obtention des courbes données en figure 47. L'analogie des fonctions $g(r)$ données par le modèle et celles fournies par l'expérience montre là aussi que le bismuth amorphe possède une structure semblable à celle de la phase solide qui apparaît lors de sa cristallisation. Signalons cependant de légères différences entre les fonctions $g(r)$ notamment l'existence d'un pic à $r = 8$ Å et d'un déphasage des oscillations à partir de 12 Å. Pour supprimer ces différences nous pensons qu'il faudrait choisir des agrégats de dimensions plus grandes c'est-à-dire que le nombre d'atomes les constituant ne soit pas de l'ordre de la dizaine mais de la cinquantaine d'atomes. Les difficultés de calculs croissant avec la taille des agrégats et les différences constatées précédemment étant minimales, nous n'avons pas jugé utile d'affiner davantage le modèle.

3 - Mercuré

Pour le mercure amorphe, il a été montré (chapitre 4 § I C) que le facteur de structure est différent de celui du liquide correspondant mais qu'il est par contre analogue à celui des métaux liquides qui cristallisent dans des structures compactes. Pour cette raison, le cristal de référence qui a été choisi pour la modélisation du mercure amorphe est un réseau cristallin hexagonal compact et non un système rhomboédrique (c'est-à-dire celui dans

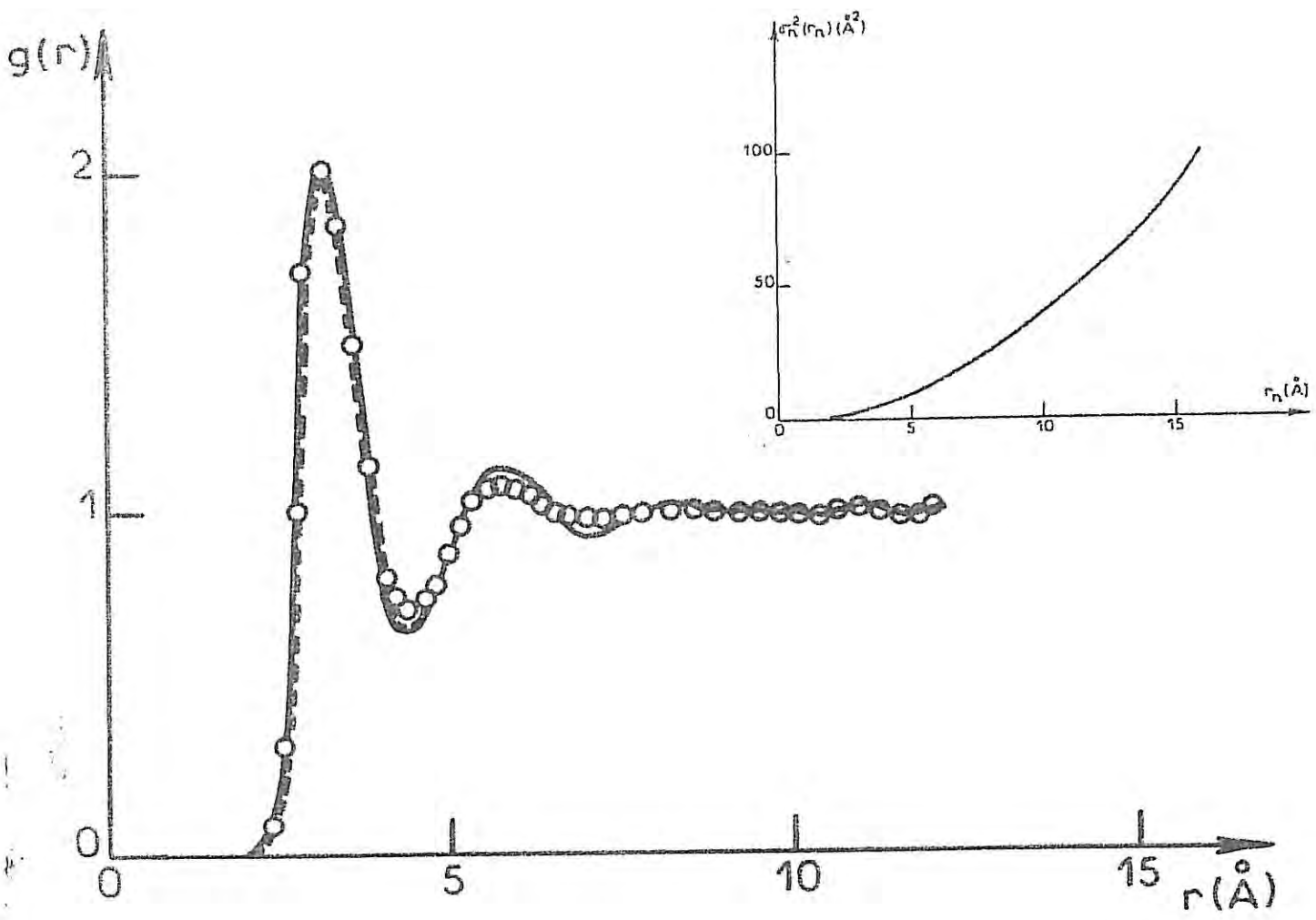


figure 48 : Comparaison des fonctions de corrélation $g(r)$ du mercure amorphe

— expérimentale
 -o- simulée

en encart : $\sigma_n^2(r_n)$

lequel cristallise le mercure liquide). Le calcul de la fonction de corrélation de paire d'une telle répartition atomique montre alors qu'il est possible de rendre compte de la structure du mercure amorphe de façon satisfaisante comme le prouve la similitude des courbes $g(r)$ obtenues à partir du modèle et de l'expérience figure 48.

III - INTERPRETATION

En résumé, le modèle de "quasi-réseau" montre que le gallium et le bismuth d'une part et le mercure d'autre part correspondent à deux types différents de matériaux amorphes.

On peut tenter d'interpréter l'existence de ces deux types de métaux amorphes par le mode d'élaboration :

Le gallium et le bismuth ont une température d'ébullition élevée et lors de la préparation des dépôts amorphes, les atomes évaporés arrivent sur le substrat avec une énergie cinétique importante ; celle des atomes de bismuth équivaut par exemple à une température de l'ordre de 600 K. Avec cette énergie, les atomes incidents peuvent déplacer autour du point d'impact quelques atomes déjà condensés sur le substrat et aussi élever localement la température du dépôt au-delà de la température de fusion correspondante. Les grandes vitesses de refroidissement de la très petite partie du dépôt ainsi réchauffé sont équivalentes à des vitesses de trempe élevées qui permettent le passage de l'état liquide à l'état amorphe. Le dépôt solide amorphe ainsi formé serait donc un "liquide figé" (liquide like).

En ce qui concerne le mercure, rappelons qu'à cause de sa pression de vapeur saturante élevée, il a été déposé par évaporation thermique à partir d'un creuset maintenu à basse température (273 K) ; dans ce mode d'élaboration, les atomes évaporés arrivent sur le support avec une énergie cinétique faible : il ne se produit à la surface du substrat ni diffusion atomique, ni échauffement local importants au point d'impact des atomes ; il s'ensuit un dépôt amorphe qui correspondrait à une "vapeur figée" (vapeur like) dont le facteur de structure, comparable à celui d'un empilement compact de sphères, diffère notablement de celui du mercure à l'état liquide.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons tenté d'apporter une contribution à la connaissance de l'état solide non cristallin en optimisant les conditions d'élaboration et en étudiant les propriétés structurales de métaux purs amorphes tels que le gallium, le bismuth ou le mercure.

L'obtention de métaux purs à l'état solide non cristallin exige des conditions de préparation délicates telles que la condensation des vapeurs métalliques sur des substrats refroidis à quelques Kelvin et leur conservation à basse température pour éviter la cristallisation. Pour surmonter les difficultés d'élaboration et d'étude énoncées au début de ce mémoire, nous avons équipé un bati d'ultra-vide d'un système cryogénique muni d'un porte-échantillon de conception originale : dans une position horizontale, il facilite le dépôt des vapeurs métalliques à très basse température et dans une position verticale, il permet une étude structurale sans rupture du vide. Un soin particulier a été apporté pour éviter l'élévation de la température du substrat pendant la condensation des vapeurs des métaux à haut point d'ébullition et pour effectuer les dépôts de mercure dont la forte pression de vapeur a nécessité un évaporateur spécial.

Jusqu'ici les dépôts amorphes de métaux purs ont toujours été très minces et leur étude structurale ne pouvait se faire que par diffraction électronique. Dans ce travail, nous nous sommes efforcés de préparer à la température de l'hélium liquide, dans des vides meilleurs que 10^{-7} torr et sans addition de constituants étrangers stabilisateurs, des dépôts relativement épais : 0,1 μm pour le mercure obtenu pour la première fois à l'état amorphe, 0,2 μm pour le bismuth et 5 μm pour le gallium. L'élaboration de dépôts de grande épaisseur était l'objectif à atteindre puisque nous nous étions proposés d'étudier le métal amorphe par diffraction des rayons X et dans des conditions voisines de celles de l'état massique. Ces études structurales ont été réalisées *in-situ* à l'aide d'un diffractomètre $\theta - \theta$ à axe vertical que nous avons construit et installé à l'extérieur de l'enceinte à vide.

Tout au long de ce travail, notre souci constant a été de vérifier le caractère non cristallin des dépôts préparés et deux méthodes d'investigation ont été utilisées dans ce sens : mesure de la variation de la résistance électrique en fonction de la température et analyse thermique différentielle. De telles études n'avaient jamais été associées à une méthode de diffraction pour suivre l'évolution structurale d'un même échantillon ; grâce à la concordance des informations, nous avons pu identifier les changements de phase et dans certains cas, lever des ambiguïtés citées dans la littérature concernant les transitions supraconductrices : le gallium amorphe a une température critique de supraconduction de $8,2 \pm 0,1$ K et c'est la phase cristalline métastable Ga β qui est supraconductrice en-dessous de $6,0 \pm 0,1$ K ; le bismuth amorphe montre une transition supraconductrice à $5,1 \pm 0,1$ K alors que la phase cristalline n'est pas supraconductrice jusqu'aux plus basses températures étudiées ; les dépôts de mercure non cristallin ont une température critique voisine de celles des phases cristallines α et β .

Les mesures d'analyse thermique différentielle montrent que des dépôts de gallium amorphe cristallisent vers 15 K ; par comparaison avec l'enthalpie de la transformation Ga $\beta \rightarrow$ Ga α , il a été possible d'estimer à 3 kJ.mole^{-1} la quantité de chaleur mise en jeu lors de la transition Ga amorphe \rightarrow Ga β .

L'intensité des rayons X diffractés a été déterminée dans un grand domaine de l'espace réciproque ($0,7$ à $16,1 \text{ \AA}^{-1}$) en utilisant trois longueurs d'onde caractéristiques Cr K α , Cu K α et Mo K α . Les diffractogrammes relatifs aux métaux amorphes étudiés (gallium, bismuth, mercure) se distinguent nettement de ceux habituellement observés avec les alliages métalliques amorphes où le deuxième pic de la courbe d'intensité diffractée est dédoublé : pour le gallium et le bismuth c'est la première oscillation qui est affectée, le mercure a un comportement comparable à un assemblage de sphères dures. L'emploi des rayons X a grandement facilité le traitement des données permettant de déterminer les facteurs de structure $S(q)$ et les facteurs de corrélation de paire $g(r)$. La fonction $g(r)$ du gallium amorphe est caractérisée par une première oscillation parfaitement résolue ; il a ainsi été possible de déduire, à partir de la fonction de distribution radiale $D(r)$ que le nombre de première coordination du gallium amorphe est égal à 9,3 atomes. La fonction de corrélation de paire du bismuth amorphe, présente une oscillation principale dédoublée qui traduit le caractère complexe de la première sphère de coordination. L'ordre local dans le mercure

amorphe semble essentiellement régi par un empilement aléatoire des atomes.

L'étude comparative de la structure de ces métaux dans les états amorphe et liquide a fait apparaître une analogie structurale entre ces états dans le cas du gallium et du bismuth. Pour le mercure il a été trouvé une similitude avec la structure des métaux liquides qui cristallisent dans un système compact.

Confirmant les résultats précédents, nous avons pu en effet, en utilisant des modèles de "quasi-réseau", mettre en évidence que les structures du gallium et du bismuth amorphes présentent des similitudes avec la phase solide qui apparaît lors de la cristallisation du liquide correspondant. Dans le cas du mercure, c'est grâce à un réseau cristallin hexagonal compact et non à un système rhomboédrique (c'est-à-dire celui dans lequel cristallise le mercure liquide) que nous avons pu interpréter la structure du métal amorphe.

Ces résultats ont permis de conclure que les matériaux amorphes que nous avons préparés peuvent appartenir à deux types de solides non cristallins dont la structure semble dépendre du mode de préparation : le gallium et le bismuth amorphes caractérisés par une grande similitude structurale avec l'état liquide correspondant peuvent résulter de la condensation de la vapeur suivie d'une hypertexte du liquide, alors que le mercure amorphe peut être considéré comme étant obtenu à partir d'une vapeur directement figée sans passage préalable par l'état liquide.

Ce travail a permis d'étendre la connaissance des propriétés structurales des métaux purs amorphes au cas du gallium, du bismuth et du mercure dont les phases cristallines ont une structure non compacte. Parmi les recherches qui peuvent être envisagées, il serait intéressant d'étudier l'influence des agents stabilisateurs sur la structure des matériaux amorphes : par exemple le bore ou le phosphore dans le cas du fer, le cuivre ou le magnésium dans le cas du bismuth et du gallium ; pour la détermination de l'environnement local dans ces substances à plusieurs constituants, il vaut mieux alors s'orienter vers des études de structure fine d'absorption par les rayons X (E.X.A.F.S.). C'est précisément ce qui est fait actuellement au laboratoire pour des alliages tels que le gallium-magnésium et le fer-bore dont on étudie par ailleurs la résistance à la corrosion.

ANNEXE I

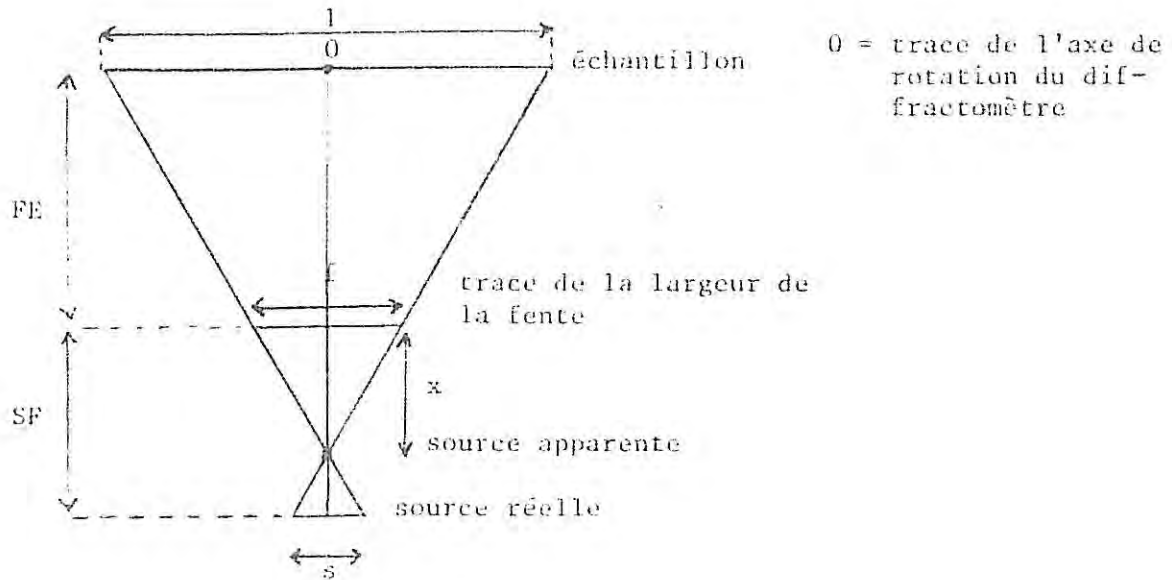
DETERMINATION DE LA LARGEUR
D'ECHANTILLON IRRADIE

f (mm)	x (mm)	l (mm)
1,0	23,4	8,3
0,5	17,5	5,4
0,2	10,0	3,6
0,1	5,8	3,0

Tableau Ia : distance source apparente - fente de divergence x et largeur d'échantillon irradié l pour une incidence normale des rayons X sur l'échantillon pour différentes largeur de fente de divergence f .

l = LARGEUR D'ECHANTILLON IRRADIE POUR $\theta = \frac{\pi}{2}$

On utilise un tube à rayons X dont le foyer a une largeur apparente $s = 0,5$ mm ; la distance source-fente de divergence est $SF = 35$ mm et la distance fente de divergence-échantillon est $FE = 170$ mm. Appelons f la largeur de la fente de divergence et θ l'angle d'incidence des rayons X par rapport au plan du substrat.



Un calcul géométrique simple montre que la distance source apparente-fente de divergence x et la largeur d'irradiation de l'échantillon l sont données par les relations :

$$x = \frac{SF \cdot f}{f+s} \quad \text{et} \quad l = \left(1 + \frac{FE}{SF}\right) f + \frac{FE}{SF} \cdot s$$

Le tableau (1a) donne les différentes valeurs de x et l pour les fentes de divergence que nous avons utilisées pour nos mesures.

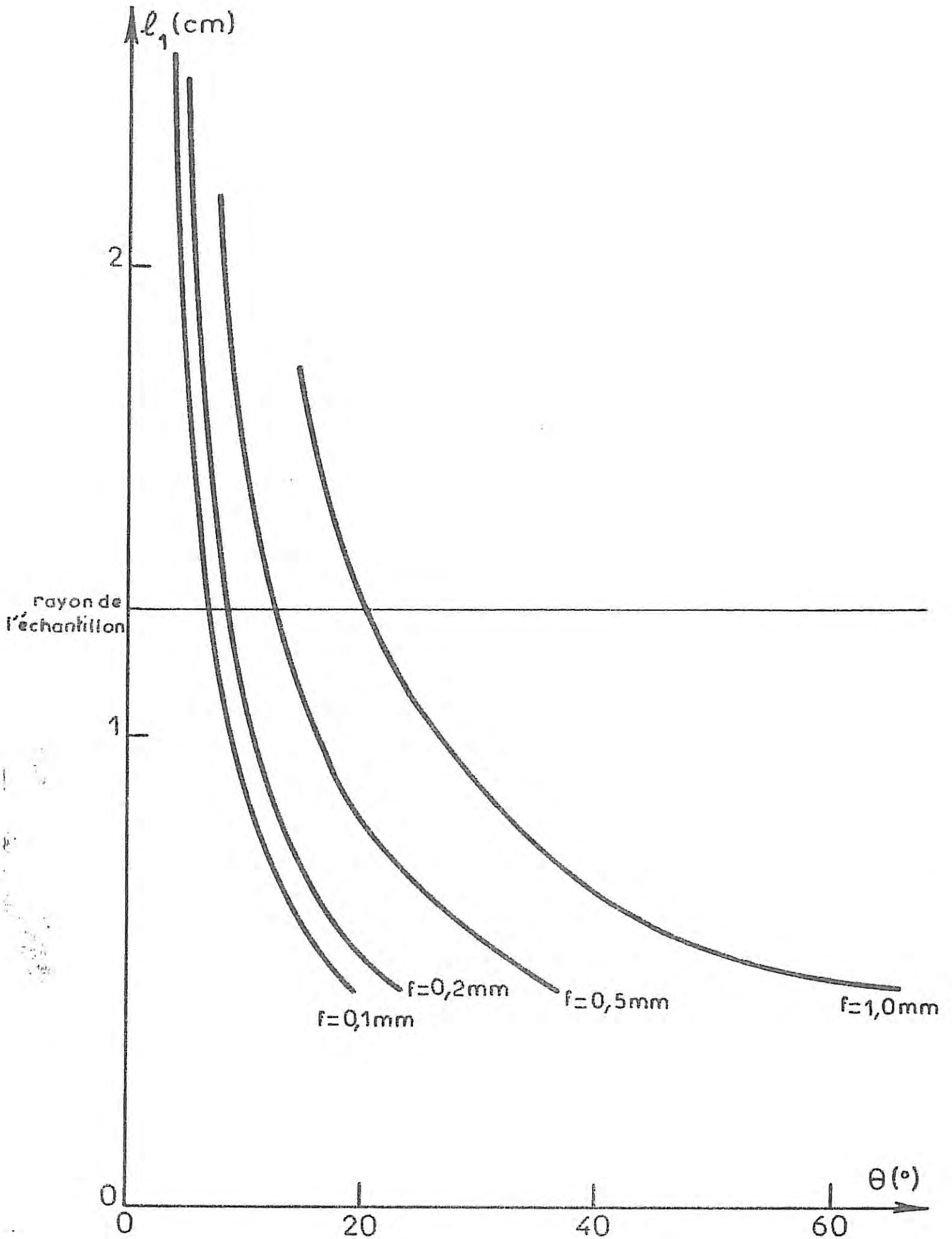
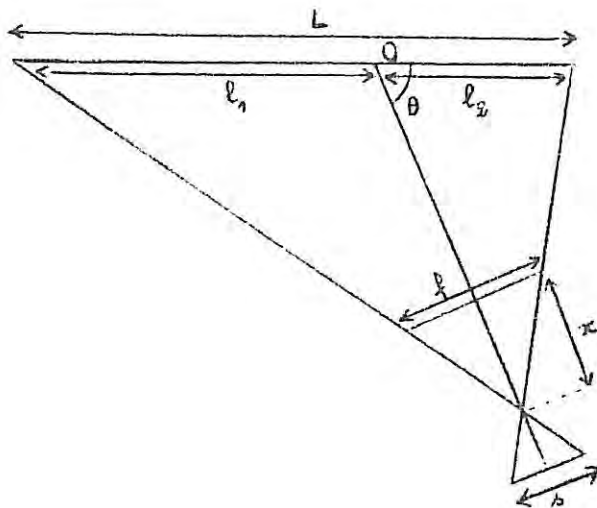


figure 1a : variation de la largeur d'échantillon irradié l_1 en fonction de l'angle θ d'incidence des rayons X

II - LARGEUR D'ECHANTILLON IRRADIE POUR θ QUELCONQUE



Pour un angle d'incidence θ quelconque du faisceau de rayons X, en faisant un calcul géométrique à partir de la figure ci-dessus, on trouve les expressions des largeurs d'échantillon irradié l_1 et l_2 de part et d'autre de l'axe passant par O, et celle de la largeur totale d'échantillon irradié $L = l_1 + l_2$:

$$l_1 = \frac{1}{2} \frac{(FE + x)}{(FE + x) \sin \theta - \frac{1}{2} \cos \theta} \quad l_2 = \frac{1}{2} \frac{(FE + x)}{(FE + x) \sin \theta + \frac{1}{2} \cos \theta}$$

$$L = \frac{1}{\sin \theta - \frac{l^2 \cos^2 \theta}{4(FE+x)^2 \sin \theta}}$$

La figure 1a représente les variations de l_1 en fonction de θ pour différentes largeurs de fente de divergence. C'est cette courbe qui nous a permis de déterminer les domaines angulaires d'utilisation des fentes (cf. chapitre 3 § III C, 2).

ANNEXE 2

DETERMINATION DU FACTEUR DE STRUCTURE $S(q)$
ET DE LA FONCTION DE CORRELATION DE PAIRE $g(r)$

rayonnement μ (cm ² .g ⁻¹)	CrK _{α}	CuK _{α}	MoK _{α}
Ga	186,9	62,1	56,9
Bi	524,2	242,9	125,9
Hg	597,9	216,2	114,7

Tableau 2a : coefficients d'absorption massique μ du gallium, bismuth et mercure pour différents rayonnements

(tables internationales de cristallographie volume IV pages 65, 66 et 62).

1 - FACTEUR DE STRUCTURE

Le facteur de structure $S(q)$ se déduit de l'intensité diffractée expérimentale après de nombreuses corrections relatives au substrat, à l'absorption, à la polarisation, à la dispersion anormale, à la diffusion multiple et à la mise à l'échelle atomique.

A. Correction de l'intensité diffractée par le substrat

Au cours d'une expérience, on obtient d'abord l'intensité I_S diffractée par le support avant dépôt puis l'intensité totale I_T diffractée par l'échantillon amorphe et le substrat après dépôt. Pour obtenir l'intensité I_E diffractée par l'échantillon seul, il faut soustraire de l'intensité totale I_T la contribution du substrat I_S corrigée de l'absorption $A(\theta)$ des rayons X par le dépôt (Wagner 1978) :

$$I_E = I_T - I_S A(\theta)$$

$A(\theta) = \exp - \frac{2\mu a}{\sin\theta}$ est le facteur d'absorption

μ = coefficient d'absorption massique

a = masse de l'échantillon par unité de surface

2θ = angle de réflexion.

Le tableau 2a donne, pour les différents rayonnements utilisés, les valeurs des coefficients d'absorption massique correspond à chacun des métaux étudiés.

Remarque :

Lorsqu'on utilise les doubles filtres de Ross, l'intensité totale diffractée I_T est égale à la différence des intensités totales I_{TA} et I_{TB} obtenues avec chacun des filtres A et B soit :

$$I_T = I_{TA} - I_{TB}$$

Il en est de même pour l'intensité diffractée par le substrat

$$I_S = I_{SA} - I_{SB}$$

B. Correction d'absorption

Dans le cas d'un montage par réflexion, lorsque l'échantillon possède une faible épaisseur, on doit tenir compte de la variation du volume équivalent irradié avec l'angle d'incidence θ . Pour un échantillon plan, le coefficient de correction d'absorption C_A a pour expression (Guinier 1964)

$$C_A = \frac{1 - A(\theta)}{2 \mu a}$$

C. Correction de polarisation

Le faisceau de rayons X diffracté par l'échantillon est toujours polarisé. Le terme de correction de polarisation $P(\theta)$ dépend du montage utilisé :

pour des doubles filtres de Ross $P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$

pour un monochromateur arrière (Wagner 1972) :

$$P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M}{2} \text{ si le cristal du monochromateur est parfaitement mosaïque}$$

$$P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos 2\theta_M}{2} \text{ si le cristal du monochromateur est parfaitement non absorbant}$$

θ_M = angle de Bragg du cristal du monochromateur.

Des mesures de diffraction de rayons X effectuées par Bizid (1977) avec le même monochromateur à cristal de graphite que nous avons utilisé ont montré que ce dernier n'est ni idéalement mosaïque ni parfaitement non absorbant. Tenant compte de ce résultat, nous avons adopté pour terme de correction de polarisation la valeur moyenne (Miyake et Al 1964) des expressions de $P(\theta)$ dans les deux cas limites soit :

$$P(\theta) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M}{2} + \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos 2\theta_M}{2} \right\}$$

Métal	rayonnement	CrK _α	CuK _α	MoK _α
	$\Delta f'$, $\Delta f''$			
Ga	$\Delta f'$	- 0,570	- 1,354	0,163
	$\Delta f''$	1,569	0,777	1,609
Bi	$\Delta f'$	- 5,420	- 4,776	- 4,861
	$\Delta f''$	16,341	8,930	10,559
Hg	$\Delta f'$	- 4,803	- 4,990	- 3,084
	$\Delta f''$	14,143	7,686	9,223

Tableau 3a : Termes réel $\Delta f'$ et imaginaire $\Delta f''$ du gallium bismuth et mercure pour différents rayonnements.

(Tables internationales de cristallographie volume IV pages 149 et 150)

D. Intensité corrigée et facteur de structure

L'intensité corrigée de l'absorption et de la polarisation est :

$$I_{\text{cor}} = \frac{I_E}{C_A \cdot P(\theta)}$$

Le facteur de structure $S(q)$ s'en déduit en utilisant l'expression :

$$S(q) = \frac{\alpha I_{\text{cor}} - I_{\text{inc}}}{|f|^2} \quad (1a)$$

Dans cette expression, au numérateur ne figure pas le terme correspondant à la diffusion multiple qui est ici négligeable en raison des valeurs élevées des coefficients massique d'absorption des métaux étudiés et des faibles épaisseurs des films.

Dans cette même expression, α est le facteur de mise à l'échelle atomique et I_{inc} , l'intensité incohérente diffractée par l'échantillon, celle-ci est donnée par les tables publiées par Cromer (1969) ; f est le facteur de diffusion atomique complexe :

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$$

f_0 est le facteur de diffusion atomique tabulé, $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont respectivement les termes réel et imaginaire de correction de dispersion anormale. Le tableau 3a donne les valeurs de $\Delta f'$ et $\Delta f''$ pour les trois métaux étudiés et les rayonnements utilisés.

Le facteur de mise à l'échelle atomique α se calcule à partir de la formule intégrale de Normann (1957) et Krog Moe (1956) qui tient compte du fait que la fonction de corrélation de paire $g(r)$ tend vers zéro en raison de l'impénétrabilité des atomes aux très courtes distances radiales :

$$\alpha = \frac{\left\{ \int_0^{q_{\text{max}}} \frac{q^2 \left[|f|^2 + I_{\text{inc}} \right]}{|f|^2} dq \right\}}{\int_0^{q_{\text{max}}} \frac{q^2 I_{\text{cor}}}{|f|^2} dq} - 2\pi^2 \rho_0 \quad (2a)$$

q_{max} est la valeur maximale du vecteur de diffusion

ρ_0 est la densité atomique moyenne. Exprimée en atome X (angström)⁻³, celle-ci se calcule à partir de la relation :

	$d(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$M(\text{g})$	$\rho_0(\text{at} \cdot \text{\AA}^{-3})$
Ga	6,2	69	0,054
Bi	9,8	209	0,028
Hg	13,5	200	0,040

Tableau 4a : masse volumique d , masse atomique M et densité atomique moyenne ρ_0 du gallium, bismuth et mercure.

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

N = nombre d'Avogadro

M = masse atomique

d = masse volumique exprimée en g.cm^{-3}

Exception faite du gallium amorphe pour lequel nous avons pris pour valeur de la masse volumique celle donnée par Bauer (1968), pour le bismuth et le mercure amorphe, nous avons admis que la densité du solide amorphe était égale à celle du solide cristallin.

Le tableau 4a donne les différentes valeurs de d, M et ρ_0 .

E. Raccordement des facteurs de structure

Comme nous le verrons plus loin, pour avoir la meilleure résolution possible sur la fonction de corrélation de paire $g(r)$, il est nécessaire de disposer d'un facteur de structure $S(q)$ déterminé jusqu'à des valeurs élevées du vecteur de diffusion q . Pour ce faire il faut raccorder les courbes $S_i(q)$ obtenues avec les différents rayonnements utilisés (i est égal à 1, 2, 3 respectivement pour CrK_α , CuK_α et MoK_α) ; on procède de la façon suivante :

- pour chaque rayonnement on calcule le facteur d'échelle et la fonction $S(q)$ correspondante en utilisant les relations (1a) et (2a).
- dans l'intervalle commun d'étude de deux fonctions $S_i(q)$ on fait le rapport $\frac{S_i(q)}{S_{i+1}(q)}$. Ce rapport qui devrait être égal à 1 ne l'est pas en fait à cause des erreurs de mesures dues principalement au faible intervalle d'étude en q ; on prend alors la valeur moyenne des différents rapports obtenus.
- on ramène ensuite les courbes $S_i(q)$ à la même échelle, on refait le calcul du facteur d'échelle global puis on détermine enfin le facteur de structure final $S(q)$.

q	$S(q)$	q	$S(q)$	r	$g(r)$	r	$g(r)$
1.30	0.022	4.80	1.391	2.0	0.001	6.5	1.052
1.40	0.028	4.90	1.507	2.1	0.004	6.6	1.025
1.50	0.035	5.00	1.529	2.2	0.025	6.7	0.982
1.60	0.047	5.10	1.471	2.3	0.109	6.8	0.930
1.70	0.059	5.20	1.377	2.4	0.361	6.9	0.877
1.80	0.073	5.30	1.261	2.5	1.295	7.0	0.834
1.90	0.091	5.40	1.154	2.6	2.182	7.1	0.807
2.00	0.144	5.50	1.063	2.7	2.947	7.2	0.803
2.10	0.213	5.60	0.972	2.8	3.276	7.3	0.822
2.20	0.352	5.70	0.893	2.9	3.018	7.4	0.862
2.30	0.813	5.80	0.828	3.0	2.267	7.5	0.915
2.40	1.711	5.90	0.770	3.1	1.316	7.6	0.976
2.45	2.197	6.00	0.741	3.2	0.506	7.7	1.036
2.50	2.476	6.20	0.735	3.3	0.073	7.8	1.089
2.55	2.436	6.40	0.798	3.4	0.054	7.9	1.131
2.60	2.195	6.60	0.937	3.5	0.316	8.0	1.159
2.65	1.848	6.80	1.106	3.6	0.649	8.1	1.173
2.70	1.584	7.00	1.179	3.7	0.890	8.2	1.171
2.75	1.387	7.20	1.193	3.8	0.972	8.3	1.157
2.80	1.241	7.40	1.142	3.9	0.965	8.4	1.130
2.85	1.158	7.60	1.056	4.0	0.964	8.5	1.094
2.90	1.138	7.80	0.970	4.1	0.966	8.6	1.052
2.95	1.197	8.00	0.911	4.2	0.968	8.7	1.008
3.00	1.305	8.20	0.894	4.3	0.965	8.8	0.967
3.05	1.414	8.40	0.914	4.4	0.955	8.9	0.931
3.10	1.629	8.60	0.957	4.5	0.941	9.0	0.904
3.15	1.866	8.80	1.002	4.6	0.925	9.1	0.887
3.20	2.028	9.00	1.034	4.7	0.914	9.2	0.880
3.25	1.991	9.20	1.046	4.8	0.914	9.3	0.882
3.30	1.721	9.40	1.040	4.9	0.928	9.4	0.892
3.35	1.349	9.60	1.024	5.0	0.958	9.5	0.908
3.40	1.020	9.80	1.006	5.1	0.999	9.6	0.928
3.50	0.649	10.00	0.993	5.2	1.045	9.7	0.952
3.60	0.540	10.20	0.988	5.3	1.085	9.8	0.978
3.70	0.492	10.40	0.989	5.4	1.113	9.9	1.005
3.80	0.473	10.60	0.993	5.5	1.124	10.0	1.032
3.90	0.483	10.80	0.996	5.6	1.119	10.1	1.057
4.00	0.502	11.00	0.998	5.7	1.101	10.2	1.076
4.10	0.526	11.20	1.000	5.8	1.078	10.3	1.088
4.20	0.562	11.40	1.002	5.9	1.057	10.4	1.091
4.30	0.613	11.60	1.001	6.0	1.046	10.5	1.085
4.40	0.711	11.80	1.000	6.1	1.045	10.6	1.071
4.50	0.850	12.00	0.999	6.2	1.052	10.7	1.051
4.60	1.024	12.20	0.999	6.3	1.060	10.8	1.029
4.70	1.227	12.40	0.999	6.4	1.062	10.9	1.007

Tableau 5a : Facteur de structure $S(q)$ et fonction de corrélation de paire $g(r)$ du gallium amorphe.

II - FONCTION DE CORRELATION DE PAIRE

La fonction de corrélation de paire $g(r)$, se déduit par transformation de Fourier du facteur de structure $S(q)$ pour des valeurs du vecteur de diffusion q variant de 0 à ∞ .

La fonction d'interférence expérimentale n'est cependant définie que dans un intervalle $[q_{\min}, q_{\max}]$ imposé par les caractéristiques géométriques du diffractomètre et par le rayonnement utilisé. Le manque de données sur la fonction $S(q)$ pour les valeurs de q s'étendant de 0 à q_{\min} et celles supérieures à q_{\max} ainsi que l'affaiblissement du signal pour les grandes valeurs de q entraînent dans la détermination de la fonction de corrélation de paire des erreurs qu'il faut minimiser.

L'utilisation des différents rayonnements (Cr $K\alpha$, Cu $k\alpha$ et Mo $k\alpha$) permet d'atteindre $q_{\min} = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ et $q_{\max} = 16,1 \text{ \AA}^{-1}$. Dans l'intervalle $[0, q_{\min}]$, une extrapolation du facteur de structure jusqu'à $S(0) = 0$ réduit les erreurs qui peuvent apparaître sur la courbe $g(r)$. La coupure du facteur de structure à q_{\max} et aussi les perturbations de basse fréquence dues aux erreurs expérimentales entraînent des oscillations de grande amplitude dans la fonction $g(r)$ dans les régions où r est petit. Dans le cas des matériaux étudiés, l'effet de coupure est négligeable car les mesures ont été faites jusqu'à $16,1 \text{ \AA}^{-1}$ et nous avons constaté que les oscillations de $S(q)$ s'amortissent rapidement dès 12 \AA^{-1} pour le gallium amorphe et 8 \AA^{-1} pour le bismuth et le mercure amorphes. Pour supprimer l'influence des autres causes d'erreur sur $g(r)$, on utilise la méthode des transformées de Fourier successives (Kaplou et Al 1965, Bizid 1977) qui tient compte du fait que la fonction $g(r)$ est nulle pour les valeurs de r inférieures ou égales à deux rayons atomiques r_A ($2r_A = 2,1 \text{ \AA}$; $2,6 \text{ \AA}$ et $2,3 \text{ \AA}$ respectivement pour le gallium, le bismuth et le mercure amorphes). A la fin des calculs on prend soin de vérifier que la suppression des oscillations parasites n'entraîne pas des modifications incompatibles avec le facteur de structure expérimental.

Les tableaux 5a à 7a donnent les valeurs des fonctions $S(q)$ et $g(r)$ obtenues pour chacun des métaux amorphes étudiés.

Q	S(Q)	Q	S(Q)	Q	S(Q)	R	G(R)	R	G(R)	R	G(R)
1.25	0.078	3.75	0.634	6.25	1.047	2.4	0.000	8.2	0.852	14.0	0.966
1.30	0.082	3.80	0.679	6.30	1.054	2.6	0.000	8.4	0.858	14.2	0.967
1.35	0.085	3.85	0.753	6.35	1.060	2.8	0.869	8.6	0.891	14.4	0.973
1.40	0.088	3.90	0.844	6.40	1.064	3.0	2.286	8.8	0.954	14.6	0.981
1.45	0.091	3.95	0.551	6.45	1.067	3.2	2.421	9.0	1.027	14.8	0.992
1.50	0.094	4.00	1.061	6.50	1.068	3.4	1.711	9.2	1.087	15.0	1.003
1.55	0.109	4.05	1.138	6.55	1.067	3.6	1.174	9.4	1.119	15.2	1.014
1.60	0.121	4.10	1.206	6.60	1.065	3.8	1.032	9.6	1.125	15.4	1.022
1.65	0.148	4.15	1.259	6.65	1.062	4.0	1.060	9.8	1.110	15.6	1.024
1.70	0.171	4.20	1.287	6.70	1.057	4.2	1.143	10.0	1.082	15.8	1.021
1.75	0.218	4.25	1.294	6.75	1.051	4.4	1.221	10.2	1.045	16.0	1.015
1.80	0.338	4.30	1.291	6.80	1.044	4.6	1.186	10.4	1.005	16.2	1.009
1.85	0.565	4.35	1.296	6.85	1.037	4.8	0.994	10.6	0.969	16.4	1.003
1.90	0.843	4.40	1.263	6.90	1.029	5.0	0.718	10.8	0.942	16.6	0.995
1.95	1.413	4.45	1.242	6.95	1.020	5.2	0.480	11.0	0.926	16.8	0.988
2.00	2.027	4.50	1.219	7.00	1.012	5.4	0.390	11.2	0.918	17.0	0.982
2.05	2.491	4.55	1.194	7.05	1.003	5.6	0.490	11.4	0.921	17.2	0.983
2.10	2.709	4.60	1.170	7.10	0.995	5.8	0.738	11.6	0.936	17.4	0.989
2.15	2.644	4.65	1.145	7.15	0.988	6.0	1.044	11.8	0.968	17.6	0.996
2.20	2.278	4.70	1.120	7.20	0.981	6.2	1.308	12.0	1.009	17.8	1.002
2.25	1.836	4.75	1.096	7.25	0.974	6.4	1.456	12.2	1.047	18.0	1.003
2.30	1.404	4.80	1.072	7.30	0.969	6.6	1.457	12.4	1.069	18.2	1.003
2.35	1.079	4.85	1.050	7.35	0.964	6.8	1.337	12.6	1.070	18.4	1.004
2.40	0.925	4.90	1.028	7.40	0.961	7.0	1.160	12.8	1.054	18.6	1.007
2.45	0.850	4.95	1.006	7.45	0.958	7.2	0.997	13.0	1.032	18.8	1.008
2.50	0.806	5.00	0.986	7.50	0.957	7.4	0.896	13.2	1.011	19.0	1.008
2.55	0.803	5.05	0.966	7.55	0.956	7.6	0.859	13.4	0.995	19.2	1.004
2.60	0.812	5.10	0.949	7.60	0.957	7.8	0.857	13.6	0.982	19.4	1.000
2.65	0.841	5.15	0.933	7.65	0.959	8.0	0.857	13.8	0.972	19.6	0.997
2.70	0.869	5.20	0.920	7.70	0.961						
2.75	0.909	5.25	0.909	7.75	0.964						
2.80	0.957	5.30	0.900	7.80	0.968						
2.85	1.015	5.35	0.893	7.85	0.973						
2.90	1.070	5.40	0.889	7.90	0.978						
2.95	1.137	5.45	0.889	7.95	0.983						
3.00	1.180	5.50	0.890	8.00	0.988						
3.05	1.212	5.55	0.893	8.05	0.993						
3.10	1.220	5.60	0.899	8.10	0.998						
3.15	1.202	5.65	0.907	8.15	1.003						
3.20	1.145	5.70	0.918	8.20	1.008						
3.25	1.064	5.75	0.930	8.25	1.012						
3.30	0.955	5.80	0.942	8.30	1.016						
3.35	0.855	5.85	0.955	8.35	1.019						
3.40	0.758	5.90	0.967	8.40	1.022						
3.45	0.677	5.95	0.980	8.45	1.024						
3.50	0.611	6.00	0.993	8.50	1.025						
3.55	0.583	6.05	1.006	8.55	1.026						
3.60	0.576	6.10	1.018	8.60	1.026						
3.65	0.583	6.15	1.028	8.65	1.025						
3.70	0.606	6.20	1.038	8.70	1.024						

Tableau 6a : Facteur de structure S(q) et fonction de corrélation de paire g(r) du bismuth amorphe.

Q	S(Q)	Q	S(Q)	Q	S(Q)	R	G(R)	R	G(R)	R	G(R)
1.25	0.108	3.75	0.924	6.25	1.023	2.4	0.090	8.2	1.028	14.0	1.002
1.30	0.122	3.80	0.956	6.30	1.024	2.6	0.407	8.4	1.023	14.2	1.001
1.35	0.137	3.85	0.990	6.35	1.024	2.8	1.042	8.6	1.014	14.4	1.000
1.40	0.156	3.90	1.025	6.40	1.024	3.0	1.695	8.8	1.007	14.6	0.999
1.45	0.178	3.95	1.063	6.45	1.023	3.2	2.001	9.0	1.004	14.8	0.999
1.50	0.207	4.00	1.100	6.50	1.022	3.4	1.872	9.2	1.003	15.0	0.999
1.55	0.238	4.05	1.137	6.55	1.020	3.6	1.491	9.4	1.001	15.2	1.000
1.60	0.266	4.10	1.164	6.60	1.019	3.8	1.093	9.6	0.998	15.4	1.000
1.65	0.295	4.15	1.178	6.65	1.017	4.0	0.814	9.8	0.994	15.6	1.001
1.70	0.333	4.20	1.180	6.70	1.015	4.2	0.680	10.0	0.992	15.8	1.000
1.75	0.386	4.25	1.174	6.75	1.012	4.4	0.659	10.2	0.993	16.0	1.000
1.80	0.454	4.30	1.161	6.80	1.010	4.6	0.708	10.4	0.996	16.2	1.000
1.85	0.548	4.35	1.144	6.85	1.008	4.8	0.793	10.6	1.000	16.4	1.000
1.90	0.665	4.40	1.127	6.90	1.006	5.0	0.890	10.8	1.002	16.6	1.000
1.95	0.812	4.45	1.112	6.95	1.003	5.2	0.983	11.0	1.002	16.8	1.001
2.00	0.985	4.50	1.097	7.00	1.001	5.4	1.059	11.2	1.001	17.0	1.000
2.05	1.175	4.55	1.083	7.05	1.000	5.6	1.112	11.4	0.999	17.2	1.000
2.10	1.364	4.60	1.068	7.10	0.998	5.8	1.136	11.6	0.999	17.4	0.999
2.15	1.543	4.65	1.054	7.15	0.996	6.0	1.133	11.8	0.999	17.6	0.999
2.20	1.694	4.70	1.039	7.20	0.995	6.2	1.105	12.0	1.001	17.8	0.999
2.25	1.819	4.75	1.024	7.25	0.994	6.4	1.058	12.2	1.003	18.0	0.999
2.30	1.910	4.80	1.011	7.30	0.993	6.6	1.004	12.4	1.004	18.2	1.000
2.35	1.961	4.85	0.999	7.35	0.992	6.8	0.955	12.6	1.003	18.4	1.001
2.40	1.960	4.90	0.987	7.40	0.992	7.0	0.924	12.8	1.001	18.6	1.001
2.45	1.910	4.95	0.977	7.45	0.991	7.2	0.919	13.0	0.998	18.8	1.001
2.50	1.816	5.00	0.966	7.50	0.991	7.4	0.939	13.2	0.997	19.0	1.001
2.55	1.693	5.05	0.957	7.55	0.991	7.6	0.972	13.4	0.997	19.2	1.001
2.60	1.554	5.10	0.948	7.60	0.991	7.8	1.003	13.6	0.999	19.4	1.000
2.65	1.410	5.15	0.942	7.65	0.992	8.0	1.023	13.8	1.001	19.6	1.000
2.70	1.268	5.20	0.938	7.70	0.992						
2.75	1.126	5.25	0.936	7.75	0.993						
2.80	0.990	5.30	0.935	7.80	0.993						
2.85	0.872	5.35	0.937	7.85	0.994						
2.90	0.779	5.40	0.940	7.90	0.995						
2.95	0.716	5.45	0.945	7.95	0.995						
3.00	0.681	5.50	0.951	8.00	0.996						
3.05	0.665	5.55	0.957	8.05	0.997						
3.10	0.658	5.60	0.963	8.10	0.997						
3.15	0.658	5.65	0.969	8.15	0.998						
3.20	0.664	5.70	0.976	8.20	0.999						
3.25	0.676	5.75	0.983	8.25	0.999						
3.30	0.691	5.80	0.989	8.30	1.000						
3.35	0.708	5.85	0.995	8.35	1.001						
3.40	0.726	5.90	1.001	8.40	1.001						
3.45	0.747	5.95	1.006	8.45	1.001						
3.50	0.771	6.00	1.010	8.50	1.002						
3.55	0.797	6.05	1.014	8.55	1.002						
3.60	0.825	6.10	1.017	8.60	1.002						
3.65	0.859	6.15	1.020	8.65	1.003						
3.70	0.893	6.20	1.021	8.70	1.003						

Tableau 7a : Facteur de structure S(q) et fonction de corrélation de paire g(r) du mercure amorphe.

ANNEXE 3

MODELISATION

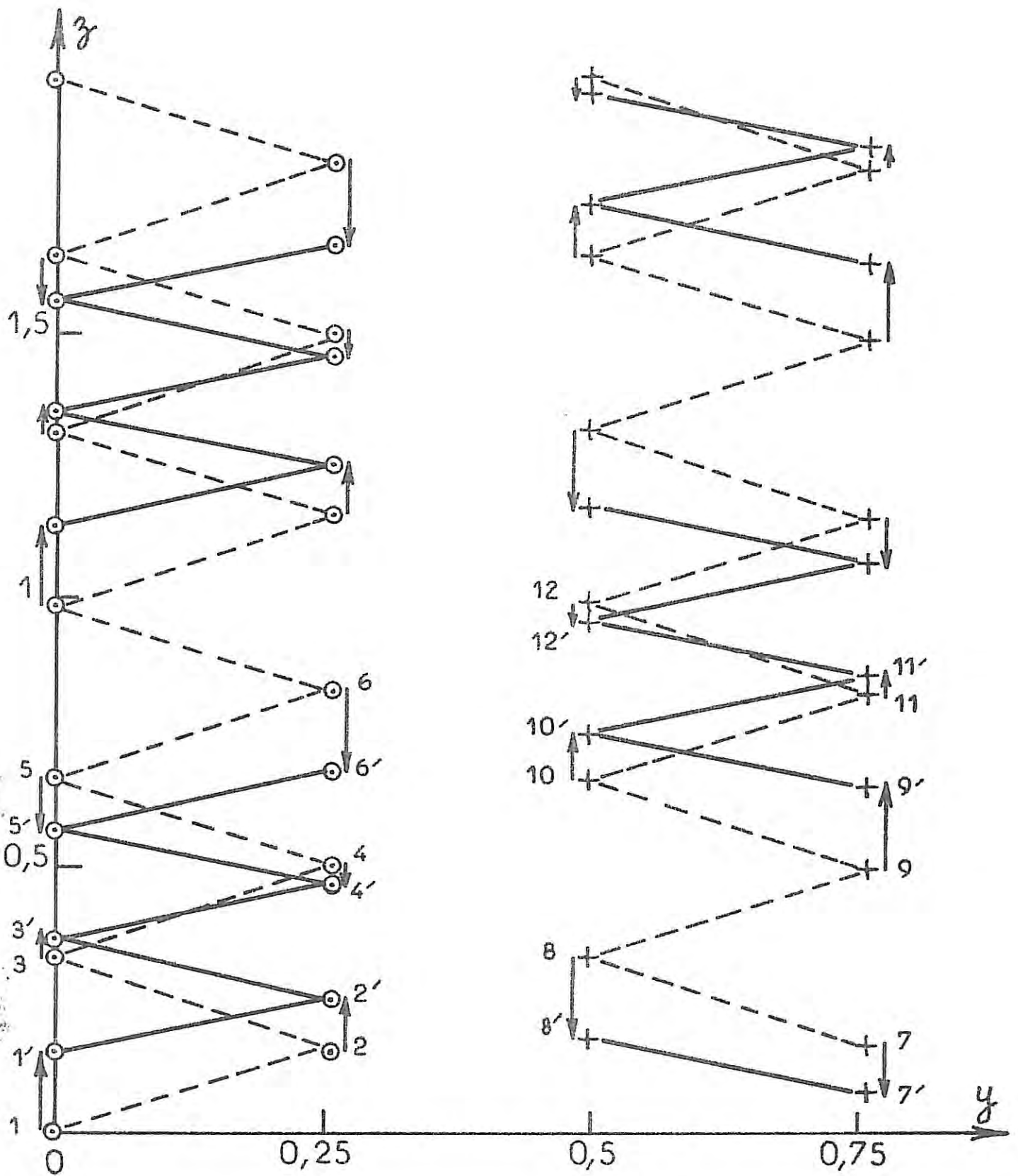


figure 2a : position des atomes dans les plans $x = 0$ (o) et $x = \frac{1}{2}$ (+)

--- dans le gallium β

— dans le gallium β "déformé"

(les flèches indiquent le sens de déplacement des atomes :

1 mm de déplacement représente $\frac{1}{600}$ de c)

numéro de l'atome	Gallium β			Gallium β contracté		
	x	y	z	x'	y'	z'
1	0	0	0	0	0	0,0250
2	0	0,2620	0,1667	0	0,2800	0,1817
3	0	0	0,3333	0	0	0,3383
4	0	0,2620	0,5000	0	0,2800	0,4950
5	0	0	0,6667	0	0	0,6517
6	0	0,2620	0,8333	0	0,2800	0,8063
7	0,5000	0,7620	0,1667	0,5000	0,7800	0,1517
8	0,5000	0,5000	0,3333	0,5000	0,5000	0,3083
9	0,5000	0,7620	0,5000	0,5000	0,7800	0,5250
10	0,5000	0,5000	0,6667	0,5000	0,5000	0,6817
11	0,5000	0,7620	0,8333	0,5000	0,7800	0,8383
12	0,5000	0,5000	1,0000	0,5000	0,5000	0,9950

Tableau 8a : coordonnées réduites des atomes dans le gallium β et le gallium β "contracté" dans une maille 3 fois plus grande que la maille normale.

positions (A)	2,54	2,59	2,75	2,87	2,94	3,10	3,20	3,30	3,40	3,50	3,60	3,70	3,84	3,92	4,08
nombre d'atomes	0,66	0,66	3,66	1,33	1,33	1,66	0	0	0	0	0	0,66	1,66	1,66	1,66

9,33

nombre moyen d'atome dans la 1ère couche

Tableau 9a : position et nombre des proches voisins dans le gallium β contracté

numéro des atomes	Avant déformation			Après déformation		
	x	y	z	x'	y'	z'
1	0	0	0	0	0	0
2	0,2307	-0,1538	0	0,2019	-0,1346	0
3	0,3800	0	0	0,3365	0,0673	0
4	-0,0744	0,3846	-1,0000	-0,0673	0,3365	-0,8750
5	0,1563	0,2307	-1,0000	0,1346	0,2019	-0,8750
6	0,3055	0,3493	-1,0000	0,2653	0,4031	-0,8750
7	0,5363	0,3076	-1,0000	0,4673	0,2684	-0,8750
8	-0,3055	-0,4615	1,0000	-0,2653	-0,4031	0,8750
9	-0,5363	-0,3076	1,0000	-0,4672	-0,2684	0,8750
10	-0,1563	-0,2307	1,0000	-0,1346	-0,2019	0,8750
11	0,0744	-0,3846	1,0000	0,0673	-0,3365	0,8750
12	-0,3800	-0,0769	0	-0,3365	-0,0673	0
13	-0,2307	0,1538	0	-0,2019	0,1346	0

Tableau 10a : coordonnées réduites des atomes dans le bismuth avant et après déformation, dans une maille 13 fois plus grande que la maille normale.

I - GALLIUM

Rappelons que le gallium β cristallise dans le système monoclinique (groupe $C \frac{2}{c}$) avec 4 atomes par maille. Les paramètres du réseau à 5 K (Cortes 1974) sont les suivants :

$$a = 2,7633 \text{ \AA} \quad b = 8,0162 \text{ \AA} \quad c = 3,3095 \text{ \AA} \quad \beta = 92,269^\circ$$

Les atomes dans le gallium β sont disposés en chaînes, en forme de zig-zag, parallèles à l'axe z (Bosio et al 1969). La déformation qui permet d'obtenir l'arrangement à courte distance dans le gallium amorphe consiste à séparer les atomes par groupe de six le long d'une chaîne (figure 2a) ; ensuite à l'intérieur de chaque groupe on déplace les atomes comme il est indiqué sur la figure 2a et dans le tableau 8a où l'on a donné les coordonnées réduites des atomes dans le gallium β et celles de ces mêmes atomes dans le gallium β "contracté". Les groupes d'atomes formés sont ensuite placés aux noeuds d'un réseau monoclinique dont la maille a été prise trois fois plus grande que la maille du gallium β . On calcule la fonction de corrélation de paire de l'ensemble des atomes ainsi répartis à partir de la relation donnée au chapitre 4 § B 1 b.

Dans le tableau 9a, on indique les positions et le nombre de proches voisins d'un atome donné dans le réseau du gallium β "contracté" : on observe une absence d'atomes entre 3,1 et 3,7 \AA et on constate que le nombre d'atomes contenus dans la sphère de rayon $r = 3,1 \text{ \AA}$ est égal à 9,3. Ceci montre bien que l'on retrouve les caractéristiques principales de la fonction de corrélation de paire $g(r)$ du gallium amorphe (cf. chapitre 3 § V A).

II - BISMUTH

Le bismuth cristallise dans le système rhomboédrique (groupe $R \bar{3}m$). Les paramètres du réseau sont :

$$a = 4,7457 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \alpha = 57,23^\circ$$

Pour rendre compte de l'ordre à courte distance dans le bismuth amorphe on procède de la même façon que pour le gallium amorphe. Les atomes du réseau sont d'abord répartis par groupe de treize atomes puis légèrement déplacés comme l'indique le tableau 10a où l'on donne les coordonnées réduites des atomes avant et après déformation du réseau. Les groupes d'atomes formés sont ensuite placés aux noeuds d'un réseau rhomboédrique dont la maille a été prise treize fois plus grande que la maille élémentaire.

117 - MERCURE

Pour la modélisation du mercure amorphe, nous avons utilisé un réseau hexagonal compact. La maille de paramètres :

$$a = b = 3,3500 \text{ \AA} \quad c = 5,4705 \text{ \AA} \quad \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

contient deux atomes de coordonnées réduites :

x	y	z
0	0	0
$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$

BIBLIOGRAPHIE

Avrami M.J.

J.Chem.Phys. 7 (1939) 1103
8 (1940) 212
9 (1941) 177

Bauer H.J.

Dissertation Universität Karlsruhe (1968)

Baumann F.

Nach.Akad.Wiss Göttingen 15 (1956) 285

Belevtsev B.I. and Komnik Yu.F.

Sov.Phys.Solid St. 14 (1973) 2759

Bellissent R. and Tourand G.

J.Phys. 37 (1976) 1423
Int.Conf.Liq.Amorphous semi-conductors Edinburgh (1977)

Bennet J.A., Novice M.A. and Watt I.M.

Cond.Evap.Solids 9 (1964) 620

Bererhi A., Cortès R. et Defrain A.

J.Chim.Phys. 75 (1978) 911

Bererhi A., Bosio L. and Cortès R.

J.Non-Cryst.Solids 30 (1979) 253

Bererhi A., Bizid A., Bosio L., Cortès R., Defrain A. and Ségaud C.

J.Phys. C8 41 (1980) 218

Bergmann G.

Phys.Rev. B 7 (1973) 4850

Bernal J.D.

Nature 185 (1960) 68

Bizid A.

Thèse Doctorat d'Etat Université P. et M. Curie PARIS (1977)

Bletry J. and Sadoc J.F.

Phys.Rev.Lett. 33 (1974) 172

Bogomolov V.N., Malkovich R.Sh. and Chudnovskii F.A.

Sov.Phys.Solid St. 11 (1970) 2295

Bosio L., Defrain A., Keyston J. et Vallier J.C.

CR.Acad.Sc. Paris 26 (1965) 5431

- Bosio L., Cortès R., Defrain A. et Epelboin I.
CR.Acad.Sc. Paris B 264 (1967) 1592
CR.Acad.Sc. Paris B 268 (1969) 1314
- Bosio L., Defrain A., Curien H. et Rinsky A.
Acta Crystallogr. B 25 (1969) 995
- Bosio L., Cortès R. and Ségaud C.
J.Chem.Phys. 9 (1979) 3575
- Boucher R.
J.Phys. C8 41 (1980) 135
- Bruneaux-Pouille J., Defrain A. et Linh N.T.
J.Chim.Phys. 66 (1969) 99
- Büchel W. and Hilsh R.
Z.Phys. 138 (1954) 109
138 (1954) 136
- Cargill G.S.
Solid St.Phys. 30 (1975) 227
- Cantor B. and Cahn R.W.
Pro.2nd Int.Conf. on Rapidly Quenched Metals
(Cambridge, Mass. : M.I.T. Press) (1976) p 59
- Chen T.T., Chen J.T., Leslie J.D. and Smith H.J.T.
Phys.Rev.Lett. 22 (1969) 526
- Chen H.S. and Miller C.E.
Rev.Sci.Instrum 41 (1970) 1237
- Chen H.S.
Rep.Prog.Phys. 43 (1980) 353
- Chopra K.L.
Thin Film Phenomena (New-York : Mc Graw-Hill) (1969)
- Cohen R.W., Abeles B and Weisbarth G.S.
Phys.Rev.Lett. 18 (1967) 336
- Cortès R.
Thèse Doctorat d'Etat Université P. et M. Curie Paris (1974)
- Cromer D.T.
J.Chem.Phys. 50 (1969) 4857
- Davies H.A.
Phys.Chem.Glasses 17 (1976) 159

- Davies L.B. and Grundy P.J.
Phys.Stat.Solida 8 (1971) 189
J.Non.Cryst.Solids 11(1972) 179
- Dixmier J. et Guinier A.
Mem.Sci.Rev.Met. 64 (1967) 53
- Dixmier J.
Thèse Doctorat d'Etat Paris-Orsay (1969)
- Dixmier J. et Guinier A.
Fizika 2 Suppl. 2 1 (1970) 9
- Dixmier J.
Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique
Paris-Orsay (1977)
- Duwez P. and Willens R.H.
Trans.Metall.Soc. AIME 227 (1963) 362
- Feder J., Kiser S.R., Rothwarf F., Burger J.P. and Valette C.
Solid St. Commun 4 (1966) 611
- Franchetti S.
Il Nuovo Cimento 55 B 2 (1968) 335
18 B 2 (1973) 247
- Frank R.C.
Proc.R.Soc. A 215 (1952) 43
- Fujimé S.
Jap.J.Appl.Phys. 5 (1966) 764
5 (1967) 305
- Garland J.W., Bennemami K.H. and Mueller F.M.
Phys.Rev.Lett. 21 (1968) 1315
- Granqvist C.G. and Claesson T.
Phys.Cond.Mater. 18 2 (1974) 79
- Guinier A.
Théorie et Technique de la radiocristallographie
(Dunod Paris) 1964 p.238 - p.602
- Harris R.E. and Ginsberg D.M.
Phys.Rev. B 188 (1969) 737
- Hosemann R. and Bagchi S.N.
Direct Analysis of Diffraction by Matter
(North Holland Publ) Amsterdam (1962)

Hosoki S., Komoda T. and Murata H.

Contribution. Annual Meeting. Phys. Soc. Japan (1966)

Ichikawa T.

Phys. Stat. Solidi a 19 (1973) 347

19 (1973) 707

Jackson J.E., Briscoe C.V. and Wuhl H.

Physica 55 (1971) 447

Jerisian R., Dugas J., Mentaléchéta Y. et Oualid J.

Rev. Phys. Appl. 12 (1977) 773

Johnson W.A. and Mehl R.F.

Trans. AIME 135 (1939) 416

Kaplow R., Strong S.L. and Averbach B.L.

Phys. Rev. A 138 (1965) 1336

Kaplow R., Rowe T.A. and Averbach B.L.

Phys. Rev. 168 (1968) 1068

Kittel C.

Introduction à la physique du solide (Dunod) Paris (1969)
p.192 et 221

Komnik Yu.F., Belevtsev B.I. and Yatsuk L.A.

Sov. Phys. J.E.T.P. 36 (1973) 1177

Thin Solid Films 21 (1974) 189

Krog Moe J.

Acta. Crystallogr. 9 (1956) 951

Lazarev B.G. and Kuzmenko V.M.

Sov. Phys. J.E.T.P. 10 (1969) 165

Lazarev B.G., Kuzmenko V.M., Sudovtsov A.I. and Balatov R.F.

Sov. Phys. Dokl. 14 (1969) 77

Lazarev B.G., Kuzmenko V.M., Sudovtsov A.I. and Mel'nikov V.I.

Sov. Phys. Dokl. 15 (1971) 846

Leaver K.D. and Chapman B.N.

Thin films The Wy Keham Science 17 (1971) 23

Leslie J.D., Chen J.T. and Chen T.T.

Chem. Can. J. Phys. 48 (1970) 2783

Leung P.K. and Wright J.G.

Phil. Mag 30 (1974) 185

30 (1974) 995

Mazière Ch.

Les solides non cristallins P.U.F. (1978) p.129

Minnigerode G.V. and Rothenberg J.

Z.Phys. 213 (1968) 397

Miyaké S., Togawa S. et Hosoya S.

Acta.Crystallogr. 17(1964) 1083

Mott N.F. and Gurney R.W.

Rep.Prog.Phys. 5 (1938) 46

Narten A.H. and Levy H.A.

J.Chem.Phys. 55 (1971) 2263

Naugle D.G. and Glover R.E.

Phys.Lett. A 28 (1969) 611

Naugle D.G., Glover R.E. and Msormann W.

Physica 55 (1971) 250

Normann N.

Acta.Crystallogr. 10 (1957) 370

Parr A. and Feder J.

Phys.Rev. B 7 (1973) 166

Piëtrokowsky P.

Rev.Sci.Instrum. 34 (1963) 445

Preedel B. und Duddek G.

Sond.Z.Métal. 69 (1978) 773

Preedel B. und Hülse K.

J.Less Common Metals 63 (1979) 45

Randhawa A.S., Malhotra L.K. and Chopra K.L.

J.Non Cryst.Solids 29 (1978) 311

Raoux D., Sadoc J.F., Lagarde P., Sadoc A. et Fontaine A.

J.Phys. C8 41 (1980) 207

Richter H.

J.Vac.Sci.Technol. 6 (1969) 855

Sander W.

Z.Phys. 147 (1957) 361

Sarjeant P.T. and Roy R.

Mater.Res.Bull. 3 (1968) 265

Scott G.D.

Nature 194 (1962) 956

Scott M.G. and Maddin R.

Proc. 2nd. Int.Conf. on Rapidly Quenched Metals (1976)
(Cambridge Mass. : M.I.T. Press) p.249

Ségaud C.

Thèse Docteur Ingénieur Université P. et M. Curie Paris (1980)

Sharma S.K., Geserich H.P. and Theiner W.A.

Phys.Stat.Solidi a 32 (1975) 467

Shiojiri M., Miyano T. and Kaïto C.

Jap.J.Appl.Phys. 17 (1978) 567

Steffen B. and Hosemann R.

Ber.Bun.Gesell. 8 (1976) 3403

Takayama S.

J.Mater.Sci. 11 (1976) 164

Turnbull D.

Contemp.Phys. 105 (1969) 473

Uhlmann D.R.

J.Non Cryst.Solids 2 (1972) 337

Unger H.

Phys.Stat.Solidi b 76 (1976) 207
76 (1976) 841

Ann.Phys. 3 (1977) 203

Wagner C.N.J.

Liquid Metals (S.Z. Beer, ed) Dekker. New-York (1972) p.257
J.Non Cryst.Solids 31 (1978) 1

Warren B.E.

J.Appl.Phys. 8 (1937) 645

Wasēda Y. and Tamaky S.

Phil.Mag. 32 (1975) 273

Washista P. and Carbotte J.P.

J.Low.Temp.Phys. 10 (1973) 551

Wreeswijk J.C.A., Gossink R.G. and Stevels J.M.

J.Non Cryst.Solids 16 (1974) 15

Wühl A., Jackson J.E. and Briscoe C.V.

Phy.Rev.Lett. 20 (1968) 1496

Zachariasen W.H.

J.Am.Chem.Soc. 54 (1932) 3841

Zavaritskii N.V.

Sov.Phys. J.E.T.P. 30 (1970) 412

Zernike F. and Prins J.

Z.Phys. 41 (1927) 184