

Zeitschrift: Mémoires de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 11 (1955-1956)
Heft: 2

Artikel: Propriétés électriques et structure de lames minces d'argent
Autor: Borel, Jean-Pierre
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-257486>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 30.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

**Propriétés électriques et structure
de lames minces d'argent**

PAR

Jean-Pierre BOREL

(Séance du 26 janvier 1955)

PREMIÈRE PARTIE

Généralités

INTRODUCTION.

Depuis le début du XX^e siècle, un grand nombre de chercheurs se sont attaqués à l'étude des lames minces. Les résultats obtenus sont intéressants, bien que quelque peu déconcertants.

Ils sont intéressants, car ils ont révélé l'existence d'un nouveau domaine de la physique. Les propriétés électriques, magnétiques et optiques des lames d'épaisseur suffisamment petite diffèrent en effet totalement de celles du corps massif correspondant. Les dépôts métalliques, par exemple, ont en dessous d'une épaisseur critique une «résistance» électrique très élevée à coefficient de température négatif et des caractéristiques tension-courant incurvées.

Si l'on admet que la structure des lames minces est continue, on est conduit à attribuer à la matière des propriétés variant considérablement avec l'épaisseur. De nombreux physiciens ont préféré supposer l'existence d'une structure discontinue. Ce fait a d'ailleurs été confirmé dans certains cas par des observations au microscope électronique.

Si l'étude des lames minces est déconcertante, ce n'est pas tant par la nature des résultats obtenus que par leur diversité. Il n'existe pas en effet un accord parfait entre les différents chercheurs. Cela est dû principalement à la variété des procédés utilisés pour la fabrication des dépôts. La pulvérisation cathodique, par exemple, ne donne pas seulement des résultats différents des autres méthodes, mais encore, ce qui est plus grave, des résultats non reproductibles. Il serait hardi

d'en conclure à l'impossibilité d'une étude scientifique des lames minces. Les difficultés rencontrées ici sont d'ordre purement technique. L'évaporation sous vide permet déjà de réaliser de bons dépôts et d'avoir des résultats reproductibles, à condition toutefois de prendre un certain nombre de précautions. Il faut en effet utiliser un vide suffisamment poussé, éviter la production de dépôts parasites, nettoyer convenablement le support et contrôler sa température.

Le terme « lames minces » est très imprécis, il n'est pas toujours utilisé avec la même signification dans la littérature scientifique. Les divergences portent évidemment sur l'épaisseur maximum méritant encore cette appellation. Il n'apparaît pas opportun de donner ici une définition qui n'aurait sans doute aucune chance de rallier tous les suffrages. Nous nous bornerons à dire que les lames qui font l'objet de ce travail sont de 1 à 20 μ .

UN PEU D'HISTOIRE.

Dans le tome I de la collection « Physik Dünner Schichten » (28), le professeur H. MAYER trace une esquisse historique de la physique des lames minces. On y rencontre des noms illustres tels que HOOKE, NEWTON, FARADAY.

Notre but n'est pas de passer en revue chacune de leurs œuvres, mais de parler de l'un d'entre eux qui s'est particulièrement intéressé aux lames métalliques.

Aux environs de 1852, FARADAY fit une étude remarquable sur la transparence de l'or, de l'argent et de quelques autres métaux (20). Il s'est occupé plus spécialement des lames d'or préparées par voie mécano-chimique (attaque par le ferrocyanure de potassium d'une feuille d'or forgé) et par voie chimique (action du phosphore sur le chlorure aurique). Il pense avoir atteint des épaisseurs de « 1/100 à 1/500 de longueur d'onde lumineuse »¹. Il a étudié plus particulièrement le comportement thermique de lames placées sur un support de verre et a constaté que la lumière transmise par le métal passait du vert au brun-gris lors d'une élévation de température. La couleur redevenait verte après refroidissement lorsqu'il appliquait une pression suffisante au moyen d'une pièce d'agate. Dans d'autres cas, le chauffage faisait apparaître des colorations gris-pourpre ou violette. FARADAY chercha à observer au microscope les modifications de structure correspondant à ce phénomène. Il a utilisé à cette fin le meilleur

¹ Probablement voisine de 5 μ .

instrument de l'époque permettant un grossissement linéaire de 700 fois. Il remarqua qu'en chauffant suffisamment, on pouvait distinguer de petits agglomérats à peu près sphériques séparés les uns des autres.

Il fit également des mesures de résistance électrique qu'il trouva être anormalement grande aux faibles épaisseurs.

DÉVELOPPEMENT RÉCENT.

En 1935, le professeur ANDRADE (2)¹ fit un important travail sur la structure des lames minces métalliques. Par des observations microscopiques entre nicols croisés, il a mis en évidence la formation de « sphérulites » de 1 μ environ à la température de 240° C pour l'argent et 400° C pour l'or.

Il a de plus constaté qu'une lame non chauffée apparaît comme microcristalline au diffractographe électronique. Il fait toutefois des réserves, car cette cristallisation peut selon lui être due à une action du faisceau d'électrons sur le métal.

Cet avis, contesté par de nombreux physiciens, est partagé par d'autres auteurs qui croient à l'existence des lames minces à l'état amorphe. Dans le livre « Thin films and surfaces » (27), Mlle W. LEWISS écrit à ce propos : « La principale raison de conflit est sans doute liée au fait (qui ressort des études entreprises dans ce domaine) que les lames minces métalliques sont sujettes à des modifications d'état pendant et après leur formation », et plus loin, « Il y a d'ailleurs un autre point, c'est qu'à l'ultime limite, il n'y a pas de distinction précise entre état amorphe et état cristallin » (voir encore à ce propos les références 32 et 33).

A l'heure actuelle, la physique des lames minces est en pleine évolution. Un grand nombre de chercheurs y consacrent leur temps dans presque tous les pays du monde. Ils ont à leur disposition de puissants moyens techniques (vide poussé, microscope électronique, diffractographe, etc.).

La tendance moderne est d'abandonner la pulvérisation cathodique au profit de l'évaporation sous vide. Les propriétés des lames minces sont fortement influencées par l'adsorption gazeuse même aux pressions de 10^{-5} à 10^{-6} mm de Hg. Pour cette raison, il paraît souhaitable de pouvoir améliorer les conditions de vide. Cela n'est possible actuellement qu'en utilisant des ampoules scellées et des « getters » ce qui rend la recherche longue et coûteuse.

¹ Les numéros entre () accompagnant les noms d'auteur se rapportent à la Bibliographie qui se trouve à la fin de cet ouvrage.

DEUXIÈME PARTIE

Quelques considérations théoriques

GÉNÉRALITÉS.

On rencontre fréquemment, dans la littérature scientifique, les mots : lames discontinues, lames lacunaires, lames granulaires, lames continues, lames poreuses, lames compactes et d'autres encore qui indiquent de manière plus ou moins heureuse la structure du dépôt désigné. Nous verrons comment cette terminologie se justifie par un certain nombre de faits expérimentaux.

Il est intéressant de savoir ce que peut signifier du point de vue théorique l'existence de ces différents états.

N. CABRERA fut le premier, semble-t-il, à étudier l'équilibre des dépôts minces solides (16 et 17).

Supposant des «grains» ou «trous» de forme cubique, il introduit le paramètre e_0/e_r , quotient de l'épaisseur équivalente à l'épaisseur réelle. Il calcule l'énergie, évalue l'entropie et montre que pour une valeur de e_0/e_r il peut y avoir un minimum d'énergie libre.

Nous nous proposons d'étudier ici l'équilibre thermodynamique dans les cas suivants : en premier lieu pour les dépôts liquides constitués de relativement grosses gouttes, puis pour des gouttes de très petites dimensions en introduisant formellement la notion de couche limite. Ce résultat se généralise sans peine aux dépôts solides en supposant que l'on a des cristaux obéissant aux relations de WULFF.

Enfin, un calcul est fait pour d'autres formes de cristaux. On admet pour cela que l'énergie libre peut être évaluée en ne tenant compte que des interactions entre voisins immédiats dans le réseau.

Dans tous les cas un fait apparaît clairement : *L'état d'énergie libre minimum correspond à un regroupement de la substance en une agglomération unique.*

Selon la valeur des tensions superficielles et de l'épaisseur équivalente¹, cette agglomération peut recouvrir ou au contraire ne pas recouvrir complètement la surface du support.

Il convient d'examiner de plus près ces deux possibilités. La première ne pose apparemment pas de problème, la lame compacte est alors stable. La seconde est plus complexe, car

¹ C'est l'épaisseur calculée d'après la masse déposée. Voir à ce propos mesure de l'épaisseur (page 66).

il faut savoir dans quelle mesure la matière qui arrive uniformément sur le support peut diffuser sur celui-ci pour former cette goutte ou cet édifice cristallin unique.

Dans le cas des dépôts solides, nous supposons qu'il se produit des échanges de substance par l'intermédiaire du support, échanges tendant à donner des cristaux de plus en plus gros, et partant, de plus en plus espacés les uns des autres. Ce phénomène ne devrait cesser en principe que lorsque l'équilibre thermodynamique est parfaitement établi.

En réalité, la vitesse d'évolution d'un dépôt vers son état idéal devient insignifiante dès que la distance séparant deux agglomérats voisins atteint une certaine valeur. *On ne peut donc observer que de faux équilibres* (ou si l'on préfère, des équilibres gênés). Il faut tenir compte de ce fait pour prévoir la structure réelle des lames minces.

On pourrait à cette fin étudier en détail le problème du « gaz à deux dimensions » responsable du transfert de matière dont il vient d'être question. On peut aussi écrire simplement que la distance entre deux agglomérats contigus ne peut excéder, à une température donnée, une valeur S_m .

Nous verrons par la suite que cette notion devient presque essentielle pour la compréhension des dépôts métalliques.

Nous appellerons *lame primaire* le dépôt tel qu'il apparaît immédiatement après sa formation et *lame stabilisée* le dépôt ne subissant plus aucune modification de structure décelable.

Expérimentalement, il sera intéressant d'étudier cette évolution, d'établir la preuve qu'il existe des échanges de substance par le support, et enfin, d'observer si la structure correspond à ce que l'on peut attendre théoriquement.

Nous disposerons pour cela de trois méthodes :

1. La détermination précise des propriétés électriques.
2. L'observation au microscope électronique.
3. La diffraction électronique.

DÉPÔTS LIQUIDES.

Nous étudierons tout d'abord les dépôts liquides en nous plaçant dans le cas de la figure 1 (qui correspond à la condensation de mercure sur un support de verre, par exemple).

Nous supposons :

1. qu'il y a n gouttes identiques par cm^2 de support ;
2. que ces gouttes sont des portions de sphères raccordées au plan du support par un angle θ obéissant à la relation $\alpha_{12} = \alpha_1 + \alpha_2 \cos \theta$ (1) (équilibre de la ligne interfaciale).

Les symboles utilisés ici sont :

α_1 la tension superficielle du support

α_2 celle du liquide

α_{12} la tension interfaciale

F' l'énergie libre d'une goutte

F l'énergie libre de l'ensemble (goutte et support)

V_2 le volume d'une goutte

R son rayon

m_2 le nombre de moles de substance contenue par chaque goutte

μ_2 le potentiel chimique de GIBBS

P_2 la pression à l'intérieur de la goutte

P_0 la pression à l'extérieur

A_2 et A_{12} respectivement, les aires ayant les tensions superficielles α_1 et α_{12} .

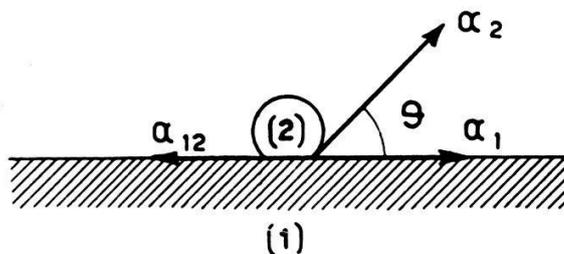


FIG. 1.

On a alors pour chaque goutte :

$$(2) \quad \underline{F' = \mu_2 m_2 + \alpha_2 A_2 - \alpha_{12} A_{12} - P_2 V_2}$$

avec l'équation de GIBBS-DUHEM écrite dans le cas : $T = c^te$

$$(3) \quad - V_2 dP_2 + m_2 d\mu_2 = 0.$$

On sait que α_2 est indépendant de la courbure tant que le rayon n'est pas beaucoup plus petit que le micron. Nous nous plaçons pour l'instant dans ce cas particulier, ce qui permet d'écrire $d\alpha_2 = 0$.

L'équation de LAPLACE est alors valable :

$$(4) \quad \underline{P_2 = P_0 + \frac{2\alpha_2}{R}}$$

Calculons le potentiel chimique de GIBBS, μ_2 :

En vertu de (3) on a (si $dT = 0$)

$$V_2 dP_2 = m_2 d\mu_2$$

soit : $V_{2m} = \frac{V_2}{m_2}$ le volume molaire de la phase 2,

$$\text{donc : (5) } \quad \underline{V_{2m} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P_2} \right)_{T = cte}}$$

μ_2 est une fonction de P_2 qui vaut μ_x lorsque le rayon R est très grand (alors : $P_2 = P_0$)

$$\mu_2 = \mu_x + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P_2} \right)_{T = cte} (P_2 - P_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial P_2^2} \right)_{T} (P_2 - P_0)^2 + \dots$$

Remplaçons $\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P_2} \right)_{T}$ par V_2 et $P_2 - P_0$ par sa valeur tirée de (4).

Il vient :

$$\mu_2 = \mu_x + V_{2m} \frac{2\alpha_2}{R} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V_{2m}}{\partial P_2} \right)_{T} \left(\frac{4\alpha_2^2}{R^2} \right) + \dots$$

or $\left(\frac{\partial V_{2m}}{\partial P_2} \right) = V_{2m} \kappa$ κ étant le coefficient de compressibilité.

$$\mu_2 - \mu_x = \frac{2\alpha_2}{R} V_{2m} \left(1 + \frac{\alpha_2 \kappa}{R} \right) + \dots$$

Dans le cas du mercure $\kappa \cong 4.10^{-12}$ dynes⁻¹ cm²
 $\alpha_2 = 484$ dynes cm⁻¹

$$\frac{\alpha_2 \kappa}{R} \cong \frac{10^{-9}}{R}$$

Ce terme est négligeable vis-à-vis de 1 tant que $R \geq 10 \text{ \AA}$.

On a donc finalement

$$(6) \quad \boxed{\mu_2 - \mu_x = \frac{2\alpha_2 V_{2m}}{R}}$$

Ecrivons F' .

$$F' = \mu_x m_2 + \frac{2\alpha_2}{R} m_2 V_{2m} - \left(P_0 + \frac{2\alpha_2}{R} \right) V_2 + \alpha_2 A_2 + \alpha_{12} A_{12}$$

$$\text{où } V_2 = \frac{1}{3} \pi R^3 (1 + \cos \theta)^2 (2 - \cos \theta)$$

$$A_2 = 2 \pi R^2 (1 + \cos \theta) \quad \text{et} \quad A_{12} = \pi R^2 \sin^2 \theta$$

l'énergie libre totale est $F = n F' + F$ support

$$\text{où : } \quad F \text{ support} = \alpha_1 (1 - n A_{12})$$

$$F = n \mu_x m_2 + n \alpha_2 2 \pi R^2 (1 + \cos \theta) + n \alpha_{12} \pi R^2 \sin^2 \theta + \alpha_1 (1 - n \pi R^2 \sin^2 \theta) - P_0 V_2 n$$

Dans le cas d'une lame formée sous vide, le terme $P_0 V_2$ est négligeable par rapport aux autres¹.

L'équation de continuité s'écrit :

$n m_2 = \text{Cte} = M$ M étant le nombre de moles déposées par cm^2 de support. On a aussi $n V_2 = e_0$, par définition de l'épaisseur équivalente (en supposant les gouttes incompressibles)

$$n \frac{1}{3} \pi R^3 (1 + \cos \theta)^2 (2 - \cos \theta) = e_0.$$

L'énergie libre vaut, en tenant compte de 1 :

$$(7) \quad \boxed{F = n \cdot \pi \cdot \alpha_2 R^2 (2 + 2 \cos \theta + \cos \theta \cdot \sin^2 \theta)}$$

à une Cte près.

Or l'équation de continuité permet de calculer la valeur suivante de n .

$$n = \frac{3 e_0}{\pi \cdot R^3 (1 + \cos \theta)^2 \cdot (2 - \cos \theta)} = \frac{3 e_0}{\pi \cdot R^3 (2 - 2 \cos \theta - \cos \theta \cdot \sin^2 \theta)}$$

On voit qu'en remplaçant n par cette expression dans 7, on obtient un résultat indépendant de l'angle θ .

$$(7') \quad \boxed{F = 3 \cdot \frac{e_0 \cdot \alpha_2}{R}}$$

Pour une valeur donnée de e , l'état d'énergie libre minimum est évidemment celui pour lequel R est maximum. Le dépôt le plus stable est donc constitué d'une seule grosse goutte placée quelque part sur le support.

En réalité, nous l'avons vu, une condensation uniforme ne peut donner naissance à cette goutte unique.

GOUTTES TRÈS PETITES.

Voyons rapidement ce qui arrive lorsque le rayon des gouttes devient très petit.

Les théories de YOUNG et de GIBBS ne permettent pas de fixer le domaine de validité des lois macroscopiques.

Au lieu d'imaginer une surface conventionnelle séparant deux milieux, on introduit quelquefois la notion plus physique de *couche-limite* (on l'appelle aussi couche de transition, couche superficielle, etc.) (3, 23, 19, 28).

¹ Si la condensation avait lieu à pression atmosphérique, ce terme jouerait un rôle important pour des gouttes de 1μ déjà. Dans ce cas il conviendrait donc de l'introduire.

La couche superficielle a en général une épaisseur très faible (voisine de 10 \AA). Elle doit être traitée comme une phase hétérogène.

Il nous paraît intéressant d'introduire cette notion dans les calculs qui vont suivre.

Soit un élément de la couche limite ABCDEFGH (fig. 2).

Et soit $P(r)$ la pression exercée sur l'élément de sphère de rayon r , et $[P(r) - Q(r)]$ la pression sur chaque face (ACDB), (CEFD), etc.

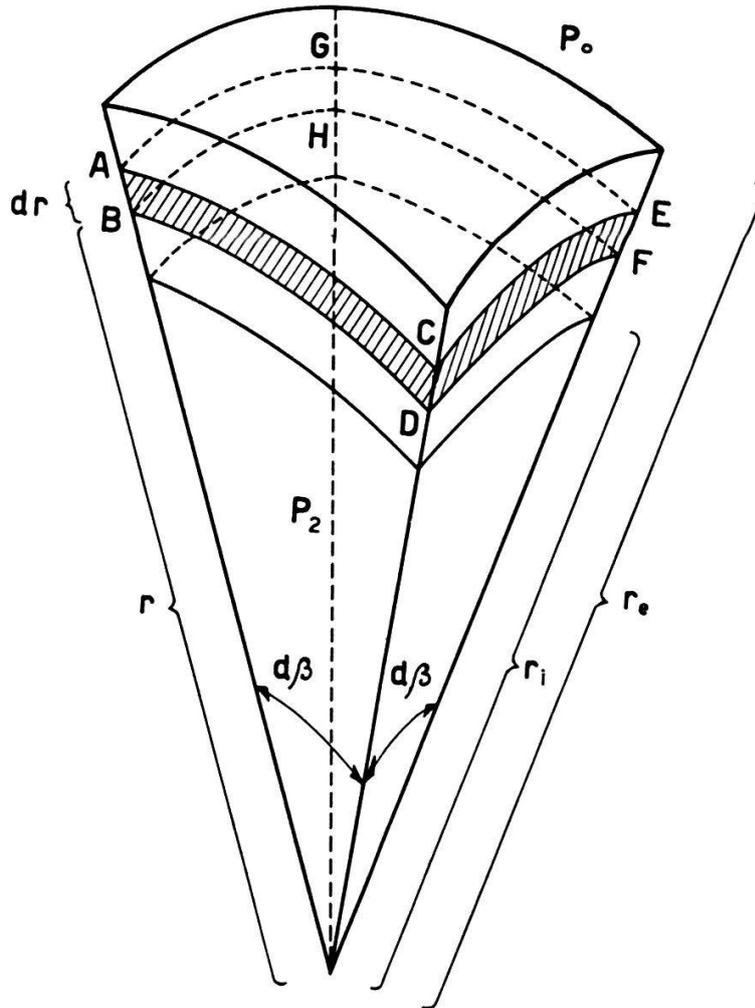


FIG. 2.

$Q(r)$ est une fonction caractéristique de la couche superficielle qui s'annule en dehors de celle-ci.

L'équilibre des forces s'écrit :

$$(7') \quad \underline{2(P-Q) r dr = r^2 dP + 2 r P dr = d(P r^2)}$$

$$\text{Donc (7'')} \quad dP = -2 \frac{Q}{r} dr$$

En intégrant : (7''')
$$P_2 - P_0 = 2 \int_{ri}^{re} \frac{Q}{r} dr$$

Nous écrivons : (8)
$$P_2 - P_0 = \frac{2\alpha(R)}{R}$$

avec (9)
$$\alpha(R) = \int_{ri}^{re} \frac{R \cdot \dot{Q}(r)}{r} \cdot dr$$

où R est un rayon compris entre ri et re qui à priori peut être absolument quelconque.

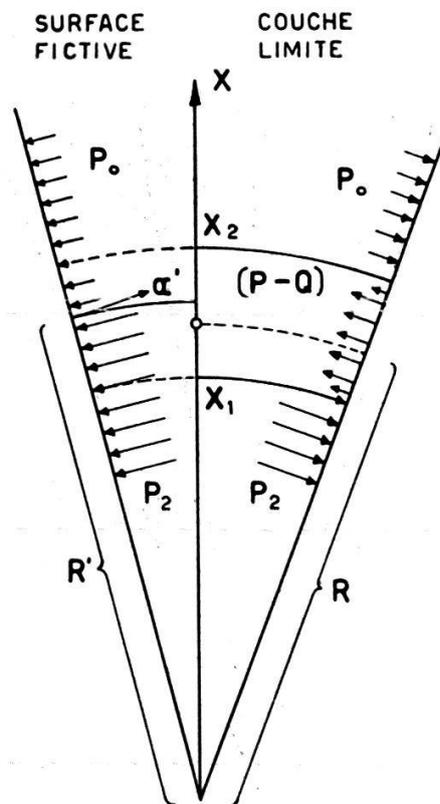


FIG. 3.

Appelons $\varepsilon = re - ri$ l'épaisseur de la couche limite.

Si $R \geq \varepsilon$ on a (10)
$$\alpha_{\infty} = \int_{ri}^{ri+\varepsilon} Q(r) dr$$

Considérons un élément de volume de la phase hétérogène $dV_{12} = r^2(d\beta)^2 \cdot dr$ et faisons-le varier en produisant un accrois-

sement δr de r et $\delta(d\beta)$ de l'angle $d\beta$. (On garde l'épaisseur ε constante).

On a : $\delta(dV_{12}) = 2r(d\beta)^2 dr \delta r + 2r^2 dr d\beta \delta(d\beta)$.

Le travail fourni à cet élément vaut $-(P-Q) \delta(dV_{12}) = -(P-Q) [2r(d\beta)^2 dr \delta r + 2r^2 dr d\beta \delta(d\beta)]$.

Intégrons de r_i à $r_i + \varepsilon = r_e$.

On obtient une première intégrale de la forme :

$$-d\beta^2 \delta r \cdot \int_{r_i}^{r_e} 2(P-Q)r dr$$

qui vaut $-d\beta^2 \delta r (P_0 r_e^2 - P_2 r_i^2)$ en vertu de 7'

et un second terme $-d\beta \delta(d\beta) \int_{r_i}^{r_e} 2(P-Q)r^2 dr$

Posons : $r = R + x$, $r^2 = r(R+x) = Rr + rx$
 $r^2 = Rr + Rx + x^2$.

On a donc (toujours en vertu de 7') :

$$\begin{aligned} -d\beta \delta(d\beta) \int_{r_i}^{r_e} 2(P-Q)r^2 dr &= -d\beta \delta(d\beta) R (P_0 r_e^2 - P_2 r_i^2) \\ &- 2d\beta \delta(d\beta) \left[R \int_{x_1}^{x_2} x(P-Q) dx + \int_{x_1}^{x_2} x^2(P-Q) dx \right] \end{aligned}$$

$P-Q$ étant une fonction de $x + R$. Choisissons R de manière à annuler le terme

$$R \int_{x_1}^{x_2} x(P-Q) dx + \int_{x_1}^{x_2} x^2(P-Q) dx$$

(Nous verrons plus loin la signification de ce choix.)

Cela étant le travail s'écrit simplement :

$$(P_2 r_i^2 - P_0 r_e^2) [(d\beta)^2 \delta r + d\beta R \delta(d\beta)]$$

Or l'aire de l'élément de rayon r vaut $dA = r^2 (d\beta)^2$, la variation : $\delta(dA) = 2r \delta r (d\beta)^2 + 2r^2 d\beta \delta(d\beta)$.

On voit que le travail est proportionnel à l'accroissement d'aire $\delta(dA_{(R)})$, le facteur de proportionnalité étant

$$\frac{1}{2R} (P_2 r_i^2 - P_0 r_e^2)$$

Si l'on tient compte des relations suivantes :

$$P_2 = P_0 + 2 \frac{\alpha(R)}{R}, \quad r_e = R + x_2, \quad r_i = R + x_1 = R - \varepsilon + x_2$$

Ce facteur s'écrit :

$$\alpha(R) = P_0 x_2 - P_2 (\varepsilon - x_2) + \frac{P_2}{2R} (\varepsilon - x_2)^2 - \frac{P_0}{2R} (x_2)^2$$

On aura donc pour l'aire A un travail : δW :

$$(11) \quad \delta W = \left(\alpha_{(R)} - P_0 x_2 - P_2 (\varepsilon - x_2) + \frac{P_2}{2R} (\varepsilon - x_2)^2 - \frac{P_0}{2R} x_2^2 \right) \delta A$$

Si ε^2 est négligeable vis-à-vis de R^2 , on peut laisser tomber les termes quadratiques et la formule (11) se réduit à l'expression classique du travail dans le modèle de la surface fictive.

On peut alors écrire la formule de GIBBS (22) pour l'énergie libre spécifique superficielle :

$$(12) \quad f_{1 \text{ cm}^2} = \alpha_{(R)} + \sum_i \Gamma_i \mu_i$$

où Γ_i est l'adsorption molaire du constituant i , c'est-à-dire le nombre de moles de ce constituant qu'il faut attribuer à la surface pour rendre le modèle équivalent, au point de vue massique, à la réalité.

Montrons encore que dans ces conditions ($\varepsilon \ll R^2$) la surface de référence définie par

$$R \int_{x_1}^{x_2} x (P - Q) dx + \int_{x_1}^{x_2} x^2 (P - Q) dx = 0$$

est pratiquement confondue avec la surface des tensions, et que α' est égal à notre $\alpha_{(R)}$. (Voir fig. 3).

Pour cela, comparons le modèle de la couche limite qui a été adopté dans ces calculs au modèle de la surface fictive de YOUNG (v. fig. 3).

Mécaniquement, ils doivent être équivalents, ce qui entraîne

a) pour les forces

$$\int_{x_1}^{x_2} (P - Q) dx = -\alpha' + P_0 (x_2 - R' + R) + P_2 (\varepsilon - x_2 + R' - R)$$

b) pour les moments

$$\int_{x_1}^{x_2} x (P - Q) dx = -\alpha' (R' - R) + P_0 \left(\frac{x_2^2 - (R' - R)^2}{2} \right) - \frac{P_2}{2} \left[\frac{(x_2 - \varepsilon)^2 - (R' - R)^2}{2} \right]$$

Les équations a et b doivent être considérées comme la définition de la tension superficielle α' et de la surface des tensions dans le modèle de YOUNG.

On a en vertu de 7' :

$$\int_{x_1}^{x_2} r (P - Q) dx = \int_{x_1}^{x_2} R (P - Q) dx + \int_{x_1}^{x_2} x (P - Q) dx = \frac{P_0}{2} (R + x_2)^2 - \frac{P_2}{2} (R - \varepsilon + x_2)^2$$

Etant donné que R a été choisi de manière à annuler

$$R \int_{x_1}^{x_2} x (P - Q) dx + \int_{x_1}^{x_2} x^2 (P - Q) dx$$

on doit avoir :

$$a') \quad \alpha' - P_0 (x_2 - R' + R) - P_2 (\varepsilon - x_2 + R' - R) = -\frac{P_0}{2R} (R + x_2)^2 + \frac{P_2}{2R} (R - \varepsilon + x_2)^2 + \int_{x_1}^{x_2} \frac{x^2}{R^2} (P - Q) dx$$

$$\text{et } b') \quad -\alpha' (R' - R) + P_0 \frac{x_2^2 - (R' - R)^2}{2} - P_2 \frac{(x_2 - \varepsilon)^2 - (R' - R)^2}{2} + \int_{x_1}^{x_2} \frac{x^2}{R} (P - Q) dx = 0$$

On voit d'après b') que R ne diffère de R' que d'une quantité très petite (par des termes en $\frac{\varepsilon^2}{R}$, $\frac{x_2^2}{R}$, $\frac{\varepsilon x_2}{R}$).

La relation a' est alors satisfaite (toujours en négligeant ε^2 vis-à-vis de R^2) si $\alpha' = \alpha_{(R)}$ (car $P_2 - P_0 = \frac{2}{R} \alpha_{(R)}$).

DÉPÔTS LIQUIDES, A GOUTTES TRÈS PETITES.

Revenons aux dépôts liquides qui nous intéressent. Comme précédemment, on a dans toute la masse $\mu_2 - \mu_\infty = \frac{2 \alpha_2 V_{2m}}{R}$.

Le potentiel chimique de la substance adsorbée aura la même valeur à l'équilibre physico-chimique que celui de la substance sous-jacente.

Il faudra donc ajouter à l'expression (7) de l'énergie libre un terme en :

$$n \left(\frac{2 \alpha_2 V_{2m}}{R} \right) \cdot (\Gamma_2 A_2 + \Gamma_{12} A_{12}).$$

On peut admettre que la densité de la couche superficielle ne diffère pas trop de celle du corps massif, de sorte que $\Gamma_2 \cdot V_{2m}$ vaut à peu près x_2 (fig. 3). On posera de même $\Gamma_{12} \cdot V_{2m} = x_2'$

On a alors :

$$(7'') \quad F = n \pi \alpha_2 \cdot \frac{[R^2 (2 + 2 \cos \theta + \cos \theta \sin^2 \theta) + 2 R (2 + 2 \cos \theta) x_2 + 2 R \cdot \sin^2 \theta \cdot x_2']}{}$$

L'équation de continuité s'écrit :

$$n = \frac{\varepsilon \cdot e_0}{\pi (R + x_2)^3 \cdot (2 + 2 \cos \theta + \cos \theta \cdot \sin^2 \theta)}$$

Si la tension superficielle est constante, les extrema sont donnés par la relation suivante :

$$R_2 (2 + 2 \cos \theta + \cos \theta \cdot \sin^2 \theta) + 2 R (2 x_2' \sin^2 \theta + 2 x_2 + 2 x_2 \cos \theta - x_2 \cos \theta \sin^2 \theta) - 4 x_2^2 (1 + \cos \theta) - 2 x_2 x_2' \sin^2 \theta = 0$$

Cette équation a deux racines réelles de signes opposés pour toutes les valeurs de θ sauf $\theta = 0$.

La seule solution positive correspond à un maximum d'énergie libre et n'a d'ailleurs aucun sens physique, car elle est incompatible avec l'hypothèse de base : $R^2 \gg x_2^2$

Si α_2 dépend du rayon, l'énergie libre est donnée par une expression de la forme : $F = \alpha_2 (R) \cdot f(R)$ où $f(R)$ est une fonction positive, décroissante, monotone de la variable R .

Dans ces conditions, F sera optimum pour les valeurs de R satisfaisant à l'équation :

$$\frac{d \alpha_2}{d R} = - \frac{\alpha_2}{f(R)} \cdot \frac{d f(R)}{d R}$$

On peut donc affirmer que si la tension superficielle est constante, ou est une fonction décroissante du rayon de courbure, le seul état prévisible d'équilibre thermodynamique est celui pour lequel R est le plus grand.

LAMES CRISTALINES :

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DU CRISTAL PARFAIT.

Le problème des lames cristallines est considérablement plus compliqué que celui des dépôts liquides.

Il y a toutefois une manière simple de le traiter en supposant que les cristaux obéissent aux relations de WULFF :

$$(13) \quad \frac{\alpha_i}{h_i} = \text{Cte.}$$

où $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_i \dots$ sont les tensions superficielles des faces : 1, 2 ... i ... ayant les aires : $A_1, A_2 \dots A_i \dots$ et distantes respectivement de $h_1, h_2 \dots h_i \dots$ d'un point commun.

On sait que les conditions de WULFF s'obtiennent généralement en annulant la variation $\delta [\sum_i \alpha_i A_i + \lambda V]$ où V est le volume du cristal et λ un coefficient de LAGRANGE.

On considère souvent que cet extremum du terme d'énergie libre $\sum_i \alpha_i A_i$, à volume constant, donne la forme naturelle des cristaux. R. DEFAY et I. PRIGOGINE proposent une interprétation plus précise des relations de WULFF (19).

Ce sont en effet les conditions nécessaires pour qu'un cristal puisse être étudié comme une phase homogène à pression uniforme : p_2 . Celle-ci est alors donnée en fonction des dimensions par une formule du même type que celle de LAPLACE.

$$(14) \quad p_2 = p_0 + \frac{2 \alpha_i}{h_i}$$

Le potentiel chimique devient :

$$(15) \quad \mu_2 = \mu_\infty + \frac{2 \alpha_i}{h_i} V_{2m}$$

Le calcul se fait alors exactement comme dans le cas des gouttes liquides.

Il ne présente pas un très gros intérêt pour les lames minces car l'hypothèse du cristal de WULFF est ici trop restrictive. Nous introduirons de préférence le cristal de la figure 4 dont la forme est caractérisée par deux paramètres a et b .

En réalité, il y a autant de paramètres que de faces cristallines possibles et le calcul pour être parfait devrait les introduire tous (comme par exemple dans la recherche de la forme naturelle des cristaux). Un tel calcul nécessite non seulement la connaissance des tensions superficielles de chacune des faces, mais encore celle des tensions interfaciales de chaque face en contact avec le support. Le modèle de la figure 4 a l'avantage de conduire rapidement à un résultat.

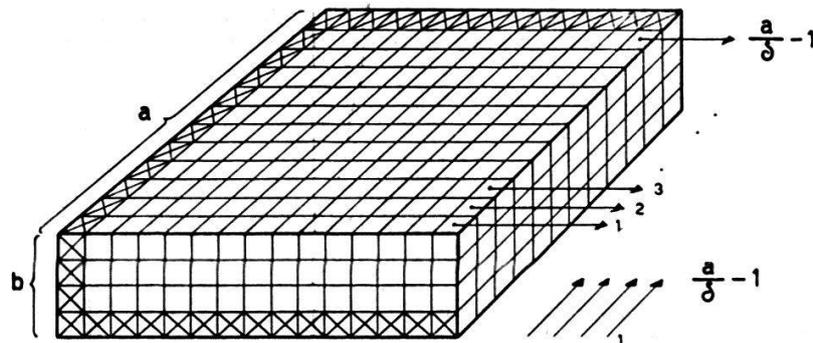


FIG. 4.

Nous nous inspirerons pour évaluer l'énergie libre des méthodes utilisées par STRANSKY, KOSSEL, etc. dans l'étude de la croissance des cristaux (19, 24, 34, 25, 15).

Afin de faciliter le raisonnement, nous prendrons un réseau cubique simple et nous ne tiendrons compte que des interactions entre voisins immédiates.

(STRANSKY a discuté ce fait dans différents cas de cristaux, dont le cristal métallique — voir par exemple la référence 2).

Soit e le travail qu'il faut fournir pour détruire une liaison, et n_i le nombre de liaisons détruites, lorsqu'on arrache la i ème particule.

L'énergie libre du cristal à la température $T = c^{te}$ peut s'écrire :

$$(16) \quad F = N' \varphi(T) - \sum_i e n_i$$

où N' est le nombre total de particules.

Divisons le cristal en petits cubes de côté δ contenant chacun une seule particule.

Si l'on conduit l'arrachement dans l'ordre 1, 2 et 3 ... $\left(\frac{a}{\delta} - 1\right)$... indiqué par la figure 4, en laissant les particules marquées d'une croix sur le dessin, on rompt chaque fois trois liaisons.

Chacune de ces opérations est appelée par KOSSEL *un pas répétable*, car elles nécessitent toutes une même quantité de travail : $3e$.

Il y en aura $\left(\frac{a}{\delta} - 1\right)^2$ pour chaque plan, soit au total :

$$\left(\frac{a}{\delta} - 1\right)^2 \cdot \left(\frac{b}{\delta} - 1\right), \text{ ce qui fait un travail de}$$

$$3e \left(\frac{a}{\delta} - 1\right)^2 \cdot \left(\frac{b}{\delta} - 1\right)$$

Les particules restantes sont alors dans trois plans orthogonaux, elles peuvent être enlevées de la manière suivante :

- a) toutes, sauf celles des 3 arêtes par pas de deux liaisons;
- b) celles des arêtes, sauf celle du sommet, par pas d'une liaison ;
- c) celle du sommet est alors libre.

Cela nécessite un travail :

$$2e \left[2 \left(\frac{a}{\delta} - 1\right) \left(\frac{b}{\delta} - 1\right) + \left(\frac{a}{\delta} - 1\right)^2 \right] + e \left[\left(\frac{b}{\delta} - 1\right) + 2 \left(\frac{a}{\delta} - 1\right) \right]$$

Soit au total :

$$3e \left(\frac{a}{\delta} - 1\right)^2 \left(\frac{b}{\delta} - 1\right) + 2e \left[2 \left(\frac{a}{\delta} - 1\right) \left(\frac{b}{\delta} - 1\right) + \left(\frac{a}{\delta} - 1\right)^2 \right]$$

$$+ e \left[\left(\frac{b}{\delta} - 1\right) + 2 \left(\frac{a}{\delta} - 1\right) \right]$$

On trouve finalement

$$(17) \quad \boxed{F = N' \varphi_{(T)} - \left(3 \frac{a^2 b}{\delta^3} - \frac{a^2}{\delta^2} - 2 \frac{a b}{\delta^2} \right) e}$$

où
$$N' = \frac{a^2 b}{\delta^3}$$

donc (17')
$$\boxed{F = N' (\varphi_{(T)} - 3e) + \left(\frac{a^2}{\delta^2} + \frac{2ab}{\delta^2} \right) e}$$

On a $dF = \delta dT - P_0 dV + \mu dm$.

P_0 étant la pression à l'extérieur du cristal.

Posons pour simplifier : $P_0 = 0$

alors
$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial m} \right)_T$$

Supposons que le cristal s'accroisse, tout en gardant la même forme

$$\left(\frac{da}{a} = \frac{db}{b}\right)$$

$$\begin{aligned} \text{alors : } dF &= dN' (\varphi_{(T)} - 3e) + \left(\frac{2a da}{\delta^2} + \frac{2a db}{\delta^2} + \frac{2b da}{\delta^2}\right) e = \\ &= dN' (\varphi_{(T)} - 3e) + e \left(\frac{2a^2}{b\delta^2} + \frac{4a}{\delta^2}\right) db \end{aligned}$$

$$\text{et } dm = \frac{dN'}{N}$$

m étant le nombre de moles, N le nombre d'AVOGADRO.

On a aussi

$$dm = \frac{1}{N} \left(\frac{2ab da + a^2 db}{\delta^3}\right) = \frac{1}{N \delta^3} (3 a^2) db, \quad \left(\text{puisque } N' = \frac{a^2 b}{\delta^3}\right)$$

donc :

$$\mu = N (\varphi_{(T)} - 3e) + N \delta \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{1}{b} + \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{a}\right) e$$

$$\text{ce qu'on peut écrire } \mu = \mu_{\infty} + \frac{2 N \delta}{3} \left(\frac{1}{b} + \frac{2}{a}\right) e$$

μ_{∞} est la limite vers laquelle tend le potentiel chimique lorsque les dimensions du cristal deviennent très grandes ($\mu_{\infty} = N (\varphi_{(T)} - 3e)$).

Remarquons encore que la tension superficielle vaut :

$$\alpha = \frac{e}{2 \delta^2}$$

(la moitié du travail nécessaire à rompre un cristal dont la section est 1 cm^2).

$$\text{Donc } \mu = \mu_{\infty} + \frac{4 N \delta^3}{3} \alpha \left(\frac{1}{b} + \frac{2}{a}\right)$$

la quantité $N \delta^3$ est le volume molaire Vm

$$(19) \quad \mu = \mu_{\infty} + \alpha Vm \frac{4}{3} \left(\frac{1}{b} + \frac{2}{a}\right)$$

Si $a = b$ on retrouve la formule du potentiel chimique dans un cristal de WULFF (15) et dans les gouttes (6).

Introduisons encore 18 dans l'expression de l'énergie libre. On obtient

$$(20) \quad F = \mu_{\infty} \frac{N'}{N} + 2 a (a^2 + 2 a b) = m \mu_{\infty} + 2 a (a^2 + 2 a b)$$

F comprend donc un premier terme proportionnel à la quantité de substance et un second proportionnel à la surface (c'est le seul terme variable lorsqu'on modifie la forme du cristal en gardant sa masse constante).

Le fait de n'avoir tenu compte que des interactions entre voisins immédiats dans le réseau a deux conséquences importantes :

- 1) L'absence de tension d'arête (voir référence 12).
- 2) L'absence de couche superficielle, la maille étant nécessairement invariante dans tout le cristal.

Bien que cette hypothèse soit justifiée dans certains cas, il est intéressant de faire un calcul de seconde approximation en introduisant l'énergie d'interaction « diagonale » (e_d) de deux particules distantes de : $\delta \sqrt{2}$.

Dans un réseau cristallin indéfini, imaginons l'emplacement d'un petit cristal de volume $a^2 \cdot b$ (fig. 5).

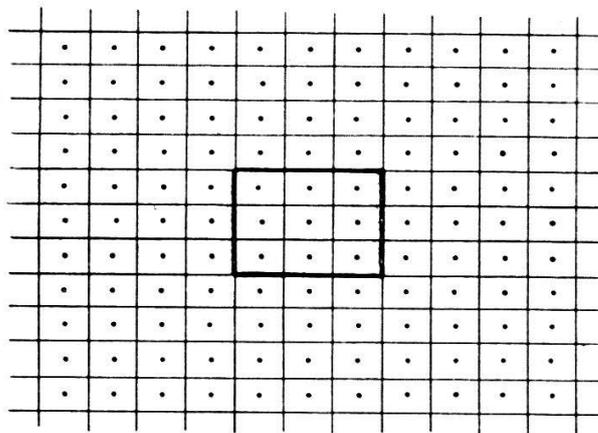


FIG. 5.

Il y a 3 liaisons e et 6 liaisons e_d par particule, de sorte que l'énergie libre des $N' = \frac{a^2 b}{\delta^3}$ particules vaut

$$N' \cdot (\varphi_{(T)} - 3 e - 6 e_d).$$

La séparation du cristal du reste de l'édifice nécessitera un certain travail pour rompre les $2 \frac{a^2}{\delta^2} + 4 \frac{ab}{\delta^2}$ liaisons e et les

$8 \frac{a^2}{\delta^2} + 16 \frac{ab}{\delta^2} + 8 \frac{a}{\delta} + 4 \frac{b}{\delta}$ liaisons e_d . En admettant qu'il n'y a pas de déformation dans la région superficielle, l'énergie libre peut s'écrire :

$$(20') \quad 'F = N' (\varphi_{(T)} - 3e - 6e_d) + \alpha (2a^2 + 4ab) + \gamma (8a + 4b)$$

$$\text{ou (21)} \quad \alpha = \frac{e}{2\delta^2} + \frac{2e_d}{\delta^2} \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{e_d}{2\delta}$$

La tension d'arête est très petite, mais elle peut jouer un rôle lorsqu'on étudie des cristaux de faibles dimensions
($\gamma < \alpha \delta$).

LAMES CRISTALLINES: COUCHE SUPERFICIELLE ET ÉNERGIE LIBRE.

La couche limite est une région déformée du cristal au voisinage de la surface.

Imaginons que l'on ait un édifice cristallin parfait de dimensions : a , a et b , son énergie libre est donnée par (20') :

$$(20') \quad F = c_{te} + \left(\frac{e}{2\delta^2} + \frac{2e_d}{\delta^2} \right) \cdot (2a^2 + 4ab) + \frac{e_d}{2\delta} (8a + 4b)$$

S'il se forme une couche limite, les distances entre les plans réticulaires de la région superficielle qui étaient initialement égales à δ , deviennent : $\delta_1 \delta_2 \dots \delta_j$ et les énergies de couplages correspondantes : $e_1, e_2 \dots e_j, e_{d1}, e_{d2} \dots e_{dj}$, ce qui a pour effet de modifier l'énergie libre d'une quantité :

$$\Delta F = - \left[\left(\sum_{i=1}^j e_i - j e \right) + 4 \left(\sum_{i=1}^j e_{di} - j e_d \right) \right] \cdot \left(\frac{2a^2}{\delta^2} + \frac{4ab}{\delta^2} \right) \frac{1}{2}$$

(j = nombre de plans affectés).

Ainsi le coefficient α vaut :

$$(21') \quad \alpha = \frac{e}{2\delta^2} + \frac{2e_d}{\delta^2} - \frac{\sum_{i=1}^j e_i - j e + 4 \left(\sum_{i=1}^j e_{di} - j e_d \right)}{2\delta^2}$$

$$\text{et (20')} \quad \boxed{F = \alpha (2a^2 + 4ab) + \gamma (8a + 4b)}$$

Remarquons que la surface de référence qui permet d'écrire l'énergie libre sous cette forme simple est celle qui limiterait

le cristal s'il était parfait. Elle ne correspond à rien de particulier dans le cristal réel, sa position étant dans la couche limite ou en dehors de celle-ci selon qu'on a une dilatation ou une contraction de la maille.

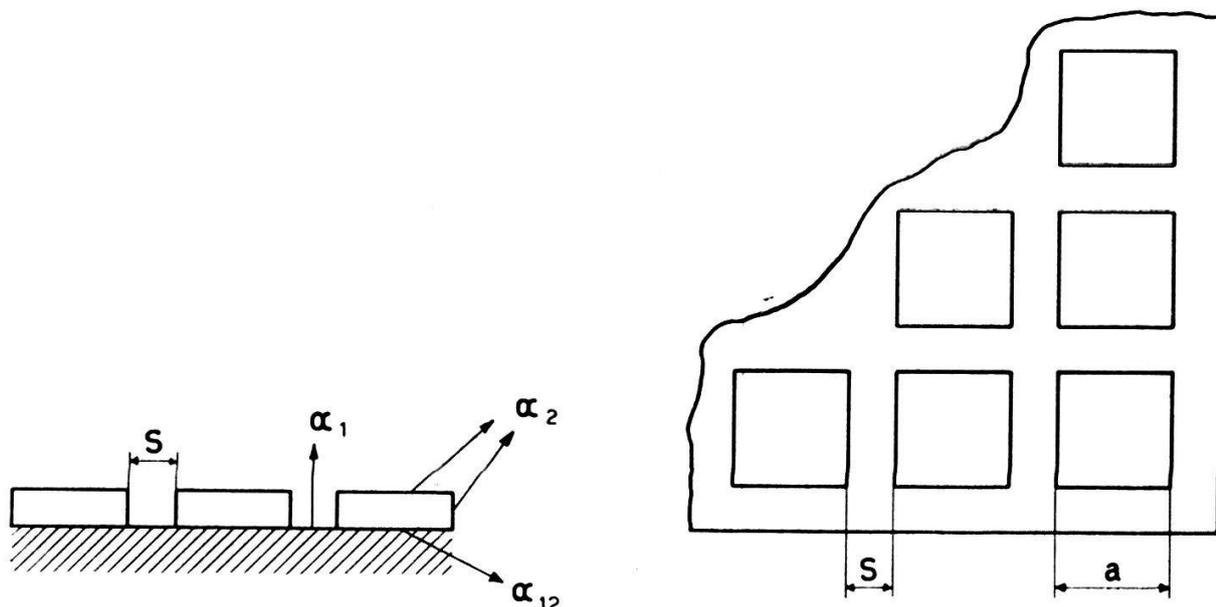


FIG. 6.

Supposons qu'il y a n cristaux identiques par cm^2 de support, répartis uniformément et distants d'une quantité S (fig. 6).

L'énergie libre du dépôt ainsi caractérisé est :

$$(22) \quad F = \text{Cte} + \frac{(\alpha_2 + \alpha_{12} - \alpha_1) n a^2}{+ 4 a b n \alpha_2 + 4 b n \gamma_2 + 4 a n (\gamma_2 + \gamma_{12})}$$

(L'indice 1 se rapporte au support, l'indice 2 au cristal et l'indice 12 à l'interface.)

Etant donné le choix particulier que nous avons fait des plans de référence qui ne correspondent pas exactement à la surface limitant le cristal réel, mais à celle qu'aurait un cristal entièrement homogène de même masse, l'équation de continuité s'écrit simplement :

$n \cdot a^2 \cdot b = \text{Cte}$. Cette constante étant e_0 par définition même

$$(23) \quad n a^2 b = e_0.$$

En éliminant n entre (22) et (23) on obtient :

(22')

$$F = (\alpha_2 + \alpha_{12} - \alpha_1) \cdot \frac{e_0}{b} + 4 \alpha_2 \frac{e_0}{a} + 4 \gamma_2 \frac{e_0}{a^2} + 4 (\gamma_2 + \gamma_{12}) \frac{e_0}{a \cdot b}$$

Remarquons que l'énergie libre se compose d'un terme principal en $(\alpha_2 + \alpha_{12} - \alpha_1) e_0/b + 4 \cdot \alpha_2 e_0/a$ et d'un terme « perturbateur » qui ne peut prendre de l'importance que pour les dépôts extrêmement minces.

LAMES MINCES CRISTALLINES : STABILITÉ THERMODYNAMIQUE.

Nous rechercherons le minimum d'énergie libre en fonction des paramètres caractérisant une lame mince (a - b ou a - S ou b - S) en négligeant le terme d'arête.

On a d'après (22') :

$$\begin{aligned} 1) \quad \frac{\partial F}{\partial b} &= - (\alpha_2 + \alpha_{12} - \alpha_1) \frac{e_0}{b^2} \\ 2) \quad \frac{\partial F}{\partial a} &= - 4 \alpha_2 \frac{e_0}{a^2} \end{aligned}$$

Deux cas sont à envisager :

Premier cas :

$(\alpha_2 + \alpha_{12} - \alpha_1) > 0$. L'énergie libre diminue lorsque a et b augmentent. *La forme la plus stable sera donc caractérisée par un seul gros cristal.*

Ce résultat rappelle celui qui avait été obtenu pour les dépôts liquides.

Il faudra reprendre le calcul en introduisant une condition supplémentaire qui rende compte du fait que la substance ne peut diffuser librement sur le support pour former ce cristal unique.

Second cas :

$(\alpha_2 + \alpha_{12} - \alpha_1) < 0$. L'énergie croît lorsque b augmente et décroît lorsque a augmente.

La forme d'équilibre sera donc une couche compacte recouvrant toute la surface du support.

Introduisons maintenant la distance S entre deux cristaux contigus. Puisque les cristaux sont uniformément répartis,

$$\text{on a : } (24) \quad n(a + S)^2 = 1$$

En remplaçant n par sa valeur tirée de 23 on obtient :

$$(24') \quad b = \frac{e_0 (a + S)^2}{a^2}$$

Ce qui permet d'écrire l'énergie libre sous la forme suivante :

$$(22'') \quad F = 4 \alpha_2 \frac{e_0}{a} + (\alpha_2 + \alpha_{12} - \alpha_1) \frac{a^2}{(a + S)^2}$$

Si $(\alpha_2 + \alpha_{12} - \alpha_1) > 0$, F décroît constamment lorsque S augmente. Or nous avons vu que S ne peut dépasser une valeur S_m .

Celle-ci est naturellement liée à la « tension de vapeur du gaz à deux dimensions » dont nous avons supposé l'existence et qui est responsable des échanges de substance entre agglomérats voisins.

S_m dépendra donc de la température et aussi dans une certaine mesure de a et de b .

En première approximation, nous admettrons que S_m ne dépend que de la température, ce qui justifie le calcul suivant :

$$\frac{dF}{da} = -4 \alpha_2 \frac{e_0}{a^2} + (\alpha_2 + \alpha_{12} - \alpha_1) \frac{2a S_m}{(a + S_m)^3}$$

Annulons cette dérivée :

$$\frac{2 \alpha_2 e_0 (a + S_m)^3}{a^3} - (\alpha_2 + \alpha_{12} - \alpha_1) S_m = 0$$

Or, $\frac{b}{e_0} = \frac{(a + S_m)^2}{a^2}$. On a donc

$$(25) \quad \boxed{b^{3/2} = S_m \cdot e_0^{1/2} \frac{(\alpha_2 + \alpha_{12} - \alpha_1)}{2 \alpha_2}}$$

La grandeur a peut être tirée de (24').

$$\text{On obtient : } (24'') \quad \boxed{a = S_m \frac{e_0 + \sqrt{e_0 b}}{b - e_0}}$$

Discussion.

Nous avons envisagé l'alternative suivante : Une lame mince peut être compacte ou discontinue. Dans le premier cas, a est très grand, $b = e_0$ et $S = 0$. Dans le second, a et b sont donnés par les relations (25) et (24''), S prend alors la valeur la plus grande possible, c'est-à-dire S_m (grandeur qui ne dépend que de la température). Voyons dans quelle mesure les solutions de (25) et (24'') ont une signification physique.

Premier cas : $\alpha_2 + \alpha_{12} - \alpha_1 > 0$.

A) Lorsque l'épaisseur équivalente est inférieure à la valeur $S_m \frac{\alpha_2 + \alpha_{12} - \alpha_1}{2 \alpha_2}$, la solution trouvée correspond à un minimum de l'énergie libre (donnée par (22")). L'épaisseur réelle b est alors supérieure à e_0 et a est d'autant plus petit que $b - e_0$ est plus grand.

Lorsque b se rapproche de la valeur e_0 , on voit que a croît indéfiniment. Le dépôt est alors constitué de plages de substance de plus en plus étendues et distantes les unes des autres d'un petit espace S_m (qui est constant par hypothèse).

Soit η un nombre positif assez petit par rapport à l'unité (par exemple $\eta = 0,1$ ou $0,2$). L'épaisseur équivalente à laquelle on a :

$$\frac{b - e_0}{e_0} = \eta \quad | \quad (26)$$

est en vertu de 25 :

$$(25') \quad \boxed{e_0 = (1 + \eta)^{3/2} S_m \frac{\alpha_2 + \alpha_{12} - \alpha_1}{2 \alpha_2}}$$

$$a \text{ vaut alors } \quad \underline{a \cong \frac{2 S_m}{\eta} \quad | \quad (24'')} \quad | \quad (24'')$$

Prenons par exemple $\eta = 0,1$, alors $a = 20 \cdot S_m$ et

$$e_0 = 0,87 \cdot S_m \frac{\alpha_2 + \alpha_{12} - \alpha_1}{2 \alpha_2}$$

B) Lorsque l'épaisseur équivalente est supérieure à

$$S_m \cdot \frac{\alpha_2 + \alpha_{12} - \alpha_1}{2 \alpha_2}$$

la solution des équations (25) et (24'') n'a plus de sens physique. On trouve en effet : $b < e_0$ et $a < 0$.

L'énergie libre, donnée par (22'') n'a pas d'extremum pour une valeur finie, positive de a .

Quelle que soit la valeur de S , on voit que F est dans ce cas une fonction décroissante monotone de la variable a .

La lame sera donc compacte.

C) Au voisinage de l'épaisseur

$$S_m \cdot \frac{\alpha_2 + \alpha_{12} - \alpha_1}{2 \alpha_2}$$

On peut considérer qu'il y a une incertitude, car a tend alors très rapidement vers une valeur infinie (voir la figure 8).

C'est dans ce domaine d'épaisseur que se fait la transition Lames discontinues - Lames compactes.

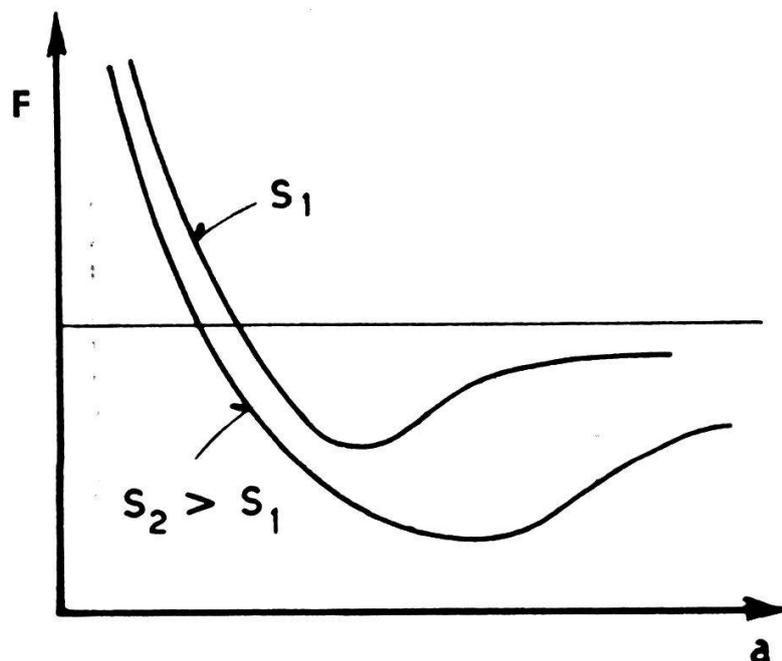


FIG. 7.

D) La figure 7 représente l'énergie libre en fonction de a pour deux valeurs de S_m (c'est-à-dire pour deux températures différentes), dans le cas discuté sous la lettre A).

On voit que si S_m est momentanément augmenté, il se produit un regroupement des cristaux en éléments plus gros, la transformation étant irréversible puisqu'elle s'accompagne d'une diminution d'énergie libre.

Nous nommerons ce phénomène : *Effet thermique irréversible*.

E) Si le mécanisme de formation des agglomérats est bien celui qui a été imaginé, la résistance électrique des lames discontinues doit augmenter rapidement après leur fabrication, puis de moins en moins vite sans toutefois que le phénomène s'arrête complètement. Nous verrons que ce phénomène d'évolution de structure se complique en réalité d'une adsorption gazeuse.

Second cas : $\alpha_2 + \alpha_{12} - \alpha_1 < 0$.

La théorie prévoit une structure compacte, quelle que soit l'épaisseur de la lame.

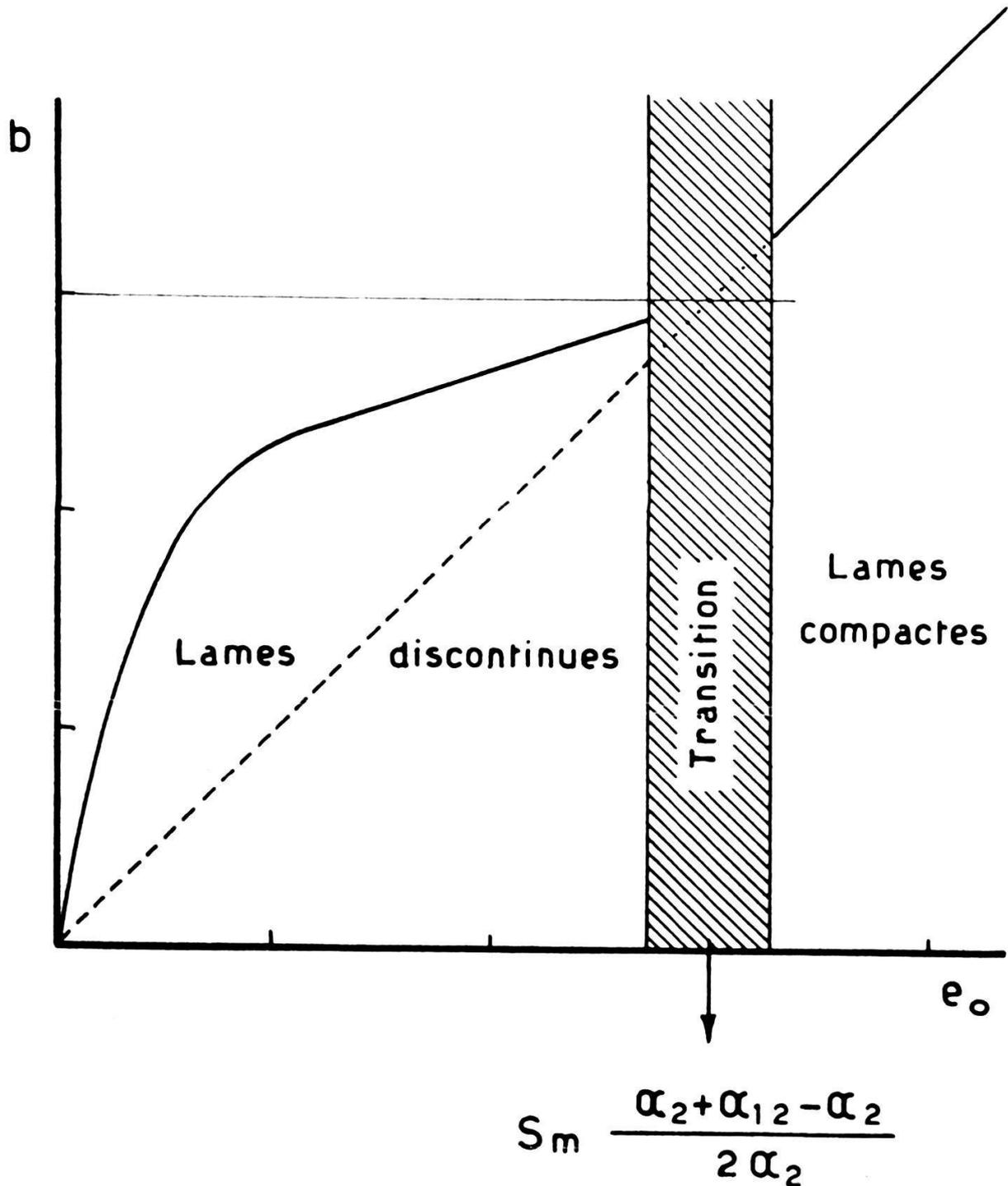


FIG. 8.

Ce résultat ne s'applique probablement plus aux dépôts ultra-minces, car il apparaît alors des circonstances dont il n'a pas été tenu compte dans le calcul. Par exemple : la tension d'arête peut commencer à jouer un rôle et la tension superficielle peut varier considérablement avec les dimensions des cristallites.

En conclusion, la présente théorie permet de prévoir un certain nombre de faits remarquables (effet thermique, épaisseur critique, structure) dont l'existence ne dépend pas uniquement des tensions superficielles, mais encore de la grandeur S_m , introduite ici d'une manière assez formelle, mais dont la signification physique est parfaitement claire. Cette grandeur devient presque essentielle dans l'étude des dépôts solides.

Rappelons encore que nous avons fait les hypothèses suivantes :

1) La validité générale de l'équation de base établie pour un cristal particulier.

2) La possibilité de négliger les termes en énergie d'arête.

3) L'existence d'échanges de matière entre agglomérats par la surface du support.

4) L'invariance de la grandeur S_m caractérisant ces échanges pour différentes dimensions de cristallites.

TROISIÈME PARTIE

Equipement et technique expérimentale

INSTALLATION D'ÉVAPORATION SOUS VIDE.

L'enceinte à vide destinée à la préparation et à l'étude des lames minces est constituée par une cloche en verre munie d'une fenêtre en glace pour les observations optiques (fig. 9). Cette cloche repose sur un joint en caoutchouc pris dans une gorge de la platine (fig. 10). Cette dernière est équipée de huit traversées de courant calculées chacune pour une intensité maximum de 50 A et dont la résistance d'isolement est voisines de 10^{10} ohms.

La mesure du vide se fait au moyen d'un « vacuummètre » Phillips connecté à un galvanomètre enregistreur. L'évaporateur est une petite nacelle en molybdène de 0,03 mm d'épaisseur, 4 mm de largeur et 15 mm de longueur. Le vide poussé est obtenu au moyen d'une pompe à diffusion d'huile speedi-vac type 02, reliée à la platine par l'intermédiaire d'un condenseur à neige carbonique. Celui-ci a été construit de manière à ne pas réduire sensiblement le débit d'aspiration.

L'installation à vide préliminaire comporte une pompe à palette à deux étages et un réservoir de 50 litres muni de robinets. Les connexions entre les différents organes du circuit sont assurées par des tubes flexibles en tombac (Boa-Spira) (fig. 9).

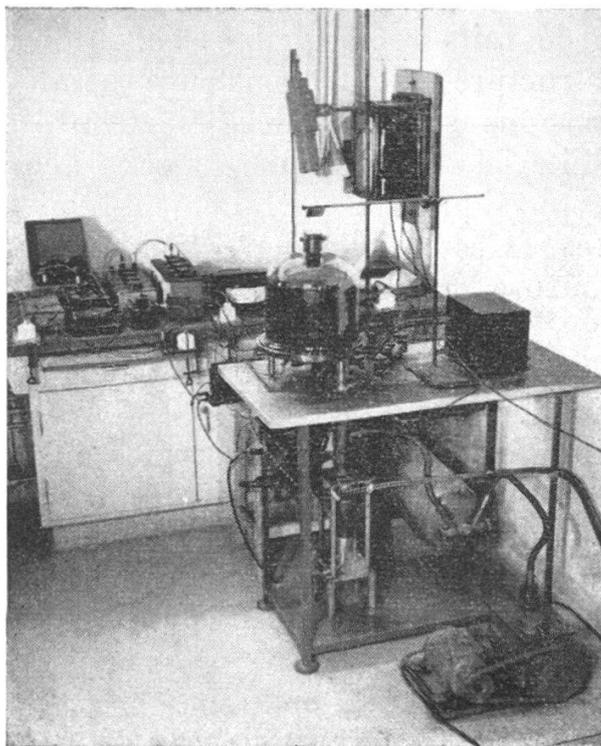


FIG. 9.

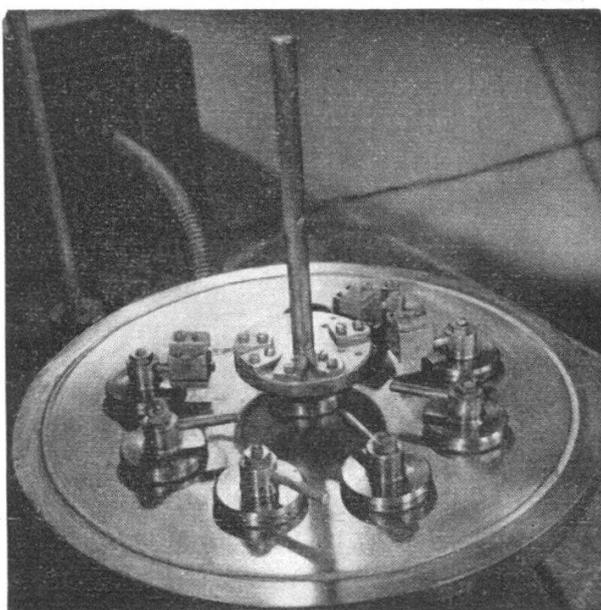


FIG. 10.

INSTALLATION ÉLECTRIQUE.

L'équipement électrique comprend principalement un transformateur 220 V primaire; (10 V 50 A) secondaire destiné au chauffage et un générateur de courant continu 2000 V ali-

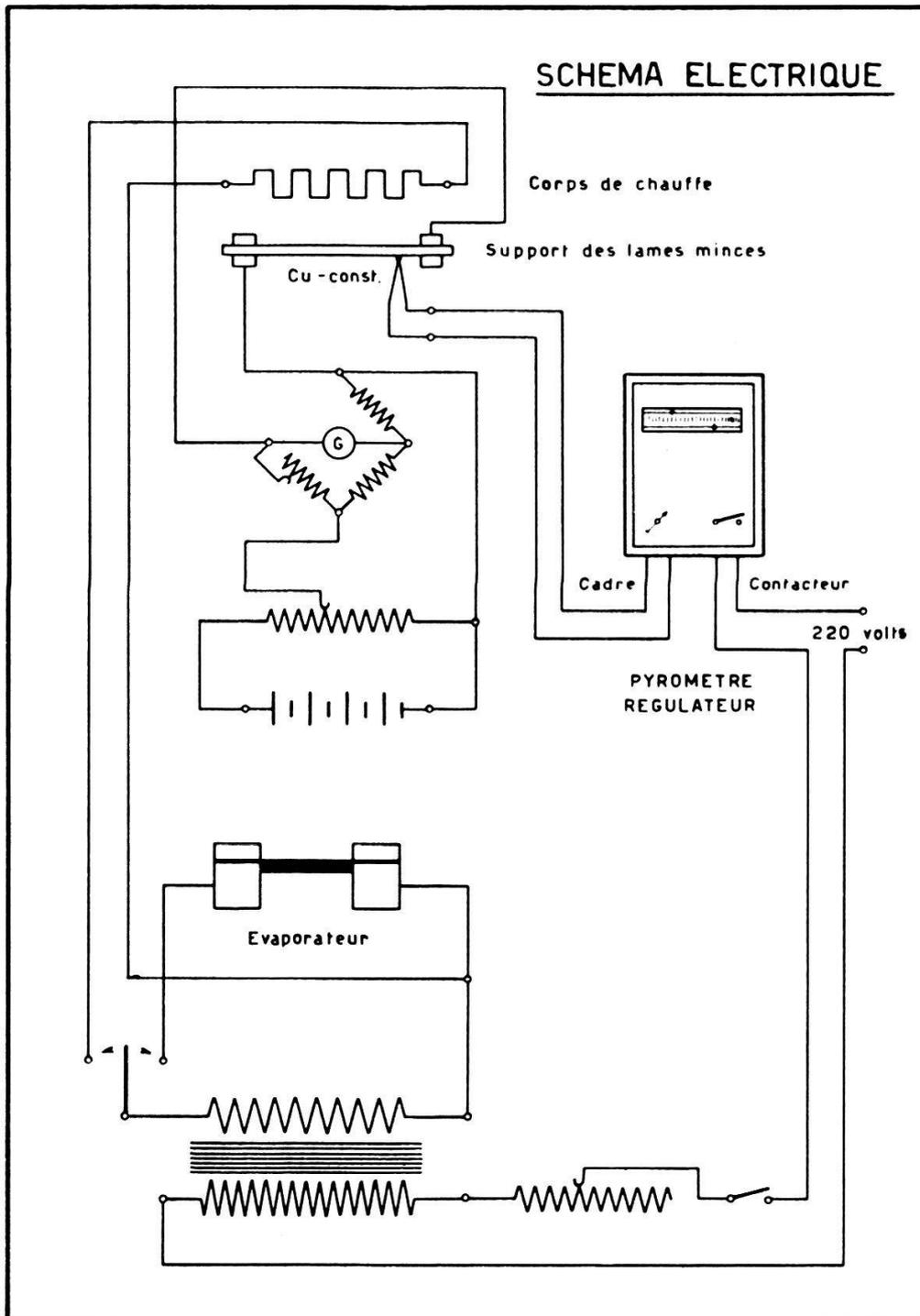


FIG. 11.

mentant le vacuummètre Phillips. Nous avons de plus un dispositif permettant de régler à volonté la température des lames entre 20°C et 200°C avec une précision de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Il est constitué par un pyromètre régulateur à « palpeur » mécanique, commandant au moyen d'un relais « tout ou rien », le courant d'un corps de chauffe. Celui-ci agit par rayonnement. Il est réalisé en molybdène pour deux raisons :

1. la faible tension de vapeur de ce métal même à haute température ;

2. sa résistance électrique à fort coefficient thermique permettant une meilleure régulation.

Nous utilisons un thermocouple cuivre-constantan en fil de 0,1 mm de diamètre fixé au support de la lame mince. Le schéma de l'installation est reproduit à la figure 11.

MICROBALANCE.

Nous avons réalisé une microbalance de gravité destinée à la mesure des épaisseurs. Elle est en verre de 0,7 mm de

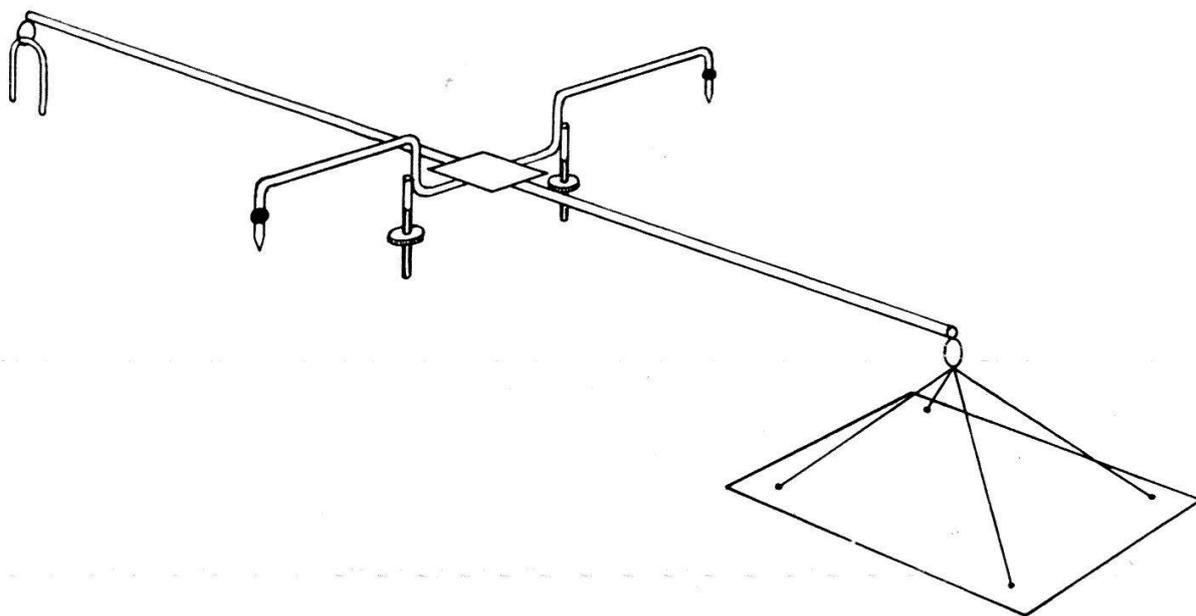


FIG. 12.

diamètre (fig. 12). Les couteaux sont remplacés par deux pointes en acier (pivots de galvanomètre) reposant sur une base en corindon. Une petite vis moletée permet de régler la sensibilité en déplaçant le centre de gravité. Un plateau en aluminium est fixé à l'une des extrémités du fléau par un fil flexible. Il est destiné à recevoir les dépôts métalliques. Les différentes soudures sont faites au moyen d'une cire à vide dure. Le poids de l'ensemble n'excède pas 0,7 gr. La lecture se fait en repérant, au moyen d'un cathétomètre, la position d'un spot lumineux formé après réflexion sur un miroir. Il a été également prévu un dispositif d'enregistrement photographique. La figure 13 représente le diagramme obtenu lors de la formation d'une lame de 4 μ m en 4 minutes. Pour les besoins de la publication, la figure a dû être réduite

deux fois. La sensibilité est de $5,10^{-7}$ gr/mm, le tambour enregistreur étant placé à 3 m du miroir.

Remarquons pour terminer que la majeure partie de notre matériel a été construit à l'atelier de l'École polytechnique par le mécanicien du laboratoire de physique M. H. RIEBEN à qui va notre reconnaissance.

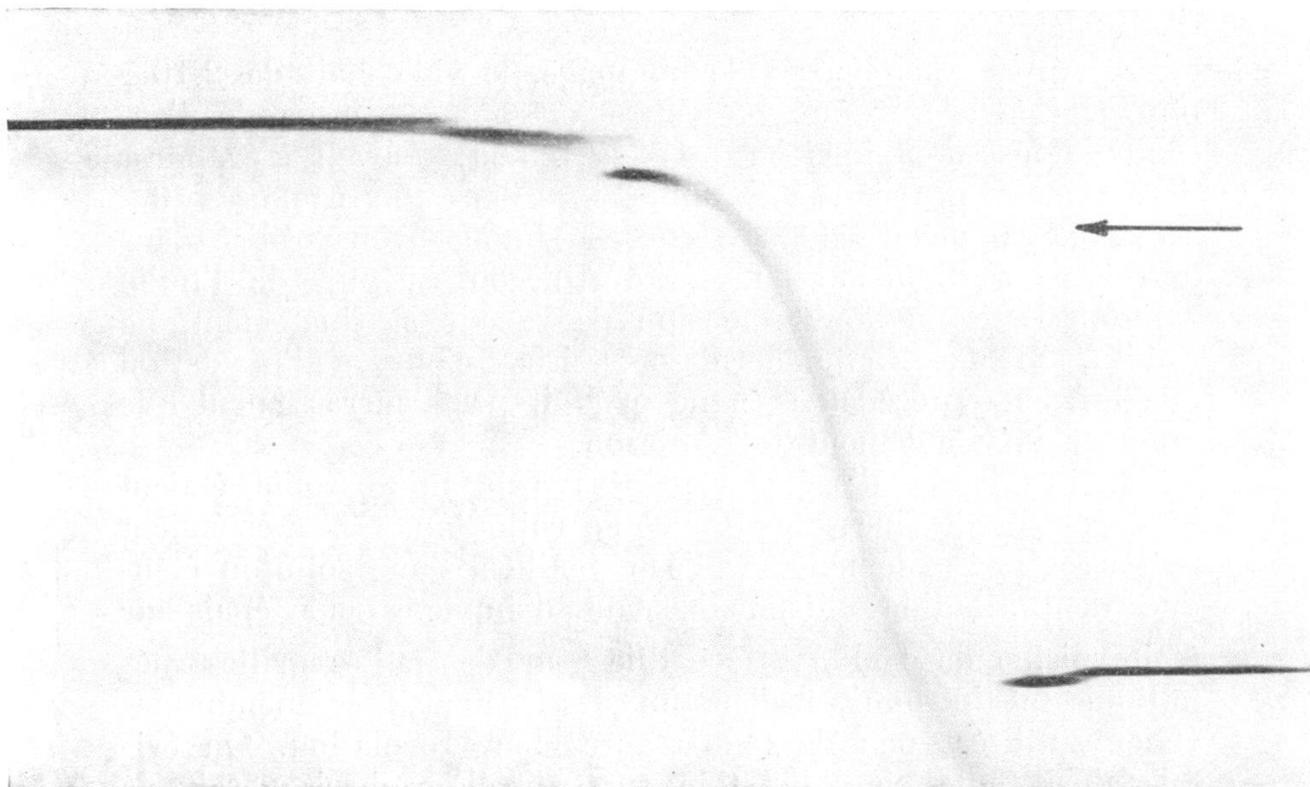


FIG. 13.

Echelles : $\frac{1 \text{ min}}{| \text{---} |}$ $\frac{1 \mu \text{ gr.}}{| \text{---} |}$

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE.

Parallèlement à des observations au microscope électronique, nous avons mesuré les propriétés électriques des lames d'argent à différentes températures.

Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

1. L'argent préparé par double électrolyse avait un haut degré de pureté (999,95 ‰).

2. L'évaporateur était nettoyé électrolytiquement afin d'éliminer les traces d'impuretés qui peuvent produire des dépôts parasites. Le procédé décrit par H. DUFOUR et J. SURUGUE (31) consiste à faire passer un courant alternatif dans une solution de soude à 10 % en utilisant le métal à traiter

comme électrodes. Pour plus de précautions, cette opération était complétée par un chauffage à haute température dans le vide (Flashing)¹.

Le molybdène de 0,03 mm est fragile, surtout lorsqu'il s'est recristallisé. Nous avons cependant choisi des rubans de cette épaisseur après quelques essais, car ils sont particulièrement faciles à purifier par les méthodes qui viennent d'être décrites.

3. Après deux heures de pompage, le vide était de $2 \cdot 10^{-5}$ mm Hg environ. Pour permettre un bon dégazage de l'enceinte, nous attendions encore 4 à 5 heures avant d'évaporer l'argent. La pression était alors inférieure ou égale à 10^{-5} mm Hg. Au début de nos recherches, nous avons utilisé dans la pompe à diffusion de l'huile Apiezon A, puis de l'huile Apiezon B à plus faible tension de vapeur et finalement, de l'huile silicone. Cette dernière résiste mieux à l'oxydation que les deux précédentes et ne produit pas l'encrassement que donnent inévitablement les Apiezon.

4. Les lames d'argent destinées à la microscopie étaient déposées sur de fines membranes en collodion. Celles-ci étaient préparées par étalement sur l'eau distillée d'une solution étendue de Parladion² dans l'acétate d'amyle. Leur épaisseur était voisine de 150 Å. Recueillies sur de petites grilles métalliques et introduites dans un dessiccateur, ces membranes étaient utilisées peu de temps après leur formation. On évitait ainsi toute contamination superficielle qui risquerait de modifier les résultats. Pour la même raison, de grandes précautions étaient prises durant la fabrication et la manipulation de ces pellicules.

5. La technique adoptée pour les mesures électriques était la suivante :

Sur une plaque de quartz convenablement nettoyée, on plaçait une membrane de collodion semblable à celles utilisées en microscopie électronique. On déposait à sa surface une couche d'argent divisée en deux plages contiguës par un petit écran (fig. 14). Celui-ci était simplement un fil métallique dont le diamètre pouvait varier de 0,1 mm à quelques mm selon les cas. Les plages d'argent (A et B) constituaient les électrodes entre lesquelles était formée la lame que l'on voulait étudier. Il va sans dire que la résistance des électrodes devait être suffisamment petite pour ne pas perturber les

¹ Au début de nos recherches, nous n'utiliserons que le « Flashing ».

² Collodion de composition très constante fabriqué par la maison Mallinckrott Chemica Work, New-York.

mesures (en fait elle ne dépassait jamais quelques ohms). La source de vapeur métallique n'étant pas parfaitement ponctuelle, un écran cylindrique ne produit pas une coupure nette du dépôt, mais une décroissance régulière sur quelques microns. De ce fait, la valeur de d (fig. 14) est entachée d'une petite erreur. Cet inconvénient est toutefois largement compensé, car une telle décroissance assure un bon contact entre les électrodes et la lame mince.

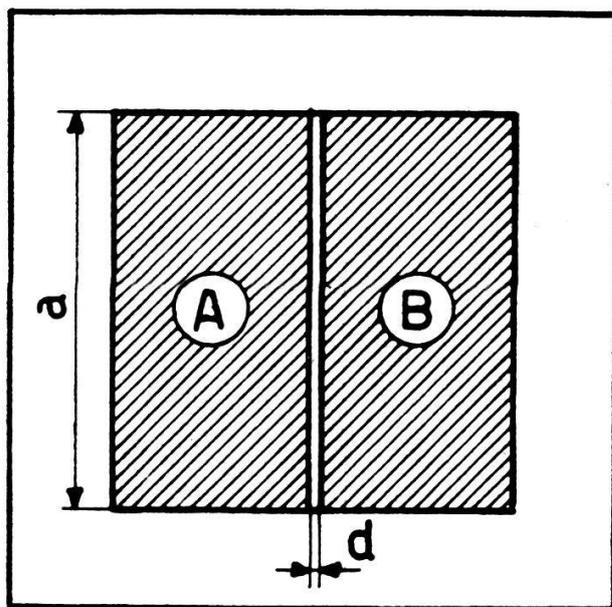


FIG. 14.

MÉTHODES DE MESURES ÉLECTRIQUES ET D'OBSERVATIONS.

Nous disposons en général dans la cloche deux plaques-supports destinées aux mesures électriques et quelques grilles pour les observations microscopiques. L'une des plaques permettait d'enregistrer la courbe d'évolution, c'est-à-dire la valeur du courant traversant la lame mince pendant et après sa formation en maintenant aux bornes des électrodes une tension constante. L'évolution était pratiquement terminée après 15 à 30 heures. La seconde plaque permettait l'étude proprement dite de la lame qui n'était soumise à aucune tension avant sa stabilisation. On mesurait alors ses propriétés électriques au moyen d'un galvanomètre ou en utilisant un pont de Wheatstone.

Dans le premier cas, on obtenait la courbe caractéristique $I = f(V)$, dans le second, on déterminait le quotient $\frac{V}{I} = R(V)$.

L'observation microscopique se faisait également après stabilisation des lames. Elle nécessitait évidemment un passage

de celles-ci à l'air atmosphérique. Il a été constaté que le faisceau électronique produit d'importantes modifications de structures en traversant un dépôt métallique mince.

Pour minimiser cet effet, la mise au point du microscope se faisait sur une partie sacrifiée de la préparation. L'intensité était ensuite fortement diminuée et le porte-objet déplacé de manière à amener dans le champ d'observation une région non encore altérée de la lame qui pouvait être ainsi photographiée avec un temps de pose convenable sans subir trop de dommage. Cette méthode déjà utilisée par VON ARDENNE dans un travail biophysique (18) fait beaucoup intervenir le facteur chance. On n'est en effet jamais certain de tomber sur une partie favorable de l'objet étudié puisqu'aucune observation visuelle n'est possible avant la photographie.

Nous avons utilisé un microscope Trüb-Täuber mis obligeamment à notre disposition par M. le professeur EXTERMANN, à l'Institut de physique de Genève. La tension accélératrice était de 50 kV et le grossissement électronique de 10 000 x. La puissance spécifique du faisceau avait les valeurs suivantes (38) :

Valeur maxima :	500-600 W/cm ²
Valeur utilisée pour une observation normale :	100 W/cm ²
Valeur lors d'une photo (6 sec. de pause) :	9 W/cm ²

MESURE DE L'ÉPAISSEUR.

Les procédés optiques consistent à déposer la lame sur une partie seulement d'un support plan et à recouvrir le tout d'une couche « épaisse » réfléchissante (dont la structure est compacte). On réalise ainsi un miroir ayant une surépaisseur sur une fraction de sa surface (fig. 15). On mesure ensuite par une méthode appropriée la différence de chemin optique entre le rayon réfléchi sur la surépaisseur et le rayon réfléchi en dehors de celle-ci. Si la structure de la lame étudiée n'est pas continue, il convient de distinguer deux cas :

1. La lame mince et la lame réfléchissante sont en même substance. Leur superposition donne alors une couche compacte. On ne détermine pas dans ce cas l'épaisseur réelle qu'avait la lame avant d'être recouverte, mais l'épaisseur qu'elle aurait eue si elle avait été compacte. On l'appelle « épaisseur équivalente ».

2. La lame mince et la lame réfléchissante sont en matières différentes. On ne peut alors rien conclure de la mesure, car la lame mince subit une modification de structure dont on ne

sait rien à priori. On peut toutefois penser que la valeur ainsi obtenue est comprise entre l'épaisseur réelle et l'épaisseur équivalente. Ces vues sont d'ailleurs confirmées par les mesures de D.-G. AVERY faites sous la direction de TOLANSKY (35).

Parmi les méthodes de détermination des faibles chemins optiques, signalons :

1. La méthode de TOLANSKY (36) (précision $\frac{\lambda}{250}$) qui est employée par la plupart des chercheurs.

2. La méthode de ZERNICKE (39) (précision $\frac{\lambda}{250}$).

3. La méthode mise au point au laboratoire de physique E. P. U. L. par notre collègue et ami M. B. VITTOZ (37) (précision $\frac{\lambda}{1000}$).

Nous avons fait un certain nombre de déterminations par les méthodes 2 et 3. Toutefois, étant donné l'impossibilité de mesurer avec certitude l'épaisseur réelle d'une lame mince au moyen d'un procédé optique, nous avons en général préféré déterminer l'épaisseur équivalente par simple pesée.

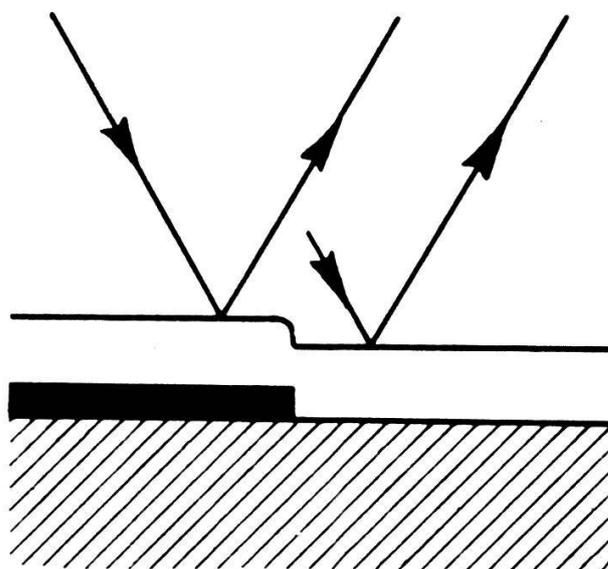


FIG. 15.

Après différents essais, nous avons opté pour une microbalance de gravité au lieu de la classique balance de torsion (voir description à la page 7). La dernière est en effet plus délicate que la première, ce qui est dans notre cas un grave défaut, car le pompage et le remplissage de l'enceinte à vide peuvent produire de forts courants d'air.

Nous calculons les épaisseurs équivalentes en admettant une densité de $10,5 \text{ g/cm}^3$ pour l'argent. Les quelques mesures optiques qui ont été faites justifient d'ailleurs l'emploi de cette valeur (aux erreurs expérimentales près). En pratique, il n'était pas toujours possible, pour des raisons d'encombrement, d'introduire la microbalance dans l'enceinte à vide en même temps que les différents supports destinés à l'étude des lames minces. On procédait alors par substitution en réalisant dans les mêmes conditions un second dépôt sur la balance seule. Toutes choses étant gardées constantes (masse totale d'argent évaporée, distances, vitesses d'évaporation), il n'y a aucune raison que l'épaisseur ainsi mesurée ait une valeur incorrecte.

QUATRIÈME PARTIE

Mesures électriques

DÉFINITIONS ET CONVENTIONS.

Connaissant le quotient $\frac{V}{I}$, on peut déterminer la grandeur spécifique σ par la formule :

$$(27) \quad \frac{V}{I} = \sigma \frac{d}{a}$$

(a et d sont définis à la figure 14).

Pour les lames minces n'obéissant pas à la loi d'OHM, σ est une fonction du champ électrique $E = \frac{V}{d}$ appliqué entre les électrodes. On l'appelle alors :

résistivité superficielle à champ constant.

La puissance dissipée par unité de surface vaut :

$$(28) \quad P_s = \frac{E^2}{\sigma}$$

Dans les mesures que nous avons faites pour déterminer la valeur de σ en fonction de l'épaisseur équivalente, nous avons choisi

$$E = c^{te} = 100 \text{ V/cm}$$

On a dans ces conditions :

TABLEAU I

$E = 100 \text{ V/cm}$:

$\sigma = 10^6 \Omega$	$P_s = 10^{-2} \text{ W/cm}^2$
$\sigma = 10^7 \Omega$	$P_s = 10^{-3} \text{ W/cm}^2$
$\sigma = 10^8 \Omega$	$P_s = 10^{-4} \text{ W/cm}^2$
$\sigma = 10^9 \Omega$	$P_s = 10^{-5} \text{ W/cm}^2$
$\sigma = 10^{10} \Omega$	$P_s = 10^{-6} \text{ W/cm}^2$

Nous avons déjà parlé de l'abondante terminologie utilisée pour désigner les différents états des lames minces.

Elle se justifie par un certain nombre de faits en dehors même de toute observation microscopique.

Celle-ci est cependant indispensable si l'on veut attribuer à ces expressions une signification précise et correcte.

Nous verrons par la suite que les lames dont la résistivité décroît lorsque le champ électrique augmente sont constituées par de petits agglomérats métalliques séparés les uns des autres. Nous les appellerons, en anticipant un peu, *lames discontinues*, par opposition aux *lames continues* (poreuses ou compactes).

RÉSISTIVITÉ, ÉPAISSEUR ET VITESSE DE FORMATION.

Nous donnons à la figure 16 les différentes valeurs de la résistivité superficielle qui ont été relevées au cours de nos recherches. Les points rapportés sur ce diagramme n'occupent pas n'importe quelle position dans le plan $\sigma - e_0$, mais appartiennent à trois courbes bien distinctes : (*a*, *b* et *c*).

La vitesse de formation était tout à fait quelconque entre $1 \text{ m}\mu/\text{min.}$ et $200 \text{ m}\mu/\text{min.}$ (v. tableau II). Il ne nous a pas été possible de la faire varier davantage. Nous étions limités par les performances mêmes de notre installation et par le rayonnement infrarouge de l'évaporateur qui empêchait les opérations très lentes, sous peine d'échauffement prohibitif. La température du support était de $19,5^\circ \text{ C} \pm 1,5^\circ \text{ C}$.

La vitesse d'évaporation détermine la position de σ sur l'une ou l'autre des courbes dont nous avons parlé.

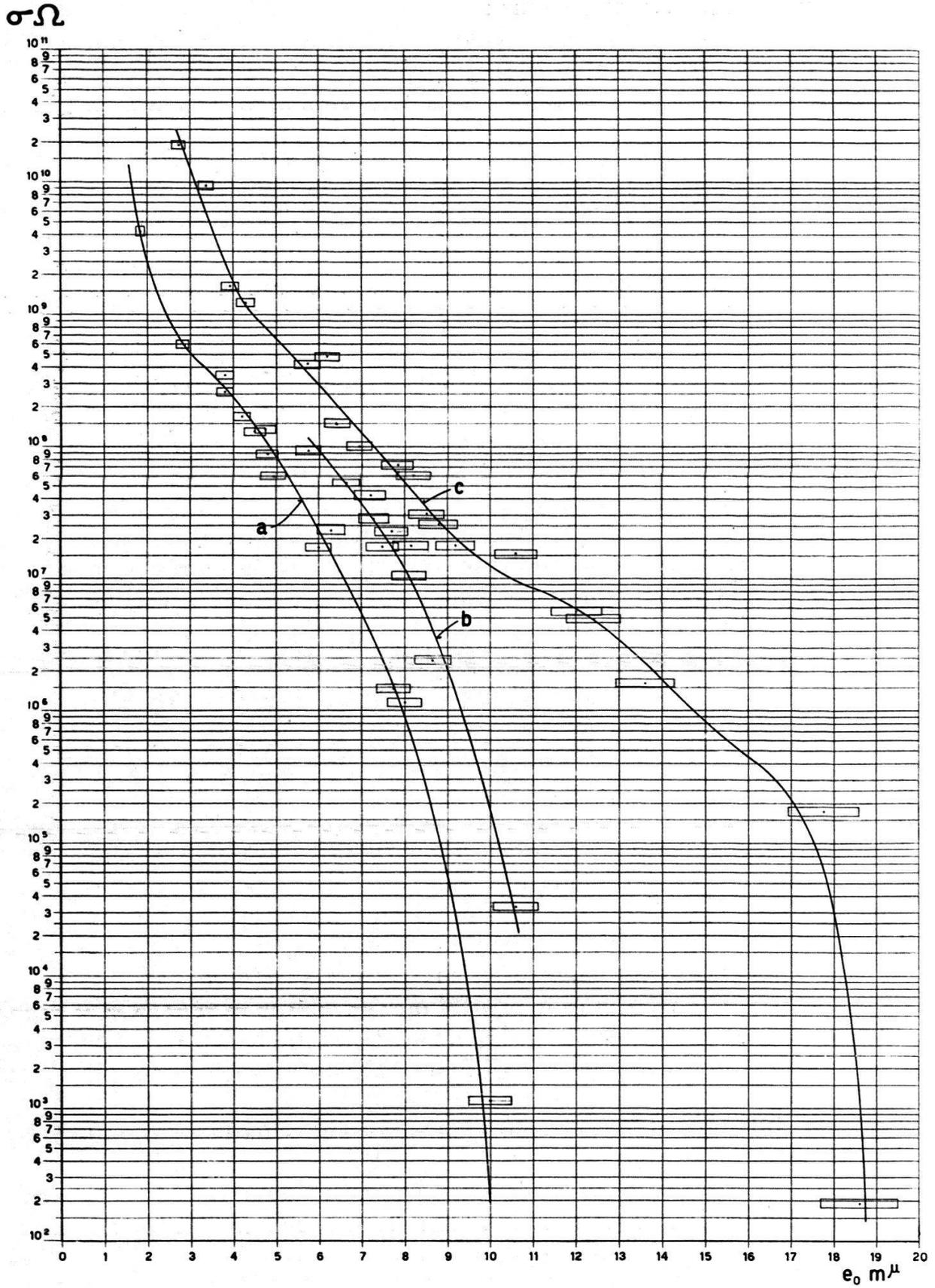


FIG. 16. — Evolution sous champ électrique nul.

TABLEAU II

<i>Domaine d'épaisseur</i> m μ	<i>Vitesse de formation</i> m μ /min
$2 \leq e_0 < 4$	2
	3,5
	18
	20
	30
$4 \leq e_0 < 6$	124
	1,4
	1,8
	2,7
	5,5
$6 \leq e_0 < 7$	17
	43
	50
	63
	4
$7 \leq e_0 < 9$	10
	14
	18
	37
	55
$9 \leq e_0 < 11$	5,6
	7,5
	12
	15
	20
$11 \leq e_0 < 19$	34
	35
	35
	40
	49
$9 \leq e_0 < 11$	50
	80
	3,5
	15
	22
$11 \leq e_0 < 19$	50
	60
	5
	6,2
	20
$11 \leq e_0 < 19$	27
	27
	35
	177

A titre d'exemple, pour des couches de 7 à 9 m μ on a environ :

TABLEAU III

Vitesse de formation	Courbe
> 50 m μ /min	<i>a</i>
comprise entre 15 m μ /min et 50 m μ /min	<i>b</i>
< 15 m μ /min	<i>c</i>

Ces chiffres ne sont que des ordres de grandeurs, car les domaines de vitesses pour lesquelles σ est sur *a*, *b* ou *c* dépendent beaucoup des conditions expérimentales : température, qualité du vide, nature des gaz résiduels, état de dégazage du support.

D'autre part, les valeurs instantanées $\frac{d e_0}{d \tau}$ étant difficilement mesurables, nous nous sommes bornés dans la plupart des cas à déterminer la valeur moyenne $\left| \frac{e_0}{\Delta \tau} \right|$. Celle-ci ne caractérise qu'assez imparfaitement une évaporation. Nous avons constaté par des mesures à la microbalance que dans nos conditions de travail $\frac{d e_0}{d \tau}$ est sensiblement constant, sauf au tout début de l'opération. Il est possible que ce fait ait une certaine importance.

Il semble peu probable que la répartition de la résistivité sur trois courbes dans le plan $\sigma - e_0$ soit due à des circonstances fortuites ou encore à une particularité de notre mode opératoire.

*De toute manière, quelle que soit la généralité de ce fait d'expérience, il nous sera fort utile par la suite, car nous pouvons désigner simplement une lame d'épaisseur donnée par un indice *a*, *b* ou *c*¹.*

Une remarque s'impose encore lorsqu'on examine la forme des courbes $\sigma - e_0$: en dessus d'une épaisseur critique la résistivité superficielle varie extrêmement rapidement. Nous verrons que cette valeur a une signification physique importante, car elle coïncide avec l'apparition d'une structure poreuse caractéristique (v. tableau IV).

¹ Nous parlerons de lames de type *a*, type *b*, type *c*, selon que σ est sur la courbe *a*, *b* ou *c* de notre diagramme.

TABLEAU IV

<i>Courbe</i>	$e_{0.c}$
<i>a</i>	10 m μ
<i>b</i>	10,5 m μ
<i>c</i>	18 m μ

EVOLUTION.

Lorsqu'une lame métallique vient d'être formée, elle n'a pas immédiatement sa structure définitive. Il faut attendre 15 à 30 heures pour qu'elle soit entièrement stabilisée. Ce phénomène appelé *évolution spontanée* s'accompagne d'une modification des propriétés physiques et très particulièrement de la résistivité électrique. Nous avons enregistré dans un grand nombre de cas la courbe dite d'évolution $1/\sigma$ en fonction du temps (v. fig. 23 et 24).

La pente $\frac{d(1/\sigma)}{d\tau}$ est positive dans le cas de lames continues, et négative dans le cas de lames discontinues. On pourrait s'attendre à trouver un extremum de la courbe d'évolution pour les dépôts faisant la transition entre ces deux catégories. Cela n'apparaît dans aucun de nos enregistrements. Cependant M. PERROT et Mlle ARCAIX ont observé l'existence d'un maximum (29). Les lames présentant cette particularité appartiennent sans doute à un domaine assez restreint d'épaisseur. C'est probablement la raison pour laquelle ce phénomène est difficilement observable.

L'évolution spontanée est due essentiellement à deux causes :

1. *L'absorption gazeuse* qui se produit même aux très basses pressions à la surface encore vierge du métal.

2. *Les transformations de structures*. La lame primaire n'est pas dans un état de cristallisation stable ou métastable. Elle subit par la suite un réarrangement cristallin. Celui-ci entraîne probablement une modification de la géométrie des discontinuités. La simple mesure de la résistance ne permet pas de dire quelle part de l'évolution est due à (1) ou à (2).

ACTION DU CHAMP ÉLECTRIQUE.

Il n'est pas dans notre intention de discuter en détail l'effet du champ électrique appliqué aux bornes d'une lame mince pendant sa formation et sa stabilisation. Une étude en a été faite par MM. M. PERROT et J.-P. DAVID (30). Nous nous bornerons

à constater que les points reportés sur le diagramme (17) forment deux courbes *d* et *e*. Pour des épaisseurs inférieures à $10 \text{ m}\mu$ *d* est toujours en dessus de *a*, et *e* en dessus de *c*. Quelques points laissent prévoir (comme dans le cas où le champ est nul) l'existence d'une troisième courbe. Nous n'avons toutefois pas approfondi cette question, préférant étudier d'une manière plus particulière les dépôts formés en l'absence de tout champ électrique.

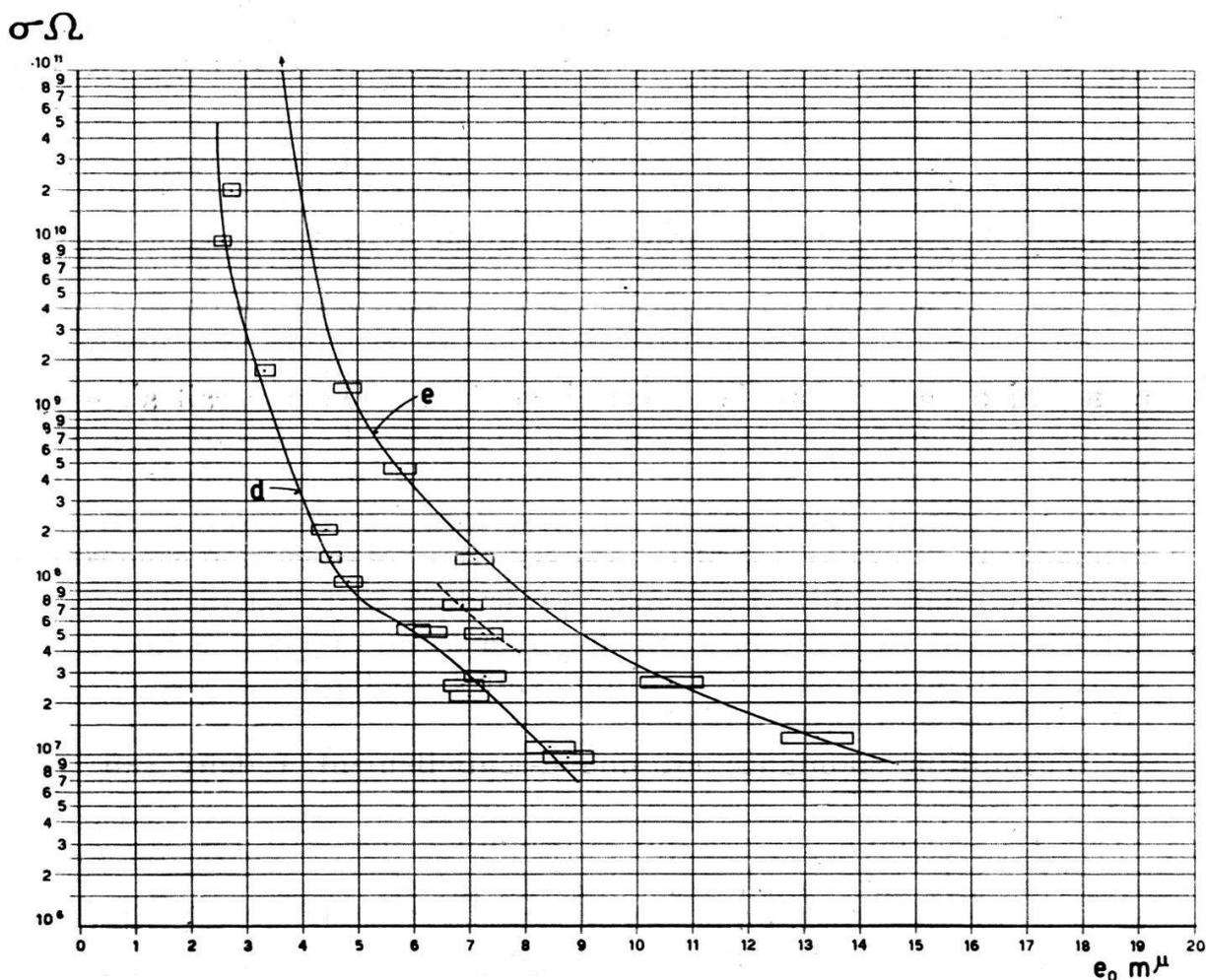


FIG. 17. — Evolution sous $E \approx 100 \text{ V/cm}$.

EFFET THERMIQUE.

Lorsqu'on chauffe une lame mince métallique en dessus de sa température de formation, on constate que la résistance varie considérablement (11).

Cet effet est en grande partie irréversible. Nous verrons par la suite qu'il correspond à un remaniement profond de structure. Il est dès lors compréhensible qu'il faille maintenir la température constante pendant 10 à 30 heures avant de pouvoir faire une mesure électrique valable.

La transformation lente qui suit une élévation de température peut être appelée *évolution thermique*, par analogie avec l'évolution spontanée dont il a été question. L'analogie n'est d'ailleurs pas purement formelle, car dans les deux cas, il s'agit d'un réarrangement cristallin (fig. 22).

Nous avons déterminé l'effet thermique en fonction de la température pour un certain nombre de lames d'épaisseurs différentes (fig. 18 et 19). Etant donné le temps considérable nécessité par chaque mesure, nous avons étudié plus particulièrement les dépôts lents du type *c* (fig. 18).

On a dans ce cas :

1. Pour $e_0 < 6 \text{ m}\mu$. Le quotient $\frac{\sigma_0}{\sigma(t)}$ décroît très rapidement en fonction de la température. La forme de la courbe de décroissance (I fig. 18) étant simple, régulière et reproductible, nous avons cherché à déterminer la loi expérimentale à laquelle elle obéit. Nous avons obtenu l'expression

$$(29) \quad \underline{\underline{\text{Log Log } \frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = \text{Log K} + n \text{ Log } (t - t_0)}}$$

où K et n sont des constantes, ne dépendant pas ou peu de l'épaisseur. Ce fait est établi par le diagramme 20, dont les points ont été calculés en utilisant les valeurs obtenues au moyen de deux lames différentes, l'une de $3,9 \text{ m}\mu$ et l'autre de $5,7 \text{ m}\mu$. On a :

$$\begin{aligned} \text{Log K} &= - 2,85 \\ n &= 1,26 \end{aligned}$$

2. $6 \text{ m}\mu < e_0 < 10 \text{ m}\mu$. $\frac{\sigma_0}{\sigma(t)}$ s'écarte progressivement de la courbe (I) et passe même par un maximum dans certains cas (III).

3. e_0 voisin de $13 \text{ m}\mu$. On a alors une lame dite de transition dont les propriétés sont moins bien définies que celles des lames franchement continues ou discontinues. La courbe (IV) est assez irrégulière.

4. Pour $e_0 > 15 \text{ m}\mu$. Les lames sont continues et $\frac{\sigma_0}{\sigma(t)}$ croît constamment en fonction de t (dans le domaine de températures étudié tout au moins).

Nous verrons que ces différents comportements s'expliquent fort bien par des observations microscopiques.

Lorsqu'on travaille en dessous de la température la plus élevée à laquelle une lame a séjourné, les modifications de σ

en fonction de la température sont réversibles et l'on peut définir un coefficient thermique de résistance par la formule

$$(30) \quad \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{d\sigma}{dt} = \alpha \text{ rev. } (t < t \text{ max.})$$

Cette définition est claire et ne permet aucune confusion entre l'effet thermique total et le coefficient réversible de température.

On a par exemple :

TABLEAU V

Lame de 7 m μ Type b (discontinue)

$t^{\circ} \text{C}$	$\sigma \cdot \Omega$	Traitement	$\bar{\alpha} \text{ rev.}$	Remarque
19	$2,520 \cdot 10^7$	Chauffage 30 h.		Effet thermique total
64	$31,50 \cdot 10^7$			
39	$33,65 \cdot 10^7$	Refroidissement	$- 2,6 \cdot 10^{-3}$	Entre 64 et 39° C
27,7	$36,25 \cdot 10^7$		$- 6,5 \cdot 10^{-3}$	Entre 39 et 27,7° C
26,6	$36,55 \cdot 10^7$		$- 7,5 \cdot 10^{-3}$	Entre 27,7 et 26,6° C

Lame de 13,5 m μ Type c (transition)

22	$1,520 \cdot 10^6$	Chauffage 30 h.	—	Effet thermique entièrement réversible (cas exceptionnel)
30,5	$1,517 \cdot 10^6$			
22	$1,520 \cdot 10^6$	Refroidissement	$- 2,3 \cdot 10^{-4}$	Entre 30,5 et 22° C
56	$0,80 \cdot 10^7$	Chauffage 30 h.	—	Effet thermique total
22	$0,89 \cdot 10^7$	Refroidissement	$- 3 \cdot 10^{-3}$	Entre 56 et 22° C
66	$1,02 \cdot 10^6$	Chauffage 30 h.	—	Effet thermique total
22	$1,245 \cdot 10^6$	Refroidissement	$- 5 \cdot 10^{-3}$	Entre 66 et 22° C
89	$19,5 \cdot 10^6$	Chauffage 30 h.	—	Effet thermique total
22	$30,0 \cdot 10^6$	Refroidissement	$- 6 \cdot 10^{-3}$	Entre 89 et 22° C

Lame de 18 m μ Type c (continue)

19	$1,74 \cdot 10^5$	Chauffage 10 h.	—	Effet thermique des lames continues
31	$0,840 \cdot 10^5$			
19	$0,836 \cdot 10^5$	Refroidissement	$+ 4 \cdot 10^{-4}$	Entre 31 et 19° C

Les quelques valeurs indiquées ici montrent clairement quelle est la partie réversible et la partie irréversible de l'effet thermique dans différents cas. La seconde étant due à un réarrangement cristallin se produit lentement alors que la première est instantanée. Ce simple fait explique l'existence d'un maximum de la courbe d'évolution thermique ($1/\sigma$ en fonc-

tion du temps) pour une certaine catégorie de lames discontinues (voir fig. 22).

Il convient de remarquer que le coefficient α rev. est négatif pour les lames discontinues, positif pour les lames continues, et qu'il est presque nul pour les lames de transition.

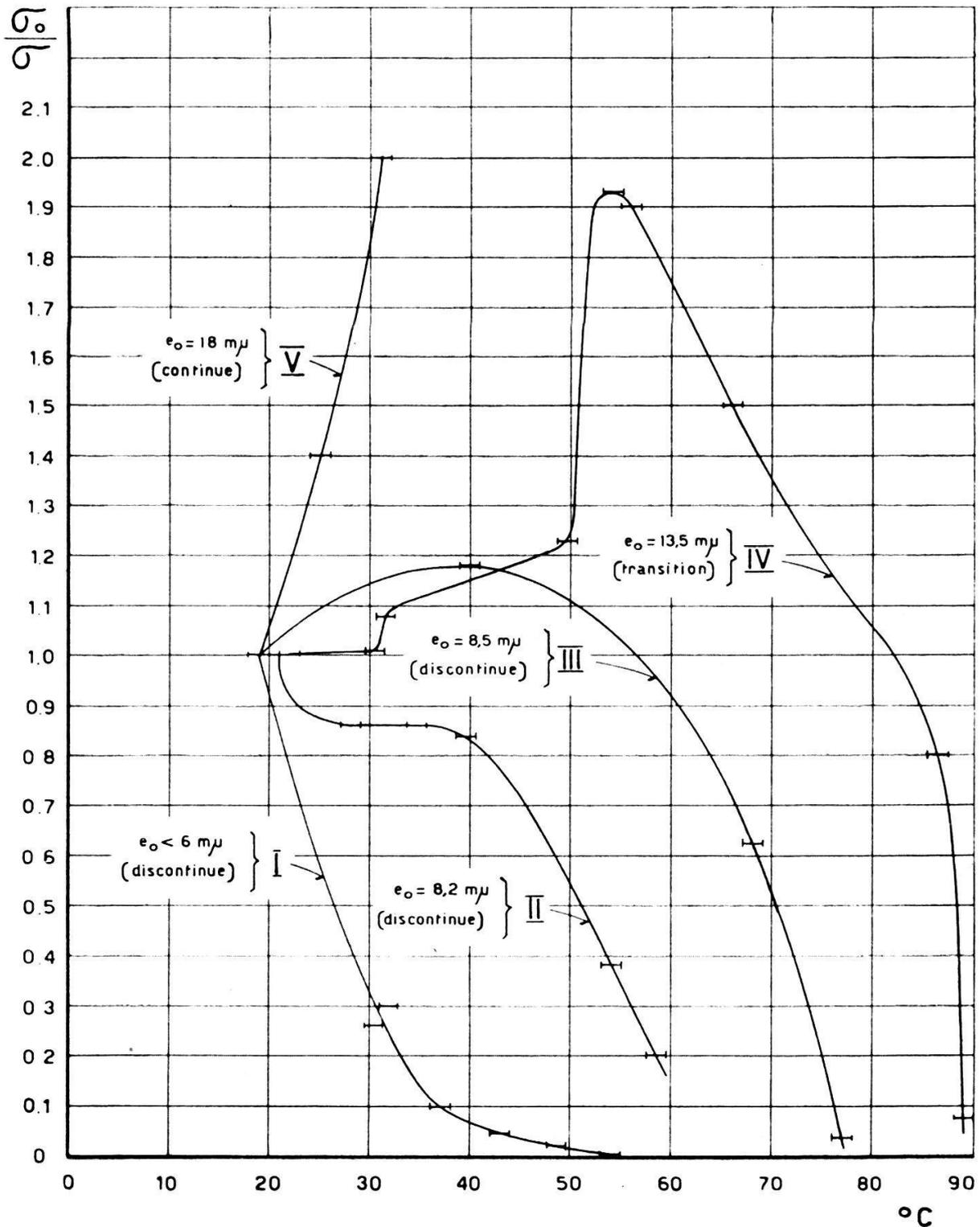


FIG. 18. — 1^{er} diagramme.
Effet de la température sur des lames d'argent «c».

Ce fait rapproche les lames discontinues des semi-conducteurs. Il faut l'attribuer à la nature assez particulière de la conduction entre les agglomérats métalliques constituant le dépôt (effet Shottky, effet tunnel, par exemple).

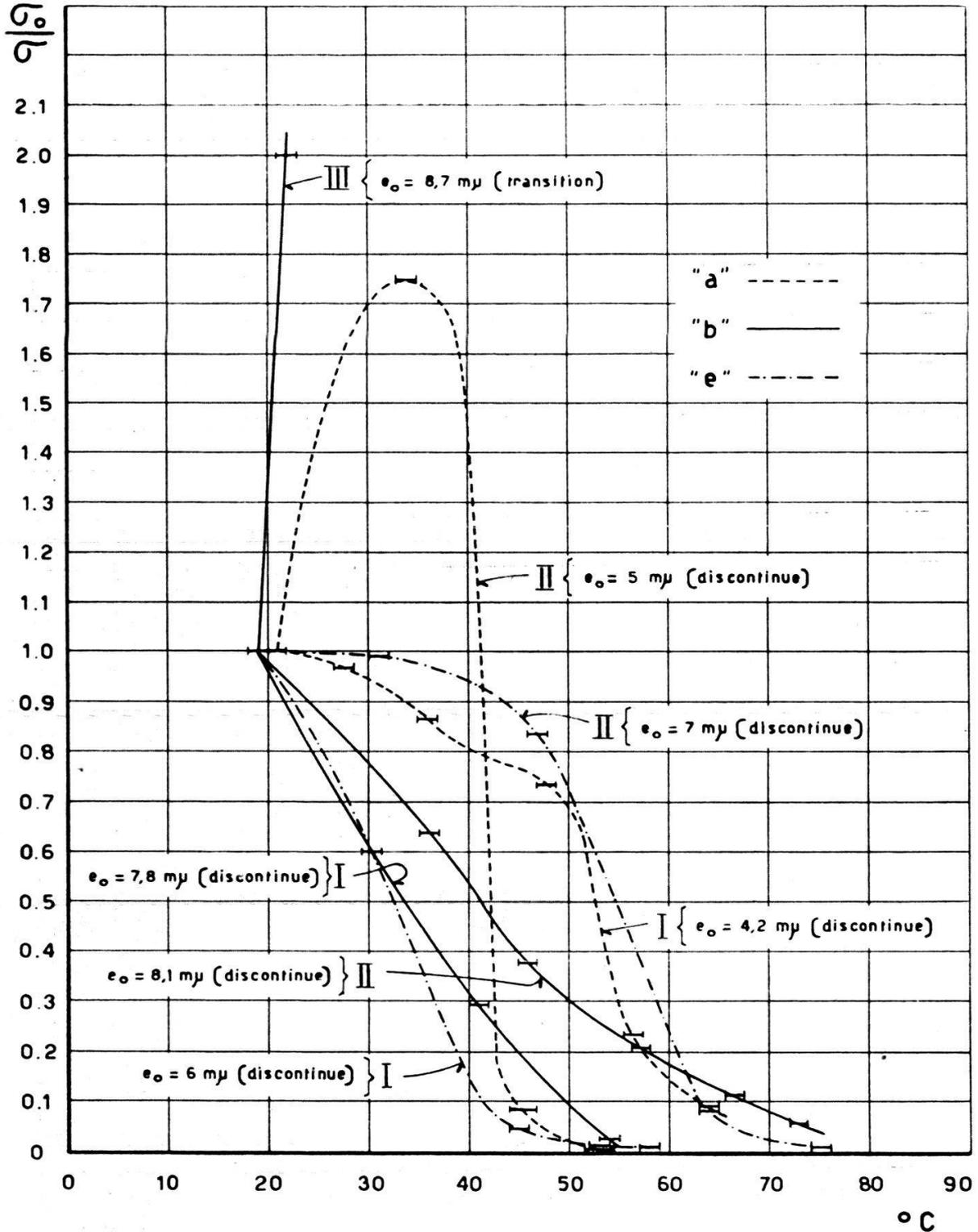


FIG. 19.

Effet de la température sur des lames d'argent «a» - «b» - «e».

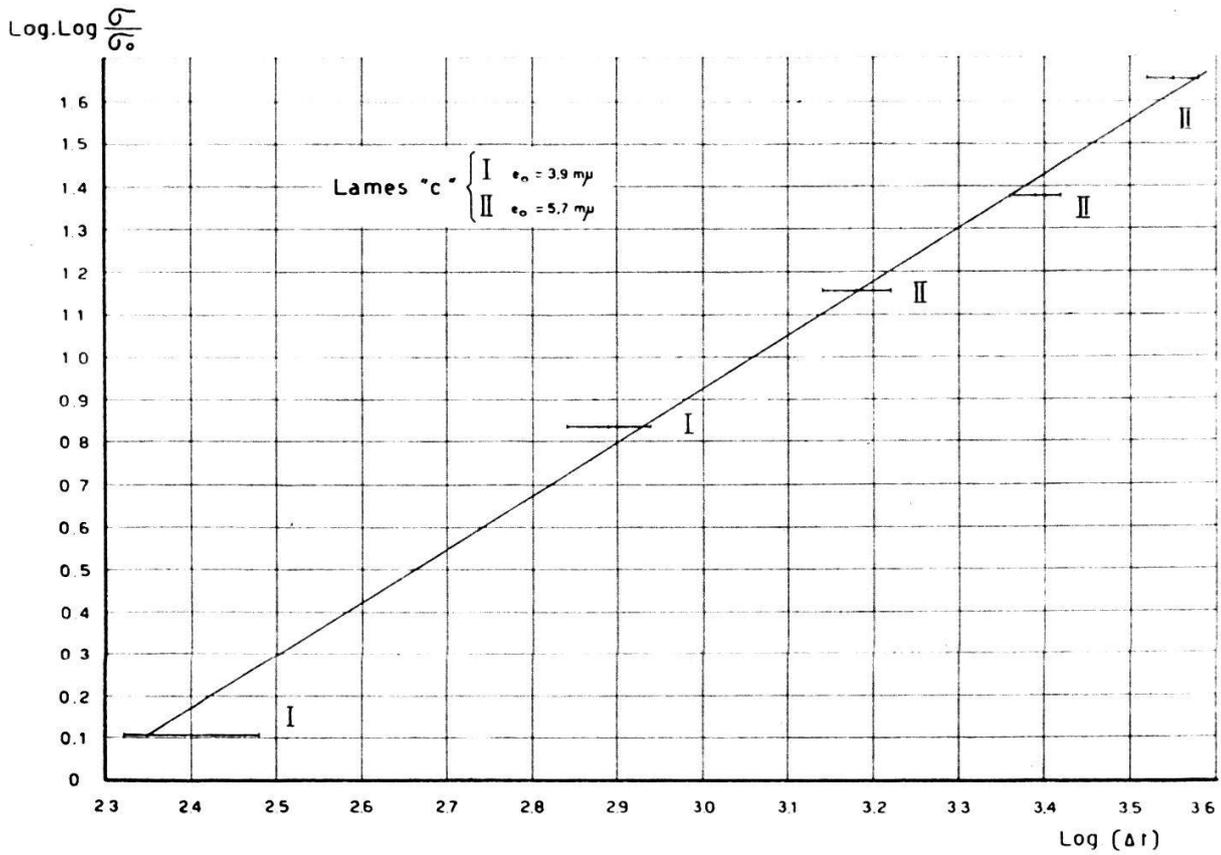


FIG. 20.

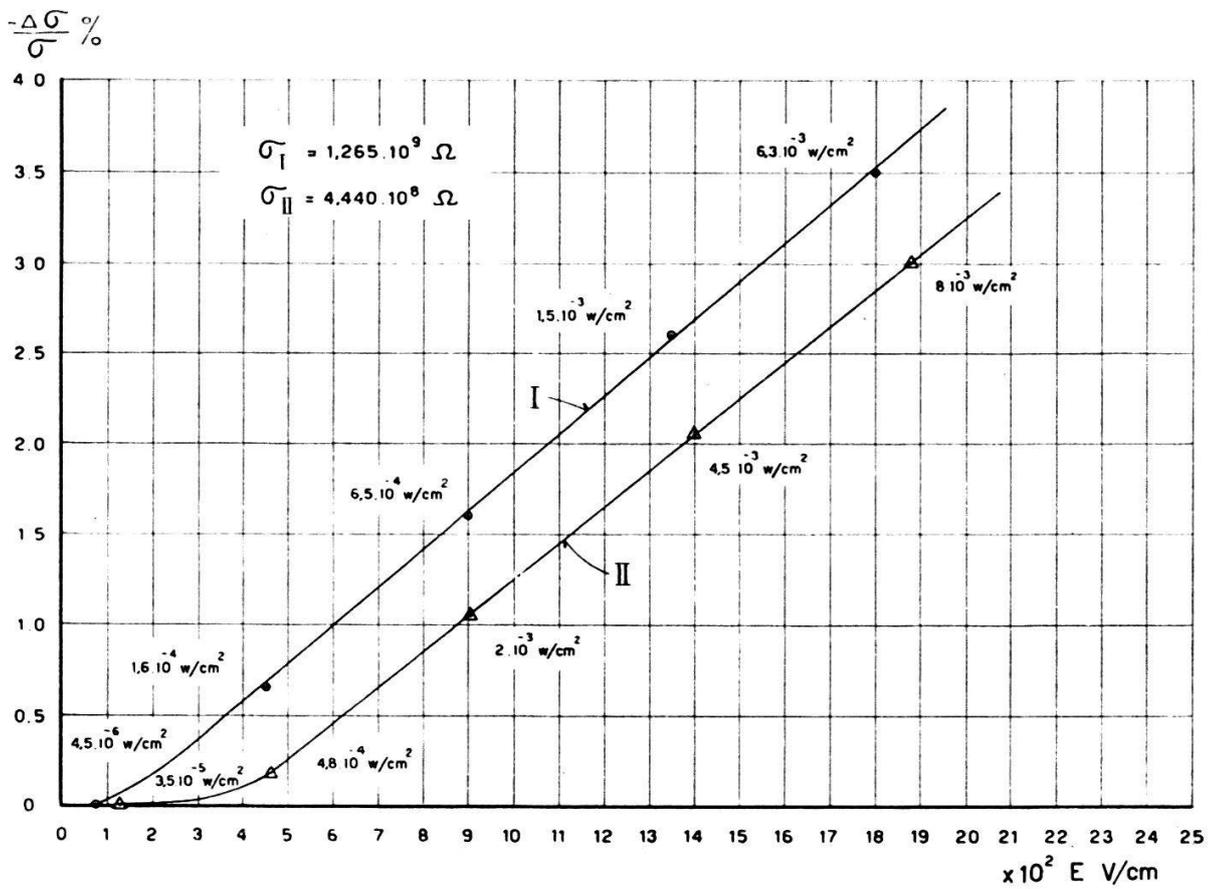
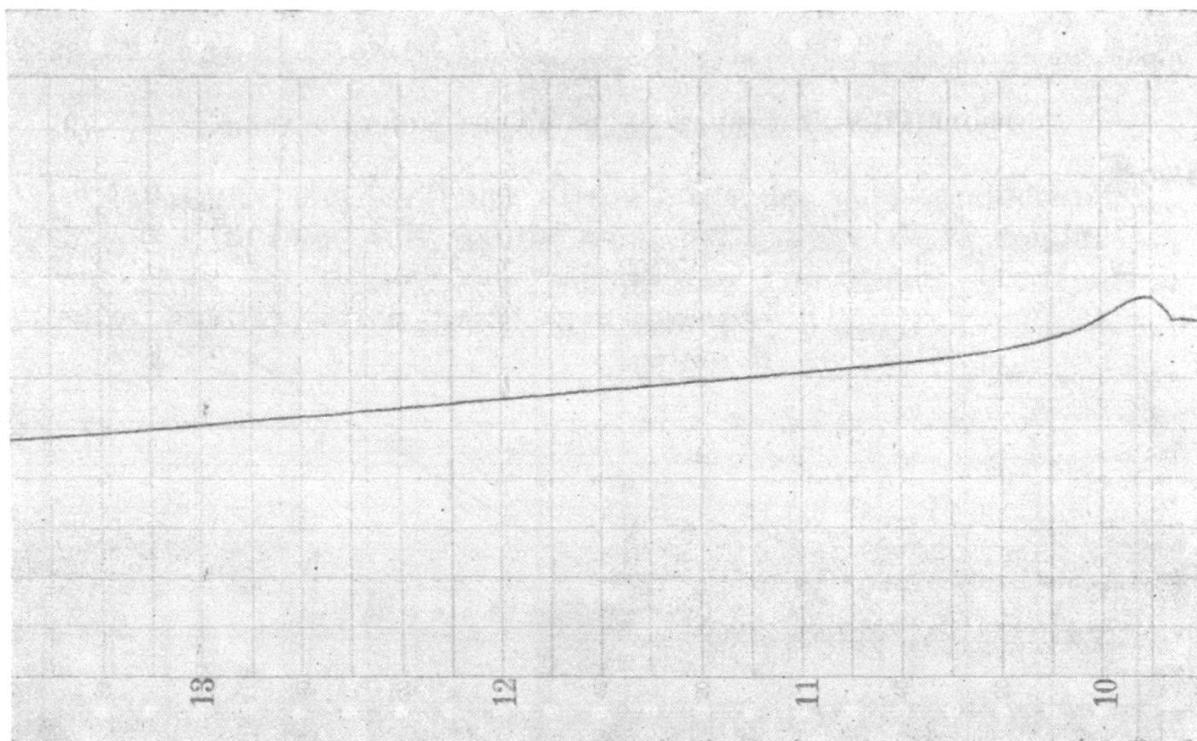


FIG. 21.

Ecarts à la loi d'OHM de lames discontinues.



Evolution thermique

FIG. 22.

Echelle :

$L_0 = 7 \text{ m}\mu$

Abcisse :

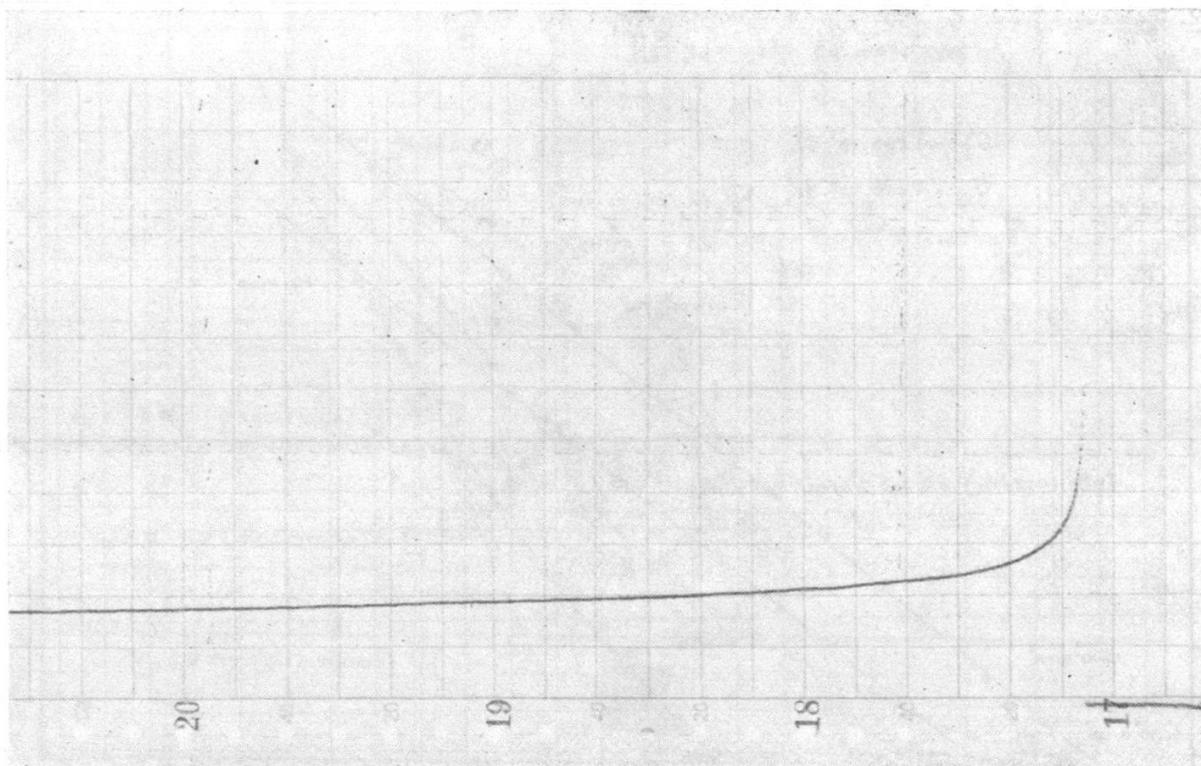
Saut de température de 19°C à $30,5^\circ \text{C}$

1 div. = 10 min.

$\Delta t = 11,5^\circ \text{C}$

Ordonnée :

1 div. $\rightarrow \frac{1}{\sigma} = 6,5 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}$



Evolution spontanée

FIG. 23.

Echelles :

Lame de $10 \text{ m}\mu$ sous 400 V/cm

Abcisse :

vitesse de formation $20 \text{ m}\mu/\text{min.}$ (type e)

1 div. = 10 min.

Ordonnée :

1 div. $\rightarrow \frac{1}{\sigma} = 4,5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}$

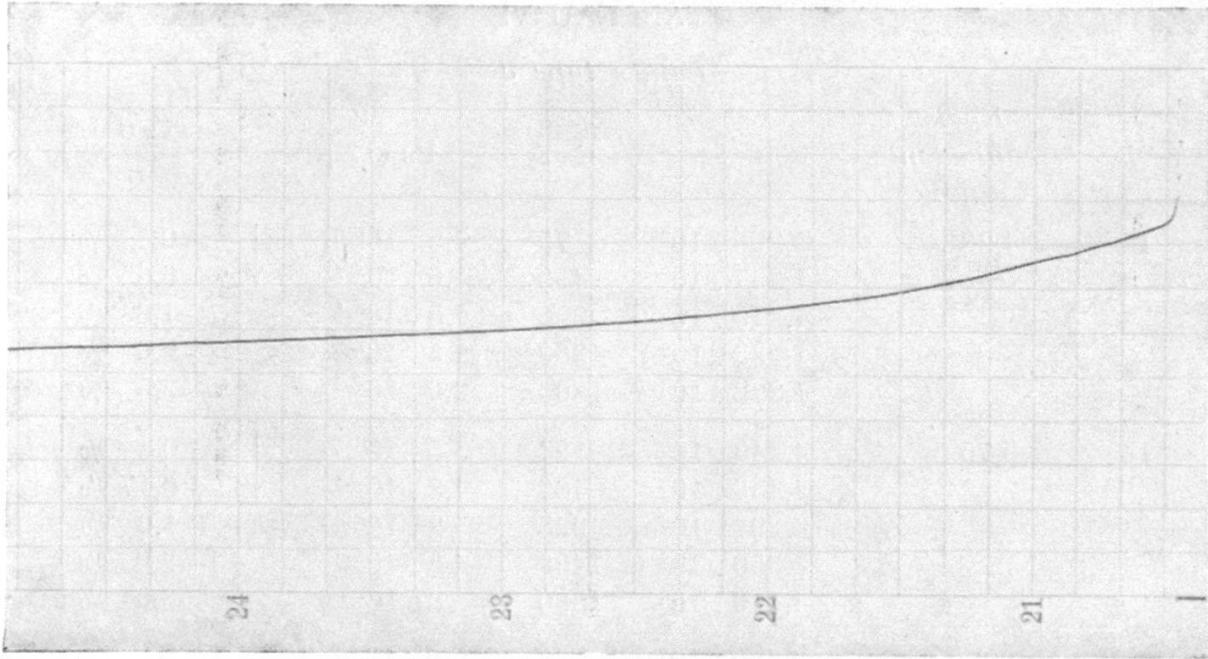


FIG. 24.

Evolution spontanée

Lame 7,3 mμ Champ E = 1.000 V/cm
Evaporation rapide (type d)

Echelles :

Abcisse :

1 cm = 10 min.

Ordonnée :

1 cm → $\frac{1}{\sigma} = 4,5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}$

CARACTÉRISTIQUES TENSION-COURANT.

L'incurvation des caractéristiques tension-courant de lames minces discontinues a été signalée par plusieurs auteurs au nombre desquels il faut nommer VAN ITTERBEEK, L. DE GRÈVE, M. PERROT, A. BLANC-LAPIERRE (voir 6, 7, 8, 10). Nous l'avons mise en évidence dans un certain nombre de cas. Nos résultats figurent au tableau VI où nous avons reporté σ pour différentes valeurs de E en indiquant la puissance spécifique (P_s W/cm²), ainsi que l'écart relatif à la loi d'OHM :

$$(31) \quad \varepsilon = \frac{\Delta \sigma}{\sigma}$$

Une première constatation s'impose : ε change de signe en même temps que le coefficient thermique de résistance α rev. (soit entre 13 et 18 μ pour les lames du type c).

Ce fait pourrait suggérer que l'écart à la loi d'OHM est dû essentiellement à un échauffement de la lame. Il est possible qu'une légère augmentation de température contribue

TABLEAU VI

Lames type c

No	<i>Epaiss. équivalente mμ</i>	$\sigma \cdot \Omega$	E V/cm	Ps W/cm ²	$\varepsilon = \frac{\Delta \sigma}{\sigma}$ ‰
I	4,28	1,265 . 10 ⁹	75	4,5 . 10 ⁻⁶	↓ 0 ‰
		1,257 . 10 ⁹	450	1,6 . 10 ⁻⁴	↓ -0,65 ‰
		1,245 . 10 ⁹	900	6,5 . 10 ⁻⁴	↓ -1,6 ‰
		1,233 . 10 ⁹	1300	1,5 . 10 ⁻³	↓ -2,6 ‰
		1,222 . 10 ⁹	1800	2,6 . 10 ⁻³	↓ -3,5 ‰
II	5,75	4,440 . 10 ⁸	124	3,5 . 10 ⁻⁵	↓ 0 ‰
		4,433 . 10 ⁸	460	4,8 . 10 ⁻⁴	↓ -0,17 ‰
		4,394 . 10 ⁸	925	2 . 10 ⁻³	↓ -1,0 ‰
		4,350 . 10 ⁸	1400	4,5 . 10 ⁻³	↓ -2,0 ‰
		4,310 . 10 ⁸	1880	8 . 10 ⁻³	↓ -3,0 ‰
III	8,8	2,580 . 10 ⁷	75	2 . 10 ⁻⁴	↓ 0 ‰
		2,577 . 10 ⁷	450	7,7 . 10 ⁻³	↓ -0,1 ‰
		2,567 . 10 ⁷	900	3,1 . 10 ⁻²	↓ -0,5 ‰
		2,551 . 10 ⁷	1350	7 . 10 ⁻²	↓ -1,1 ‰
IV	12,4	4,968 . 10 ⁶	36	2,9 . 10 ⁻⁴	↓ 0 ‰
		4,961 . 10 ⁶	120	2 . 10 ⁻³	↓ -0,15 ‰
		4,955 . 10 ⁶	250	1,2 . 10 ⁻²	↓ -0,26 ‰
		4,933 . 10 ⁶	450	4 . 10 ⁻²	↓ -0,71 ‰
V	13,6	1,520 . 10 ⁶	52	1,8 . 10 ⁻³	↓ 0 ‰
		1,516 . 10 ⁶	350	8 . 10 ⁻²	↓ -0,26 ‰
VI	17,7	1,740 . 10 ⁵	17,5	1,8 . 10 ⁻³	↓ 0 ‰
		1,741 . 10 ⁵	67,5	2,7 . 10 ⁻²	↓ +0,058 ‰
		1,743 . 10 ⁵	112	7,5 . 10 ⁻²	↓ +0,17 ‰

Lames type b

VII	5,74	9,30 . 10 ⁷	310	10 ⁻³	↓ 0 ‰
		9,09 . 10 ⁷	1800	3,5 . 10 ⁻²	↓ -1,3 ‰
VIII	7,5	1,720 . 10 ⁷	52	1,6 . 10 ⁻⁴	↓ 0 ‰
		1,711 . 10 ⁷	346	7 . 10 ⁻³	↓ -0,55 ‰

Lames type a

IX	4,5	1,310 . 10 ⁸	75	4,3 . 10 ⁻⁵	↓ 0 ‰
		1,302 . 10 ⁸	900	6 . 10 ⁻³	↓ -0,61 ‰
		1,292 . 10 ⁸	1800	2,4 . 10 ⁻²	↓ -1,4 ‰
		1,288 . 10 ⁸	2250	4 . 10 ⁻²	↓ -1,7 ‰
X	4,8	8,970 . 10 ⁷	75	6,2 . 10 ⁻⁵	↓ 0 ‰
		8,968 . 10 ⁷	900	9 . 10 ⁻³	↓ -0,02 ‰

dans certains cas à l'incurvation des caractéristiques. Il n'en est pas moins vrai qu'on peut identifier un phénomène de non linéarité qui n'est pas de nature thermique. Prenons par exemple la lame discontinue n° 1 du tableau VI. Elle avait une surface de $0,05 \text{ cm}^2$ et était disposée sur une plaque de quartz de $5 \times 5 \times 0,5 \text{ cm}$.

pour $E = 75 \text{ V/cm}$ $\sigma = 1,265 \cdot 10^9 \Omega$, $P_s = 4,5 \mu\text{W/cm}^2$, $P \text{ total} = 0,2 \mu\text{W}$
 $E = 450 \text{ V/cm}$ $\sigma = 1,257 \cdot 10^9 \Omega$, $P_s = 160 \mu\text{W/cm}^2$, $P \text{ total} = 8 \mu\text{W}$

σ varie donc de 0,64 %, ce qui nécessiterait une augmentation de quelques degrés ; celle-ci n'est évidemment pas possible dans notre cas avec une puissance aussi faible.

De plus, s'il s'agissait d'un phénomène d'origine thermique, le quotient $\frac{\Delta \sigma}{\sigma}$ serait proportionnel à la puissance dissipée, donc au carré du champ électrique, car le refroidissement se fait principalement par conduction au travers du support. Le diagramme 21 montre qu'il n'en est pas ainsi pour les deux premières lames du tableau VI.

On explique facilement la non obéissance à la loi d'Ohm des dépôts à structure discontinue par la nature même de la conduction entre agglomérats métalliques séparés les uns des autres.

Voyons ce qu'il en est des lames continues :

On a par exemple :

(N° 6 du tableau VI)

$E = 17,5 \text{ V/cm}$, $\sigma = 1,740 \cdot 10^5 \Omega$, $P_s = 1,8 \text{ mW/cm}^2$, $P \text{ total} = 0,15 \text{ mW}$.
 $E = 67,5 \text{ V/cm}$, $\sigma = 1,741 \cdot 10^5 \Omega$, $P_s = 27 \text{ mW/cm}^2$, $P \text{ total} = 2,2 \text{ mW}$.
 $E = 112 \text{ V/cm}$, $\sigma = 1,743 \cdot 10^5 \Omega$, $P_s = 75 \text{ mW/cm}^2$, $P \text{ total} = 7,5 \text{ mW}$.

soit une variation $\frac{\Delta \sigma}{\sigma}$ de 0,057 % pour $E = 67,5 \text{ V/cm}$ et de 0,17 % pour $E = 112 \text{ V/cm}$ $\left(\frac{\Delta \sigma}{\sigma} \propto E^2 \right)$

Il paraît tout à fait possible que l'effet soit ici purement thermique.

Comparons ces chiffres avec ceux des cas précédents :

Lame continue n° 6 $\frac{|\Delta \sigma|}{\sigma} = 0,17 \%$ pour $P_s = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ W/cm}^2$

Lame discontinue n° 1 $\frac{|\Delta \sigma|}{\sigma} = 0,64 \%$ pour $P_s = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ W/cm}^2$

Lame discontinue n° 2 $\frac{|\Delta \sigma|}{\sigma} = 0,17 \%$ pour $P_s = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ W/cm}^2$

En admettant que l'écart $\frac{\Delta \sigma}{\sigma}$ de la lame 6 soit dû à une élévation de température, on est conduit à l'impossibilité d'un effet semblable pour les lames 1 et 2. Il faudrait pour cela que leurs coefficients thermiques de résistance soient respectivement 2000 et 150 fois supérieurs à celui de la lame 6, ce qui n'est pas le cas.

En résumé, on peut mettre en évidence une incurvation des caractéristiques tension-courant qui est une propriété intrinsèque des lames discontinues. Elle doit être attribuée à leur structure particulière. Cet effet se complique d'une incurvation supplémentaire due à une élévation de température, lorsque la puissance dissipée est trop élevée.

Voyons maintenant comment se comporte l'écart lorsqu'on chauffe une lame discontinue de manière à produire une modification irréversible de structure (effet thermique).

a) *Lame II du tableau VI (5,7 m μ).*

$$\begin{array}{l}
 t = 19^{\circ} \text{ C} \quad \left. \begin{array}{l} E = 460 \text{ V/cm } \sigma = 4,433 \cdot 10^8 \Omega \\ E = 1400 \text{ V/cm } \sigma = 4,350 \cdot 10^8 \Omega \end{array} \right\} \frac{\Delta \sigma}{\sigma} = - 1,9 \text{ \%} \\
 t = 30,5^{\circ} \text{ C} \quad \left. \begin{array}{l} E = 460 \text{ V/cm } \sigma = 19,0 \cdot 10^8 \Omega \\ E = 1400 \text{ V/cm } \sigma = 18,4 \cdot 10^8 \Omega \end{array} \right\} \frac{\Delta \sigma}{\sigma} = - 3,2 \text{ \%} \\
 t = 43^{\circ} \text{ C} \quad \left. \begin{array}{l} E = 460 \text{ V/cm } \sigma = 108 \cdot 10^8 \Omega \\ E = 1400 \text{ V/cm } \sigma = 102 \cdot 10^8 \Omega \end{array} \right\} \frac{\Delta \sigma}{\sigma} = - 5,7 \text{ \%}
 \end{array}$$

b) *Pour une lame de 6 m μ , on a relevé les valeurs suivantes :*

$$\begin{array}{l}
 t = 19^{\circ} \text{ C} \quad \frac{\Delta \sigma}{\sigma} = - 2 \text{ \%} \quad E \text{ variant de } 460 \text{ V/cm à } 1400 \text{ V/cm.} \\
 t = 45^{\circ} \text{ C} \quad \frac{\Delta \sigma}{\sigma} = - 6,2 \text{ \%} \\
 t = 53^{\circ} \text{ C} \quad \frac{\Delta \sigma}{\sigma} = - 11 \text{ \%} \\
 t = 58^{\circ} \text{ C} \quad \frac{\Delta \sigma}{\sigma} = - 15 \text{ \%}
 \end{array}$$

Ces deux exemples montrent que l'écart croît considérablement.

Nous reviendrons sur ce fait par la suite.

PRÉCISION DES MESURES.

La résistivité superficielle.

Nous avons admis qu'une erreur de $\pm 20\%$ pouvait affecter la valeur de σ .

Elle est due en grande partie (10 %) à l'écart de $\pm 1,5^\circ\text{C}$ que nous avons toléré sur la température du support. Le reste est dû à l'imprécision des mesures de l'espace libre entre les électrodes et au fait qu'une lame n'est pas forcément tout à fait stabilisée après 30 heures d'évolution.

Épaisseur équivalente.

Si m est la masse évaporée, h la distance du creuset au support, on a

$$e_0 = K \frac{m}{h^2} \quad \text{donc} \quad \frac{d e_0}{e_0} = - 2 \frac{d h}{h}$$

La distance de l'évaporateur à la plaque ad hoc pour les mesures électriques était en général de $14 \pm 0,1$ cm tandis que la distance à la balance était de $14 \pm 0,2$ cm.

Cela correspond à une erreur possible de $\pm 4\%$ à laquelle il faut ajouter 1 % introduit par la balance elle-même.

CINQUIÈME PARTIE

Observations au microscope électronique

Voici quelques-unes des photographies qui ont été obtenues. On remarquera que la température est en général supérieure à 19°C . Cela provient du fait que cette partie de nos recherches a dû se faire en été.

EVAPORATIONS LENTES.

L'allure de ces photographies correspond bien à ce que pouvaient suggérer les mesures de propriétés électriques. On y rencontre des structures continues à pores filiformes et des structures discontinues.

La question qu'on se pose immédiatement est de savoir dans quelle mesure l'observation est influencée par le bombardement des électrons dans le microscope (malgré toutes les précautions prises).

On constate que l'action «destructrice» du faisceau électronique est comparable à un effet thermique simple (photos E 18 à E 26).

Dans notre cas, un faisceau de 500 à 600 W/cm² produit sur une lame de 7 à 10 m μ sensiblement la même transformation qu'un chauffage prolongé à 100° C.

Il est donc peu probable que la valeur de 9 W/cm² utilisée pour réaliser nos photographies ait causé une élévation de température supérieure à quelques degrés centigrades. Cela est tout à fait satisfaisant.

Comme nous l'avons déjà dit, le seul inconvénient de la méthode est qu'elle fait beaucoup intervenir le facteur chance, ce qui a nécessité un grand nombre d'observations.

Le terme « lame granulaire » qu'on rencontre quelquefois dans la littérature scientifique ne se justifie bien que dans les cas suivants :

1. Lames très minces (photos E 1 et E 2 par exemple).

2. Lames plus épaisses déposées sur un support chauffé, ou encore, chauffées après leur formation (photos E 27 et E 5, E 7, E 17, E 19, E 20, E 21, E 24).

A part cela, l'aspect des lames discontinues rappelle davantage une mosaïque qu'une juxtaposition de grains (photos E 18 et E 9).

Dans un chapitre précédent¹, nous avons parlé d'épaisseurs critiques à partir desquelles les courbes $\sigma - e_0$ décroissent très rapidement².

Les photographies E 10 et E 28 montrent qu'il apparaît à ces mêmes épaisseurs une structure poreuse assez curieuse (photos E 10 et E 28).

L'observation de l'effet thermique irréversible est particulièrement intéressante. On voit la différence de comportement entre un dépôt continu (photos E 29 et E 30) et un dépôt discontinu (photos E 18 et E 19).

La lame E 22 initialement continue devient discontinue après un chauffage à 60° C (photos E 23 et E 24). Elle appartient à la catégorie des lames dites de transition dont nous avons déjà parlé.

Toutes ces considérations sont valables aussi bien pour les couches formées avec une grande vitesse de condensation que pour les couches formées lentement.

Seules diffèrent les épaisseurs auxquelles apparaissent les différents types de structure (voir par exemple photos E 10 et E 28, ou E 9 et E 16).

¹ Voir 4e partie.

² 10 m μ sur la courbe a et 18 m μ sur la courbe c.

SIXIÈME PARTIE

Etude au diffractographe électronique

Nous reproduisons ici cinq diffractogrammes que nous avons obtenus avec des lames d'argent *déposées lentement* sur du collodion.

Un diffractographe Trüb-Täuber a été utilisé à cet effet. La tension accélératrice était de 45 kV.

Les photographies sont faites avec une faible intensité et un temps de pose de quelques secondes.

Ces diffractogrammes sont caractéristiques d'une substance microcristalline sans orientation. (On sait que l'épitaxie ne se produit que si le substrat a une structure cristalline dont la maille élémentaire ne diffère pas trop de celle du corps déposé).

L'élargissement des raies permet d'évaluer la dimension moyenne des cristallites.

Nous avons fait quelques déterminations sur l'anneau produit par le plan (111).

On trouve, compte tenu de la largeur naturelle du spot :

TABLEAU VII

<i>Epaisseur équivalente</i>	<i>Dimension moyenne des cristallites</i>
$e_0 = 1,5 \text{ m}\mu$	$\bar{l} = 3 \text{ m}\mu$
$e_0 = 5 \text{ m}\mu$	$\bar{l} = 5,5 \text{ m}\mu$
$e_0 = 7,8 \text{ m}\mu$	$\bar{l} = 7 \text{ m}\mu$
$e_0 = 23 \text{ m}\mu$	$\bar{l} = 13 \text{ m}\mu$
$e_0 = 35 \text{ m}\mu$	$\bar{l} = 19 \text{ m}\mu$

A part cela, deux faits intéressants sont à signaler :

1. L'existence d'un anneau n'appartenant pas à la structure cubique à faces centrées de l'argent.

Il s'agit sans doute d'une *raie interdite* dont il a été donné diverses explications (voir par exemple 21 et 26).

2. Le diamètre des anneaux a été mesuré avec précision dans un certain nombre de cas.

En prenant comme référence une lame de 7,6 m μ , dont la dimension des cristallites était de 70 Å, on a pu mettre en évidence une contraction de la maille élémentaire (diminution

de la distance réticulaire) de 3 % environ pour ces cristallites de 30 Å et 0,8 % pour des cristallites de 55 Å.

Ce fait est intéressant, car il peut expliquer les divergences qu'il y a entre les mesures faites aux rayons X sur de gros cristaux et les mesures faites au diffractographe électronique sur des lames minces (14).

Le phénomène de contraction a d'ailleurs été signalé par F.-W.-C. BOSWELL (13) en 1951 et par C.R. BERRY (4) en 1952. Nos valeurs sont en assez bon accord avec celles de ces deux auteurs.

Si l'on admet que l'on a des cristaux de WULFF, ce qui n'est pas insensé puisque les lames sont très minces, on peut chercher à expliquer la contraction par l'action des forces superficielles.

$$\text{Posons : } \Delta P = \frac{1}{\alpha} \frac{|\Delta V|}{V} = \frac{2\alpha}{h}; \quad \left(h = \frac{\bar{L}}{2} \right)$$

En prenant pour α la valeur de $1,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{dynes}^{-1}$. On trouve les valeurs suivantes de α :

$$\text{cristal de } 30 \text{ Å } (3 \text{ m}\mu) \quad \alpha = 5600 \text{ dynes/cm.}$$

$$\text{cristal de } 55 \text{ Å } (5,5 \text{ m}\mu) \quad \alpha = 2800 \text{ dynes/cm.}$$

Ces chiffres ne peuvent être que des ordres de grandeur, car la contraction linéaire du réseau n'est connue que très approximativement.

Il n'est resté pas moins vrai que ces valeurs de la tension superficielle correspondent assez bien à ce que l'on pouvait attendre.

A titre de comparaison, nous indiquerons la tension superficielle de grains de nickel déterminée par voie physico-chimique (déplacement de l'équilibre chimique).

DEFAY et PRIGOGINE ont calculé sur la base des expériences de MITTASCH : $\alpha_{Ni} = 6630 \text{ dynes/cm}$ (19), pour des particules de 1μ environ).

IDENTIFICATION DES RAIES.

On a pour les structures cubiques (14) :

$$(32) \quad \sin \theta_{(hkl)} = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2\delta}$$

δ étant la distance réticulaire, λ la longueur d'onde de DE BROGLIE, θ l'angle de BRAGG, h , k et l les nombres entiers caractérisant une face cristalline.

On sait que ces nombres ne peuvent pas prendre n'importe quelles valeurs dans la formules 6, certaines réflexions n'étant pas possibles.

Pour un réseau cubique à faces centrées, les nombres hkl correspondant à une réflexion possible doivent être tous pairs ou impairs.

De sorte qu'on aura les réflexions : (111) (200) (220) (311) (222) (400) (331) (420) (422) (511) (333) (440), etc.

Elles sont ici dans l'ordre de $N = h^2 + k^2 + l^2$ croissant.

La distance cristal — plaque photographique étant de 42 cm, on peut à quelques^{0/00} près confondre $\sin \theta$ et $\operatorname{tg} \theta$ de sorte que le diamètre relatif des anneaux doit être en vertu de (b) (voir tableau VIII) :

TABLEAU VIII

hkl	$N = h^2 + k^2 + l^2$	Diamètre relatif théorique
111	3	1
200	4	$2/\sqrt{3} = 1,155$
220	8	$\sqrt{8/3} = 1,63$
311	11	$\sqrt{11/3} = 1,92$
222	12	2
400	16	$4/\sqrt{3} = 2,31$
331	19	$\sqrt{\frac{19}{3}} = 2,517$
420	20	$\sqrt{\frac{20}{3}} = 2,58$
422	24	$\sqrt{8} = 2,828$
511	27	3
333	27	3
440	32	$\sqrt{\frac{32}{3}} = 3,26$

Ces valeurs sont à comparer aux valeurs expérimentales des diamètres relatifs relevés sur nos diffractogrammes (données par le tableau IX).

TABLEAU IX

<i>Diamètre relatif</i>	<i>Intensité relative évaluée</i>	<i>Identification</i>
1	10	111
1,15	7	200
1,64	8	220
1,92	8	311
2,02	2	222
2,33	1	400
2,51	5	331
2,59	5	420
2,84	3	422
3,01	3	511-333
3,3	1	440

Ces raies sont notées sur la photo D 6.

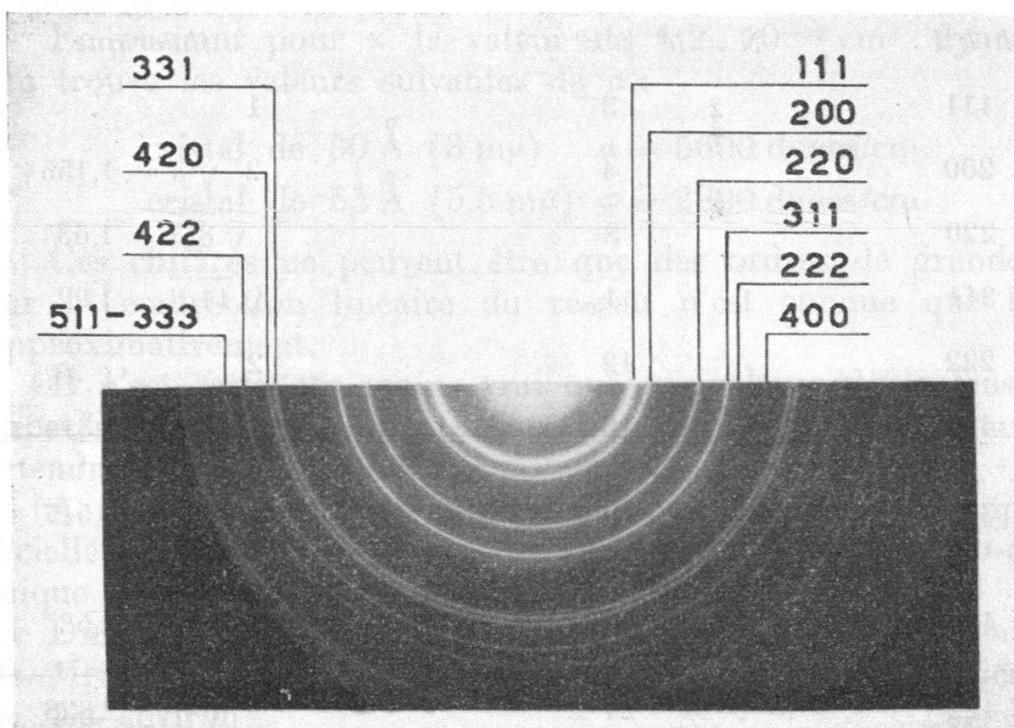


PHOTO D 6.

Le calcul de la maille élémentaire par la formule 6 se fait avantageusement sur la raie (420).

$$\text{On a } \sin \theta_{(420)} = 0,0312$$

$$\lambda_{45\text{KV}} = 0,0564 \text{ \AA}$$

$$\text{On trouve } \underline{\delta = 4,04 \pm 1 \% \text{ \AA}}$$

$$\text{La mesure aux } R_x \text{ donne } \underline{\delta = 4,0776 \text{ \AA}}$$

Remarque.

La dimension moyenne \bar{L} des cristallites ayant produit la diffraction se calcule par la formule (7)

$$(33) \quad \beta_{\triangleleft} = K \frac{\lambda}{\bar{L}} \cdot \cos \theta$$

où β_{\triangleleft} est l'élargissement angulaire du faisceau et K une constante qui dépend du plan cristallin. Pour le plan (111) elle vaut 1.

SEPTIÈME PARTIE

Conclusion

Au début de ce travail, nous avons étudié théoriquement la structure et le comportement des lames minces cristallines. Moyennant certaines hypothèses, nous avons écrit une condition de stabilité thermodynamique. La discussion de cette équation a fait apparaître quelques faits importants que nous allons comparer aux données expérimentales.

1. Les structures discontinues observées au microscope électronique sont conformes aux prévisions. On constate effectivement *un état granulaire aux très faibles épaisseurs puis un état caractérisé par des plages étendues de substance séparées les unes des autres par un espace vide assez régulier* (qui correspond à la grandeur S_m). Nous les avons comparées à des mosaïques.

C'est bien là en effet l'image qu'elles évoquent, plutôt que celle de grains.

2. Il existe effectivement une épaisseur où les lames deviennent compactes. Nous avons rencontré théoriquement une zone «d'incertitude» voisine de cette épaisseur et caractérisée par le fait que la dimension des agglomérats dans le plan du support devient brusquement infinie. En réalité, il apparaît dans un très faible domaine d'épaisseur compris entre les lames discontinues et les lames compactes, une structure poreuse filiforme.

3. L'effet thermique irréversible mesuré par voie électrique ou observé au microscope électronique est parfaitement conforme à ce qu'on pouvait attendre théoriquement. En outre, la production de cet effet dans le microscope même a permis *de contrôler l'existence d'un transfert de substance par l'intermédiaire du support.*

4. Les mesures de résistivité, aussi bien que les observations directes de structures semblent indiquer que pour une valeur donnée de l'épaisseur équivalente, on peut observer des lames minces dans différents états selon la vitesse d'évaporation qui a été utilisée pour leur formation. Il est possible que l'hypothèse de l'invariance de S_m par rapport à (a) et (b) soit la cause de cette divergence. Il est possible aussi que l'état ou les états incriminés soient hors équilibre (dans le sens où ce mot a été utilisé dans ce travail). Remarquons qu'il est théoriquement facile d'introduire une fonction $S_m = F(T, a, b)$ en s'inspirant des travaux de KELVIN sur la tension de vapeur des gouttes. Toutefois on est vite conduit à des calculs inextricables lorsqu'on recherche la condition d'équilibre.

5. En appliquant les formules 24'' et 25' à une lame «rapide» (type a) dont l'épaisseur est voisine de la valeur critique où les lames deviennent poreuses ($< 10 \text{ m}\mu$) on trouve une valeur de $\alpha_2 + \alpha_{12} - \alpha_1$ raisonnable (un peu supérieure à 1).

6. Comme il est impossible actuellement de mesurer l'épaisseur réelle des lames minces (page 66) on ne peut pas vérifier expérimentalement la formule 25.

7) Il a été supposé que chaque agglomérat était un cristal de forme géométrique donnée. En réalité la forme est assez variable et il est évident que les agglomérats étendus ne constituent pas un «unicristal» (ce qui justifie certaines hypothèses simplificatrices).

8. La théorie des dépôts solides ne s'applique pas exclusivement aux lames minces. S'il existe des cas où S_m prend une valeur importante, on doit observer les mêmes structures pour des couches «épaisses». Nous avons effectivement constaté qu'une lame d'argent de $100 \text{ m}\mu$ déposée sur du caoutchouc transparent de 2μ laisse encore passer une quantité appréciable de lumière (plus particulièrement dans le rouge). C'était le signe évident d'une structure discontinue, puisqu'une lame compacte de cette épaisseur est absolument opaque. A la suite de cette observation, nous avons réalisé des photographies au microscope optique de dépôts ayant $50 \text{ m}\mu$ et $150 \text{ m}\mu$.

On constate effectivement les mêmes types de structure que pour l'argent sur collodion, mais à une toute autre échelle, car ici S_m vaut $2,5 \mu$ environ (v. fig. 25 et 26).

D'une manière générale, les prévisions théoriques sont bien confirmées par l'expérience. Il faut aussi remarquer que l'ac-

cord est bon entre les observations microscopiques et les données des mesures électriques.

Par exemple l'écart à la loi d'Ohm peut être pris comme critère de discontinuité. La reproductibilité des mesures est assez bonne, cela tient au fait que les conditions de vide dont nous disposons en laboratoire sont satisfaisantes. Il serait toutefois souhaitable de les améliorer encore.

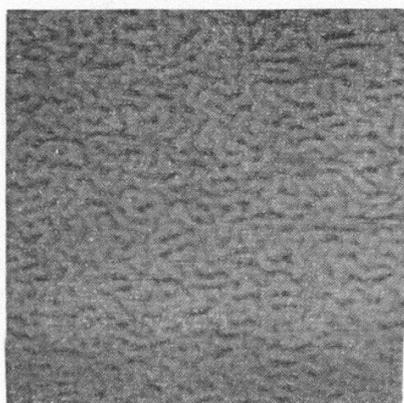


FIG. 25.

Lame de 50 mμ photographiée
par transparence
Grossissement 400 fois.

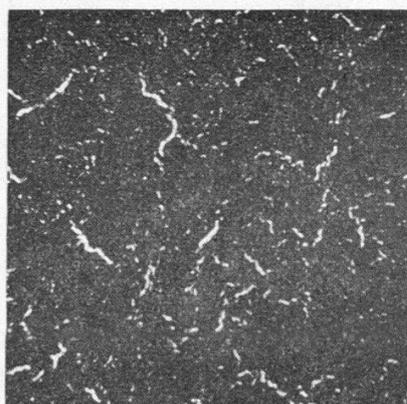


FIG. 26.

Lame de 150 mμ photographiée
par transparence
Grossissement 100 fois.

Des recherches toutes récentes faites aux U. S. A. ont montré qu'on pouvait atteindre un vide « ultra poussé » de l'ordre de 10^{-10} mm Hg dans une enceinte non scellée, et sans utiliser de getters ni même de condensateur à air liquide.

Un procédé utilisant le phénomène d'adsorption gazeuse pour le pompage aussi bien que pour la mesure de la pression a donné d'excellents résultats (1).

On peut donc envisager sans être accusé d'un optimisme excessif que l'étude des lames minces prendra bientôt un nouvel essor et qu'on pourra approfondir nos connaissances dans ce domaine, en travaillant dans des conditions quasi idéales.

Il sera alors utile de connaître l'épaisseur équivalente avec une plus grande précision, ce qui ne sera sans doute pas chose facile.

DE L'UTILITÉ PRATIQUE DES LAMES MINCES MÉTALLIQUES ET SEMI-CONDUCTRICES.

La question que se pose fatalement un spécialiste des courants faibles est de savoir si les lames minces métalliques ou semi-conductrices peuvent avoir une utilité pratique. La réponse est affirmative.

1. Chaque fois qu'un problème d'amplification se heurte à des questions de « bruit de fond », on peut employer avec succès les dépôts métalliques minces en lieu et place des habituelles résistances en charbon. Il faut réaliser pour cela une lame à structure continue.

2. On peut utiliser comme élément non linéaire les lames discontinues (dont les caractéristiques tension-courant sont incurvées). L'argent n'entre évidemment pas en ligne de compte, car l'écart à la loi d'Ohm y est trop petit pour avoir un intérêt pratique. Les lames d'aluminium ou de silicium sont beaucoup plus intéressantes à ce point de vue. *Des couches de carbone ont également été étudiées* (5).

MM. PERROT et A. BLANC-LAPIERRE ont étudié le pouvoir détecteur des lames minces qu'ils ont trouvé être invariant à quelques % près entre 50 cycles/sec et 10 000 cycles/sec (10).

Selon ces auteurs, la détection passe par un maximum pour une valeur donnée de la polarisation continue.

3. La valeur importante de $[\alpha_{rev}]$ des lames discontinues ayant subi l'effet thermique irréversible pourrait permettre leur emploi dans certains problèmes de mesures de température.

4. Une quantité d'applications sont aujourd'hui trop courantes pour qu'il vaille la peine d'en parler ici. D'autres encore sont à l'étude dans les laboratoires spécialisés (notamment au laboratoire de physique de notre Ecole Polytechnique).

Une connaissance toujours plus approfondie de la physique des lames minces conditionne bien entendu la découverte de nouveaux champs d'applications.

REMERCIEMENTS.

Nous ne voudrions pas terminer sans remercier tous ceux qui ont collaboré d'une manière ou d'une autre à ce travail.

En premier lieu M. le professeur MERCIER, pour l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à nos recherches et pour ses précieux conseils.

M. le professeur EXTERMANN qui nous a permis de travailler au Centre de microscopie électronique de l'Université de Genève.

M. KELLENBERGER dont l'aide nous a été précieuse.

Nos parents, collègues et amis pour leur appuis incessant.

TABLE DES NOTATIONS

E	Champ électrique
V	Tension électrique
I	Courant électrique
σ	Résistivité superficielle à champ constant
$\varepsilon = \frac{\Delta \sigma}{\sigma}$	Ecart à la loi d'OHM
α_{rev}	Coefficient thermique de résistance
t	Température en °C T température absolue
τ	Temps
e_0	Epaisseur équivalente (e_{0c} : valeur critique de e_0)
e_r	Epaisseur réelle
e	Energie de liaison entre deux particules voisines
e_d	Energie de liaison entre deux particules diagonales
δ	Distance réticulaire
n	Nombre d'agglomérations par cm^2 de support
V_2	Volume de la phase 2
V_{2m}	Volume molaire de la phase 2
R'	Rayon de courbure de la surface des tensions
r	Rayon de courbure d'une surface quelconque
R	Rayon de courbure d'une surface de référence
r_i et r_e	Rayon limitant la couche limite intérieurement et extérieurement
P	Pression
μ_2	Potentiel chimique de la phase 2
x_2	Distance comprise entre la surface des tensions et la limite de la phase condensée
κ	Facteur de compressibilité
Γ_i	Adsorption molaire à la surface (i) d'aire A_i
α_i	Tension superficielle à la surface (i)
F	Energie libre
f	Energie libre superficielle
β, θ	Angles
h, k, l, i, j	Nombres entiers
λ	Longueur d'onde
\bar{L}	Grosueur moyenne des cristallites
S	Distance entre deux agglomérats
S_m	Valeur maximum de S
W	Travail
N'	Nombre total de particules dans un cristal
N	Nombre d'Avogadro
m	Masse (en moles)
d, b, d	Longueurs
h_i	Longueurs dans le cristal de Wulff
η	Nombre positif petit par rapport à 1.

SYMBOLISME

Utilisé pour les dérivations partielles : ∂
 Utilisé pour les dérivations : d
 Utilisé pour les variations infinitésimales : δ
 Utilisé pour les variations finies : Δ
 Utilisé pour les sommations : Σ

 TABLE DES PRINCIPALES CONSTANCES PHYSIQUES
 DE L'ARGENT MASSIF

Numéro atomique	47						
Poids atomique	107,88						
Volume atomique	10,27 cm ³ /atome gr.						
Densité	10,5						
Module d'élasticité	7,7 dyne/cm ² · 10 ¹¹						
Résistivité électrique	1,629 · 10 ⁻⁶ Ω · cm à 20° C						
Coefficient de température de la résistivité électrique	3,8 ‰ par ° C						
Conductivité thermique	0,974-1,006 cal/cm sec à 18° C						
Chaleur spécifique :	<table> <tbody> <tr> <td>0° C</td> <td>0,0557 cal/gr</td> </tr> <tr> <td>20° C</td> <td>0,0558 cal/gr</td> </tr> <tr> <td>100° C</td> <td>0,0564 cal/gr</td> </tr> </tbody> </table>	0° C	0,0557 cal/gr	20° C	0,0558 cal/gr	100° C	0,0564 cal/gr
0° C	0,0557 cal/gr						
20° C	0,0558 cal/gr						
100° C	0,0564 cal/gr						
Chaleur de fusion	21,07 cal/gr						
Point de fusion	960,5° C						
Tension de vapeur	<table> <tbody> <tr> <td>760 mm Hg à 1948° C</td> </tr> <tr> <td>1 mm Hg à 1218° C</td> </tr> <tr> <td>10⁻³ mm Hg à 837° C</td> </tr> </tbody> </table>	760 mm Hg à 1948° C	1 mm Hg à 1218° C	10 ⁻³ mm Hg à 837° C			
760 mm Hg à 1948° C							
1 mm Hg à 1218° C							
10 ⁻³ mm Hg à 837° C							
Tension superficielle	à 970° C (liquide) 800 dyne/cm						
Dilatation linéaire	18,8 · 10 ⁶ par °C (à 20° C)						

Indice de réfraction n — Indice d'absorption k
 Réflexion R ‰, en fonction de la longueur d'onde λ

λ	n	k	$(n \cdot k)$	R ‰
0,226	1,41	0,75	1,11	18
0,332	0,41	1,61	0,65	32
0,500	0,17	17,1	2,94	93
0,589	0,18	20,6	3,64	95
0,750	0,17	30,7	5,16	97

Réseau cristallin cubique à faces centrées : $\delta = 4,0776 \text{ \AA}$

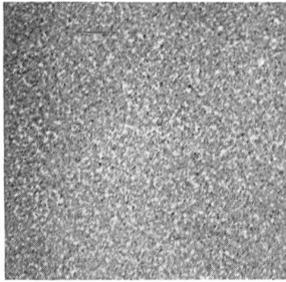


PHOTO E 1.

Lame de $0,8 \text{ m}\mu$ déposée à $0,7 \text{ m}\mu/\text{min}$.
sur un support à 27°C
Observation microscopique à $9 \text{ W}/\text{cm}^2$.

1μ

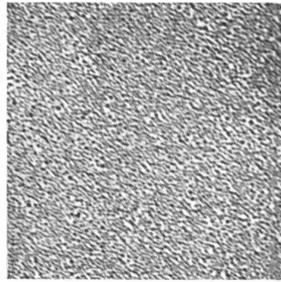


PHOTO E 2.

Lame de $2,6 \text{ m}\mu$ déposée à $6 \text{ m}\mu/\text{min}$.
sur un support à 27°C
Observation microscopique à $9 \text{ W}/\text{cm}^2$.

1μ

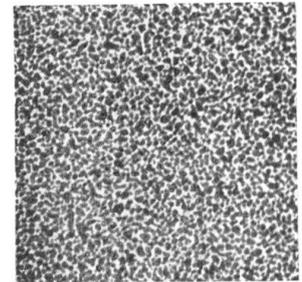


PHOTO E 3.

Lame de $7 \text{ m}\mu$ déposée à $0,5 \text{ m}\mu/\text{min}$.
sur un support à 20°C
Observation microscopique à $9 \text{ W}/\text{cm}^2$.

1μ

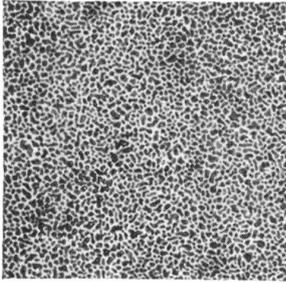


PHOTO E 4.

Lame de $8,7 \text{ m}\mu$ déposée à $0,5 \text{ m}\mu/\text{min}$.
sur un support à 25°C
Observation microscopique à $9 \text{ W}/\text{cm}^2$.

1μ

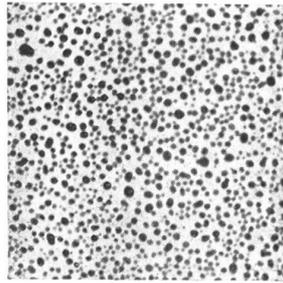


PHOTO E 5.

Même lame que E 4, mais observée
avec une puissance de $500\text{-}600 \text{ W}/\text{cm}^2$.

1μ

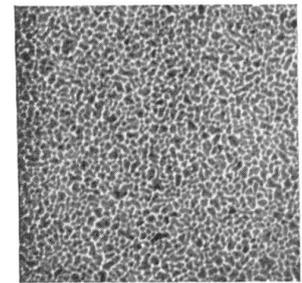


PHOTO E 6.

Lame de $12 \text{ m}\mu$ déposée à $0,5 \text{ m}\mu/\text{min}$.
sur un support à 25°C
Observation microscopique à $9 \text{ W}/\text{cm}^2$.

1μ



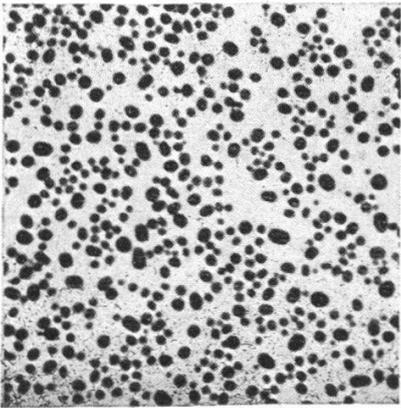


PHOTO E.7.

Même lame que E.6, mais observée avec une puissance de 500-600 W/cm².

1 μ

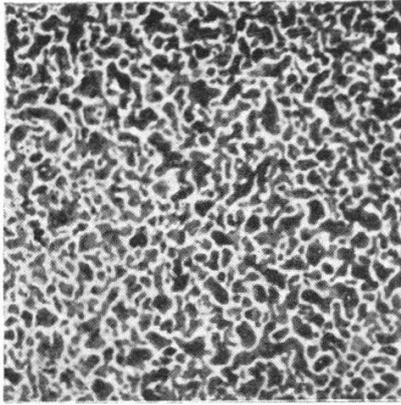


PHOTO E.8.

Lame de 12 mμ déposée à 0,5 mμ/min. sur un support à 26° C
Observation microscopique à 9 W/cm².

1 μ

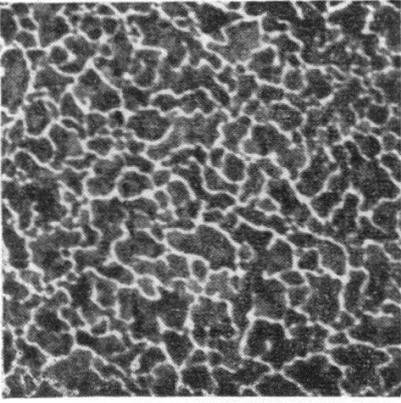


PHOTO E.9.

Lame de 14 mμ déposée à 7 mμ/min. sur un support à 25° C
Observation microscopique à 9 W/cm².

1 μ

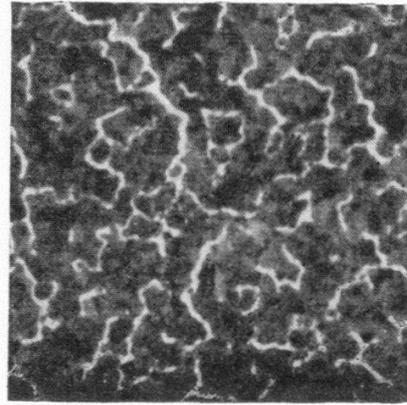


PHOTO E.10.

Lame de 18 mμ déposée à 5 mμ/min. sur un support à 19° C
Observation microscopique à 9 W/cm².

1 μ

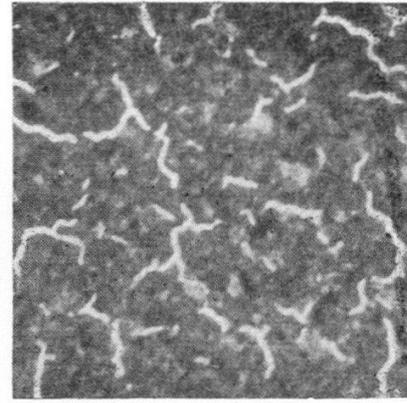


PHOTO E.11.

Lame de 21 mμ déposée à 40 mμ/min. sur un support à 19° C
Observation microscopique à 9 W/cm².

1 μ

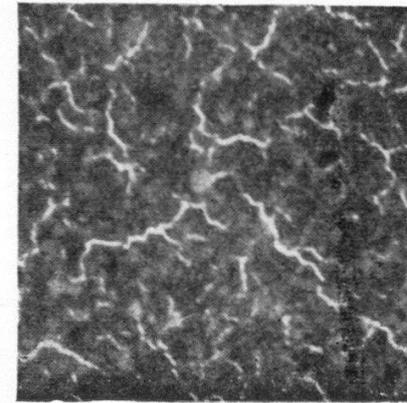


PHOTO E.12.

Lame identique à E.11, mais déposée à 8 mμ/min.
Observation microscopique à 9 W/cm².

1 μ

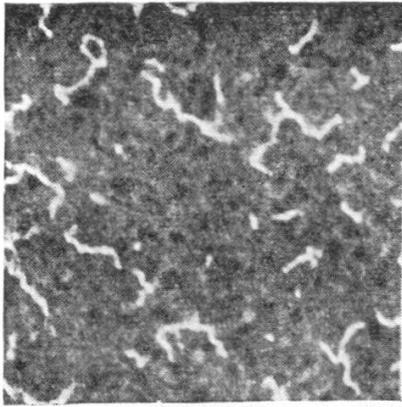


PHOTO E 13.

Lame identique à E 11 et E 12, mais déposée à 2 m μ /min. (support à 22° C)

1 μ

EVAPORATIONS RAPIDES

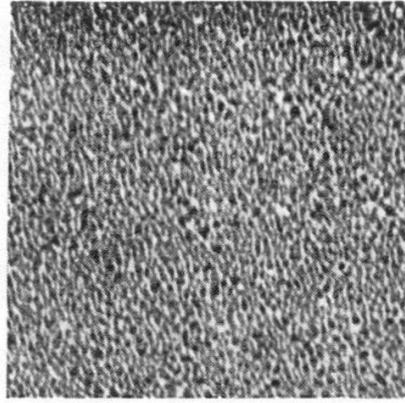


PHOTO E 16.

Lame de 4,7 m μ déposée à 12 m μ /min. sur un support à 25° C

Observation microscopique à 9 W/cm².

1 μ

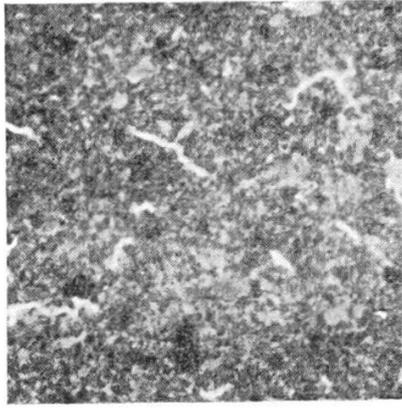


PHOTO E 14.

Lame de 25 m μ déposée à 3 m μ /min. sur un support à 22° C

Observation microscopique à 9 W/cm².

1 μ

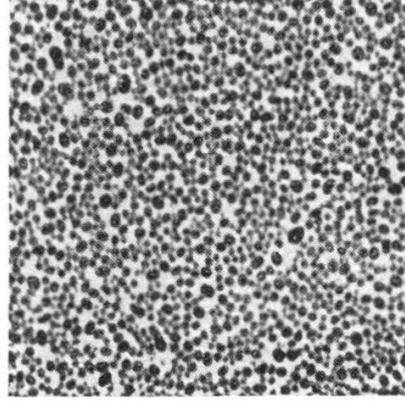


PHOTO E 17.

Même lame que E 16, mais observée avec une puissance de 500-600 W/cm².

1 μ

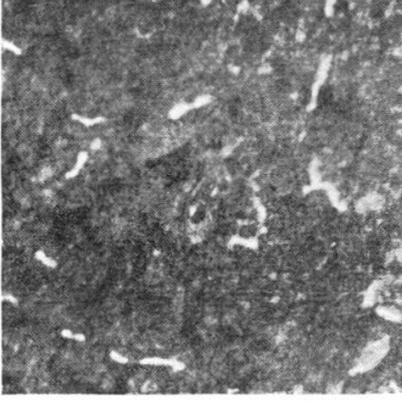


PHOTO E 15.

Lame de 34 m μ déposée à 4 m μ /min. sur un support à 19° C

Observation microscopique à 9 W/cm².

1 μ

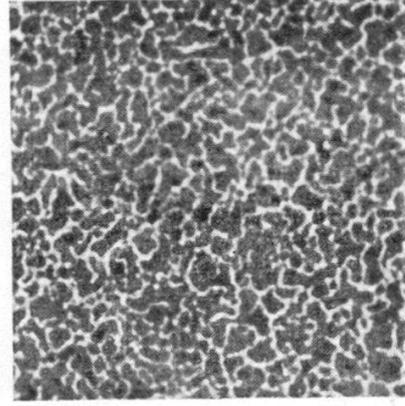


PHOTO E 18.

Lame de 7 m μ déposée à 200 m μ /min. sur un support à 20° C

Observation microscopique à 9 W/cm².

1 μ

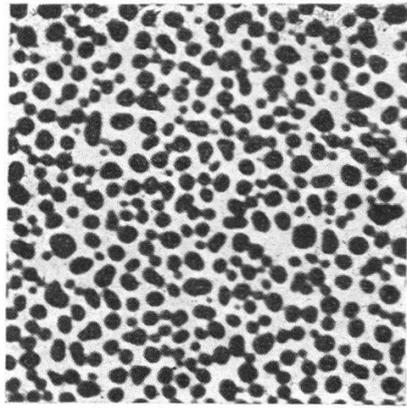


PHOTO E 19.

Même lame que E 18, mais chauffée à 100° C pendant 5.00 h.
Observation microscopique à 9 W/cm².

1 μ

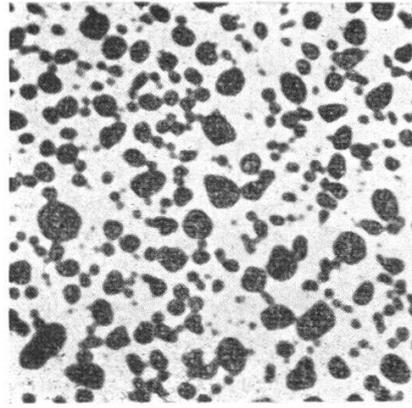


PHOTO E 20.

Même lame que E 18, mais observée avec une puissance de 500-600 W/cm².

1 μ

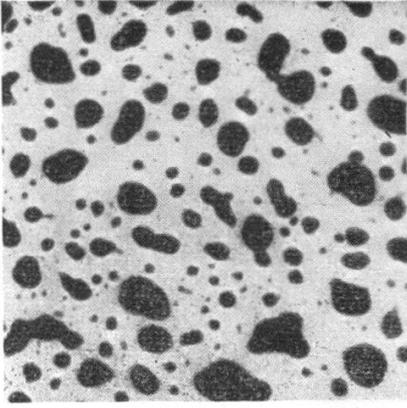


PHOTO E 21.

Même lame que E 18, mais chauffée à 160° C pendant 5.00 h.
Observation microscopique à 9 W/cm².

1 μ

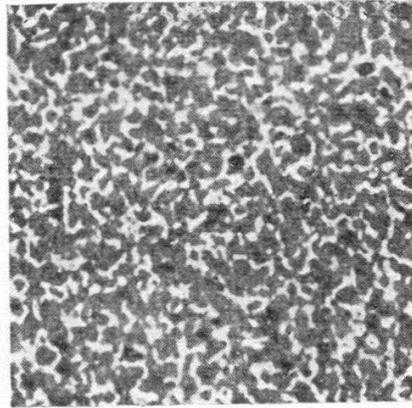


PHOTO E 22.

Lame de 8,8 mμ déposée à 20 mμ/min. sur un support à 20° C
Observation microscopique à 9 W/cm².

1 μ

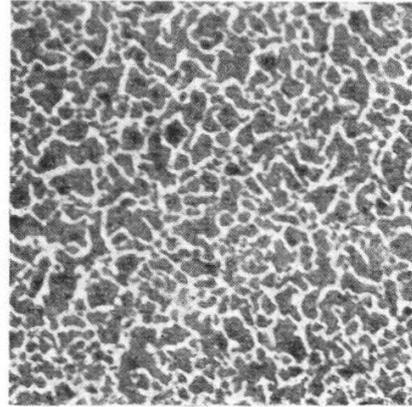


PHOTO E 23.

Même lame que E 22, mais chauffée à 60° C pendant 5.00 h.
Observation microscopique à 9 W/cm².

1 μ

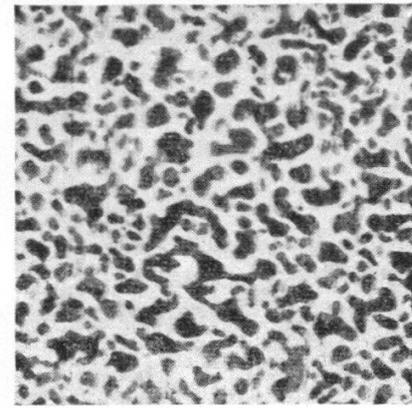


PHOTO E 24.

Même lame que E 22, mais chauffée à 110° C pendant 5.00 h.
Observation microscopique à 9 W/cm².

1 μ



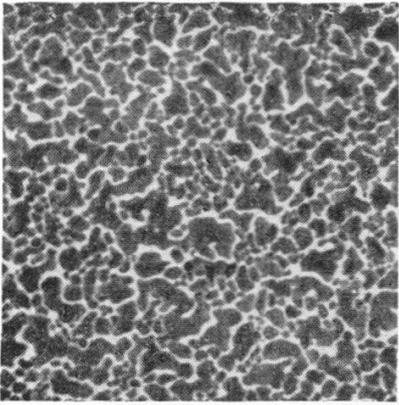


PHOTO E 25.

Même lame que E 22, mais observée avec une densité de puissance un peu supérieure à 9 W/cm^2 .

1 μ

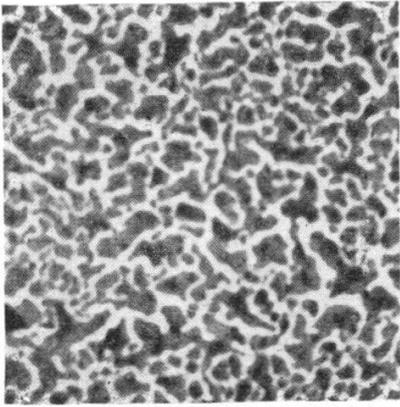


PHOTO E 26.

Même lame que E 22, mais observée avec une puissance de $500\text{-}600 \text{ W/cm}^2$.

1 μ

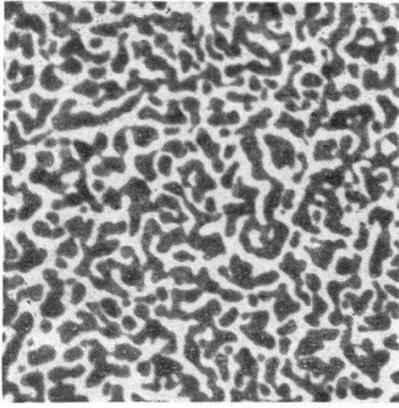


PHOTO E 27.

Lame de $7 \text{ m}\mu$ déposée à $15 \text{ m}\mu/\text{min}$. sur un support à $\infty 100^\circ \text{C}$

1 μ

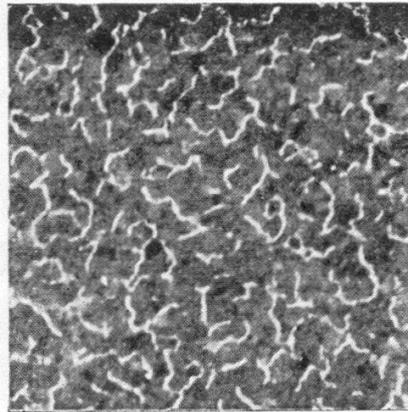


PHOTO E 28.

Lame de $10,5 \text{ m}\mu$ déposée à $20 \text{ m}\mu/\text{min}$. sur un support à 25°C
Observation microscopique à 9 W/cm^2 .

1 μ

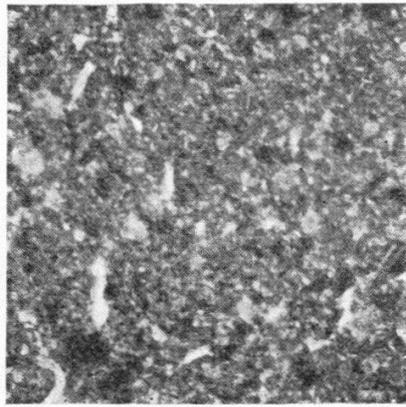


PHOTO E 29.

Lame de $22 \text{ m}\mu$ déposée à $220 \text{ m}\mu/\text{min}$. sur un support à 19°C
Observation microscopique à 9 W/cm^2 .

1 μ

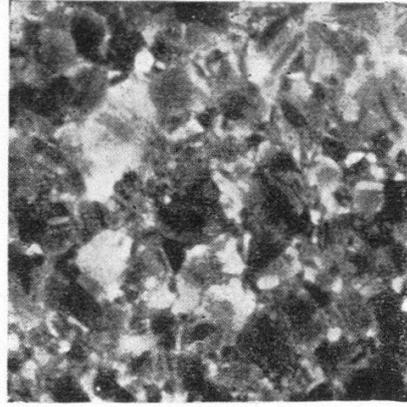


PHOTO E 30.

Même lame que E 29, mais observée avec une puissance de $500\text{-}600 \text{ W/cm}^2$.

1 μ

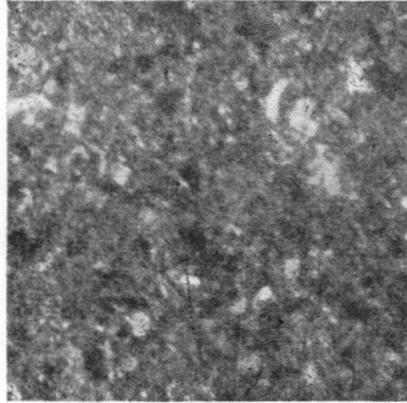
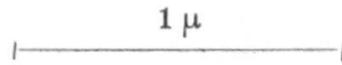


PHOTO E 31.
Lame de $25 \text{ m}\mu$ déposée à $50 \text{ m}\mu/\text{min}$.
sur un support à 22° C
Observation microscopique à $9 \text{ W}/\text{cm}^2$.



EVAPORATIONS LENTES

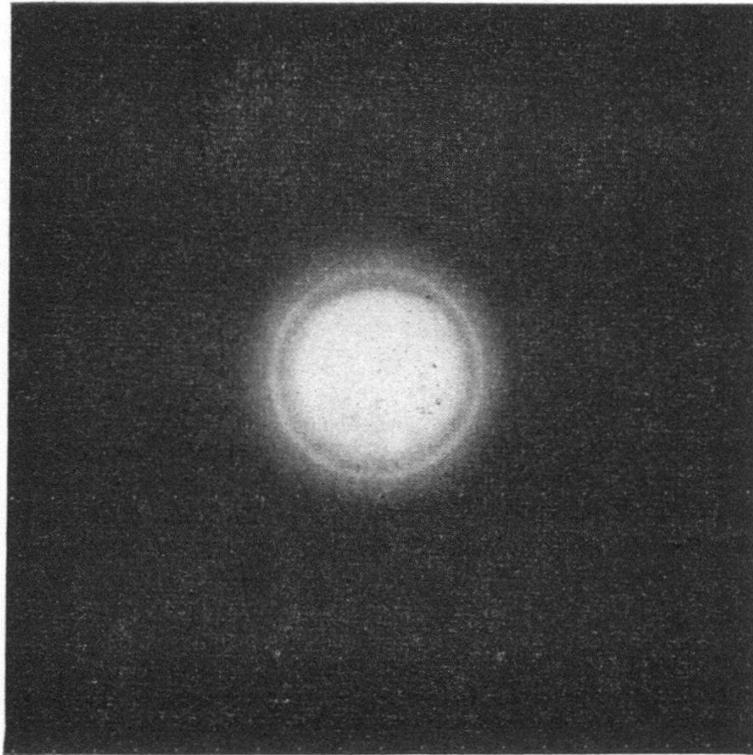


PHOTO D 1. — $e_0 = 1,5 \text{ m}\mu$.

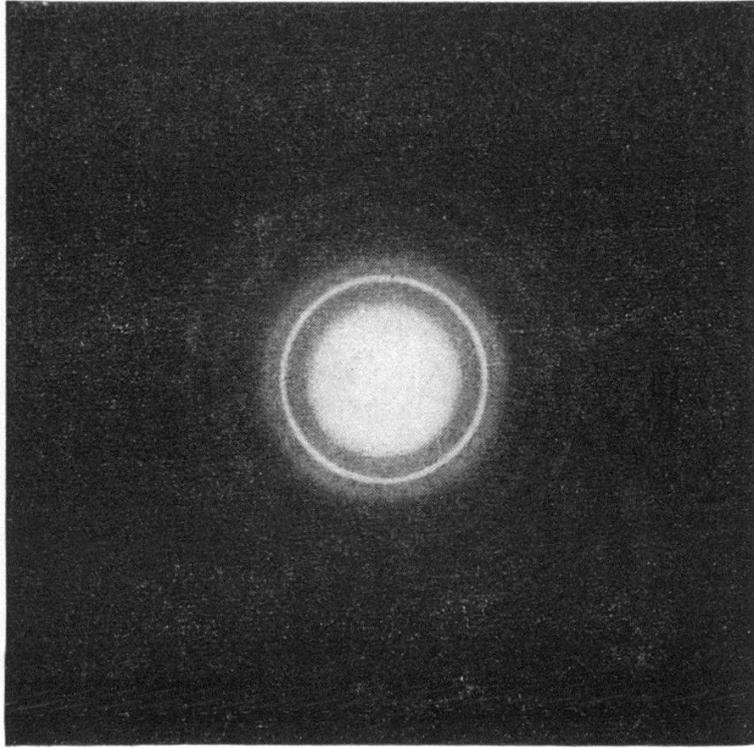


PHOTO D 2. — $e_0 = 5 \text{ m}\mu$.

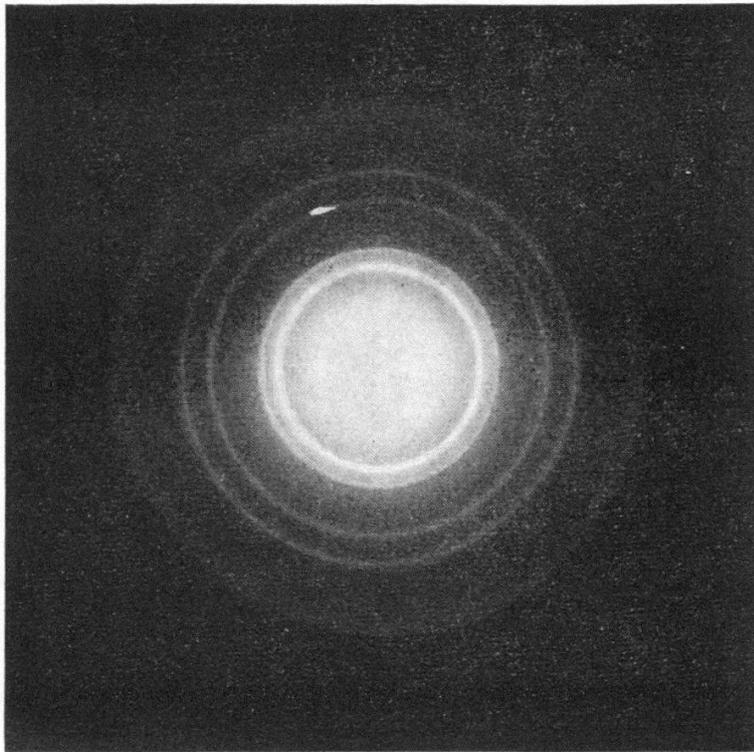


PHOTO D 3. — $e_0 = 7,8 \text{ m}\mu$.

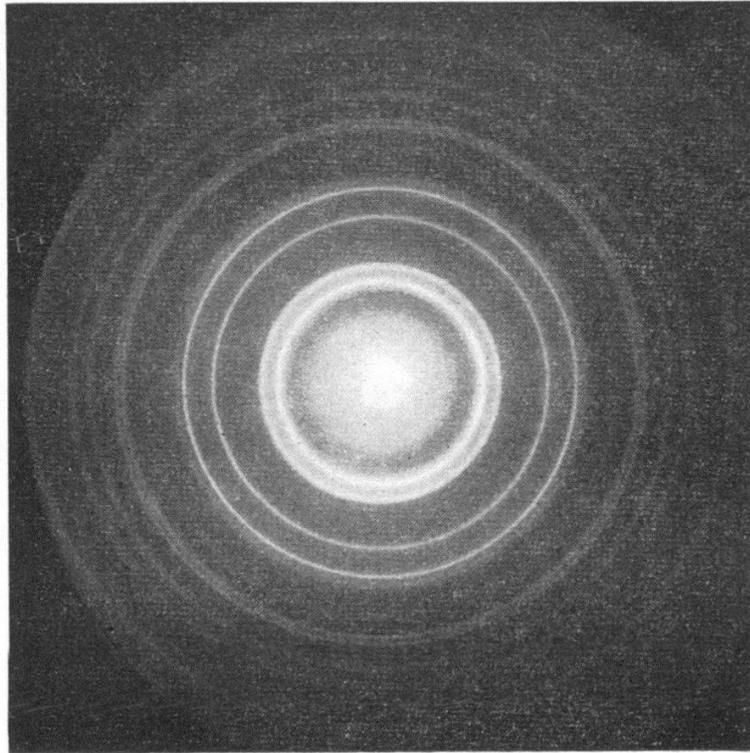


PHOTO D 4. — $e_0 = 23 \text{ m}\mu$.

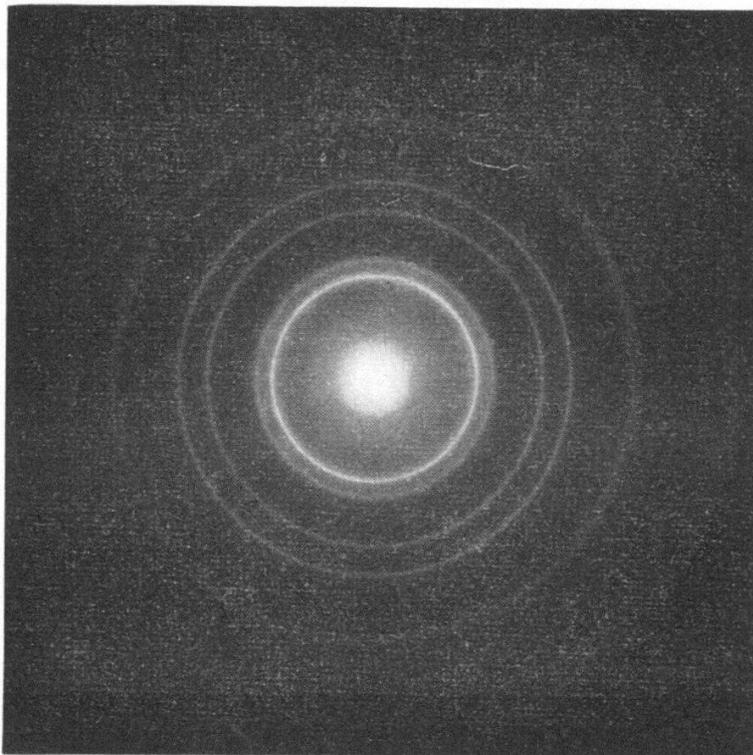


PHOTO D 5. — $e_0 = 35 \text{ m}\mu$.

BIBLIOGRAPHIE

1. ALPERT D. — *J. of applied phys.*, 24, 861 (1953).
2. ANDRADE. — *Trans. Far. Soc.*, 31, 1137 (1935).
3. BAKKER G. — *Handbuch der Experimentalphysik*, 286, Leipzig (1928).
4. BERRY C.-R. — *Phys. Rev.*, 88 (1952).
5. BLANC-LAPIERRE A. et PERROT M. — *C. R. Acad. Sci.*, 233, 141 (1951).
6. — *C. R. Acad. Sci.*, 230, 1749-1751 (1950).
7. — *C. R. Acad. Sci.*, 230, 1641-1643 (1950).
8. — *C. R. Acad. Sci.*, 233, 241-243 (1951).
9. — *C. R. Acad. Sci.*, 234, 1133 (1952).
10. — *C. R. Acad. Sci.*, 230, 1641 (1950).
11. BOREL J.-P. — *C. R. Acad. Sci.*, 233, 296 (1951).
12. BORN M. — *Atomtheorie des festen Zustandes*, B.-G. Teubner, Leipzig, 543 (1923).
13. BOSSWELL F.-W.-C. — *Proc. Phys. Soc.*, 11, 465 (1951).
14. BRAGG L. — *The Crystalline State*, London, Bell & Sons, 250.
15. BUCKLEY. — *Crystal Growth*, John Willey & Sons, I. N. C., New-York (1952).
16. CABRERA N. et TERRIEN J. — *Rev. op. théorique et exp.*, 28, 638 (1949).
17. CABRERA N. — *C. R. Acad. Sci.*, 222, 950 (1946).
18. COSSLETT V.-E. — *Practical electron microscopy* Butterworths, *Sc. Publ.*, Londres (1951).
19. DEFAY R. et PRIGOGINE I. — *Desor*, Liège, 226 (1951).
20. FARADAY. — *Experimentelle Untersuchung über das Verhalten von Gold und anderen Metallen zum Licht*. Ostwald's Klassiker, 214 (1925).
21. FINCH G.-I., QUARELL A.-G. et WILLAM H. — *Trans. Far. Soc.*, 31, 1074 (1935).
22. GIBBS J.-W. — *Collected Works*, Longmans Green & Co, New-York, 1, 230 (1928).
23. GUGGENHEIM E.-A. — *Thermodynamics* North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 36 (1950).
24. KNACKE O. et STRANSKY I.-N. — *Ergebn. der Exakt. Naturwiss.*, 26, 382 (1952).
25. KOSSEL W. — *Ann. der Physik*, 21, 457 (1934).
26. LASCHKREW W.-E. — *Trans. Far. Soc.*, 31, 1088 (1935).

27. LEWISS W. — Thin Films and Surfaces, The English Universities Press Ltd., London.
 28. MAYER H. — Physik Dünner Schichten, Stuttgart (1950).
 29. PERROT M. et ARCAIX S. — *C. R. Acad. Sci.*, 229 (1944).
 30. PERROT M. — *C. R. Acad. Sci.*, 234, 1753-1755 (1952).
 31. *Publication C. N. R. S.* — Technique générale du laboratoire de physique, 13, 444 (1952).
 32. REINDERS. — *Rec. Trans. Chem.*, 50, 475 (1931).
 33. SMAKULA Z. — *Phys.*, 88, 114 (1934).
 34. STRANSKY I.-N. et KAISCHEW R. — *Ann. der Phys.*, 23, 330 (1925).
 35. TOLANSKY S. — *J. Phys. et le Radium*, 11, 373 (1950).
 36. — Multiple-Beam Interferometry, Oxford (1948).
 37. VITTOZ B. — *H. P. A.*, 3-4, 400 (1953).
 38. WEGMANN L. — *Optik*, 10, 44-59 (1953).
 39. ZERNICKE F. — *Physica*, 5, 785 (1938).
-

FABLE DES MATIERES

PREMIÈRE PARTIE : <i>Généralités.</i>	33
Introduction	33
Un peu d'histoire	34
Développement récent	35
DEUXIÈME PARTIE : <i>Quelques considérations théoriques.</i>	36
Généralités	36
Dépôts liquides	37
Gouttes très petites	40
Lames cristallines : étude thermodynamique du cristal parfait	47
Lames minces cristallines : couche superficielle et énergie libre	52
Lames minces cristallines : stabilité	54
TROISIÈME PARTIE : <i>Equipement et technique expérimentale.</i>	59
Installation d'évaporation sous vide	59
Installation électrique	60
Microbalance (description)	62
<i>Technique expérimentale</i>	63
Méthode de mesures électriques et d'observations	65
Mesure de l'épaisseur	66
QUATRIÈME PARTIE : <i>Mesures électriques.</i>	68
Définitions et conventions	68
Résistivité, épaisseur et vitesse de formation	69
Evolution	73
Action du champ électrique	73
Effet thermique	74
Caractéristiques tension-courant	81
CINQUIÈME PARTIE : <i>Observations au microscope électronique.</i>	85
Commentaires	85
SIXIÈME PARTIE : <i>Etude au diffractographe électronique.</i>	87
Commentaires	87

SEPTIÈME PARTIE : <i>Discussion et conclusion, Planches</i>	91
Conclusion	91
De l'utilité pratique des lames minces métalliques et semi-conductrices	93
Remerciements	94
Table des notations	95
Table des grandeurs physiques de l'argent	96
Observations au microscope électronique et au diffractographe électronique : Photographies	97
Répertoire bibliographique	113