



HAL
open science

Contribution à l'étude de la formation et de la transformation des dépôts amorphes obtenus à basse température

Trong Linh Nguyen

► **To cite this version:**

Trong Linh Nguyen. Contribution à l'étude de la formation et de la transformation des dépôts amorphes obtenus à basse température. Chimie. Faculté des Sciences de Paris, 1971. Français. NNT : . tel-04791009

HAL Id: tel-04791009

<https://cnrs.hal.science/tel-04791009v1>

Submitted on 19 Nov 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

N° d'enregistrement
au C.N.R.S

THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

Présentée
A LA FACULTE DES SCIENCES
de PARIS

par
NGUYEN TRONG LINH

pour obtenir
le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : Contribution à l'étude de la formation et de
la transformation des dépôts amorphes obtenus
à basse température.

soutenue le 22. 03. 1971

devant la Commission d'Examen

MM. H. CURIEN Président
I. EPELBOIN Examineurs.
FOURNET
A. DEFRAIN

T A B L E D E S M A T I E R E S

<u>INTRODUCTION</u>	3
<u>CHAPITRE I</u> : Formation des dépôts amorphes.	5
1.1. Introduction.	5
1.2. Proposition d'un modèle moléculaire expliquant la formation des dépôts amorphes.	8
1.3. Dispositif expérimental.	12
1.3.1. Cryostat.	12
1.3.2. Dispositifs de mesure	13
1.4. Résultats expérimentaux.	16
1.4.1. Mise en évidence des dépôts amorphes	16
1.4.2. Vérification du modèle proposé.	17
<u>CHAPITRE II</u> : Transformation des dépôts amorphes.	29
2.1. Transformation en liquide surfondu.	29
2.2. Cristallisation des dépôts amorphes	37
2.2.1. Dispositifs expérimentaux.	38
2.2.2. Résultats expérimentaux.	39
2.3. Formation des phases cristallines métastables.	45
<u>CONCLUSION</u>	49
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	53

I N T R O D U C T I O N

=====

Il est bien connu que des dépôts solides amorphes peuvent être obtenus par condensation de la vapeur sur un substrat maintenu à basse température. Mais les données de la littérature ne permettent pas d'expliquer leur formation, ni de comprendre l'influence des conditions de leur obtention sur leur transformation ultérieure.

Afin de contribuer à combler ces lacunes, nous nous proposerons d'étudier dans ce mémoire, la formation et les transformations des dépôts amorphes.

Nous considérerons dans le premier chapitre, le problème de la formation de ces dépôts ; d'abord d'une manière théorique en établissant un modèle qui définit le dépôt amorphe comme résultant d'un empilement désordonné de molécules provenant de la vapeur. Nous décrirons ensuite le dispositif expérimental que nous avons mis au point pour vérifier la validité du modèle proposé. Puis nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus sur quelques composés moléculaires.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude des transformations des dépôts amorphes. L'étude des effets thermiques qui accompagnent la transformation des dépôts amorphes en liquide surfondu sera faite en se basant sur l'analogie thermique entre un verre et un dépôt amorphe. Elle nous montrera qu'un dépôt amorphe est un solide se

trouvant dans un état de non-équilibre dont les paramètres dépendent des conditions de son obtention.

Nous étudierons ensuite la cristallisation des dépôts amorphes au point de vue de la cinétique de cristallisation et de la morphologie des cristaux apparus. Nous chercherons à savoir s'il existe une relation entre les conditions de formation des dépôts et les processus de leur cristallisation ultérieure.

Enfin des phases cristallines métastables que nous obtiendrons à partir des dépôts amorphes, nous permettront d'étudier l'influence de la nature du substrat sur la cristallisation.

C H A P I T R E I

FORMATION DES DEPOTS AMORPHES

1.1. INTRODUCTION

En 1935 BURTON et OLIVER ont découvert que les dépôts de glace obtenus par condensation de la vapeur d'eau sur un substrat maintenu à la température d'ébullition de l'azote liquide, présentent les caractéristiques d'une substance amorphe : les figures de diffraction des rayons X, composées de halos diffus, dénotent l'absence d'un ordre à grande distance dans la distribution moléculaire de cette glace obtenue à basse température. Par la suite de nombreux auteurs ont trouvé des résultats analogues aussi bien avec la glace qu'avec des métaux ou des composés moléculaires.

Nous désignerons, comme généralement on le fait, ces dépôts non-cristallins sous le terme de dépôts amorphes. Mais il est entendu que nous ne considérerons que des solides amorphes. Le cas de la condensation de la vapeur en liquide surfondu ne sera pas traité dans ce travail.

Bien que l'existence des dépôts amorphes ait été révélée de nombreuses fois, aucune étude précise n'a

été faite jusqu'à présent, en vue de déterminer les paramètres fondamentaux qui conditionnent leur formation. C'est ainsi qu'on aboutit à des résultats disparates et trop incomplets pour permettre une bonne compréhension du phénomène. Nous nous abstenons alors de faire ici une revue bibliographique complète ; nous nous contenterons de citer les principaux résultats. Ceux-ci ont été surtout obtenus sur des dépôts d'antimoine et de germanium. Les autres substances n'ont pas été l'objet d'études expérimentales approfondies.

En déposant de l'antimoine sur des substrats de différentes natures, PALATNIK et KOSSEVITCH (1958) et PALATNIK (1965) ont montré que l'épaisseur des dépôts amorphes d'antimoine ne dépasse pas une certaine valeur critique h_c de l'ordre d'une centaine d'ångströms. Cette valeur critique dépend de la nature du substrat utilisé. Si le substrat est lui-même constitué par de l'antimoine cristallin, il ne se forme pas de dépôt amorphe. Des résultats analogues ont été obtenus par POCZA et al. (1965) sur le germanium. Il semble donc que les dépôts amorphes ne peuvent s'obtenir qu'en couche mince, sur des substrats qui ne sont pas de la même nature que la vapeur.

En fait d'autres facteurs, que ces auteurs ignoraient, interviennent dans le processus de la formation des dépôts amorphes : travaillant dans d'autres conditions de température et de vitesse de dépôt SLOOPE et TILLER (1965) KRIKORIAN (1963) KRIKORIAN et SNEED (1966) et plus récemment ADAMSKY (1969) ont obtenu des dépôts amorphes de germanium de plus de 3000 Å d'épaisseur et ceci même en déposant du germanium sur des monocristaux de germanium. Mais ces derniers auteurs n'ont pas dégagé avec certitude l'influence de la nature du substrat et de son état physique (présence d'impuretés, de dislocations...) sur les conditions

de formation des dépôts amorphes. La dispersion des résultats obtenus par les différents auteurs n'a pu alors être expliquée de façon satisfaisante.

Des ébauches d'une interprétation théorique ont été proposées (PALATNIK et al. 1959, 1964) (SLOOPE et MILLER, 1965), mais elles ne sont pas suffisantes, car elles ne permettent pas de rendre compte de tous les résultats expérimentaux.

Ainsi un grand nombre de paramètres interdépendants intervient dans le processus de formation des dépôts amorphes. Il rend difficile la réalisation d'une expérience valable ainsi que l'élaboration d'interprétation théorique satisfaisante.

Pour atteindre l'aspect fondamental du problème, nous allons dans ce qui va suivre, limiter le nombre de paramètres à étudier. Pour ce faire nous allons nous placer dans un cas théorique simple.

1.2. PROPOSITION d'UN MODELE MOLECULAIRE EXPLIQUANT LA FORMATION DES DEPOTS AMORPHES.

Considérons une surface exposée à un flux de vapeur. Si les molécules de la vapeur ont de fortes liaisons avec la surface, elles y adhèrent et au fur et à mesure que ce processus progresse, l'état de l'interface substrat-vapeur change du système substrat A - vapeur B au système (substrat A + dépôt B) - vapeur B. Les propriétés du dépôt évoluent aussi avec son épaisseur. Au début, lorsque le dépôt est de faible épaisseur (couche mince), le nombre de molécules qui est en interaction avec le substrat peut ne pas être négligeable vis à vis du nombre total des molécules du dépôt. Les propriétés du dépôt dépendent alors fortement des énergies d'interaction substrat - molécules du dépôt. Il n'en est pas de même lorsque le dépôt est assez épais pour que l'interaction avec les phases limitrophes n'intéresse plus qu'un nombre de molécules très petit par rapport au nombre total de molécules. Dans ce cas ses propriétés peuvent être définies indépendamment de ces phases limitrophes.

Dans le but de définir un dépôt amorphe d'une manière intrinsèque, nous ne considérerons que des dépôts épais. Durant la formation de ces dépôts épais, l'interface substrat - vapeur évolue constamment, comme nous l'avons déjà fait remarquer. Pour éviter cet inconvénient, nous ne traiterons ici que le cas où la vapeur et le substrat sont de même nature. De cette façon, nous n'aurons donc pas à étudier l'influence de la nature du substrat et l'épaisseur du dépôt, sur la formation des dépôts amorphes.

Dans ce cas simple, étant donné que la vapeur

et le substrat sont choisis de même nature, l'addition des molécules de vapeur sur le substrat concerne le processus de croissance cristalline.

Rappelons que la croissance cristalline se fait par diffusion superficielle des molécules adsorbées. Il a été montré que cette diffusion a pour coefficient D_s (BURTON, CABRERA et FRANK, 1951) :

$$D_s = \frac{a^2}{\tau_s} \quad (1)$$

avec $\tau_s = \tau_0 \exp \frac{\Delta H_s}{kT}$

où a est la distance moyenne séparant deux positions d'équilibre de la molécule adsorbée, τ_s la période moyenne d'un saut de diffusion, ΔH_s l'enthalpie d'activation de diffusion, τ_0 une constante et k la constante de Boltzmann.

La diffusion décroît donc très rapidement lorsque la température diminue. Si nous réalisons des dépôts à des températures de plus en plus basses, il doit arriver un moment où la diffusion est trop lente pour que la cristallisation soit possible.

Admettons un modèle simple (BRUNEAUX-POULLE, DEFRAIN, LINH, 1969) dans lequel le processus de diffusion superficielle s'arrête dans une couche adsorbée dès que cette couche s'est recouverte d'une autre. Une molécule adsorbée ne se déplace donc que d'une distance $\langle x_s^2 \rangle^{1/2}$ pendant le temps τ , temps moyen de formation d'une couche monomoléculaire. Elle ne peut atteindre un site de croissance que si cette distance est au moins égale à la distance moyenne $\langle x \rangle$ séparant deux sites de croissance consécutifs. Si $\langle x_s^2 \rangle^{1/2}$ est inférieur à $\langle x \rangle$, il se forme un dépôt constitué par un ensemble désordonné de molécules. Du fait de cette absence d'ordre à grande distance, le dépôt est amorphe.

En tenant compte de la définition du coefficient de diffusion (REIF, 1965) :

$$\langle x_s^2 \rangle = 2D_s \tau \quad (2)$$

la condition de cristallisation s'écrit alors :

$$2D_s \tau \gg \langle x \rangle^2 \quad (3)$$

ce qui donne, en utilisant la relation (1)

$$\tau \gg \frac{\tau_0}{2} \frac{\langle x \rangle^2}{a^2} \exp \frac{\Delta H_s}{kT}$$

A la limite on peut donc définir une température Θ_s au-dessous de laquelle la condensation donne un dépôt amorphe par la relation :

$$\tau = \frac{\tau_0}{2} \frac{\langle x \rangle^2}{a^2} \exp \frac{\Delta H_s}{k\Theta_s} \quad (4)$$

Faisons remarquer que les sites de croissance qui sont des kinks, ou décrochements, se situent le long des gradins. D'après CHERNOV (1961), pour que l'on puisse définir une distance moyenne $\langle x \rangle$, il faut supposer que la surface contienne un grand nombre de gradins, ces derniers ne possédant qu'une faible concentration de kinks. Ces conditions sont remplies si l'on travaille avec des cristaux contenant des dislocations, à une température assez basse pour que la concentration des kinks dans les gradins soit faible (BURTON et CABRERA, 1949)

On sait en outre que des impuretés provenant des gaz résiduels, peuvent être adsorbées sur les sites de croissance et les rendent inactifs (BLIZNAKOF, 1954) (CHERNOV, 1961, 1965). Par conséquent la distance moyenne $\langle x \rangle$ dépend de la concentration des impuretés adsorbées. CHERNOV (1961) a montré que l'on a :

$$\langle x \rangle = \langle x_0 \rangle + A_p T^{1/2} \exp \frac{U}{kT} \quad (5)$$

où $\langle x_0 \rangle$ est la distance moyenne entre deux sites de croissance en absence d'impuretés et le second terme caractérise les impuretés: p est la pression partielle, U leur énergie d'adsorption et A une constante pour chaque type d'impureté.

Dans l'étude expérimentale qui va suivre, nous nous proposerons de vérifier les relations (4) et (5).

1.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

D'après l'analyse des travaux antérieurs nous remarquons que la formation des dépôts amorphes des composés moléculaires n'a jamais été l'objet d'une étude expérimentale approfondie. Nous avons donc entrepris l'étude des dépôts de ces composés.

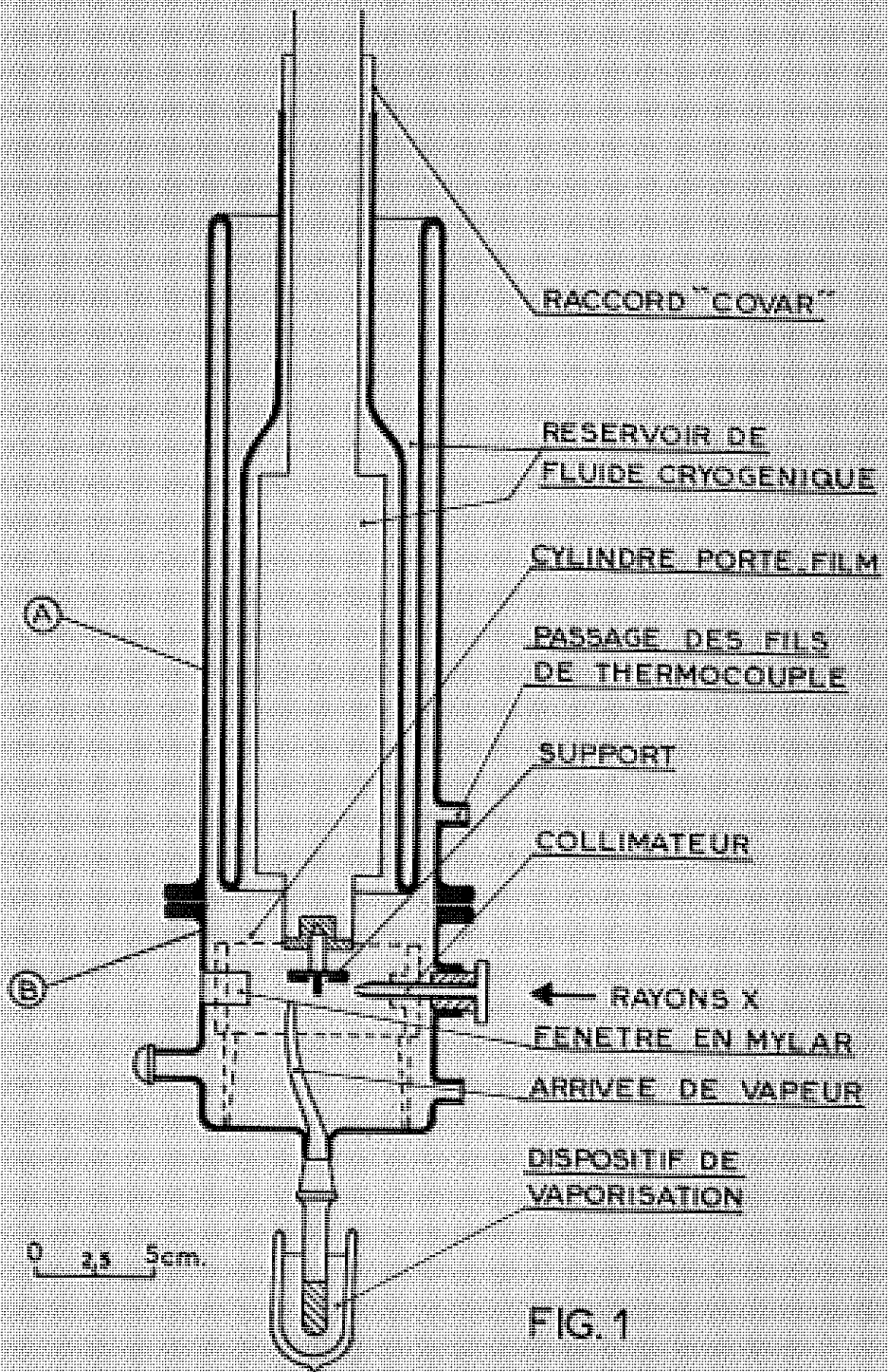
Le principe de la méthode expérimentale est le suivant: dans une enceinte où règne une pression réduite, on fait sublimer un échantillon solide. La vapeur est alors amenée à se déposer sur une des faces d'un support maintenu à basse température. Des thermocouples placés sur chaque face permettent d'effectuer l'analyse thermique différentielle. Conjointement on réalise, in situ, des clichés de diffraction des rayons X du dépôt.

1.3.1. Cryostat

Le cryostat, représenté sur la figure 1, est réalisé pour être utilisable à la fois avec l'azote liquide et avec l'hélium liquide. Il est fait en grande partie en verre Pyrex et est constitué de deux parties s'adaptant l'une sur l'autre par un rodage plan.

Sur la partie supérieure A, sont placés les réservoirs de fluide cryogénique destiné à refroidir le support. Le premier réservoir fait en Pyrex, est rempli d'azote liquide, tandis que le second réalisé en laiton, reçoit l'hélium liquide ou l'azote liquide selon les circonstances. Un raccord en "covar" assure la jonction entre les parties métalliques et celles en verre. Le support sur lequel se dépose la vapeur est fixé sur le fond du réservoir métallique.

La température se mesure avec des thermocouples en alliage BTE et CTE. Leur sensibilité est faible à basse température, mais elle reste suffisamment grande ($50 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$)



dans le domaine où la plupart des expériences est effectuée. La température minimale atteinte est de 20°K environ. La régulation de température se fait à l'aide du chauffage par une résistance électrique (fig. 2); en faisant varier l'intensité du courant, on peut régler la température à $\pm 0,5^\circ\text{K}$ près.

Sur la partie inférieure B de l'appareil, sont adaptés le tube d'arrivée de vapeur, le collimateur de rayons X et le raccord de pompage.

Le flux de vapeur est amené sur le support par un tube que l'on peut chauffer par une résistance électrique, pour empêcher la vapeur de s'y condenser. Pour avoir le débit désiré, on fait sublimer des échantillons solides contenus dans un réservoir plongé dans un vase Dewar dont la température est réglable.

Un groupe de pompage, comprenant des pompes à palettes et à diffusion d'huile, permet d'atteindre une pression de 10^{-6} Torr. Des pièges à azote liquide empêchent les vapeurs d'huile de contaminer la chambre de condensation.

1.3.2. Dispositifs de mesure.

a) Analyse thermique différentielle (A.T.D.)

Nous rappelons que son principe consiste à opposer les forces électromotrices de deux thermocouples, l'un prenant la température de l'échantillon et l'autre celle d'une substance de référence. Une variation de température ΔT résultant d'une transformation thermique de l'échantillon se traduit donc par une variation de force électromotrice que l'on enregistre.

Dans notre cas, les soudures de thermocouples sont collées sur les deux faces du support. Le dépôt ne couvre qu'une seule de ces faces, l'autre étant protégée

de la vapeur par un grillage en toile métallique (fig.2). La température de référence est donc celle du support métallique. Les variations de force électromotrice peuvent être amplifiées grâce à un amplificateur galvanométrique "SEFRAM" dont le gain maximal est de 10^4 . Si l'on porte ΔT en fonction du temps, ou de la température, la transformation se manifeste par un pic. On démontre que l'aire du pic est proportionnelle à la quantité de chaleur mise en jeu (WENDLANDT, 1963) (PERRON et MATHIEU, 1964).

b) Diffraction des rayons X. Nous avons réalisé deux systèmes d'enregistrement des figures de diffraction. Dans un des dispositifs (DEFRAIN et LINH, 1966), le cylindre porte-film est placé dans la chambre de condensation (fig.1) La substance à étudier est déposée sur une des faces du support taillé en biseau dont l'arête matérialise l'axe du cylindre porte-film. Le centrage du collimateur et l'arête du biseau sur l'axe du cylindre porte-film est indiqué sur la figure 3. La précision obtenue est inférieure à celle des chambres DEFYE-SCHERRER classiques, mais elle est suffisante pour pouvoir indexer les raies de diffraction dans le cas où la structure cristalline est déjà connue. Pour indexer ces raies on prend celles du cuivre du support comme référence.

Le film, maintenu sur le cylindre, est placé dans un sachet hermétique pour que l'humidité de l'émulsion photographique ne contamine pas la préparation.

Dans ce dispositif, étant donné que le film se trouve dans le cryostat lui-même, il est difficile de prendre plusieurs clichés successifs du même échantillon. Cela est souvent nécessaire quand on étudie l'évolution d'un dépôt. De plus, le changement des films nécessite le démontage du cryostat. C'est pourquoi nous préférons souvent utiliser un

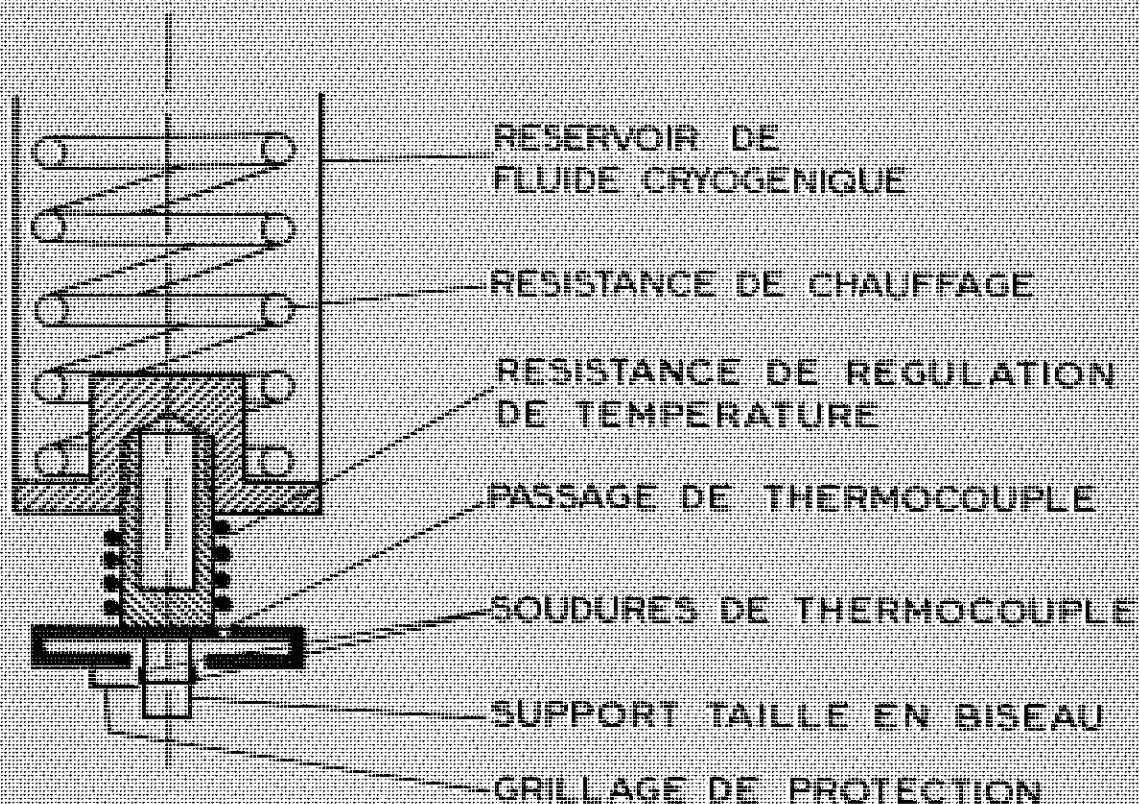


Fig. 2

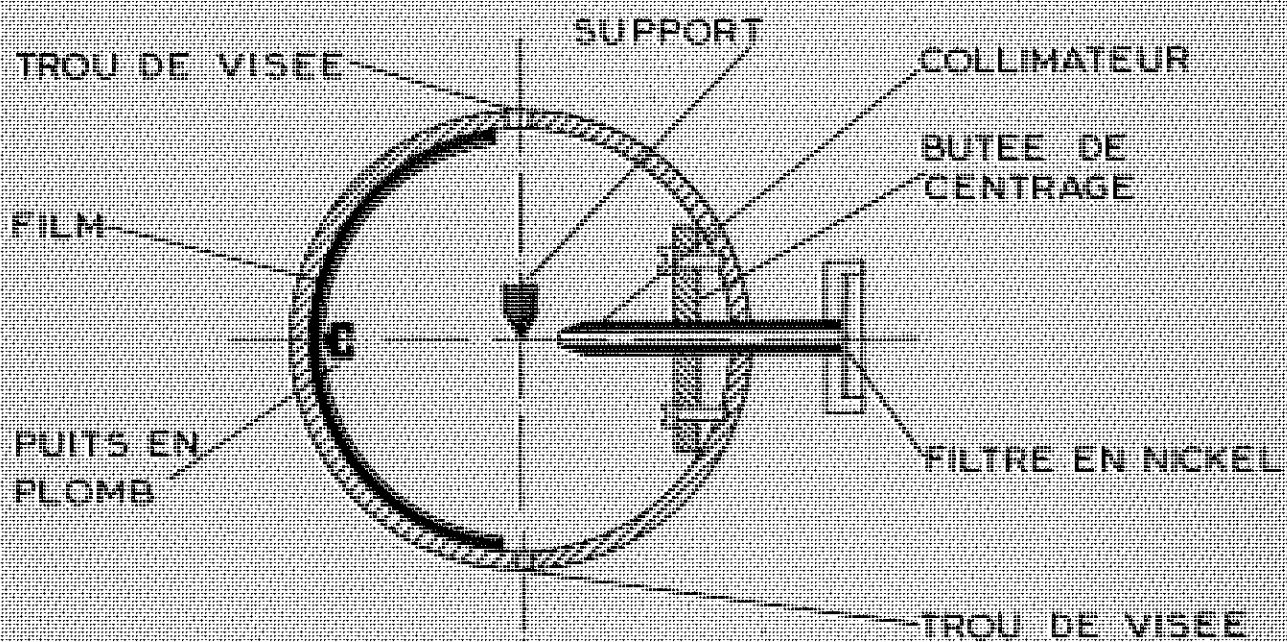


Fig. 3

second dispositif (DEFRAIN, LINH, POULLE, 1968) qui consiste à enregistrer les figures de diffraction sur un film plan placé à l'extérieur du cryostat. Le passage des rayons X diffractés se fait alors par une fenêtre en "Mylar" (fig.1). Le film plan utilisé est du type "Polaroid" ultra-sensible.

1.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

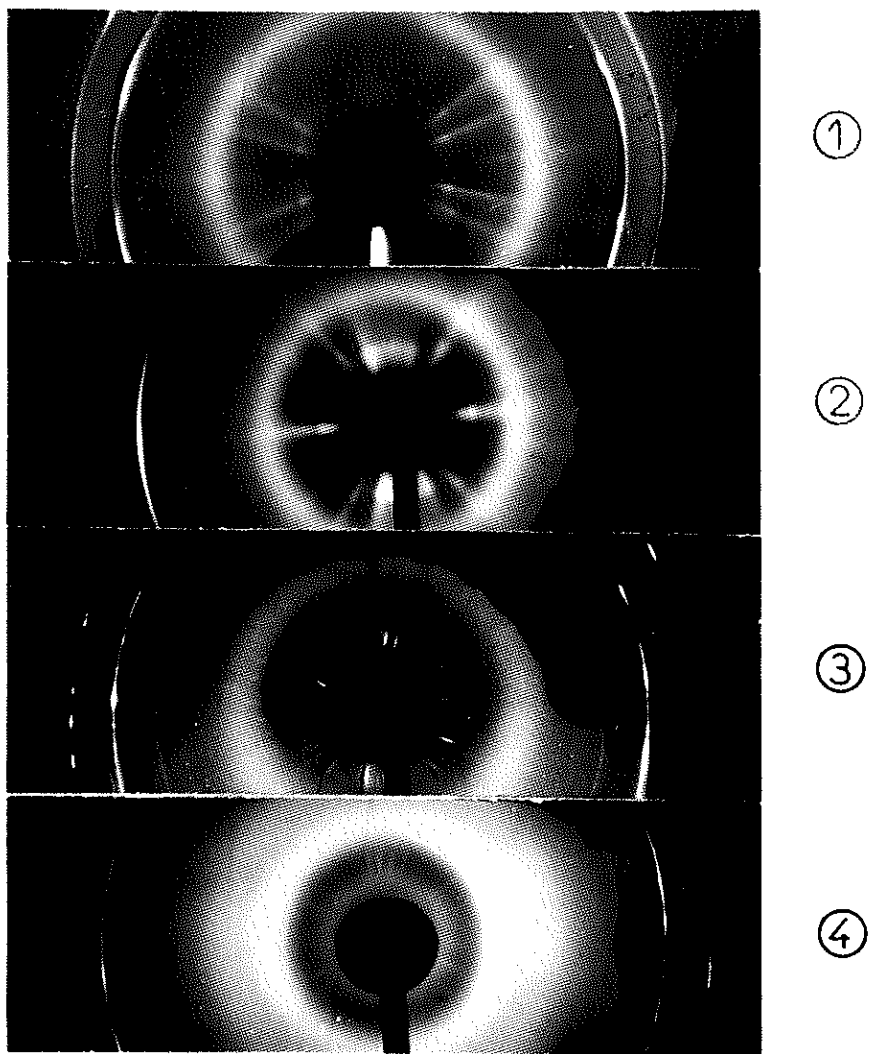
Les composés que nous avons étudiés sont les suivants : glace (provenant de l'eau bi-distillée), phénol (produit "Merck" fraîchement purifié) acétamide (produit "Erba" purissime), ortho-crésol (produit "Merck" fraîchement redistillé) et toluène (produit "Merck"). Leur choix sera justifié tout le long de ce travail, lorsque l'on étudiera la formation et la transformation de leurs dépôts amorphes.

1.4.1. Mise en évidence des dépôts amorphes.

D'après les considérations théoriques que nous avons développées, il nous est nécessaire de déposer de la vapeur sur un substrat polycristallin de même nature que la vapeur. Par exemple, il faut déposer du phénol sur un substrat de phénol polycristallin. Nous avons préparé ces substrats, in situ, par une condensation préalable de la vapeur sur le support métallique maintenu à basse température. Le substrat est ensuite porté à une température suffisamment haute pour qu'il soit cristallisé. On peut vérifier par diffraction des rayons X qu'il est polycristallin. L'état du substrat est reproductible d'une expérience à une autre ; il suffit de le préparer toujours dans les mêmes conditions.

Sur les substrats ainsi préparés, nous avons effectué des dépôts ayant des épaisseurs de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre . La nature du dépôt est détectée par diffraction des rayons X.

La figure 4 montre les diffractogrammes de quelques dépôts obtenus par condensation de la vapeur à 80°K. L'existence des halos diffus sur ces clichés montre que ces dépôts sont bien amorphes. Nous avons vérifié que l'épaisseur



Diffractogrammes des dépôts amorphes

① glace ② phénol. ③ acétamide ④ ortho-crésol
(les raies visibles sur ces clichés sont celles
du support en cuivre)

Fig. 4

de ces dépôts peut atteindre plusieurs millimètres et plus, si on laisse poursuivre l'expérience.

L'analyse quantitative du spectre de diffusion des dépôts amorphes peut permettre de connaître l'ordre à courte distance dans ces dépôts. Ce travail a été effectué dans le cas de la glace par BONDOT (1968) du Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Paris, à l'aide d'un dispositif que nous avons mis au point: la distribution moléculaire dans la glace amorphe ressemble à celle de l'eau, avec cependant une accentuation du caractère ordonné pour la glace amorphe.

Bien que la diffraction des rayons X soit la façon adéquate pour montrer si le dépôt est ou n'est pas amorphe, l'A.T.D peut aussi permettre de détecter la nature du dépôt: une fois le dépôt formé, on le réchauffe en suivant son comportement par A.T.D. Si le dépôt est amorphe il subit, à une température donnée, une cristallisation. Cette cristallisation est exothermique, elle se manifeste donc par un pic sur le thermogramme. Si le dépôt est cristallisé ce pic est absent.

1.4.2. Vérification expérimentale du modèle proposé.

La relation (4) que nous avons établie, définit une température limite Θ_s au-dessous de laquelle la condensation donne un dépôt amorphe, en fonction du temps de formation d'une couche monomoléculaire.

Il s'agit d'abord de réaliser des expériences pour prouver l'existence de la température limite Θ_s . Rappelons que ces expériences ont été menées sur des substrats polycristallins dont le mode de préparation a été décrit.

On effectue une série d'expériences à différentes températures du substrat, pour un même temps τ donné, fixé par le flux de vapeur incident. La nature du dépôt pour chacune de ces expériences est détectée par ATD. Ainsi, par exemple pour l'ortho-crésol une série d'expériences effectuées à 179, 177, 175, 173 et 171°K présente le résultat suivant : les expériences réalisées à 179, 177 et 175°K donnent un dépôt cristallin, tandis que celles réalisées à 173 et 171°K donnent un dépôt amorphe. Ce qui fixe alors $\theta_s = 174 \pm 1^\circ\text{K}$ pour la valeur de τ considérée. Une expérience réalisée juste à la température θ_s présente un thermogramme où le pic de cristallisation a une aire plus faible que celles réalisées en dessous de θ_s . Cela provient du fait que le dépôt est partiellement cristallin.

Des expériences analogues ont été réalisées avec la glace, le phénol, l'acétamide et le toluène, montrant que ces composés présentent bien une température limite θ_s .

Quant à l'étude en relation avec l'équation (4), son principe consiste à déterminer θ_s pour différentes valeurs de τ . On devrait représenter ensuite $\log \tau$ en fonction de $1/\theta_s$. Mais le temps τ ne peut pas être déterminé par nos dispositifs de mesure. Il faut donc utiliser un autre paramètre.

Soient t le temps moyen de formation d'un dépôt d'épaisseur e et d l'épaisseur d'une couche monomoléculaire, nous avons :

$$\tau = t \frac{d}{e} \quad (6)$$

Comme le dépôt se forme sur le support métallique de surface S , son volume est :

$$V = Se \quad (7)$$

Nous avons donc :

$$\tau = t \frac{Sd}{V} \quad (8)$$

Si l'on portait $\log t$ au lieu de $\log \tau$ en fonction de I/θ_s et que l'on maintenait le rapport Sd/V constant, la courbe expérimentale ne subirait qu'une translation de $\log Sd/V$ le long de l'axe des ordonnées. Comme cette translation ne déforme pas la courbe, $\log t$ peut être utilisé à la place de $\log \tau$

Pour que le rapport Sd/V soit constant, il faut que V soit constant puisque S et d sont constants par définition. Il suffit donc de réaliser des dépôts de même volume pour chaque expérience. Ceci peut se faire de la façon suivante : une fois le dépôt effectué, on le réchauffe en suivant par A.T.D. Si le dépôt est amorphe, la cristallisation produit sur le thermogramme un pic dont l'aire est proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée, donc au volume du dépôt. En mesurant l'aire du pic, nous pouvons donc reproduire, par essais successifs, des dépôts dont le volume est constant à 5% près. Si le dépôt est cristallin, la sublimation qu'il subit au réchauffement, produit sur le thermogramme un pic qui permet aussi de vérifier le volume du dépôt.

Nous avons entrepris l'étude précise de la variation de $\log t$ en fonction de I/θ_s , sur quelques composés : le phénol, l'ortho-crésol et la glace. Plusieurs centaines d'expériences ont été ainsi réalisées. Les résultats sont représentés sur les figures de 5 à 8. Sur ces figures les ronds noirs correspondent à des dépôts cristallins, les ronds blancs correspondent à des dépôts amorphes.

L'ensemble de ces points expérimentaux

se partage en deux domaines dont la ligne de séparation est la courbe représentative de la fonction $\log t = f(I/\theta_s)$. Les expériences qui ont été réalisées juste à une température θ_s donnent des dépôts partiellement cristallisés et sont représentées par des ronds blancs et noirs. Ces ronds sont donc situés sur la ligne de séparation.

a) Cas du phénol et de l'ortho-crésol. Les figures 5.a et 5.b représentent les expériences menées sur le phénol et l'ortho-crésol à une pression résiduelle de 10^{-6} Torr. Bien qu'elles ne soient pas exactement des droites, les courbes $\log t = f(I/\theta_s)$ ont une courbure très peu accentuée, en particulier pour l'ortho-crésol.

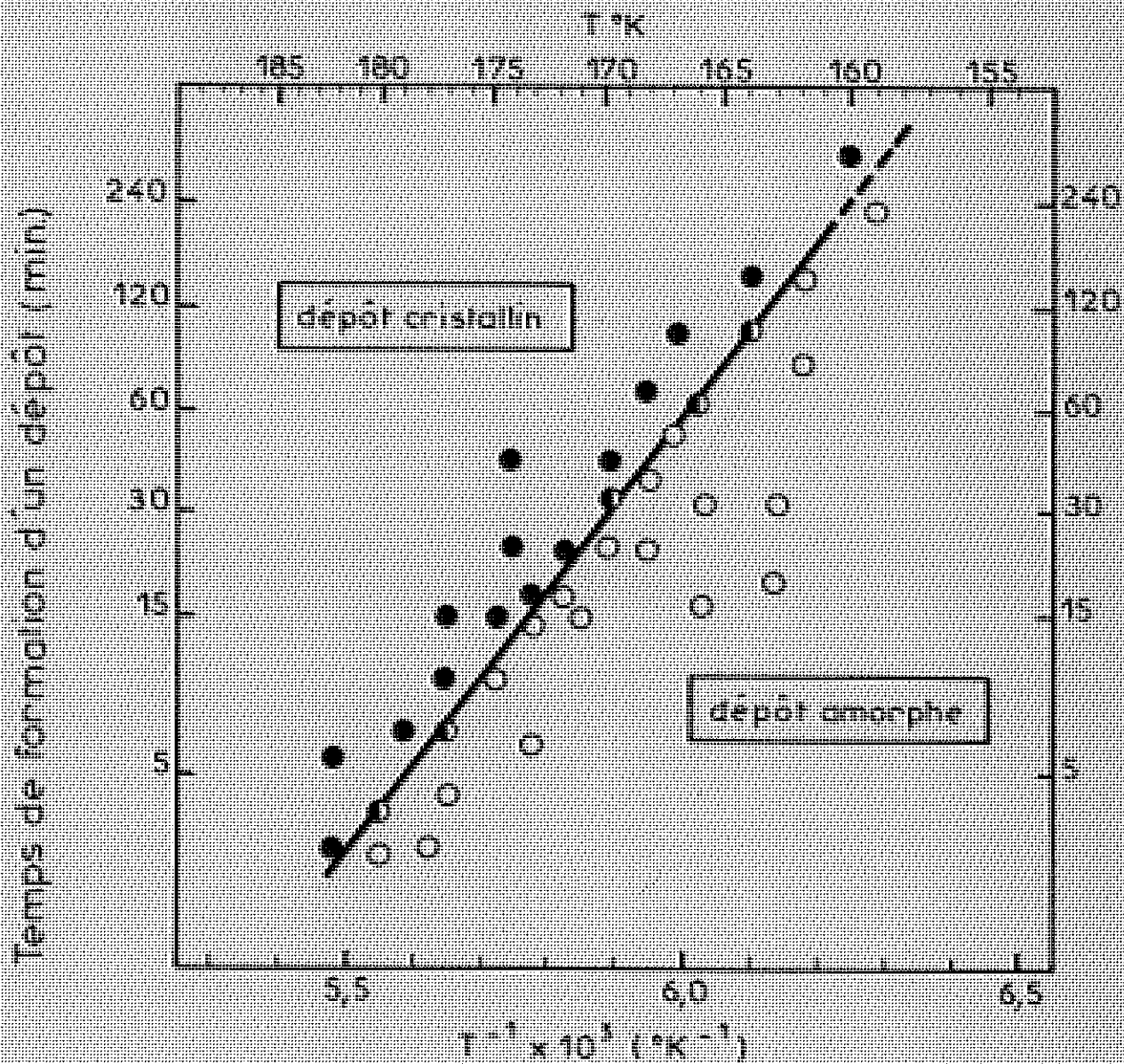
La courbe relative aux expériences réalisées avec le phénol à une pression résiduelle de 10^{-2} Torr (fig.6) est composée, d'une partie quasi-linéaire de 177°K à 165°K. Au-delà de cette température, elle accuse une grande variation de sa pente pour devenir presque verticale à 163°K. La partie quasi-linéaire de cette courbe coïncide avec le début de la courbe de la figure 5.

Ces résultats peuvent s'interpréter selon le modèle que nous avons proposé :

A la pression de 10^{-6} Torr, les impuretés ont une faible pression partielle, on a donc $\langle x \rangle \approx \langle x_0 \rangle$ par conséquent

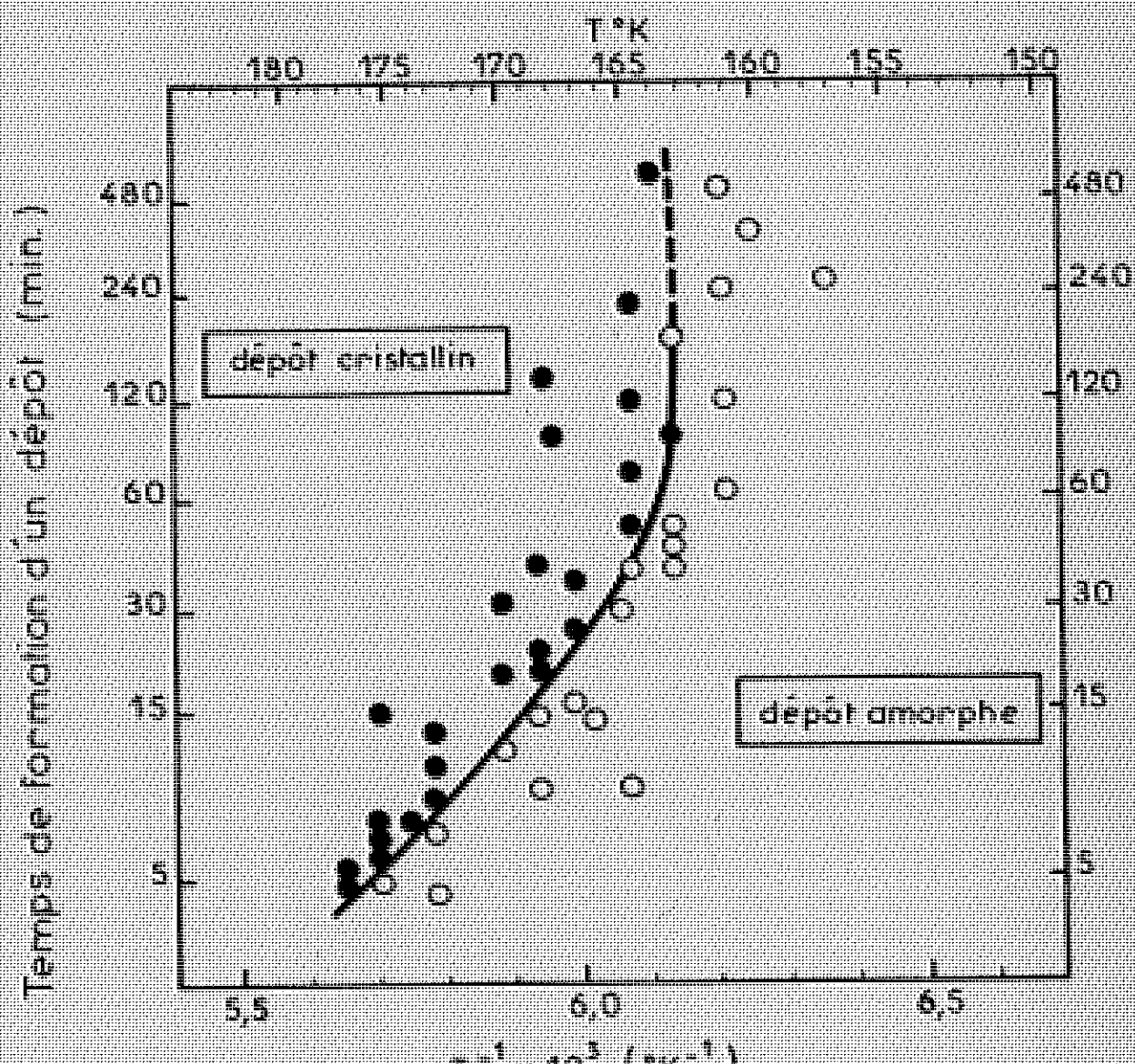
$$\log t \approx \text{Cte} + \frac{\Delta H_s}{k\theta_s} \quad (9)$$

La variation de $\log t$ avec $1/\theta_s$ est donc à peu près linéaire comme l'indiquent les figures 5a et 5b. Les valeurs de ΔH_s déduites de la pente des courbes sont de 0,51 eV pour l'ortho-crésol et 0,43 eV pour le phénol.



Dépôts d'ortho-crésol effectués à 10^{-6} Torr

Fig. 5 a



Dépôts de phénol effectués à 10^{-2} Torr

Fig. 6

Dans ce dernier cas, la courbe a une courbure plus accentuée, la pente dépend du point considéré ; la valeur de 0,43 eV est calculée à 169°K.

A la pression de 10^{-2} Torr, les impuretés ont une pression partielle importante, il faudra alors tenir compte du terme $A p \Gamma^{1/2} \exp \frac{U}{KT}$ (équation 5). A des températures où ce terme est négligeable devant $\langle x_0 \rangle$ on peut encore considérer que $\langle x \rangle \approx \langle x_0 \rangle$ et la relation (9) reste valable (partie quasi-linéaire de la courbe 6). Par contre lorsque la température du substrat diminue, $\langle x \rangle$ croît rapidement par suite de la croissance du terme $A p \Gamma^{1/2} \exp U/KT$. Il en résulte que le temps τ , donc t , augmente considérablement (partie verticale de la courbe 6).

b) Cas de la glace. Ce composé est particulièrement intéressant : il est connu que par condensation de la vapeur d'eau à basse température, il peut se former de la glace de structure cubique diamant (groupe spatial F43m, $a = 6,350 \text{ \AA}$) (KONIG, 1943) (BLACKMAN et LISGARTEN, 1957). La glace ordinaire est de structure hexagonale (groupe spatial P6₂/mmc, $a = 4,493 \text{ \AA}$, $c = 7,337 \text{ \AA}$) (BLACKMAN et LISGARTEN, 1957). Or, dans l'équation (4) les paramètres $\langle x \rangle$, a et ΔH_s sont des caractéristiques d'une phase cristalline donnée, la courbe représentative $\log t = f(1/\theta_s)$ dépend donc de la phase cristalline rencontrée. Aussi avant de déterminer la courbe $\log t = f(I/\theta_s)$ nous avons cherché à établir les conditions de formation de chacune de ces phases cristallines de la glace.

Nous avons pris, à l'aide des films plans "Polaroid", des clichés de diffraction des dépôts cristallins juste au voisinage du domaine des dépôts amorphes. Ces clichés sont représentés dans les figures 7a, b et c.

L'examen de ces clichés montre :

- 1) qu'ils sont constitués de taches caractéristiques indiquant que ces dépôts cristallins sont fortement texturés;
- 2) qu'il existe deux types principaux de diffractogramme (fig. 7a et 7b) ; le troisième type (fig. 7c) n'est que la superposition des deux autres.

Des clichés de diffraction que nous avons obtenus sur les dépôts cristallins de phénol et d'ortho-crésol montrent que ces dépôts sont aussi fortement texturés (fig. 8). Cependant pour ces composés, un seul type de diffractogramme est obtenu. Pour montrer que dans le cas de la glace, chaque type de diffractogramme correspond à une forme cristalline, nous avons cherché à déterminer les axes de texture à partir de ces diffractogrammes.

Détermination des axes de texture :

La figure 9 montre la direction de l'axe de texture $[hkl]$, par rapport à la normale n au substrat et à la direction du faisceau de rayons X. Il s'agit de déterminer, à partir des clichés de diffraction obtenus expérimentalement, à la fois l'angle β que fait l'axe de texture avec la normale au substrat et les indices hkl des axes de texture, dont on ne sait pas a priori, s'ils appartiennent à la forme cubique ou hexagonale.

Détermination de l'angle β .

Les noeuds des réseaux réciproques d'un ensemble de cristaux sans orientation préférentielle, décrivent les surfaces des sphères $S_{h'k'l'}^*$ concentriques, de rayons $R^* = K/d_{h'k'l'}$, où $d_{h'k'l'}$ représente la distance réticulaire des plans d'indice $(h'k'l')$. Dans une texture de fibre d'axe $[hkl]$ ces sphères sont dégénérées en des cercles $C_{h'k'l'}^*$ (GUINIER, 1964)

Dépôts texturés
de glace

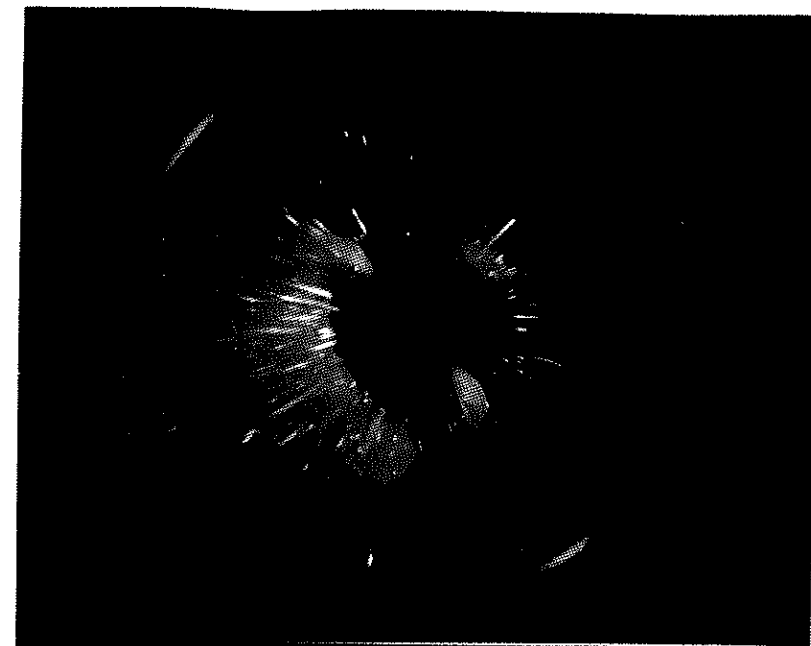


Fig. 7a

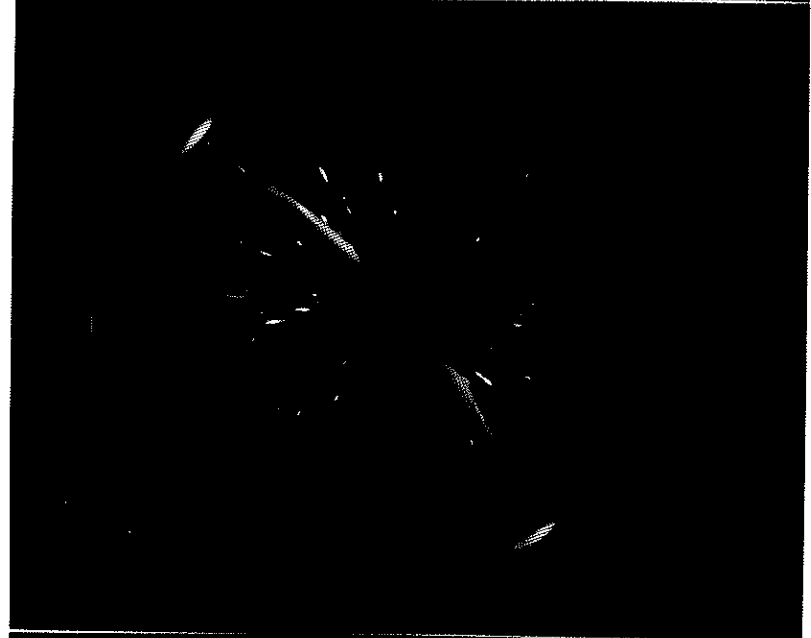


Fig. 7 b

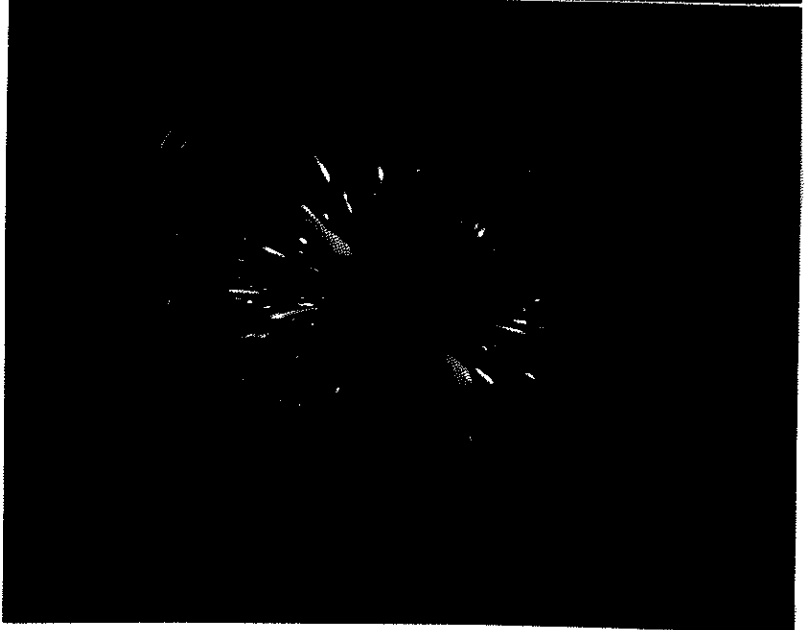


Fig. 7 c



Fig.8 a diffractogramme d'un dépôt texturé de phénol

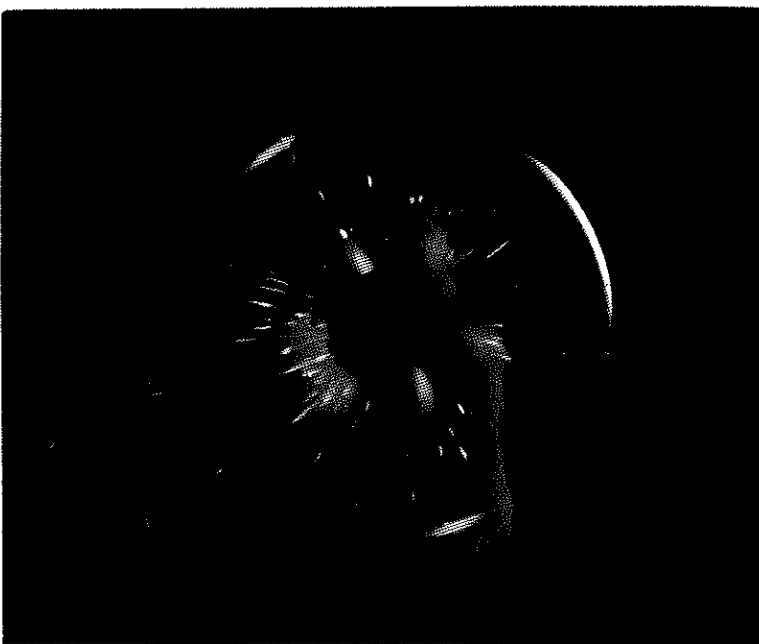
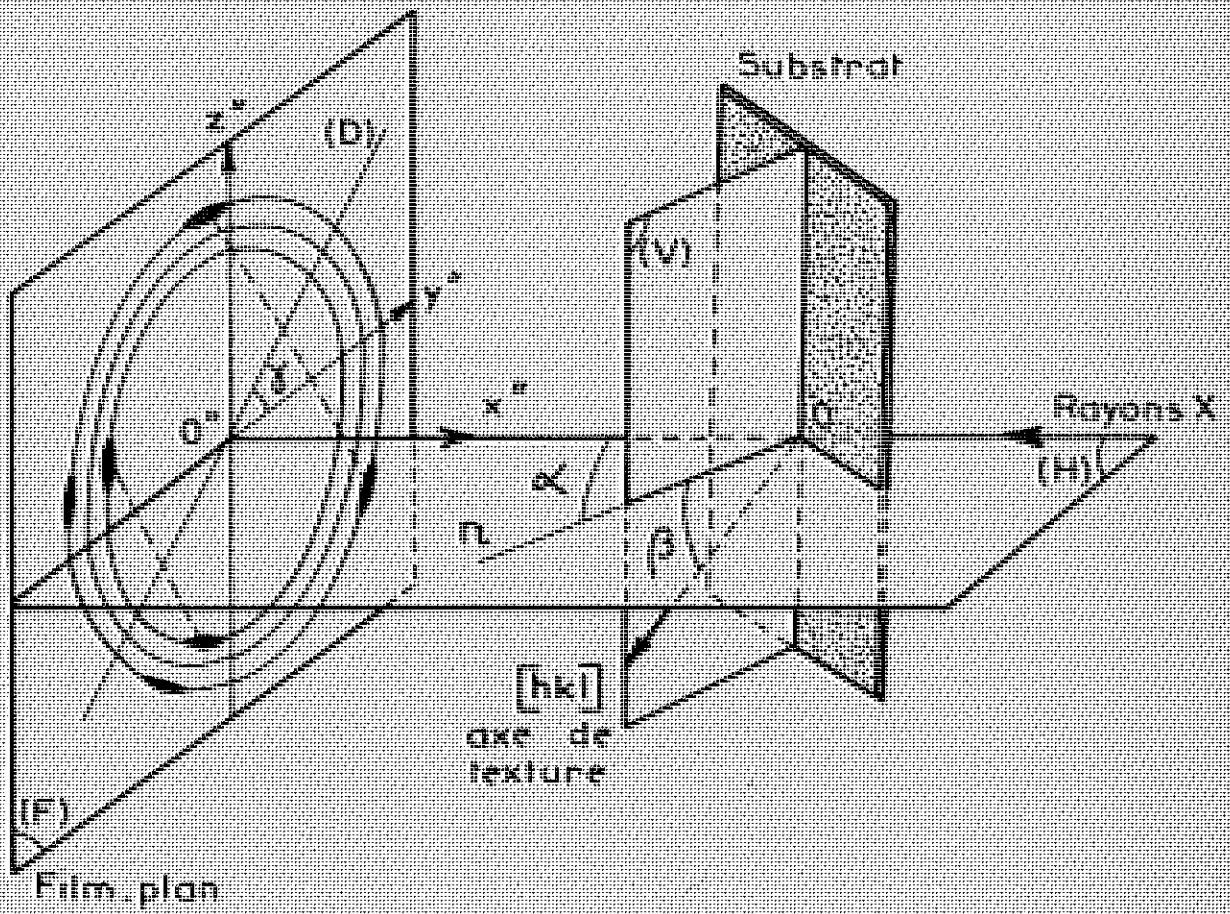


Fig.8 b diffractogramme d'un dépôt texturé d'ortho-crésol



Direction de l'axe de texture $[hkl]$

Fig. 9

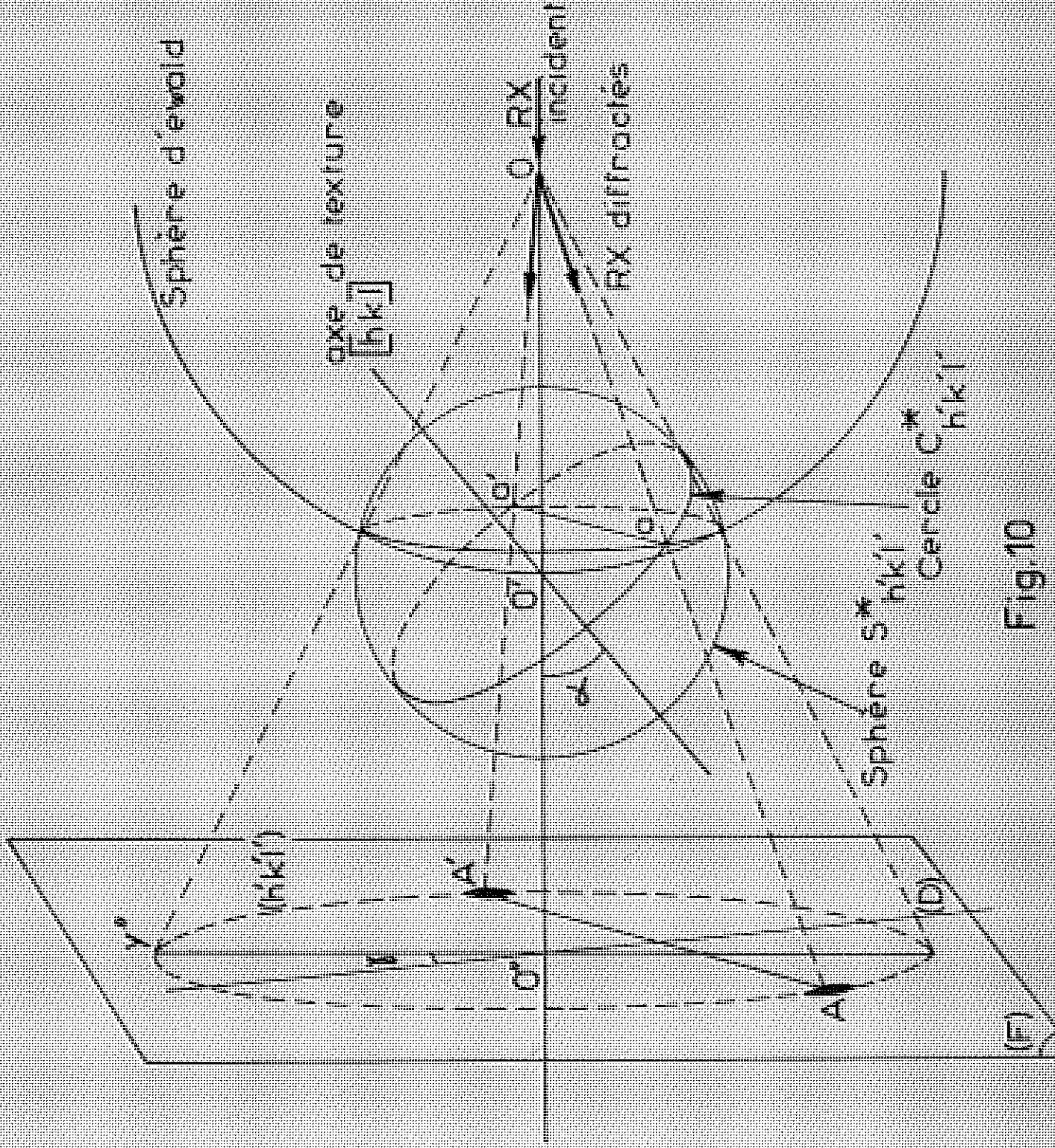


Fig.10

Figure de diffraction obtenue
dans le film plan

Film

Construction d'ewald

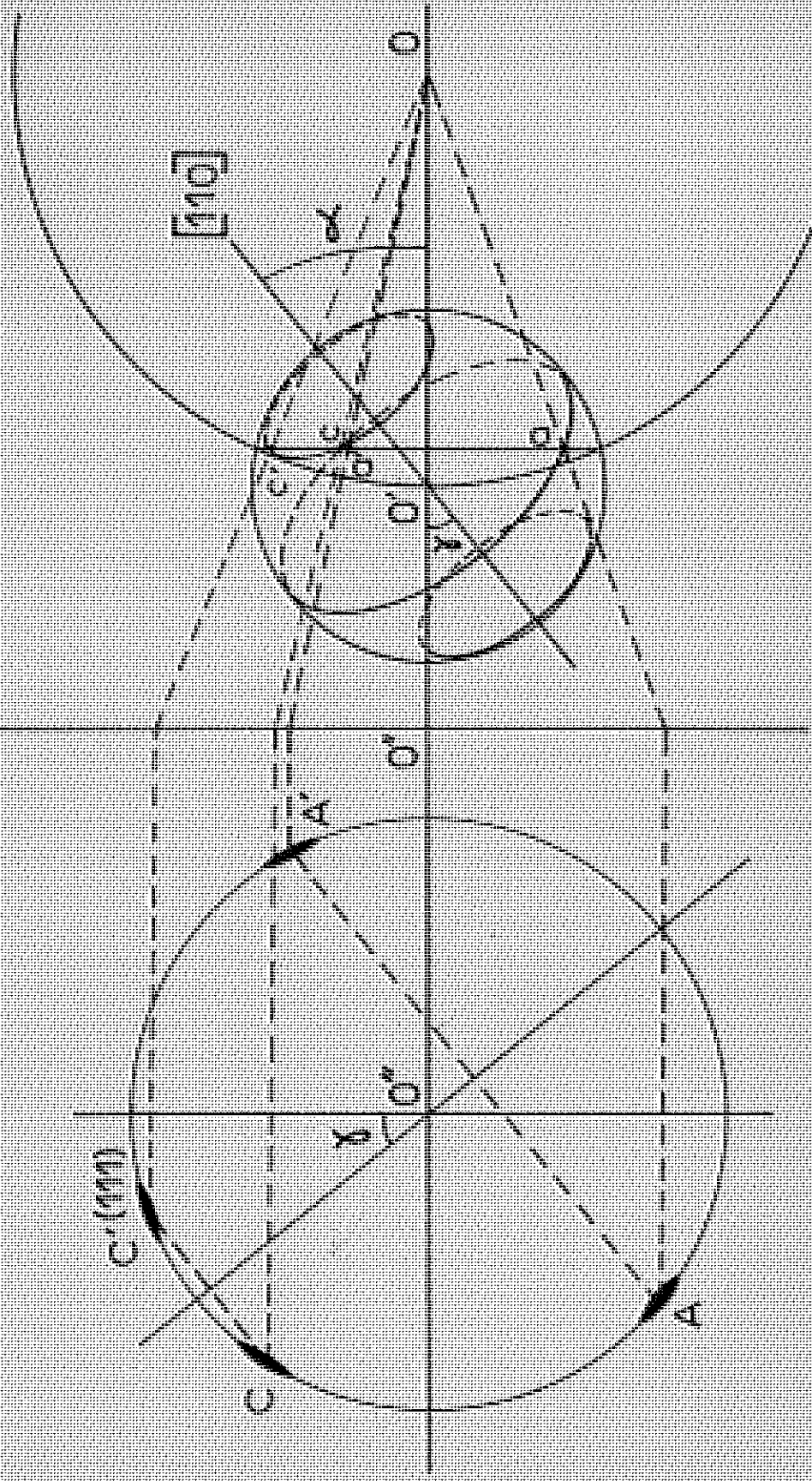
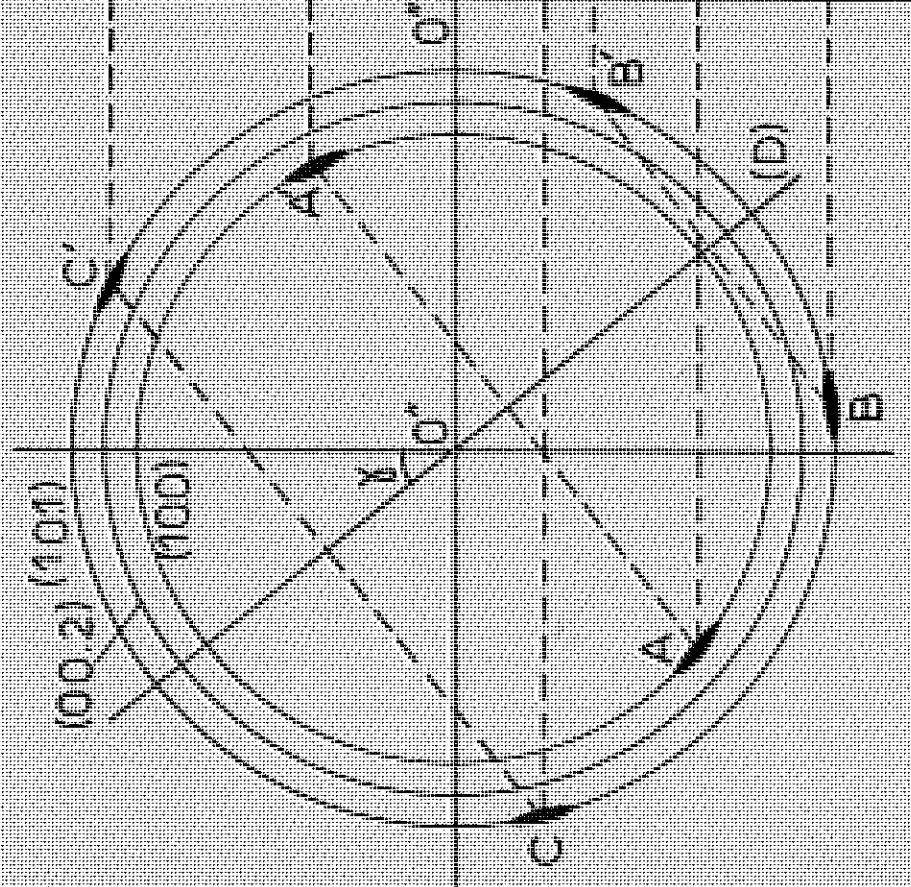


Fig.13 Construction d'ewald relative à l'axe de texture
[110] de la glace cubique

Figure de diffraction obtenue
dans le film plan



Construction d'ewald

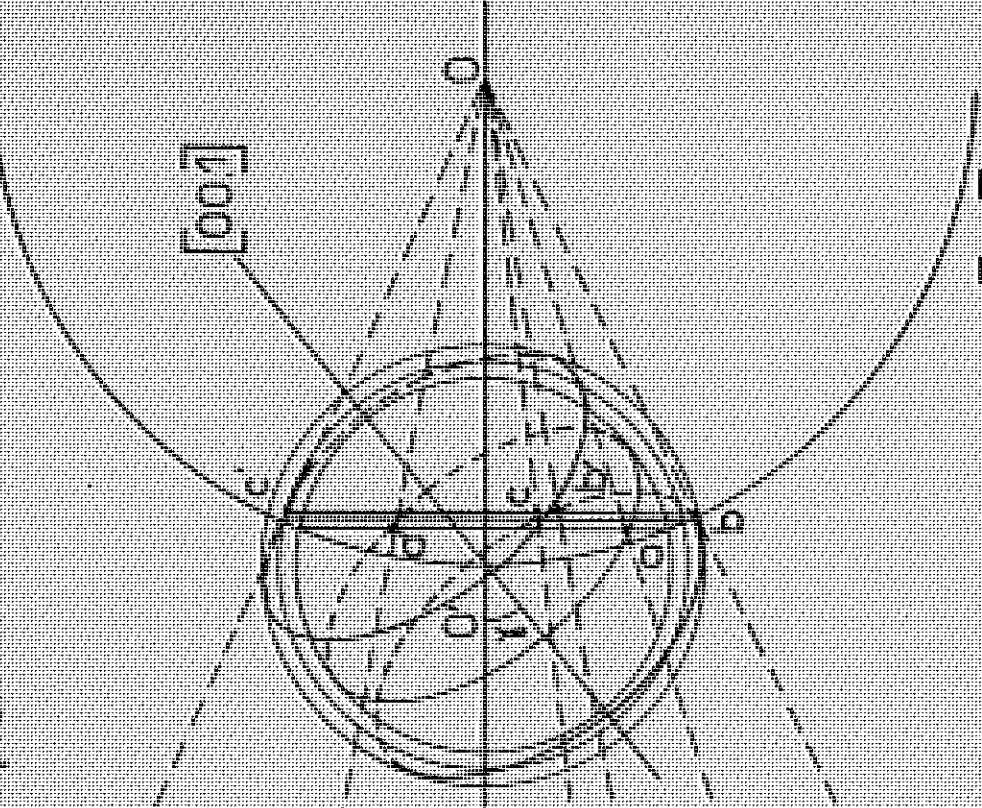
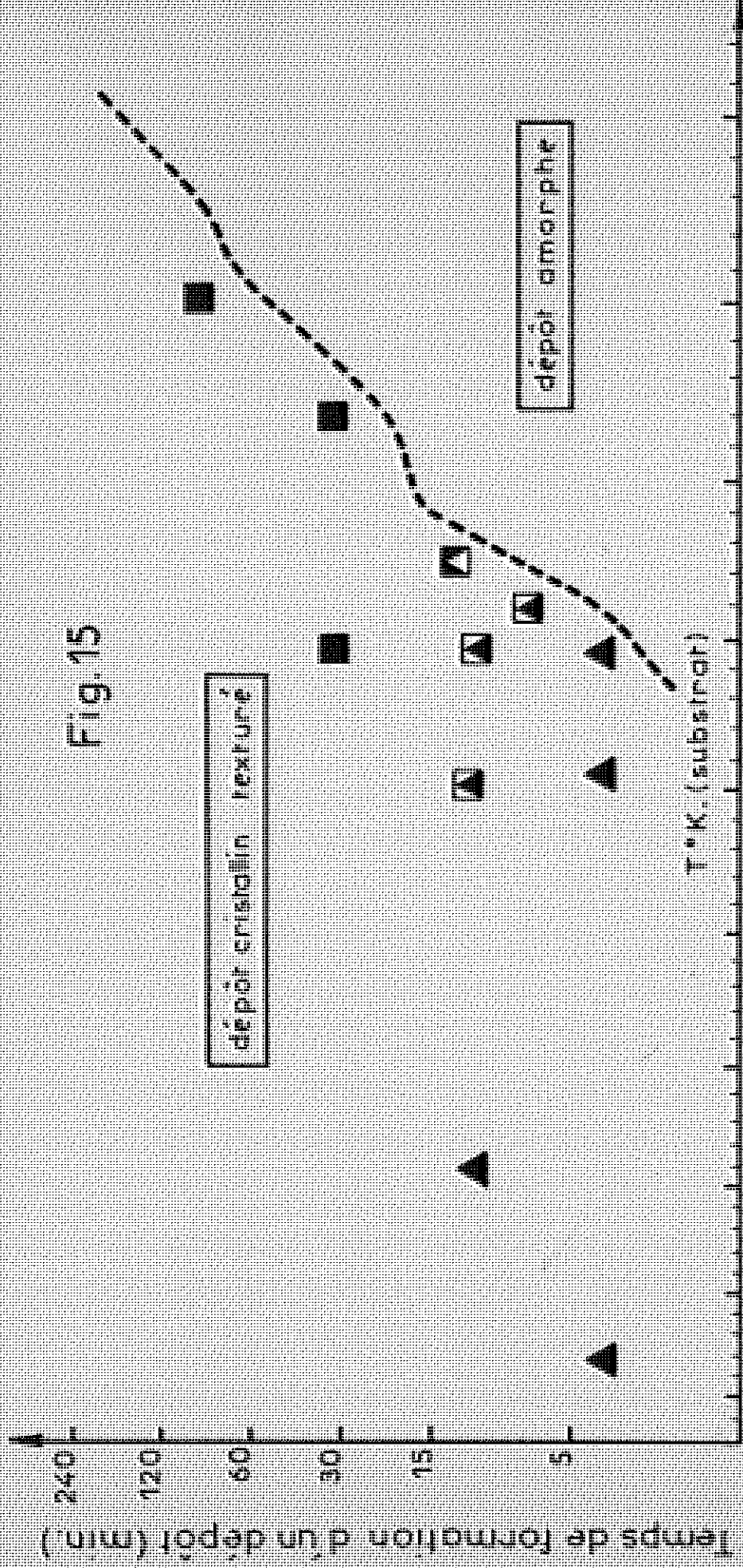


Fig.14 Construction d'ewald relative à l'axe de texture [00.1]
de la glace hexagonale

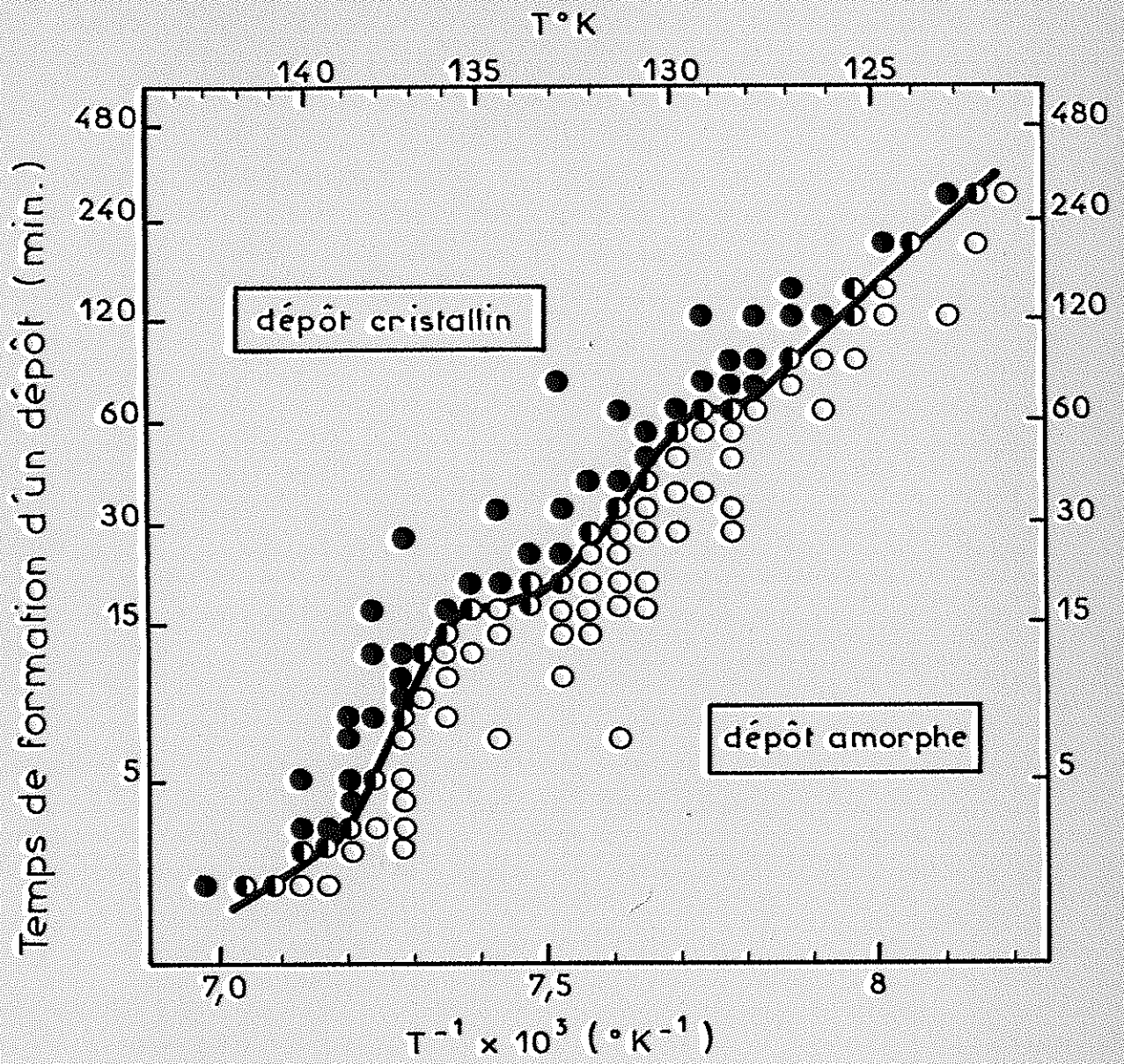


Polymorphisme et changement d'axe de texture des dépôts de glace

- Glace cubique, axe de texture [110] (cliché 7 a)
- ▲ Glace hexagonale, axe de texture [001] (cliché 7 b)

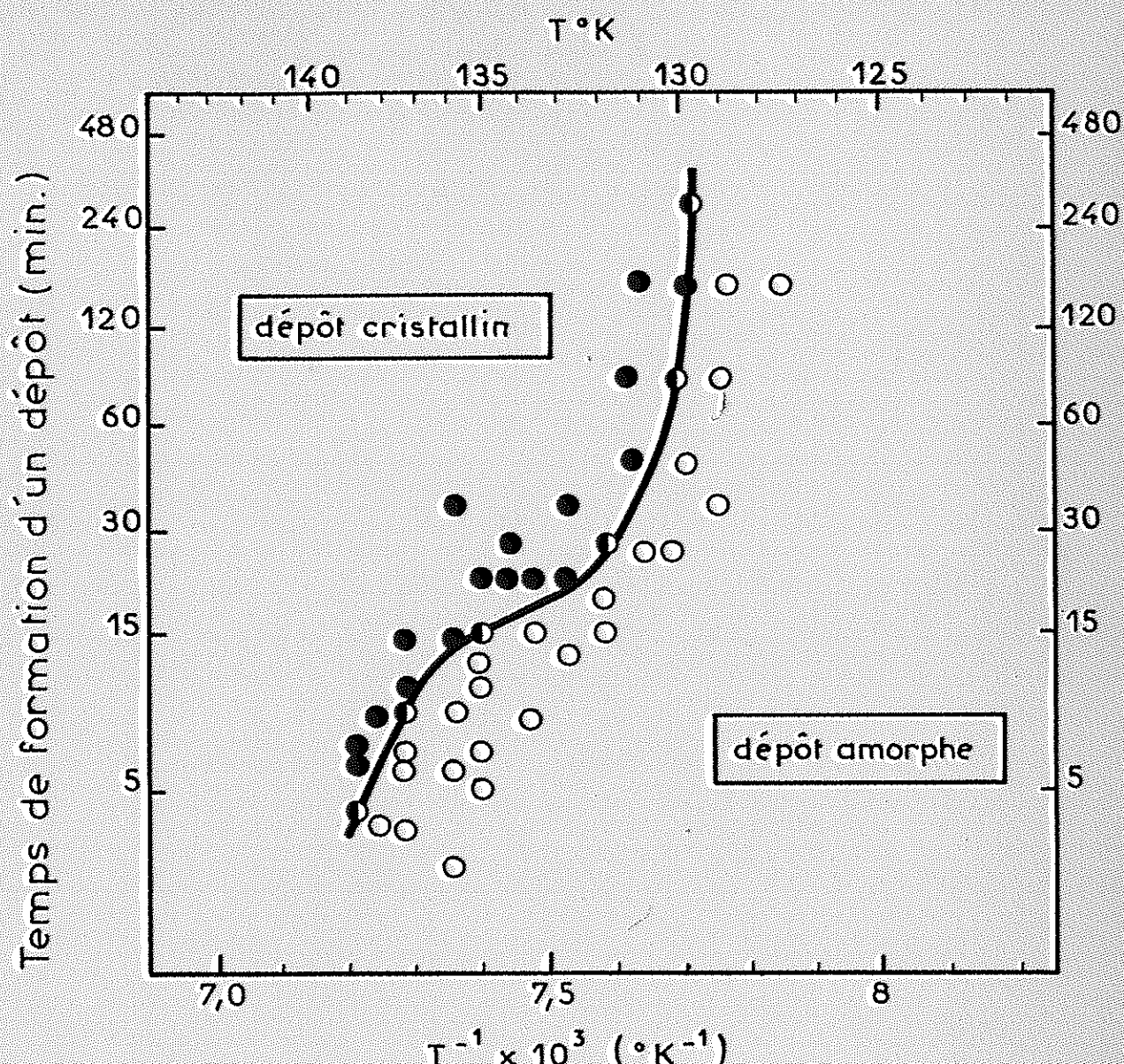
□ Mélange des deux formes cristallines avec prédominance de la forme cubique

◻ Mélange des deux formes cristallines avec prédominance de la forme hexagonale



Dépôts de glace effectués à 10^{-6} Torr

Fig.16a



Dépôts de glace effectués à 10^{-2} Torr

Fig. 16 b

En conclusion nous avons proposé un modèle selon lequel un dépôt amorphe est obtenu lorsque la distance quadratique moyenne parcourue par une molécule adsorbée est plus petite que celle qui sépare deux sites de croissance successifs. Les résultats expérimentaux obtenus sur l'ortho-crésol, le phénol et la glace sont en bon accord avec ce modèle.

Mais on peut se demander si tous les dépôts amorphes possèdent la même configuration moléculaire (MIKOLAICHUK et KOGUT, 1970). En effet si la migration superficielle en-dessous de θ_s est insuffisante pour produire la cristallisation, elle pourrait être assez grande pour permettre aux molécules adsorbées de se grouper en des amas ayant des dimensions et des configurations particulières. La dimension et la configuration de ces amas dépendrait alors de la vitesse et de la température de dépôt. Et par la suite, les propriétés d'un dépôt amorphe varieraient avec les conditions de son obtention.

Nous étudieront donc dans le chapitre qui suit, les transformations des dépôts amorphes en liaison avec ce problème de l'influence des conditions de dépôt.

C H A P I T R E II

TRANSFORMATION DES DEPOTS AMORPHES

Une fois le dépôt amorphe formé, il semble rester indéfiniment dans cet état si la température à laquelle il est maintenu est suffisamment basse. Mais si l'on élève la température, des transformations se produisent au sein du dépôt. Nous nous proposons donc dans cette deuxième partie du travail d'étudier ces transformations en mettant l'accent sur l'influence des conditions de formation des dépôts amorphes sur ces transformations.

2.1. TRANSFORMATION DES DEPOTS AMORPHES EN LIQUIDE SURFONDU.

Il est bien connu qu'un grand nombre de liquides ne peuvent pas être maintenus en surfusion en dessous d'un certain seuil de température (HOLLOWON et TURNBULL, 1953) (HIRTH et POUND, 1963) (BOSIO, 1965). A cette température la cristallisation se produit spontanément dans le liquide. Par exemple, l'eau ne peut pas rester en surfusion au-dessous de 233°K (MASON, 1958) (BIENFAIT et KERN, 1963). Nos propres expériences effectuées sur le phénol, montrent que le seuil de rupture de surfusion de ce composé se situe à 278°K. Ces deux composés ne peuvent donc pas rester en surfusion à la température à laquelle leur dépôt amorphe se transforme. Par contre, d'autres liquides tels que le toluène se maintiennent facilement en

surfusion à basse température (TURNBULL et COHEN, 1959, 1960), même à la température où ils sont susceptibles de se former à partir des dépôts amorphes. Pour ces composés, la transformation du dépôt amorphe en liquide surfondu est donc possible.

Nous étudierons dans ce paragraphe, les effets thermiques qui accompagnent cette transformation et nous déterminerons dans quelle mesure ces effets thermiques dépendent des conditions de formation des dépôts amorphes.

Il existe une catégorie bien connue de solides non-cristallins que sont les verres : les verres sont obtenus par refroidissement des liquides surfondus jusqu'à une température telle que la solidification se produise en absence de cristallisation. Un verre, qui est donc un liquide figé par un abaissement de température, pourrait posséder des propriétés différentes de celles d'un dépôt amorphe constitué d'un empilement désordonné des molécules provenant de la vapeur. Les résultats expérimentaux que nous décrirons montrent cependant que ces solides ont le même comportement thermique. Nous mettrons à profit cette analogie pour comprendre le passage de l'état solide amorphe à l'état liquide surfondu.

Rappelons donc les données sur le comportement thermique des verres.

a) Rappels de quelques propriétés des verres. (TOOL, 1946) (KOVACS, 1963) (SHEN et EISENBERG 1967).

Lorsqu'un liquide surfondu peut être refroidi jusqu'à la zone de température où le verre se forme, les courbes représentant les variations des paramètres tels que le volume spécifique ou l'enthalpie, subissent un rapide changement de leur pente (fig. I7). On définit généralement une température T_g (voir fig. I7)

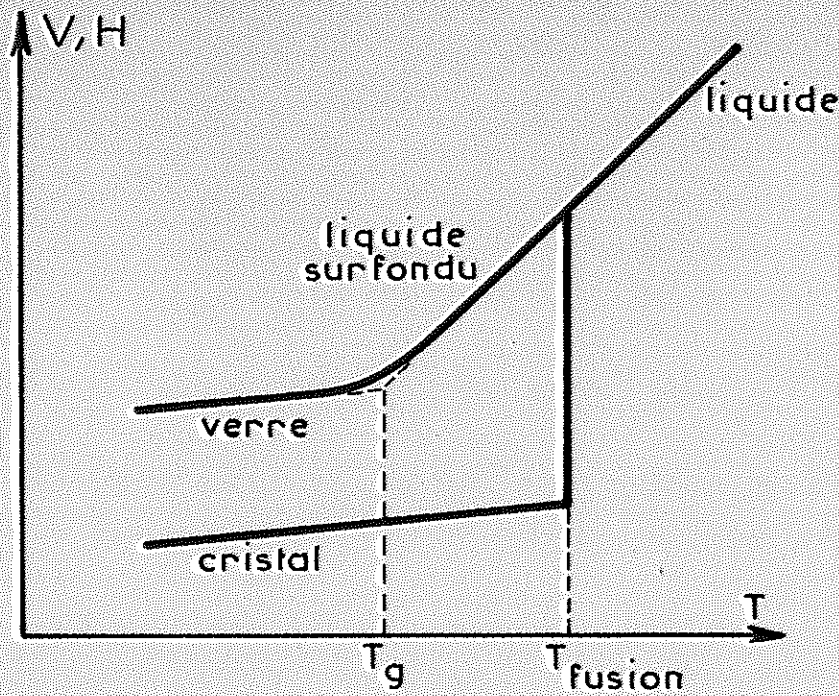


Fig.17

Variation des paramètres volume spécifique et enthalpie en fonction de la température

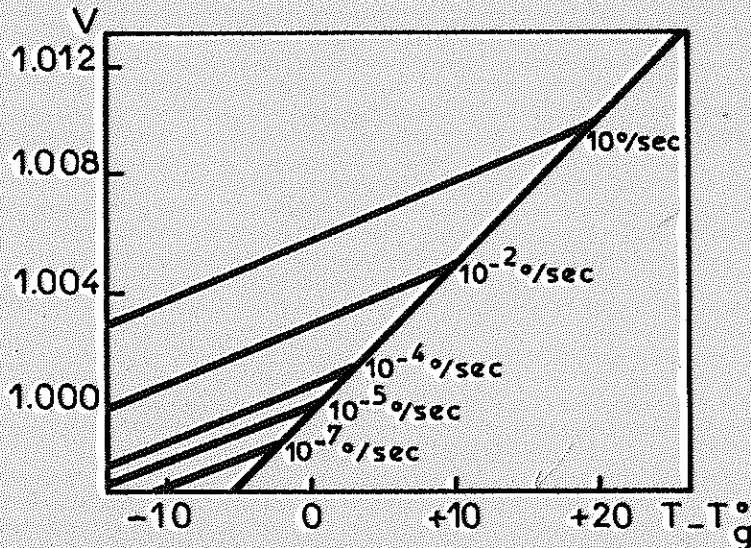


Fig.18

Variation du volume spécifique d'un verre en fonction de la température pour différentes vitesses de refroidissement (la température T_g° pour la vitesse de $10^{-5}^\circ/\text{sec}$ est prise pour origine) d'après BONDI (1968)

dite température de transition vitreuse, qui correspond au passage de l'état liquide à l'état vitreux. Les expériences montrent que la température T_g varie avec la vitesse de refroidissement du liquide. De même l'enthalpie et le volume spécifique du verre dépendent des conditions de son obtention (fig. I8). Ces résultats s'expliquent comme suit :

Considérons un liquide surfondu dans son état d'équilibre métastable et imaginons que l'on puisse le refroidir instantanément de la température T_1 à la température T_2 (fig. I9). Le système possède alors l'enthalpie H_0 au temps $t = 0$ et se trouve dans un état de non-équilibre. Si nous abandonnons ce système à cette température T_2 , il tend à évoluer vers l'état d'équilibre $H_\infty(T_2)$ représenté par le point B de la figure I9. La courbe $H_\infty(T)$ représente la variation de l'enthalpie du liquide surfondu. L'évolution vers l'état d'équilibre peut se décrire par une équation différentielle du type :

$$\frac{dH(t)}{dt} = - \frac{H(t) - H_\infty}{\tau_R} \quad (11)$$

où $H(t)$ est l'enthalpie à la température T , au temps t et τ_R est le temps de retard associé au processus. τ_R est en général une fonction assez compliquée de la température et des paramètres d'ordre qui caractérisent l'état du système. Sans entrer dans les détails, notons que τ_R est d'autant plus grand que la température est plus basse et que l'écart par rapport à l'équilibre ($H - H_\infty$) est plus faible. Autrement dit l'évolution est d'autant plus lente que la température est plus basse et que ($H - H_\infty$) est plus petit.

Examinons maintenant le cas réel où le refroidissement s'effectue avec une certaine vitesse $q = -\frac{dT}{dt}$

A haute température, la variation de l'enthalpie provoquée par une variation de température est suffisamment rapide pour que l'évolution vers l'équilibre puisse se faire au cours du refroidissement : nous décrivons alors la courbe H_{∞} . Mais à une température telle que la variation de H n'est plus assez rapide devant la variation de température, l'évolution vers l'équilibre s'effectue donc avec un retard ; et l'on s'écarte de la courbe H_{∞} . Lorsque l'on se trouve à une température suffisamment basse, l'évolution est si lente que le système est considéré comme figé dans son état de non-équilibre et l'on obtient un verre.

On peut démontrer ces propriétés d'une façon rigoureuse en résolvant l'équation différentielle, qui décrit la variation de H , en fonction du temps et de la vitesse de refroidissement

$$\frac{dH(T,t)}{dt} + \frac{H(T,t) - H_{\infty}(T)}{\tau_R} = -KqH_{\infty}(T) \quad (12)$$

où K est un coefficient proportionnel à la chaleur massique du verre.

Les solutions de cette équation différentielle ont montré, en outre, que l'enthalpie des verres dépend de la vitesse avec laquelle on refroidit le liquide pour obtenir ces verres : les verres qui sont obtenus par un refroidissement rapide (verre trempé) ont une plus grande enthalpie que ceux qui sont obtenus par un refroidissement lent ou ceux qui sont recuits (fig.20).

Considérons maintenant le problème inverse qui est la transformation du verre en liquide surfondu. Le verre, figé à basse température, évolue vers l'état d'équilibre correspondant lorsque l'on élève la température. Cette évolution est encore décrite par l'équation

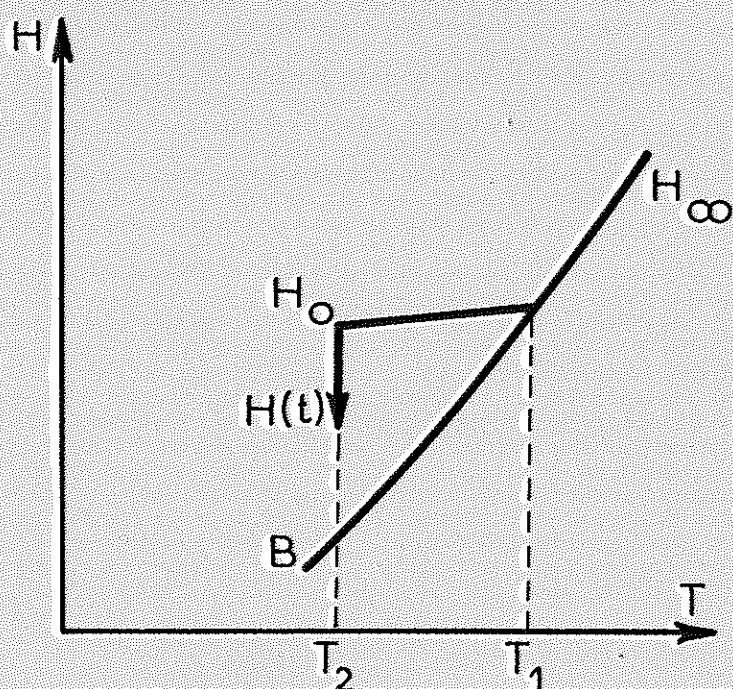


Fig. 19

différentielle (I2) où q est la vitesse de réchauffement. La résolution numérique de cette équation donne des valeurs de l'enthalpie montrant que l'évolution vers l'état d'équilibre se manifeste différemment selon que le verre est trempé ou recuit (fig. 20) : à la transformation en liquide surfondu, un verre trempé présente un effet exothermique lent et assez marqué, suivi d'un faible effet endothermique tandis qu'un verre recuit présente un effet endothermique brutal précédé d'un effet exothermique très faible.

D'une manière succincte, le phénomène peut se décrire comme suit : soit un verre trempé et un verre recuit (courbes A et A' fig. 20) que l'on réchauffe avec une vitesse q . A basse température où l'évolution est lente, le verre ne subit pas de transformation : on décrit les portions de courbes ab et $a'b'$. A une température T_{g_1} telle que l'évolution vers l'équilibre est assez rapide, l'enthalpie commence par diminuer. Comme cette évolution est d'autant plus rapide que $(H - H_{\infty})$ est plus grand, T_{g_1} (A) est notablement inférieur à T_{g_1} (A'). Les portions de courbe bc et $b'c'$ montrent que l'effet exothermique est prépondérant avec un verre trempé.

En continuant à élever la température, on se trouve dans la région ed et $c'd'$ où la différence $(H - H_{\infty})$ change de signe : le processus de mise à l'équilibre se fait alors avec augmentation d'enthalpie. Les portions cd et $c'd'$ montrent que l'effet endothermique qui en résulte est plus grand pour un verre recuit que pour un verre trempé. Il est à remarquer que l'effet endothermique est rapide et autoaccélérateur : rapide, parce que l'on se trouve à haute température et autoaccélérateur, parce qu'au fur et à mesure que l'on s'approche de l'équilibre, T_R devient plus petit. Ce caractère rapide et autoaccélérateur provoque un effet endothermique brutal, alors

que l'effet exothermique qui le précède est lent.

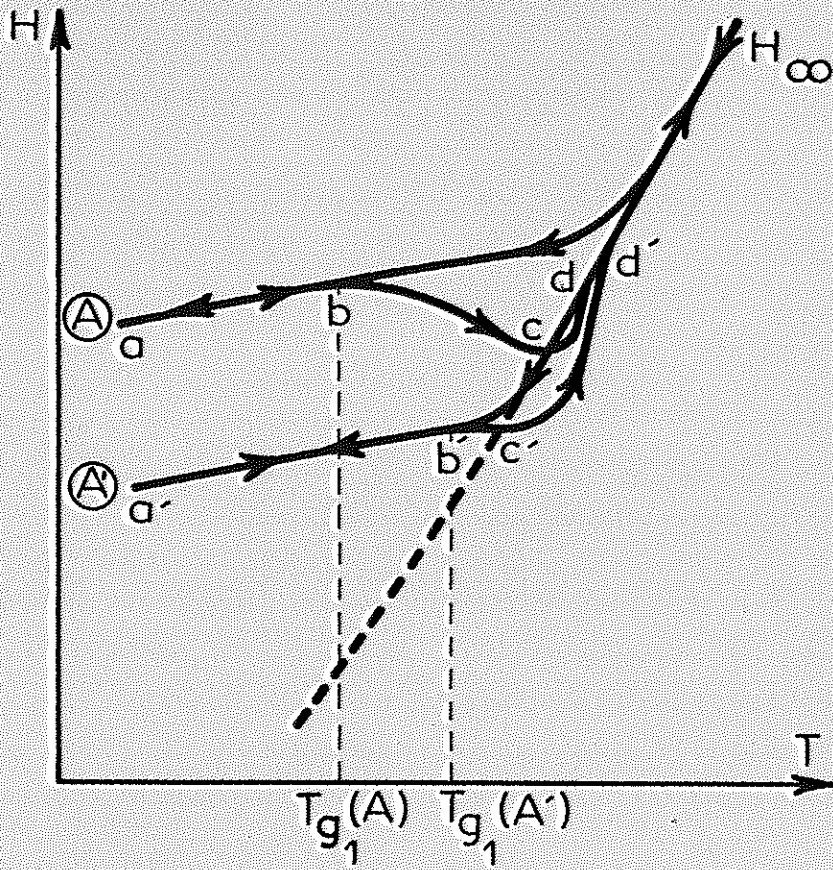
En résumé, les effets thermiques qui ont lieu lors de la transformation des verres en liquide surfondu s'expliquent en considérant que :

- i) les verres se trouvent dans un état de non-équilibre dont les paramètres dépendent des conditions d'obtention du verre;
- ii) l'évolution vers l'équilibre se fait avec augmentation ou diminution d'enthalpie selon l'état dans lequel se trouve le verre, c'est-à-dire selon les conditions de son obtention.

b) Résultats expérimentaux sur les effets thermiques des transformations en liquide surfondu.

Les figures 21 et 22 reproduisent les thermogrammes des transformations en liquide surfondu des dépôts amorphes d'ortho-crésol et de toluène. On remarque que les dépôts formés à une température proche de θ_S , par exemple à 175°K pour l'ortho-crésol et à 110°K pour le toluène, donnent une transformation endothermique brutale, précédée d'un faible effet exothermique : on assiste à une véritable "fusion" du dépôt amorphe. Il n'en est pas de même lorsque l'on change les conditions de formation des dépôts. Les dépôts obtenus à une température beaucoup plus basse que θ_S , par exemple à 80°K, présentent au réchauffement un thermogramme dans lequel on note à la transformation, un effet exothermique assez marqué suivi d'un faible effet endothermique.

D'après les rappels que nous avons donnés, les dépôts amorphes obtenus à la température voisine de θ_S se comportent donc comme un verre recuit, alors que ceux obtenus à 80°K ont des effets thermiques analogues à celui d'un verre trempé. Ces résultats se confirment par des



Variation de l'enthalpie au cours
 du refroidissement (←)
 et du réchauffement (→)
 ⊙ verre trempé ⊙ verre recuit

Fig. 20

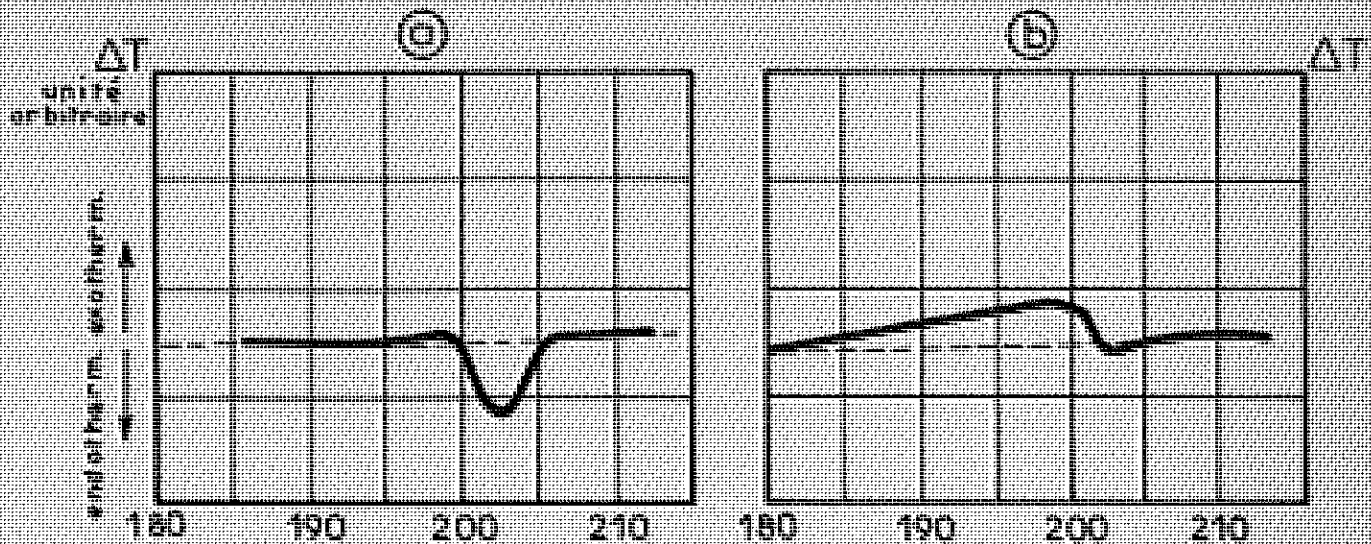


Fig.21 Thermogrammes des transformations des dépôts amorphes d'ortho-crésol
 (a) dépôt formé à 175°K
 (b) dépôt formé à 80°K

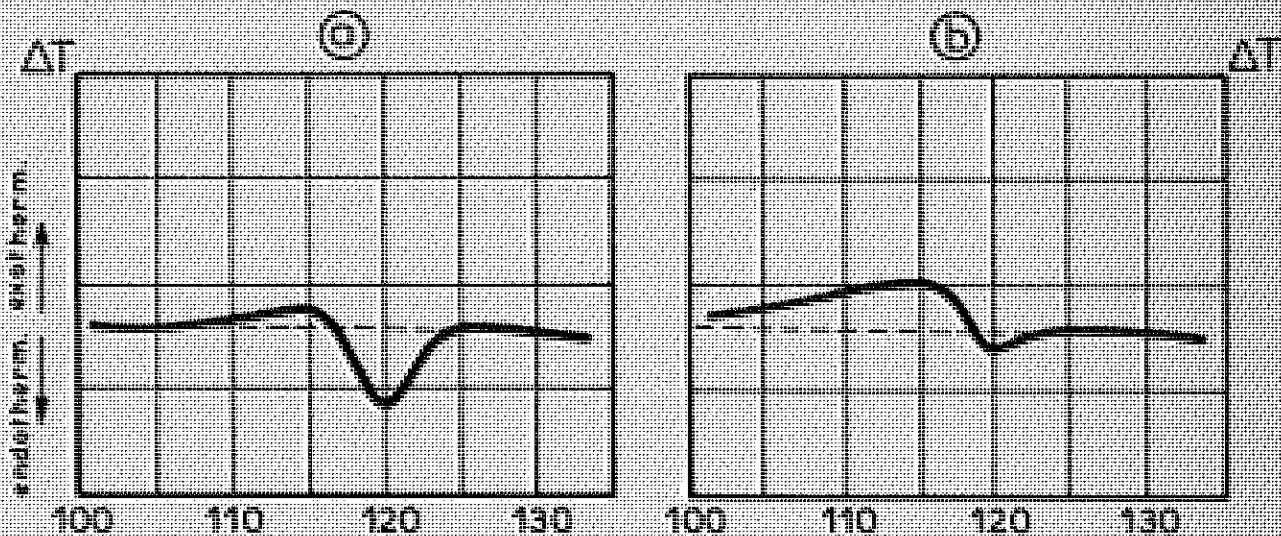


Fig.22 Thermogrammes des transformations des dépôts amorphes de toluène
 (a) dépôt formé à 110°K
 (b) dépôt formé à 80°K

expériences que nous avons effectuées sur l'ortho-crésol et le toluène vitreux : on sait que ces deux composés peuvent être obtenus à l'état vitreux par refroidissement du liquide surfondu (TURNBULL et COHEN, 1959 et 1960).

Nous avons donc cherché à former des verres de ces composés à partir du liquide surfondu provenant de la "fusion" des dépôts amorphes. Pour ce faire, on élève la température du dépôt amorphe jusqu'à ce que la fusion ait lieu, puis on abaisse la température jusqu'à 80°K. Durant ce refroidissement aucun effet thermique n'est détectable par A.T.D, prouvant que la cristallisation ne s'est pas produite et qu'un verre est obtenu. On étudie ensuite par A.T.D, la transformation de ce verre en liquide surfondu. On remarque alors que les verres obtenus par trempe (plusieurs dizaines de degrés par minute) se comportent comme les dépôts formés à 80°K, tandis que ceux obtenus par recuit pendant plusieurs heures se comportent comme les dépôts formés à Θ_S .

Etant donné que les dépôts amorphes d'ortho-crésol et de toluène ont le même comportement thermique que les verres, on doit donc attribuer aussi les effets thermiques qui accompagnent la transformation de ces dépôts en liquide surfondu à une évolution d'un état de non-équilibre avec les caractéristiques que nous avons rappelées. Il s'ensuit que dans le cas étudié, nous ne pouvons pas définir un solide amorphe unique, mais des solides amorphes se trouvant dans différents états de non-équilibre et dont les paramètres thermodynamiques dépendent des conditions de leur formation.

En admettant que le temps de retard τ_R est lié à un certain processus de réarrangement moléculaire local dans le verre (KOVACS, 1960, 1963), un verre recuit doit posséder une certaine configuration moléculaire qui est absente dans le verre trempé. Pour qu'il existe cette

même configuration dans le dépôt amorphe, il faudrait que les molécules de vapeur adsorbées à la surface du substrat puissent se "réarranger". Il est probable que cet arrangement superficiel ne peut avoir lieu que si le substrat est à une température assez haute pour que les molécules adsorbées soient assez mobiles. A basse température (80°K), les molécules ne sont plus assez mobiles, cet arrangement ne peut plus se faire. Le dépôt amorphe se comporte alors comme un verre trempé.

En conclusion, l'étude de la transformation en liquide surfondu a montré qu'il existe une certaine analogie, dans le comportement thermique, entre les dépôts amorphes et les verres. Cette analogie a permis alors de définir un dépôt amorphe comme un solide se trouvant dans un état de non-équilibre dont les paramètres dépendent des conditions de son obtention. Ces différents états de non-équilibre possèderaient des configurations moléculaires différentes, résultant d'une migration superficielle plus ou moins grande ayant lieu pendant le dépôt.

2.2 CRISTALLISATION DES DEPOTS AMORPHES

Dans cette partie du travail, nous étudierons la cristallisation des dépôts amorphes, lorsque ceux-ci ne subissent pas une transformation préalable en liquide surfondu. Ce type de transformation solide-solide n'a pas été très étudié dans la littérature. On sait cependant (PALATNIK et KOSSEVITCH, 1958) (PALATNIK, 1965) que les dépôts amorphes d'antimoine peuvent cristalliser suivant deux types de mécanisme : le premier mécanisme est la formation des cristaux sous forme de sphérulites. Ce processus est lent ; tandis que le second est rapide et provoque la formation de petits cristaux non sphérulitiques.

Nous nous sommes demandés si la variation du mécanisme de cristallisation avec les conditions de dépôt ne provient pas de l'existence de différents états de non-équilibre, comme il a été montré au paragraphe précédent. Nous nous sommes donc amenés à étudier sous cet angle la cinétique de la cristallisation des dépôts amorphes et la morphologie des cristaux apparus.

Une étude préliminaire de la cristallisation des dépôts amorphes a permis de fixer le choix du composé à étudier : l'A.T.D et les clichés de diffraction des rayons X pris à différentes températures du dépôt (voir figures 23) ont montré que la glace, le phénol et l'acétamide cristallisent directement à partir du dépôt amorphe. Parmi les composés cités, seul le phénol ne présente pas de polymorphisme à basse température. Pour éviter que l'étude de la cristallisation ne se complique par l'apparition des phases polymorphes, le phénol a été donc choisi.

2.2.1 Dispositifs expérimentaux

a) Dispositif pour l'étude de la morphologie des cristaux

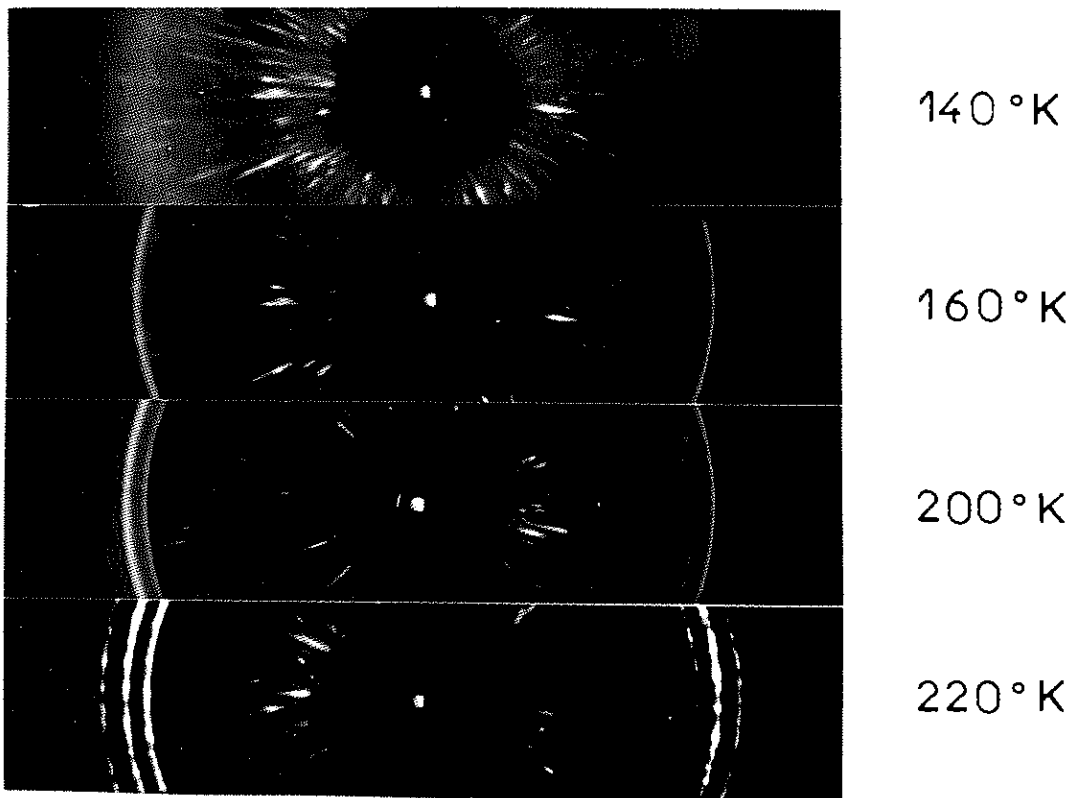
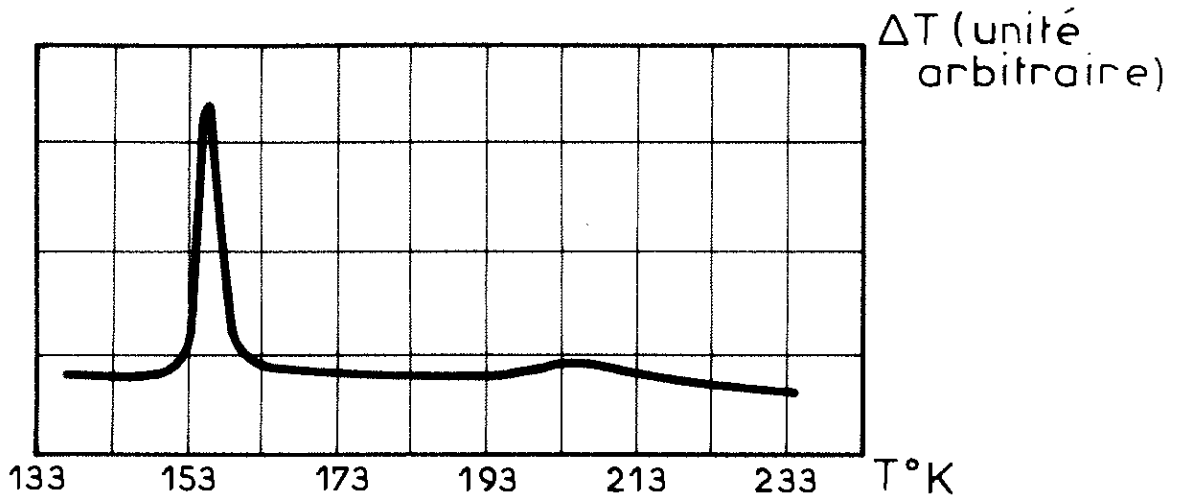
L'étude de la morphologie des cristaux a été faite à l'aide d'un microscope optique muni de polariseurs. Cette technique d'observation est assez courante pour que nous ne la rappelions pas ici. Nous décrirons seulement le dispositif expérimental que nous avons mis au point pour pouvoir observer les dépôts au cours de leur cristallisation.

Le schéma de l'appareillage est représenté sur la figure 24 : on dépose de la vapeur sur une lame de verre collée sur un support. Ce dernier est refroidi par un liquéfacteur "RC-1000B" de marque "AIR LIQUIDE". Ce liquéfacteur comporte dans sa partie interne des capillaires capables de liquéfier par détente JOULE-THOMSON, l'azote gazeux à partir d'une source d'azote sous haute pression (100 à 200 Kbars). L'utilisation de ce liquéfacteur maniable et de faible dimension a permis de réaliser une chambre de condensation disposée horizontalement entre la platine du microscope et son objectif. Un appareil photographique ou une caméra peut être adapté sur le microscope, permettant ainsi de prendre des photographies ou des films des cristaux au cours de leur croissance.

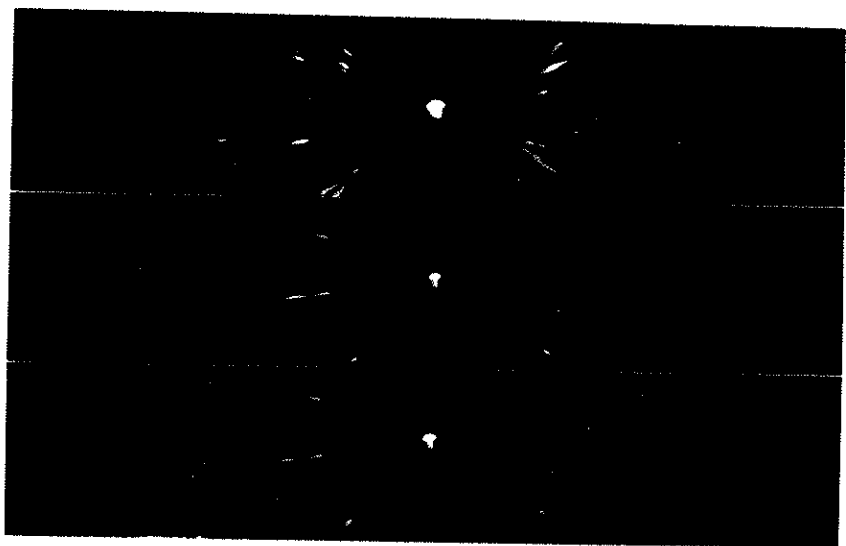
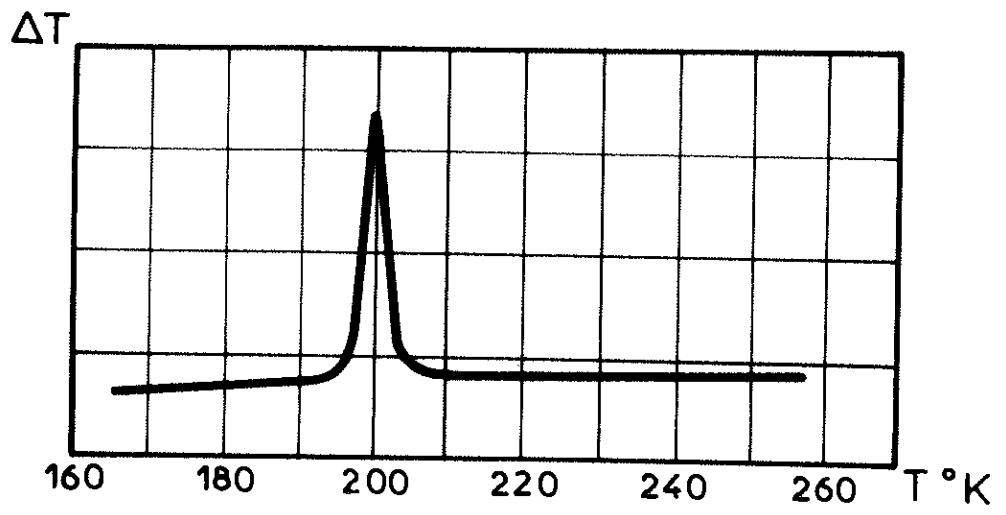
Le pouvoir réflecteur de ces composés moléculaires étant faible, l'observation se fait par transmission. De ce fait, on pourrait avoir une superposition des images de plusieurs cristaux se développant au sein du dépôt, si le dépôt est épais. Pour éviter cet inconvénient, on travaille sur les dépôts assez minces pour que l'on n'observe qu'un seul cristal sur toute l'épaisseur du dépôt. Nous avons alors des dépôts de l'ordre de quelques microns d'é-

Fig.23 Thermogrammes et diffractogrammes obtenus au cours de l'échauffement des dépôts amorphes

23a glace



23b phénol

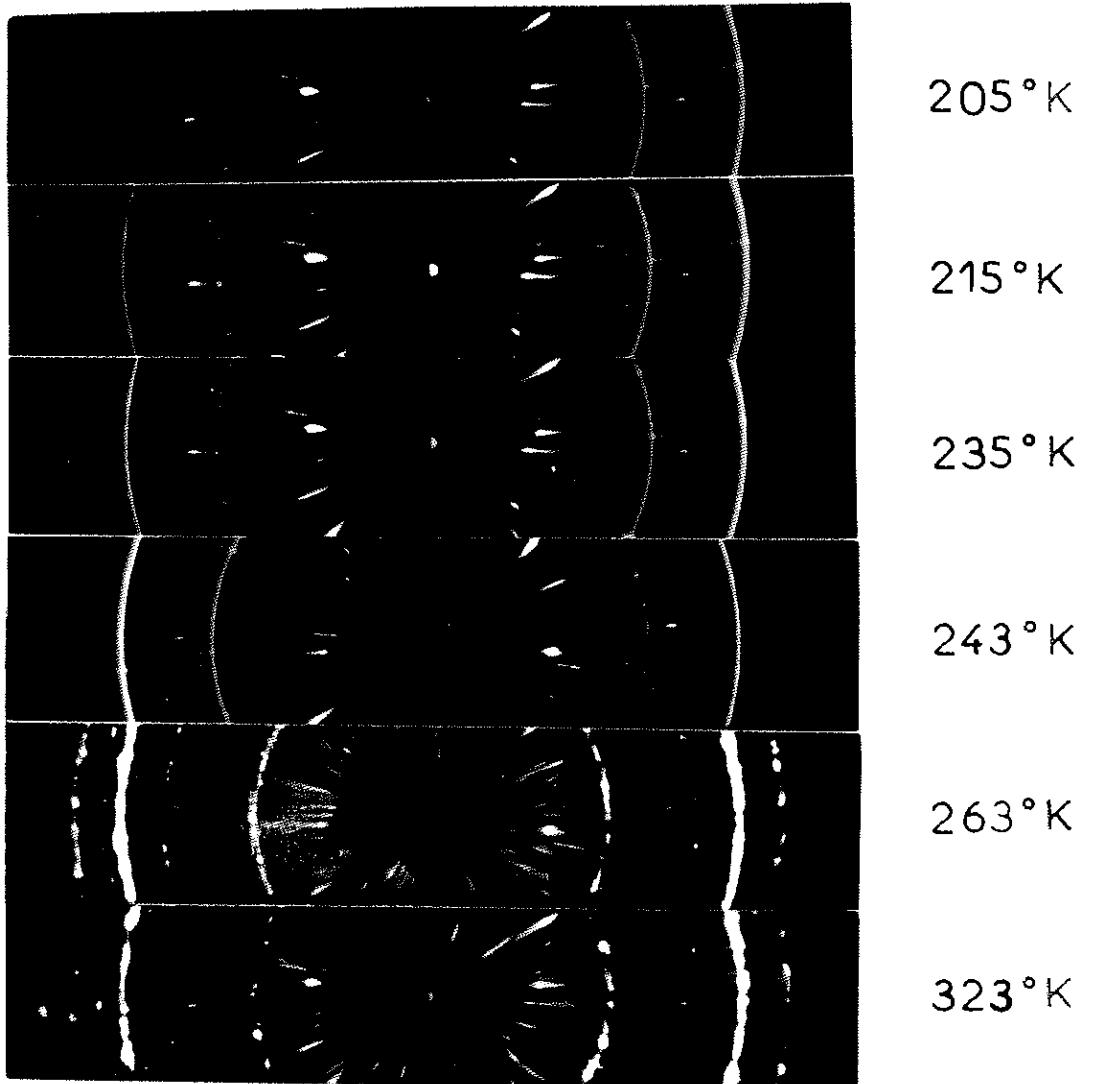
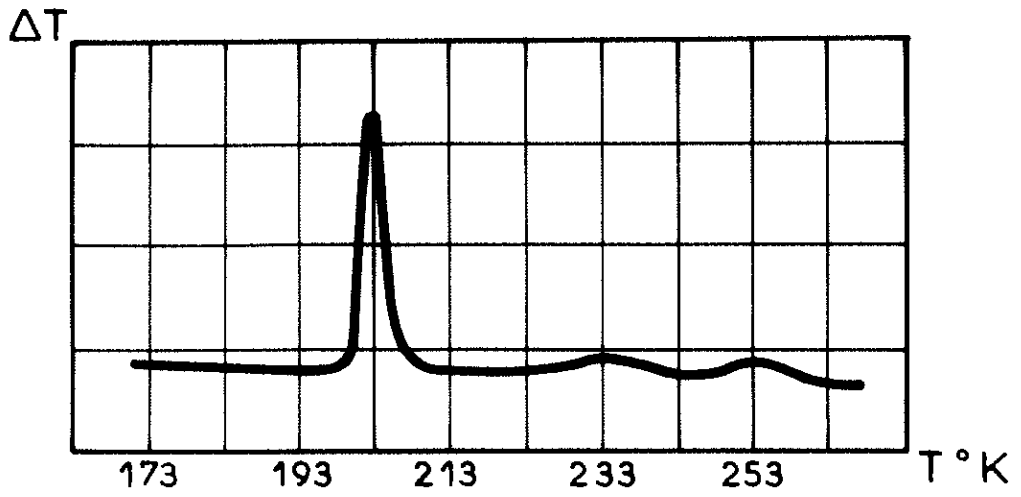


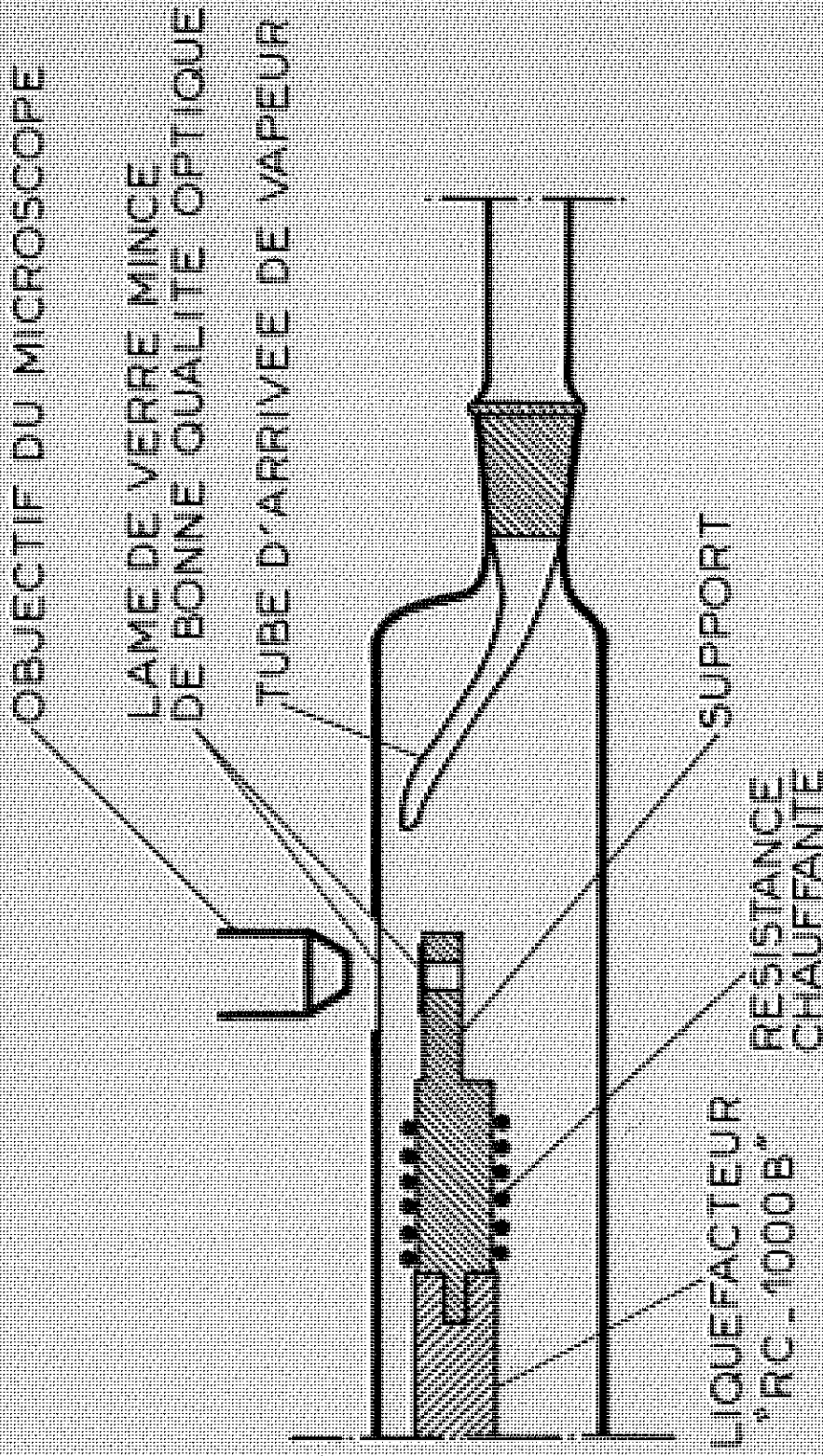
180°K

195°K

220°K

23 c acétamide





ECHELLE 1

Fig. 24

paisseur. Nous avons vérifié qu'une augmentation de celle-ci, fait baisser la qualité de l'image mais ne change pas les phénomènes étudiés.

b) Dispositif pour l'étude de la cinétique de la cristallisation

Quant à l'étude de la cinétique de la cristallisation, elle a été faite de la façon suivante : une chambre de condensation, du type décrit sur la figure 1, est placée au centre d'un diffractomètre muni d'un compteur. Ce dernier est positionné de telle façon à recevoir les rayons diffusés par une raie (hkl) du phénol cristallin. On réalise alors un dépôt amorphe qu'on réchauffe rapidement à une température T_c , dite température de cristallisation. En maintenant le dépôt à cette température, on suit alors l'évolution de la cristallisation en fonction du temps, en enregistrant l'intensité diffusée : au début, lorsque le dépôt est amorphe, l'intensité reçue par le compteur est I_0 ; avec l'apparition des premiers cristaux cette intensité croît jusqu'à une valeur I . Une courbe $I = I(t)$, à une température donnée, représente une isotherme de transformation.

2.2.2 Résultats expérimentaux

a) Influence de la température de formation des dépôts

Considérons une série d'expériences, faite avec une même vitesse de dépôt et dans laquelle on cherche à déterminer l'influence de la température T_s de formation des dépôts

amorphes sur leur cristallisation ultérieure.

L'étude de la morphologie des cristaux nous donne les renseignements suivants : selon la température T_s de dépôt, la cristallisation peut donner soit des sphérulites soit des cristaux de forme irrégulière, que nous désignerons par cristaux A, soit enfin des cristaux de forme régulière quasi-sphérique (cristaux B). La figure 25 représente un exemple de chaque type de ces formes de croissance. Avant de préciser les conditions de leur formation, rappelons qu'une sphérulite provient d'une croissance radiale d'un grand nombre de cristaux de même orientation (SHUNIKOV, 1957) (KELLER, 1958) (KEITH et PADDEN, 1963) (fig. 26a). Ces petits cristaux ont alors leurs lignes neutres disposées comme l'indique la figure 26b, ce qui explique la forme de "croix de Malte" présente sur une sphérulite vue entre polariseurs croisés. On pense généralement que la direction radiale correspond à l'orientation où la vitesse de croissance est la plus grande (SHUNIKOV, 1957).

La distinction entre une sphérulite et un cristal B de forme quasi-sphérique est mal aisée sur les clichés réalisés en noir et blanc. Mais leur différence est très nette sur les clichés en couleur pris quand on interpose une lame demi-onde entre polariseurs parallèles. La forme sphérique des cristaux B indique que ces derniers croissent radialement; et l'absence de la "croix de Malte" témoigne qu'ils ne sont pas composés de cristaux de même orientation. En ce qui concerne les cristaux du type A, leur orientation et leur mode de croissance sont quelconques.

Le tableau I précise les conditions dans lesquelles apparaît chacune de ces formes de croissance. Intéressons-nous par exemple aux dépôts obtenus avec une certaine vitesse de dépôt qui correspondent à des dépôts dont la durée de formation est de 60 minutes comme il a été

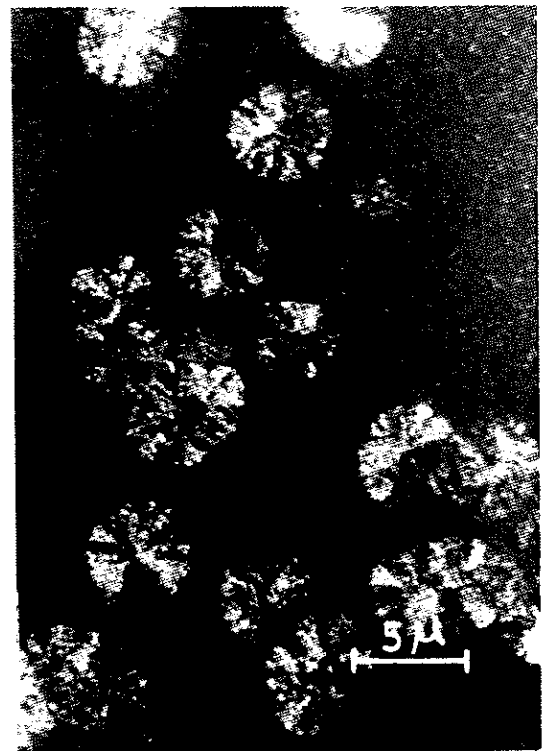
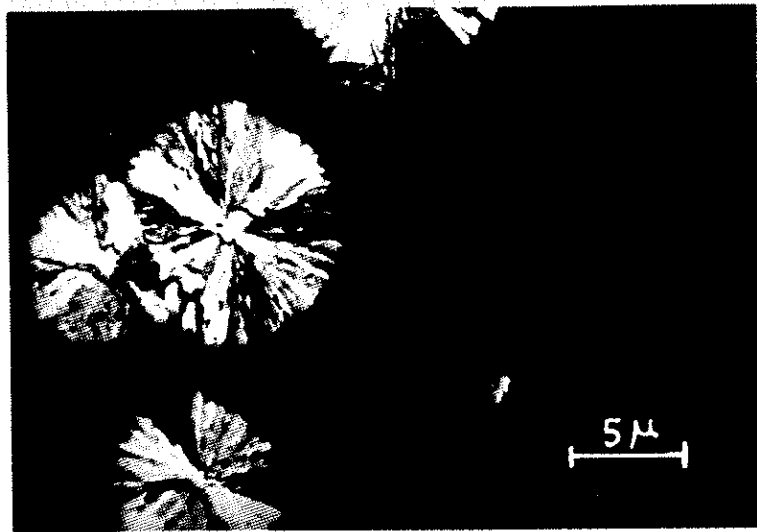


Fig.25 Formes de croissance des cristaux de phénol (a) sphérulites (b) cristaux A de forme et d'orientation quelconque (c) cristaux B de forme sphérique et d'orientation quelconque

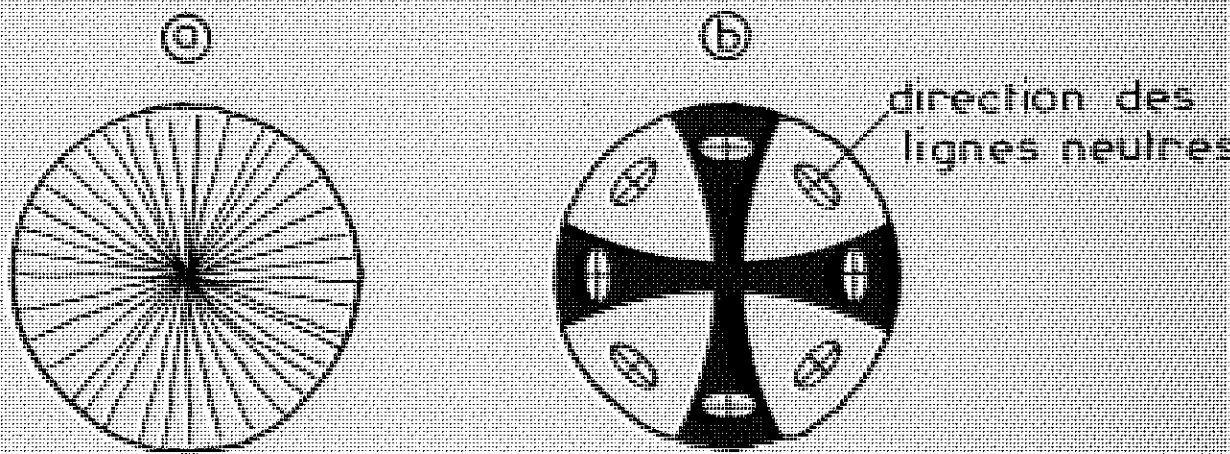


Fig.26 (a) Croissance radiale d'une sphérulite
(b) "Croix de malte" d'une sphérulite vue
entre polariseurs croisés

T A B L E A U I

durée de dépôt (min.)	T _s (°K)	nature des cristaux	début de cristal. (min.)	nombre de germes (par mm ²)	durée de cristal. totale (min)
60	158	Sphérulites	3	30	40
	141		2	110	18
	138	Cristaux irréguliers (A)	3	400 - 500	42
	135		2	300 - 400	22
	131		2	400 - 500	10
	126		2	800 - 1000	8
	113	Cristaux réguliers (B)	2	~ 1500	15
	103		2	300 - 400	35
	86		5	150	70
	120	155	Sphérulites	3	15
86		Cristaux (B)	8	100	70
240	135	Sphérulites	3	25	65
	129		5	110	85
	121	Cristaux (A)	5	300 - 400	60
	86	Cristaux (B)	10	110	pas mesuré

Caractéristiques des processus de cristallisation des dépôts amorphes de phénol à 186°K.

défini au premier chapitre. Les sphérulites sont obtenues si les dépôts amorphes ont été formés à T_S supérieures à 140°K . Pour une température T_S comprise entre 120 et 140°K , la cristallisation donne des cristaux A tandis que pour T_S inférieures à 120°K , on a des cristaux B. On peut suivre la cristallisation en chacun de ces types de cristaux, en prenant plusieurs photographies successives des dépôts au cours de la transformation à température constante. Les figures 27, 28 et 29 reproduisent ces photos pour chaque type de croissance. A partir des clichés ainsi obtenus, on peut dénombrer les premiers cristaux qui apparaissent dans le champ de la photographie. On détermine aussi la durée totale d'une cristallisation complète. On constate alors que le nombre de sphérulites est faible par rapport à celui des cristaux non-sphérulitiques. Mais à densité de germe égale, la durée de cristallisation complète des sphérulites est plus courte que celle des cristaux B. Ceci peut s'expliquer par le fait que les sphérulites ont la vitesse de croissance radiale la plus grande comme nous avons rappelé ci-dessus.

L'effet d'une variation de la température T_S sur la cinétique de cristallisation dépend de chaque type de croissance : dans le cas des sphérulites, une diminution de T_S fait augmenter le nombre de germes et diminuer la durée totale de cristallisation. Un effet inverse est observé sur les cristaux B. Le cas des cristaux A est plus complexe puisque le nombre de germes commence par décroître avec T_S puis augmente, tandis que la durée totale de cristallisation diminue de façon régulière quand on abaisse T_S .

Toutes ces observations sont confirmées par l'étude de la cinétique de cristallisation effectuée par diffraction des rayons X.

La figure 30 représente un faisceau d'isothermes de cristallisation en cristaux B, obtenus avec des dépôts formés à 93°K. Chacune de ces isothermes correspond à une température de cristallisation T_c donnée. On remarque que ces isothermes ont une forme en S tout à fait classique (BURKE, 1968). Lorsque la cristallisation donne des sphérulites, les isothermes conservent cette forme en S, mais ne gardent pas la même allure (fig. 31) : la comparaison des isothermes n° 2 et 3 des figures 30 et 31 montrent bien que la cristallisation en sphérulites démarre plus lentement (plus petit nombre de germes cristallins) et se termine plus vite (grande vitesse de croissance radiale) que la cristallisation en cristaux B.

L'influence de la température de formation des dépôts amorphes sur la cinétique de leur cristallisation ultérieure est mise en évidence de façon plus marquante sur la figure 32. Cette figure représente des groupes d'isothermes tracés à la même température de cristallisation T_c , mais appartenant à des dépôts formés à différentes températures T_s variant de 93°K à 161°K : les courbes de 1 à 5 sont relatives aux sphérulites, la courbe 6 aux cristaux A, tandis que les courbes 7 et 8 correspondent aux cristaux B. Les cristaux A qui ont la plus grande densité de germes cristallins, ont leur isotherme (courbe 6) placée au-dessus des autres. La grande vitesse de croissance des sphérulites est révélée par ces isothermes puisque la courbe 4 s'élève plus rapidement que les courbes 7 et 8. Une diminution de la température T_s , qui fait augmenter le nombre de sphérulites, déplace donc les isothermes de 1 à 5. Par contre elle fait diminuer le nombre des cristaux B, donc déplace l'isotherme de 7 à 8.

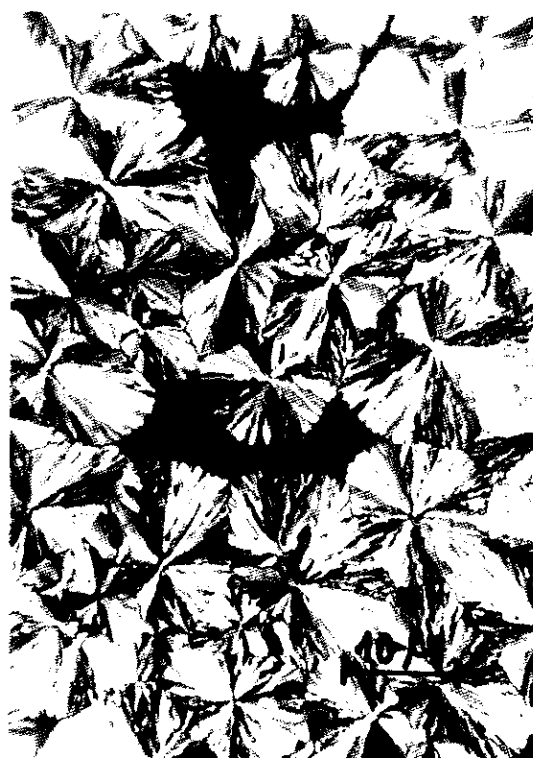
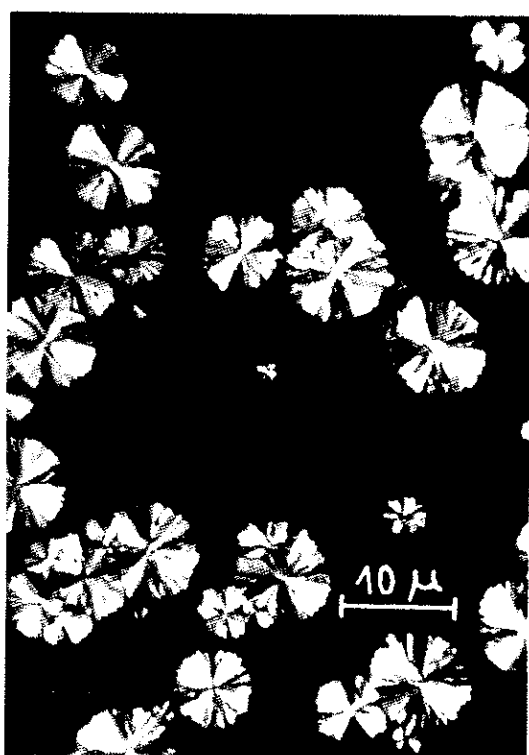
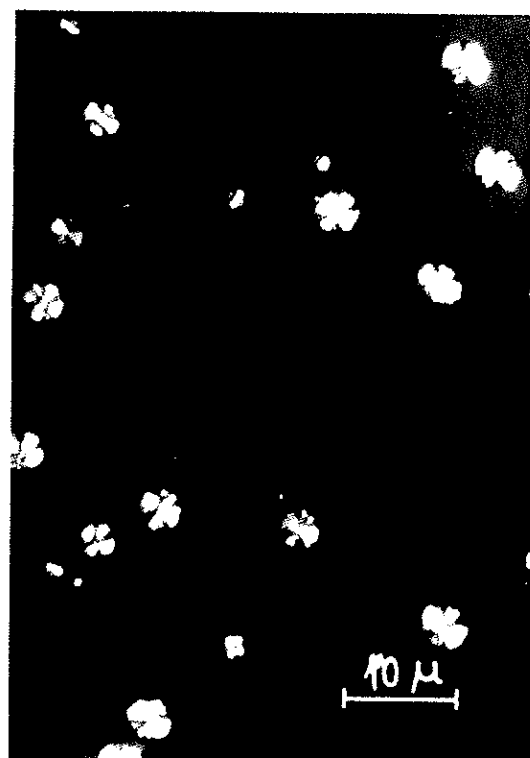
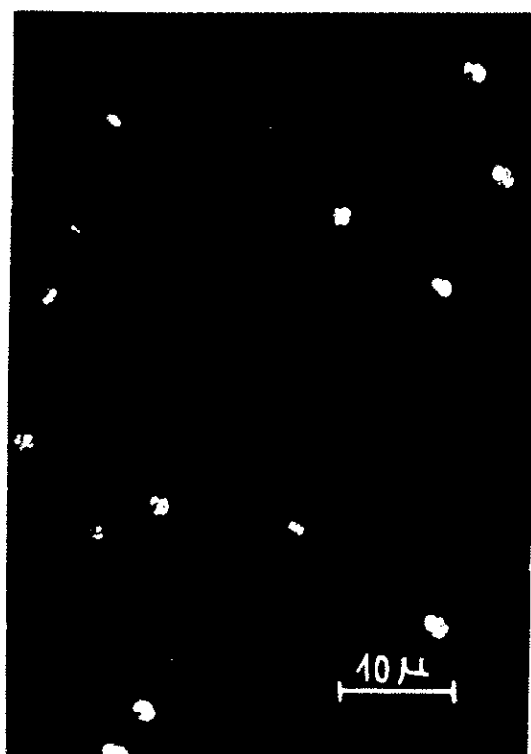


Fig.27 Croissance des sphérulites
($T_c = 186^\circ\text{K}$, $T_s = 158^\circ\text{K}$, durée de dépôt 60 min)
Ⓐ 5 min Ⓑ 10 min Ⓒ 20 min Ⓓ 35 min

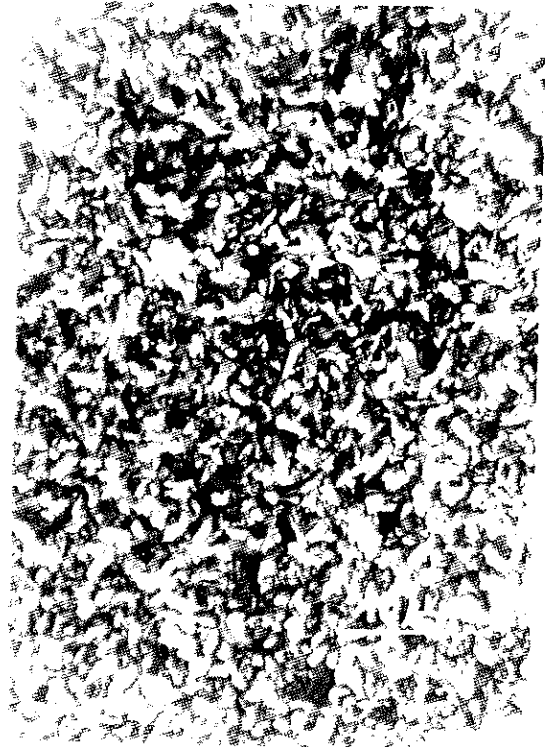
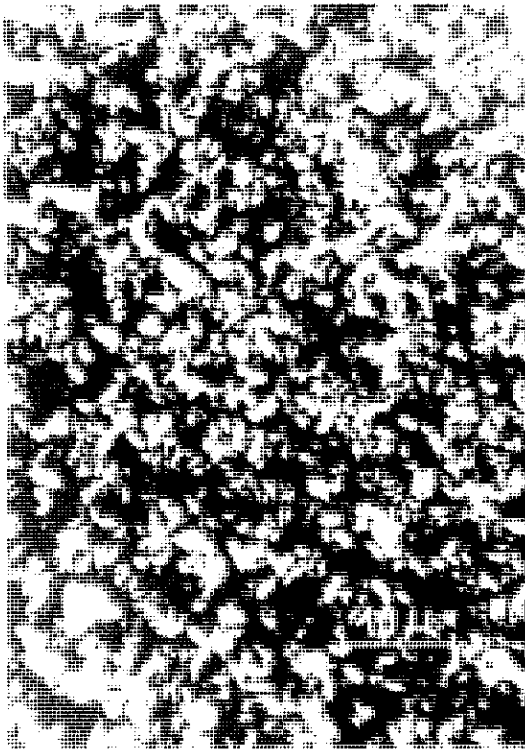


Fig.28 Croissance des cristaux A
($T_c = 186^\circ\text{K}$, $T_s = 126^\circ\text{K}$, durée de dépôt 60 min)
Ⓐ 1,5 min Ⓑ 3 min Ⓒ 5 min Ⓓ 10 min

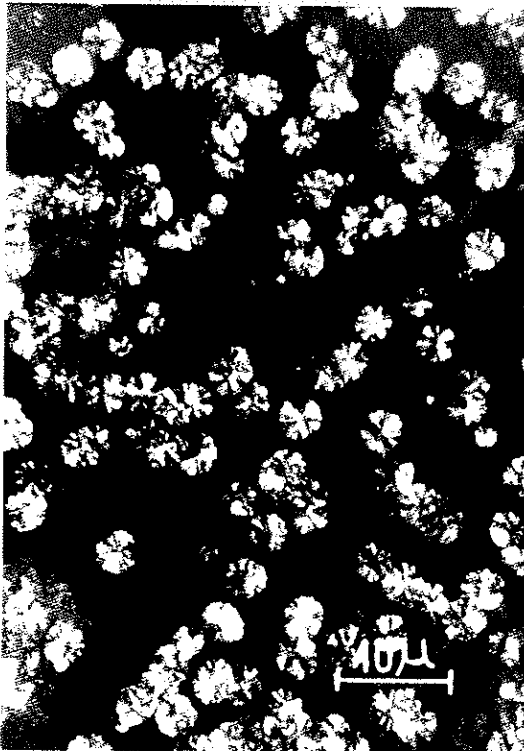


Fig. 29 Croissance des cristaux B ($T_c = 186^\circ\text{K}$,
 $T_s = 86^\circ\text{K}$, durée de dépôt 60 min)
Ⓐ 10 min Ⓑ 20 min Ⓒ 35 min Ⓓ 50 min

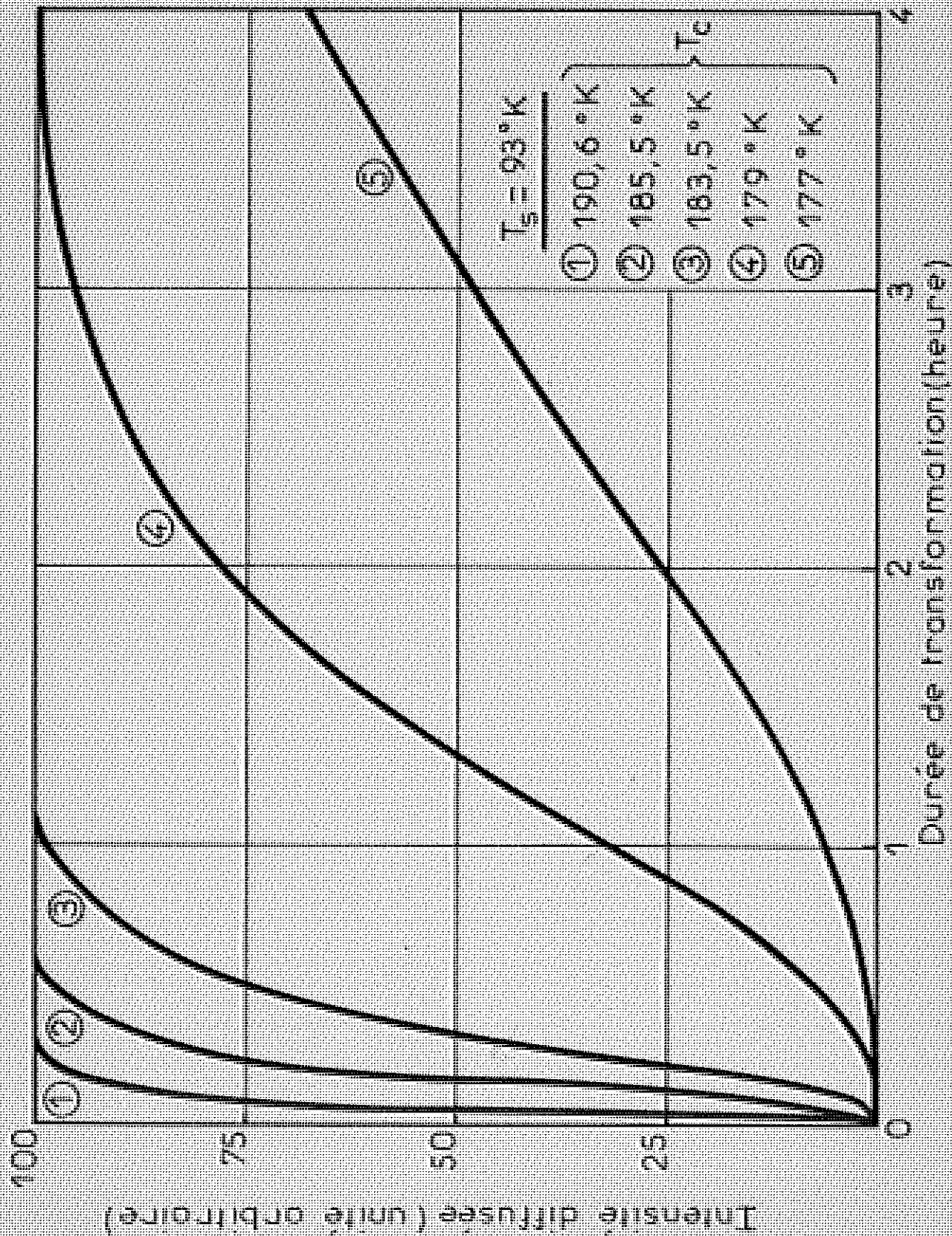


Fig.30 Isothermes de cristallisation en cristaux B

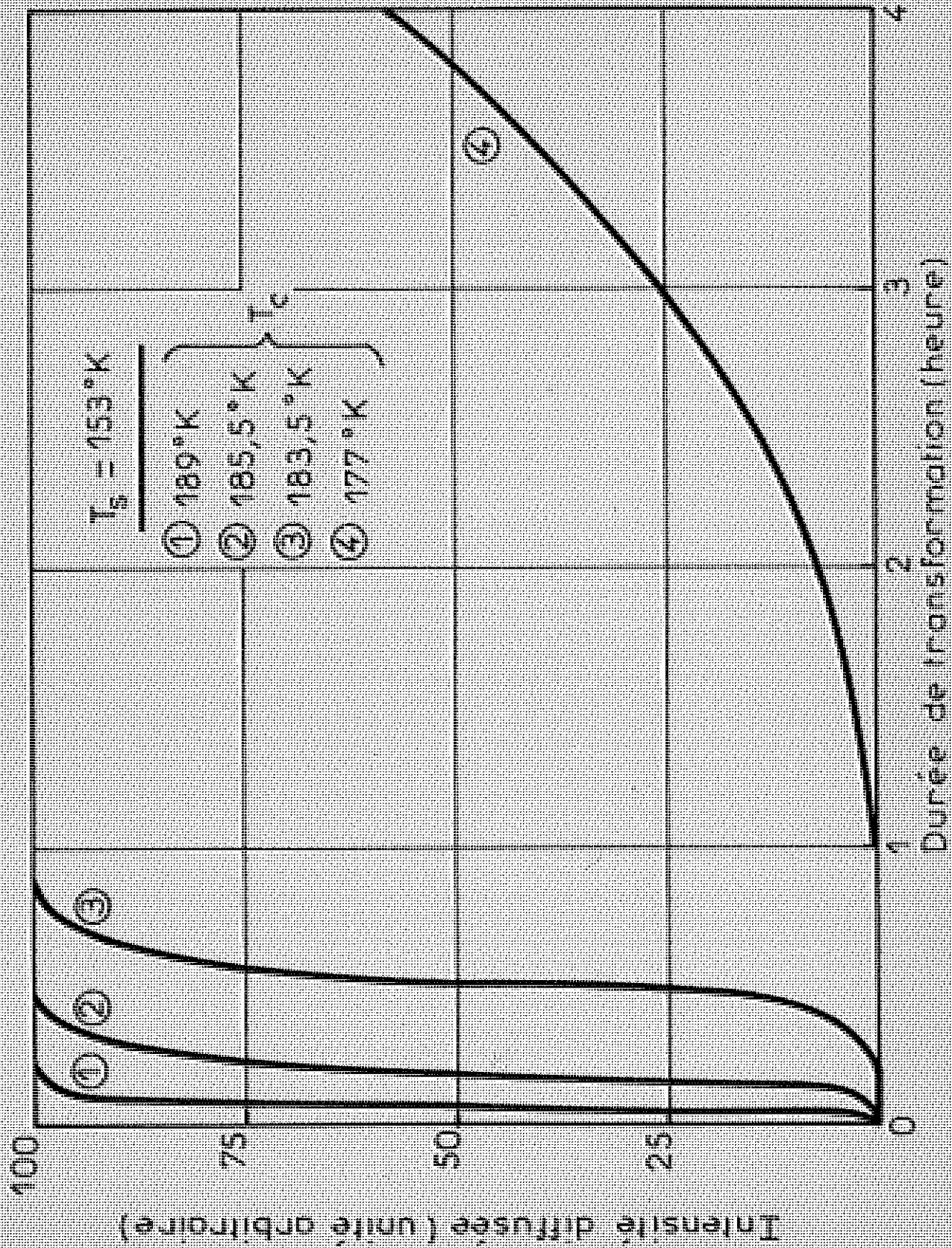


Fig.31 Isothermes de cristallisation en sphérulites

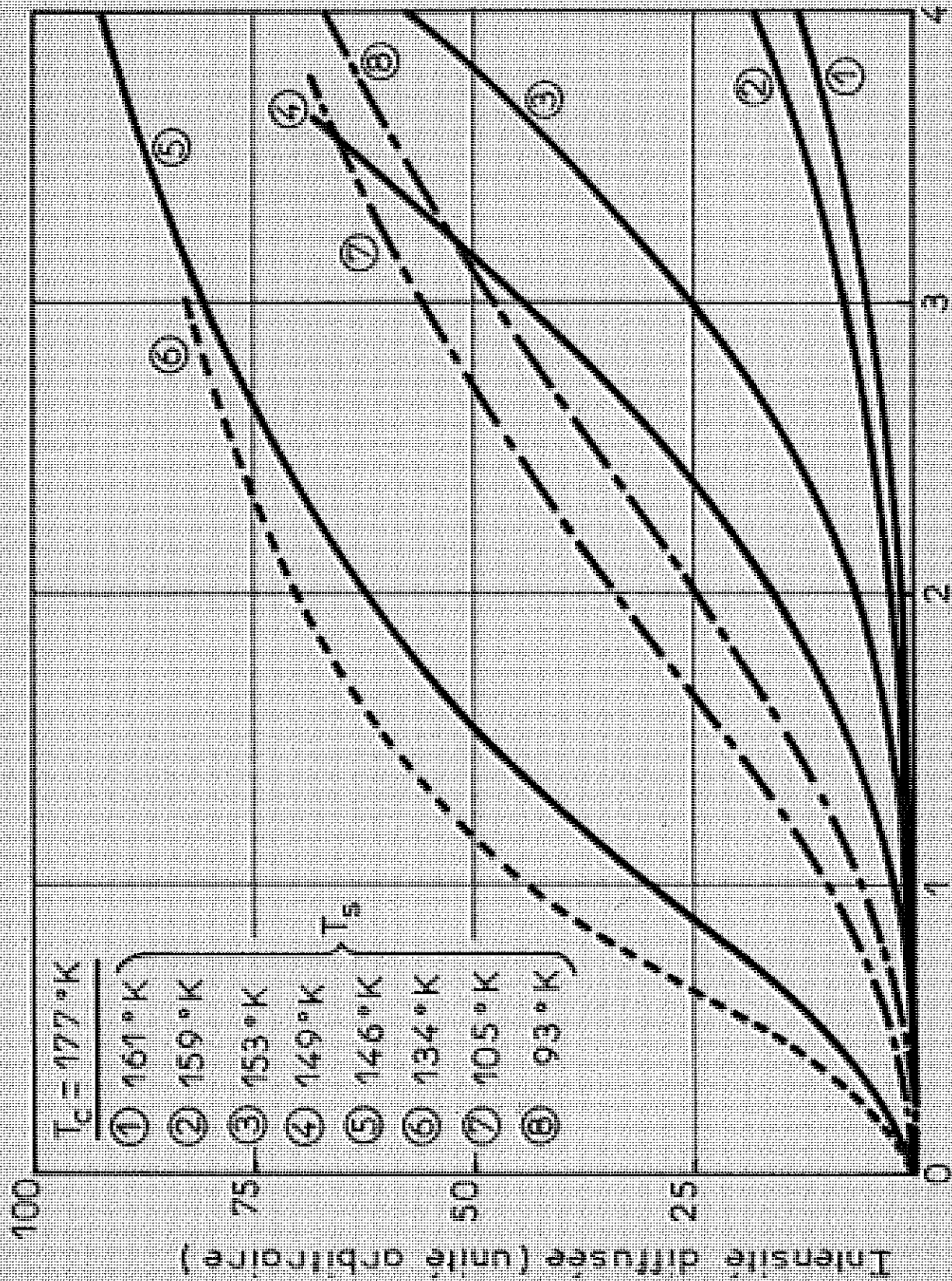


Fig. 32 Influence de la température de formation des dépôts amorphes sur la cinétique de leur cristallisation ultérieure

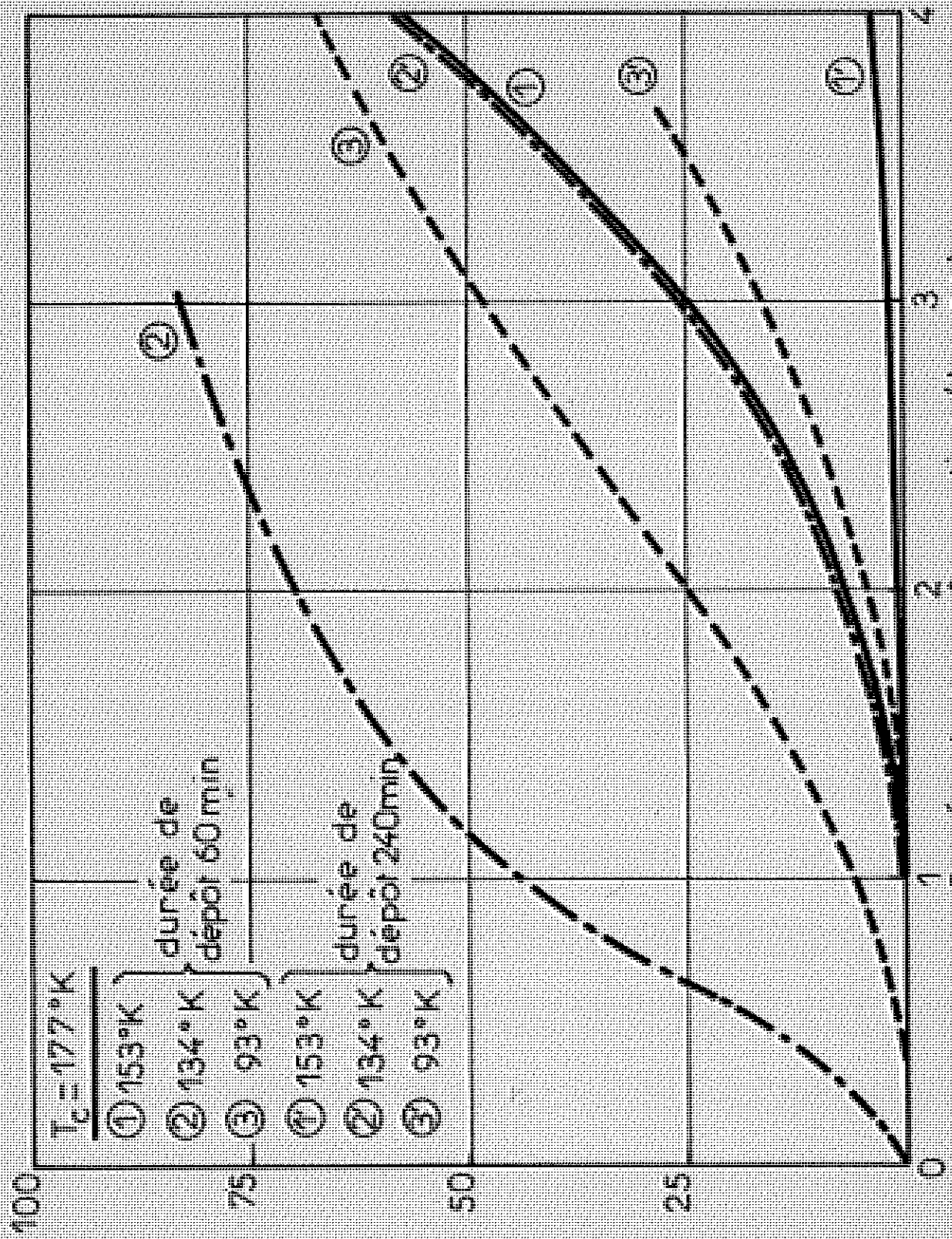
b) Influence de la vitesse de dépôt

Il a été démontré dans le chapitre précédent, qu'en ce qui concerne la formation des dépôts amorphes, la vitesse de dépôt est un paramètre équivalent à la température T_S . Nous cherchons donc dans cette étude de la cristallisation, s'il existe le même couplage entre ces deux paramètres.

Les résultats indiqués dans la figure 33 et dans le tableau 1 montrent qu'une diminution de la vitesse de dépôt fait diminuer le nombre de germes. De plus elle fait abaisser la température limite au-dessous de laquelle on obtient des sphérulites. Ce fait est donc analogue à l'abaissement de la température limite θ_S provoqué par une diminution de la vitesse de dépôt.

En conclusion, les études de la morphologie des cristaux et de la cinétique de cristallisation s'accordent à montrer qu'il existe une relation étroite entre les conditions de formation des dépôts amorphes de phénol et les processus de cristallisation ultérieurs de ces dépôts. Il est probable qu'à travers les paramètres, température de dépôt et vitesse de dépôt, se manifeste la migration superficielle qui a pour conséquence de donner à ces dépôts amorphes différentes configurations moléculaires. Cependant l'absence d'un modèle théorique assez élaboré, ne permet pas encore de trouver une relation explicite entre les processus de cristallisation et ces configurations moléculaires. Par ailleurs, il n'est jamais certain que la cristallisation ne soit pas induite par d'autres facteurs que la structure interne des dépôts. Ces facteurs sont par exemple, les contraintes internes, l'état de surface du dépôt ou la nature du substrat.

Le problème de l'influence de la nature du substrat sur le processus de cristallisation va être étudié dans le paragraphe suivant.



Durée de transformation (heure)

Fig.33 Influence de la vitesse de dépôt sur la cinétique de la cristallisation ultérieure

2.3. FORMATION DES PHASES CRISTALLINES METASTABLES.

Les diffractogrammes que nous avons reproduits dans les figures 23, ont montré que des changements de structure cristalline ont lieu dans les dépôts de glace et d'acétamide. L'existence de ce polymorphisme nous a conduit d'ailleurs à ne pas choisir ces composés comme exemple pour étudier le processus de cristallisation des dépôts amorphes. Cependant nous pouvons mettre à profit ce polymorphisme pour étudier la croissance d'une phase cristalline métastable, en présence de la phase stable qui constitue le substrat.

Rappelons d'abord sommairement l'identification des phases cristallines métastables que nous avons rencontrées au cours de cette étude.

a) Glace cubique. Il est bien connu que par cristallisation, la glace amorphe donne naissance à la glace cubique et que cette dernière ne se transforme en glace hexagonale qu'à 200°K environ (SHALLCROSS et CARPENTIER, 1957) (BEAUMONT et al., 1961). Nos diffractogrammes reproduits dans la figure 18a, confirment ces résultats. Les calculs effectués à partir des clichés Debye-Scherrer sont compatibles avec la structure cubique diamant (F43m) de la glace métastable (DEFRAIN, LINH, POULLE, 1968).

b) Acétamide β . La cristallisation de l'acétamide amorphe se fait en une phase que nous avons cherché à identifier à une des formes cristallines connues de l'acétamide. On connaît, à la pression atmosphérique, deux formes d'acétamide : α et β . La phase stable α , appartenant au groupe spatial R3c du système rhomboédrique

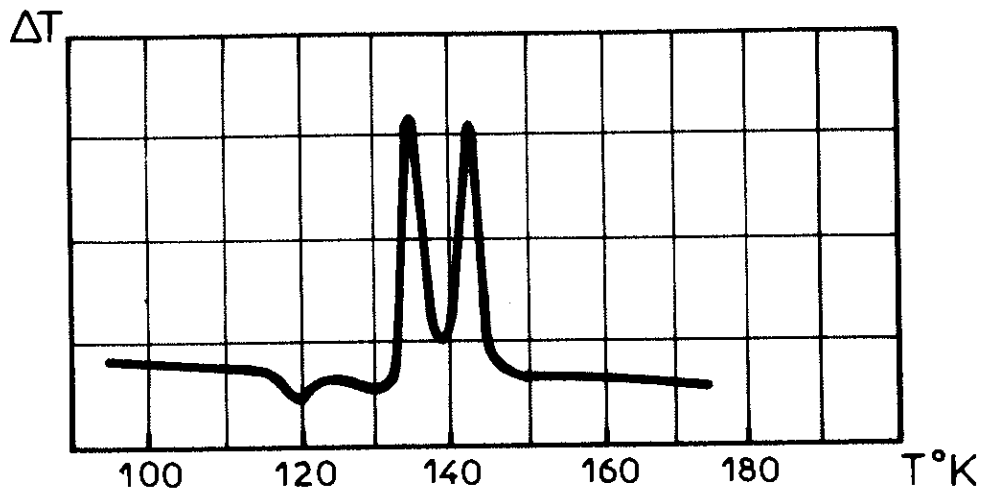
(SENTI et HARKER, 1940), a pour paramètre $r = 8,05 \text{ \AA}$, $\alpha = 91^{\circ}17'$. La forme métastable β appartenant au groupe spatial Pccn du système orthorhombique a pour paramètre (HAMILTON, 1965) $a = 7,76 \text{ \AA}$, $b = 19,00 \text{ \AA}$, $c = 9,51 \text{ \AA}$.

A partir des clichés Debye-Scherrer, nous avons pu identifier les phases cristallines obtenues à partir de l'acétamide amorphe successivement à l'acétamide β fondant à $70,2^{\circ} \text{ C}$ et à l'acétamide α fondant à $80,2^{\circ} \text{ C}$ (DEFRAIN, LINH et POULLE, 1968).

c) Toluène β . Pour ce composé, on ne signale pas dans la littérature d'autres formes cristallines que la forme stable α de structure orthorhombique avec $a = 7,338 \text{ \AA}$, $b = 8,606 \text{ \AA}$, $c = 9,200 \text{ \AA}$ (BISWAS et SIRKAR, 1957). A partir des dépôts amorphes, nous avons observé par contre des transformations de phase que témoignent les thermogrammes et les diffractogrammes de la figure 34. A part le pic endothermique à 120° K qui provient de la transformation en liquide surfondu que nous avons déjà étudiée, les deux autres pics exothermiques correspondent respectivement à la cristallisation en une phase que nous appelons toluène β , et à la transformation de la phase β en la phase α stable fondant à $177,6^{\circ} \text{ K}$ (DEFRAIN, DUPONT, JAMET et LINH, 1968). La phase β donne des raies fortement ponctuées rendant difficile leur indexation. La différence entre les diffractogrammes des phases α et β est néanmoins nette sur la figure 35 où l'on juxtapose le diffractogramme de la phase β (cliché a), celui de la phase α (cliché b) et la superposition des deux clichés précédents (cliché c).

En travaillant sur des échantillons de faibles masses (DEFRAIN, DUPONT, JAMET, LINH, 1968) (DUPONT, 1968), nous avons pu déterminer la température

Fig.34 Transformations d'un dépôt amorphe de toluène



125 $^{\circ}\text{K}$

135 $^{\circ}\text{K}$

150 $^{\circ}\text{K}$

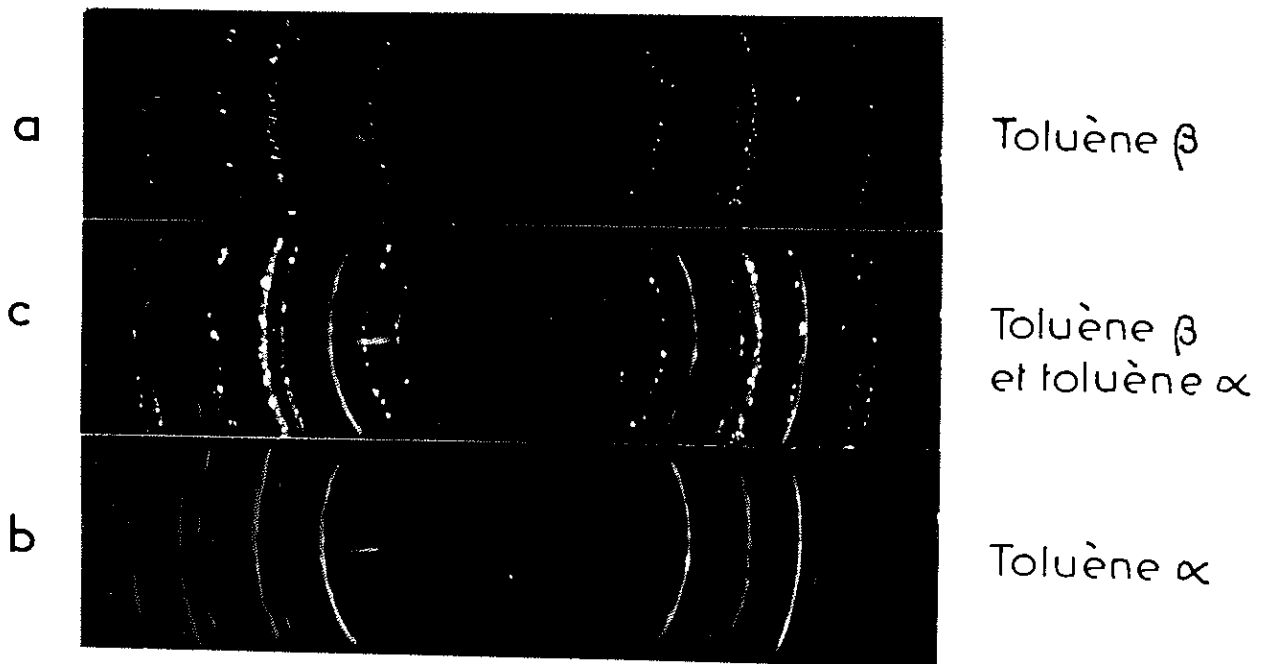


Fig.35 Diffractogrammes des deux phases du toluène

de fusion de la phase β ($153,7 \pm 0,5^\circ\text{K}$) et sa chaleur latente de fusion (800 cal/mole).

Ainsi, par cristallisation à partir des dépôts amorphes, apparaissent des phases métastables de glace, d'acétamide et de toluène. Dans quelle mesure la croissance de ces phases métastables est-elle influencée par la présence de la phase cristalline stable ? Cette étude a été menée en effectuant des dépôts sur un substrat polycristallin constitué par la phase stable. A basse température on obtient des dépôts amorphes comme nous avons décrit au premier chapitre. On élève ensuite la température de ce dépôt amorphe pour provoquer sa cristallisation. La nature de la phase cristalline qui apparaît est ensuite identifiée par diffraction des rayons X.

La figure 36 représente le cas de la glace : le cliché (a) représente le diffractogramme de la glace hexagonale qui constitue le substrat. On y remarque les trois raies caractéristiques $[10.0]$ $[00.2]$ et $[10.1]$. Le cliché b représente le diffractogramme de la phase qui apparaît après cristallisation du dépôt amorphe. On y observe une raie assez large à l'emplacement de la raie $[00.2]$ de la phase hexagonale, tandis que les raies $[10.0]$ et $[10.1]$ restent identiques à celles du cliché a. Sachant que la distance réticulaire $d_{(111)}$ de la glace cubique est très voisine de celle de $d_{(00.2)}$ de la glace hexagonale [$d_{(111)} = 3,667 \text{ \AA}$, $d_{(00.2)} = 3,666 \text{ \AA}$, (BLACKMAN et LISGARTEN 1957)], la raie qui se trouve à l'emplacement de la raie $[00.2]$ correspond donc à la raie $[111]$ de la glace cubique. Cette glace cubique qui apparaît sur un substrat de glace hexagonale, se transforme en glace hexagonale si on élève la température. Le cliché c représente le diffractogramme de la glace hexagonale ainsi obtenu. On y remarque que les

raies [10.0] et [10.1] sont plus larges que sur le cliché a.

La figure 32 représente une séquence analogue obtenue avec l'acétamide : sur un substrat d'acétamide (cliché a), le dépôt amorphe cristallise en acétamide β (cliché b) qui se transforme ensuite en acétamide α à plus haute température (cliché c).

Des expériences effectuées sur le toluène ont montré par contre, que sur un substrat de toluène α , on n'obtient jamais de toluène β par cristallisation à partir du liquide surfondu. Donc à l'encontre d'une cristallisation à partir du liquide surfondu, la cristallisation directe à partir des dépôts amorphes n'est pas induite par des facteurs externes telle que la nature du substrat. Elle est seulement conditionnée par l'apparition des germes au sein même du solide.

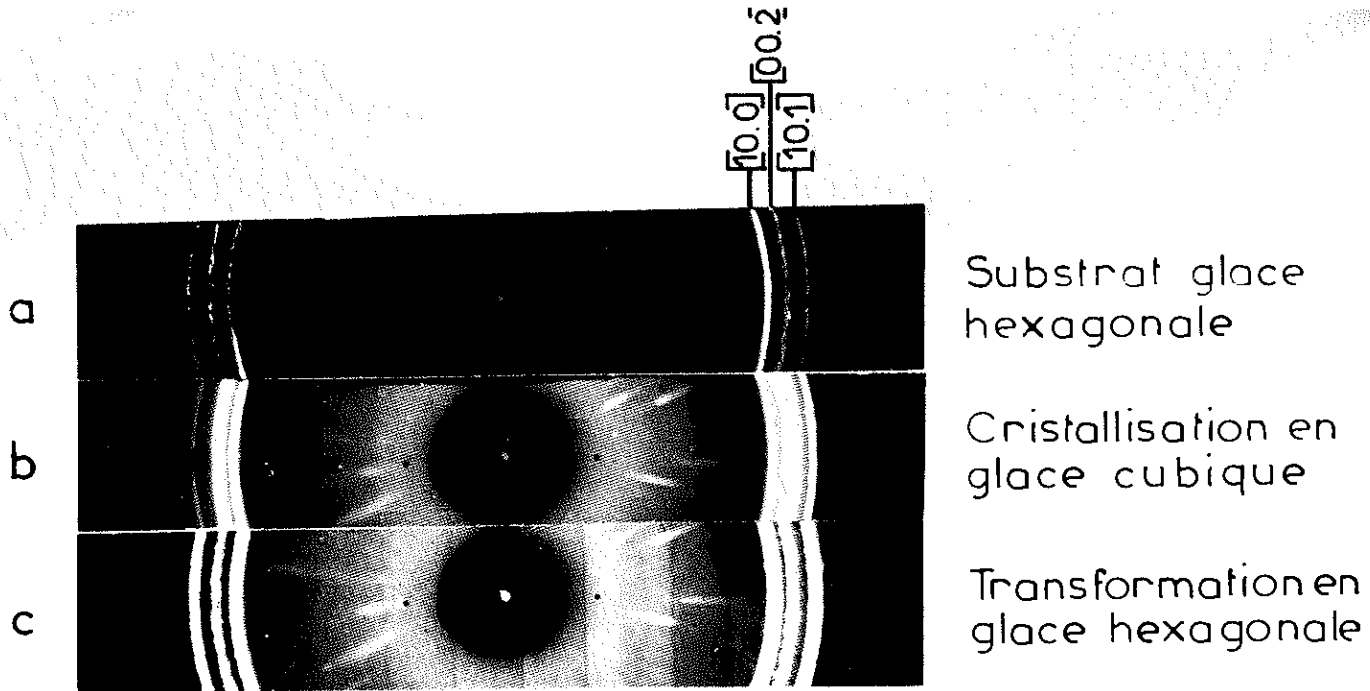


Fig.36 Croissance de la glace cubique sur un substrat de glace hexagonale

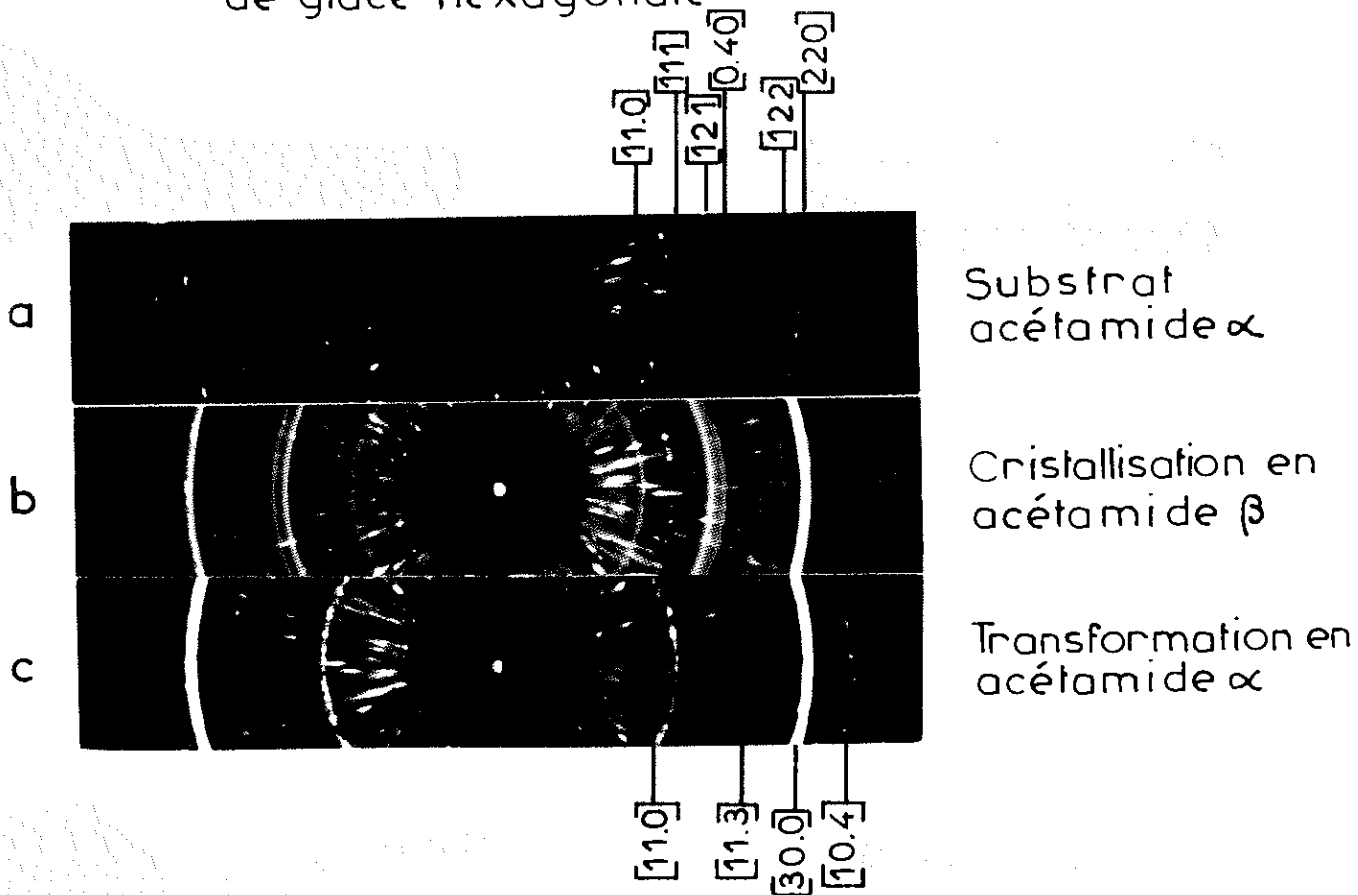


Fig.37 Croissance de l'acétamide β sur un substrat d'acétamide (l'indexation supérieure correspond au deuxième cliché)

C O N C L U S I O N

Dans ce travail nous avons étudié la formation et la transformation des dépôts amorphes obtenus par condensation de la vapeur sur un substrat maintenu à basse température.

Pour expliquer la formation de ces dépôts amorphes, nous avons proposé un modèle basé sur le processus de migration superficielle : pour que la croissance cristalline puisse avoir lieu, il faut que la distance quadratique moyenne $\langle x_S^2 \rangle^{1/2}$ d'une molécule adsorbée soit au moins égale à la distance moyenne $\langle x \rangle$ qui sépare deux sites de croissance successifs. A basse température, lorsque $\langle x_S^2 \rangle^{1/2}$ devient plus petit que $\langle x \rangle$, on obtient un empilement désordonné des molécules. Un dépôt amorphe est alors obtenu. En explicitant $\langle x_S^2 \rangle^{1/2}$ en fonction des paramètres de diffusion superficielle, nous avons défini une température limite θ_S en-dessous de laquelle la condensation donne un dépôt amorphe : θ_S est une fonction du temps de formation d'une couche monomoléculaire, de l'enthalpie d'activation de diffusion superficielle et de $\langle x \rangle$, paramètre qui dépend de la concentration des impuretés susceptibles de s'adsorber sur les sites de croissance et de la phase cristalline qui constitue le substrat.

A l'aide d'un dispositif expérimental que nous avons mis au point, des études ont pu être menées sur l'acétamide, le toluène et plus particulièrement sur l'ortho-crésol, le phénol et la glace. Les résultats obtenus confirment la validité de notre modèle : θ_S suit la loi

établie. Ainsi nous avons pu : i) déterminer des enthalpies d'activation de diffusion superficielle de l'ortho-crésol et du phénol ; ii) trouver que l'adsorption des impuretés sur les sites de croissance obéit à la loi de CHERNOV ; iii) mettre en évidence l'influence du polymorphisme de la glace sur la formation des dépôts amorphes de ce composé.

L'étude de la transformation en liquide surfondu des dépôts amorphes d'ortho-crésol et de toluène a montré que cette transformation se manifeste, selon les conditions de formation de ces dépôts, soit par un effet endothermique marqué, soit par un effet exothermique suivi d'un faible effet endothermique. Ce comportement thermique est semblable à celui que nous avons observé sur des verres d'ortho-crésol et de toluène obtenus à partir du liquide surfondu. Cette similitude nous a permis de définir les dépôts amorphes comme des solides se trouvant dans différents états de non-équilibre, dont les paramètres dépendent des conditions de leur obtention. Ce qui suggère alors que, si la migration superficielle en-dessous de θ_S n'est pas assez grande pour provoquer une cristallisation, elle serait néanmoins suffisante pour conférer aux dépôts amorphes, des distributions moléculaires variant avec les conditions de dépôt.

Cette hypothèse se trouve confirmée par les résultats obtenus sur la cristallisation des dépôts amorphes de phénol, c'est-à-dire, dans le cas où le solide amorphe se transforme directement en un solide cristallin. En effet, les études de la morphologie des cristaux et de la cinétique de cristallisation s'accordent à montrer qu'il existe une relation étroite entre les conditions de formation des dépôts amorphes et les processus de cristallisation ultérieure de ces dépôts. Ces processus font apparaître,

soit un petit nombre de sphérulites à croissance radiale rapide, formées de petits cristaux de même orientation, soit de nombreux cristaux possédant une forme et une orientation quelconque, soit enfin des cristaux quasi-sphériques à croissance radiale lente, formés de petits cristaux d'orientation quelconque.

Une corrélation entre les configurations moléculaires internes des dépôts amorphes et leur processus de cristallisation est mise en évidence par l'étude de la cristallisation des phases métastables. Ces phases sont la glace cubique et l'acétamide β se formant directement à partir des dépôts amorphes, et le toluène β cristallisant à partir du liquide surfondu. Nous avons montré qu'à l'encontre d'une cristallisation à partir du liquide surfondu, la cristallisation à partir des dépôts amorphes en une phase métastable, n'est pas influencée par la présence de la phase stable qui constitue le substrat. Ce résultat indique que la cristallisation des dépôts amorphes est conditionnée par l'apparition des germes cristallins au sein même du dépôt.

B I B L I O G R A P H I E

- ADAMSKY R.F. (1969) J. Appl. Phys. 40, 4301
- BEAUMONT R.H. CHIARA H. MORRISON J.A. (1961) J. Chem. Phys. 34, 1456
- BIENFAIT M. KERN R. (1963) J. Chim. Phys. 1243
- BISWAS S.G. SIRKAR S.C. (1957) Indian J. Phys. 31, n°3, 141
- BLACKMAN M. LISGARTEN N.D. (1957) Proc. Royal Soc. 239, 93
- BLIZNAKOV G. (1954) Bull. Acad. Sci. Bulg. Ser. Phys. 4, 135
- BONDI A. (1968) "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses" J. Wiley
- BONDOT P. (1968) Thèse 3^e cycle Paris
- BOSIO L. (1965) Thèse Doctorat ès Sciences Paris
- BOZORTH R.M. (1925) Phys. Rev. 26, 390
- BRUNEAUX-POULLE J. DEFRAIN A. LINH N.T. (1969) J. Chim. Phys. 66, 991
- BURGERS W.G. DIPPEL C.J. (1934) Physica 1, 549
- BURKE J. (1968) "La cinétique des changements de phase dans les métaux" Masson et Cie
- BURTON W.K. CABRERA N. (1949) Disc. Faraday Soc. 5, 33
- BURTON W.K. CABRERA N. FRANK F.C. (1951) Phil. Trans. Roy. Soc. A243, 299
- BURTON E.F. OLIVER W.F. (1935) Nature 135, 505
- CHERNOV A.A. (1961) Soviet Phys. Uspekhi 4, 116
- CHERNOV A.A. (1955) "Adsorption et Croissance cristalline" Coll. Internat. CNRS n° 152, p. 265
- DEFRAIN A. LINH N.T. (1966) C.R. Acad. Sci. (Paris) (R) 263, 1336
- DEFRAIN A. DUPONT M. JAMET M. LINH N.T. (1968) C.R. Acad. Sci. (Paris) 267, 1642

- DEFRAIN A. LINH N.T. POULLE J. (1968) J. Chim. Phys.
65, 1510
- DUPONT M. (1968) Thèse Doctorat 3^e Cycle, Paris
- GUINIER A. (1964) "Théorie et Technique de la Radio-
cristallographie" Dunod
- HAMILTON W.C. (1965) Acta Crystallogr. 18, n° 5, 866
- HIRTH J.P. POUND G.M. (1963) "Condensation and Evaporation"
Progress in Material Science, Pergamon Press
- HOLOMON J.H. TURNBULL D. (1963) "Progress in Metal
Physics" Pergamon Press vol. 4, 333
- KEITH H.D. PADDEN F.J. (1963) J. Appl. Phys. 34, 2409
- KELLER A. (1958) "Growth and Perfection of Crystals" Proc.
Internat. Conf. Crystal Growth, J. Wiley,
p.499
- KÜNIG H. (1943) Z. Kristallog. 105, 279
- KOVACS A.J. (1960) Coll. Internat. Rhéologie CNRS p. 191
- KOVACS A.J. (1963) Fortsch. Hochpolym. Forsch. 3, 394
- KRIKORIAN E. (1963) "Single Crystal Films" Proc. Internat.
Conf. Philco Scientific Laboratory, Blue
Bell Pennsylvania, p. 113
- KRIKORIAN E. SNEED R.J. (1966) J. Appl. Phys. 37, 3665
- MIKOLAICHUK A.G. KOGUT A.N. (1970) Sov. Phys. Crystallogr.
15, n° 2, 294
- PALATNIK L.S. KOSSEVITCH V.M. (1958) Kristallografija 3,
709
- PALATNIK L.S. ZORIN V.S. (1959) Zh. Fiz. Khim. 33, n°8, 1859
- PALATNIK L.S. PAPIROV I.I. (1964) "Cristallisation
orientée" Ed. Metallurgie Moscou
- PALATNIK L.S. (1966) "Problèmes fondamentaux dans la Physi-
que des couches minces" Proc. Internat.
Sym. Clausthal-Göttingen 1965, Vandenhoeck
& Rupert, p. 92

- PERRON R. MATHIEU A. (1964) Chim. Analyt. 46, 293
- POCZA E.F. BARNA A. BARNA P. (1965) "Problèmes fondamentaux dans la Physique des Couches minces" Proc. Internat. Sym. Clausthal-Göttingen (1965), Vandenhoeck & Rupert p. 153
- REIF F. (1965) "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics" McGraw-Hill Book Company
- SENTI F. HARKER D. (1940) J. Am. Chem. Soc. 62, 2008
- SHALLCROSS F.V. CARPENTER G.B. (1957) J. Chem. Phys. 26, n° 4, 782
- SHEN M.C. EISENBERG A. (1967) "Progress in Solid-State Chemistry" vol. 3, 407. Pergamon Press
- SHUNIKOV A.V. (1957) Soviet Phys. Crystallogr. 2, 578
- SLOOPE B.V. FILLER C.O. (1965) J. Appl. Phys. 36, 3174
- TOOL A.Q. (1946) J. Amer. Ceram. Soc. 29, 240
- TURNBULL D. COHEN M.H. (1959) J. Chem. Phys. 31, n° 5, 1164
- TURNBULL D. COHEN M.H. (1960) "Modern Aspects of the vitreous State" London Butterworths vol. 1, 38
- WENDLANDT W.W. (1963) Tech. Inorg. Chem. 6, 209

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche " Physique des liquides et Electrochimie " du C.N.R.S associé à la Faculté des Sciences de Paris.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur I. Epelboin, Directeur de ce Groupe, qui m'a proposé ce sujet et m'a toujours conseillé et encouragé avec bienveillance.

J'adresse les plus vifs remerciements à Monsieur A. Defrain, Professeur, qui m'a constamment guidé avec dévouement.

Je remercie Monsieur L. Bosio, Maître de Recherche, pour de fructueuses discussions sur mon travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement Madame Bruneaux-Pouille, Assistante à la Faculté des Sciences, qui a constamment travaillé à mes côtés, et a contribué efficacement à la mise au point de certaines expériences délicates.

Je remercie aussi tous mes collègues chercheurs et techniciens, qui m'ont aidé et témoigné de leur sympathie, en particulier monsieur M. Dupont pour son concours lors de quelques expériences très longues.