

Phy

X

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e CYCLE)

DE PHYSIQUE (CRISTALLOGRAPHIE)

par

Monique SEYTRE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REACTION

ORDRE-DESORDRE DANS LES FILMS MINCES D'ALLIAGE Fe-Ni

AU VOISINAGE DE LA COMPOSITION Ni₃Fe

Soutenu le 15 Juillet 1975 devant la Commission d'Examen

M. P. MICHEL Président

M. E. VICARIO)

M. M. LAURENT)

M. M. ROMAND)

Examineurs

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e CYCLE)
DE PHYSIQUE (CRISTALLOGRAPHIE)

par

Monique SEYTRE

ST4/3714

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REACTION
ORDRE-DESORDRE DANS LES FILMS MINCES D'ALLIAGE Fe-Ni
AU VOISINAGE DE LA COMPOSITION Ni₃Fe**

Soutenue le 15 Juillet 1975 devant la Commission d'Examen

M. P. MICHEL Président
M. E. VICARIO }
M. M. LAURENT } Examineurs
M. M. ROMAND }

U N I V E R S I T E C L A U D E B E R N A R D

L Y O N

Président : Monsieur le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : Monsieur le Professeur R. TOURAINÉ

2ème Vice-Président : Monsieur PONCET, Maître-Assistant

3ème Vice-Président : Monsieur C. BADOR, Etudiant

Secrétaire Général de l'Université : Monsieur J. RAMBAUD, Administrateur Civil

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale GRANGE-BLANCHE

Monsieur le Professeur D. GERMAIN

U.E.R. médicale ALEXIS-CARREL

Monsieur le Professeur C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-NORD

Monsieur le Professeur J.P. GARIN

U.E.R. médicale SUD-OUEST

Monsieur le Professeur J. ROBERT

U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques

Monsieur le Professeur L. ODDOUX

U.E.R. des Techniques de Réadaptation

Monsieur A. MORGON, Maître de Conférences

U.E.R. de Biologie Humaine

Monsieur le Professeur J.C. CZYBA

U.E.R. d'Education Physique et Sportive

Monsieur A. MILLON, Professeur d'E.P.S.

U.E.R. des Sciences Odontologiques

Monsieur le Docteur R. VINCENT

U.E.R. de Mathématiques

Monsieur le Professeur G. MAURY

U.E.R. de Physique

Monsieur le Professeur R. UZAN

U.E.R. de Chimie et Biochimie

Monsieur le Professeur J. HUET

U.E.R. des Sciences de la Nature

Monsieur le Professeur J. BRUN

U.E.R. des Sciences Physiologiques

Monsieur R. FONTANGES, Maître de Conférence

U.E.R. de Physique Nucléaire

Monsieur le Professeur A. SARAZIN

U.E.R. de Mécanique

Monsieur le Professeur J. MATHIEU

Observatoire de LYON

Monsieur le Professeur J.H. BIGAY

Institut Universitaire de Technologie I

Monsieur le Professeur B. POUYET

Institut Universitaire de Technologie II

Monsieur J. GALLET, Directeur E.N.S.A.M.

A MES PARENTS

A MON MARI

AVANT-PROPOS

Le travail exposé dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de l'Unité d'Enseignement et de Recherche de Physique de l'Université Claude Bernard Lyon I.

Après nous avoir accueillie dans son Laboratoire, Monsieur le Professeur P. MICHEL a assuré notre formation de chercheur et a toujours su nous faire bénéficier de son expérience. Nous le prions de trouver ici le témoignage de notre respectueuse et sincère reconnaissance.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Monsieur E. VICARIO, Maître de Conférences au Département de Physique des Matériaux, qui a bien voulu s'intéresser à ce travail et nous honorer de sa présence au jury de cette thèse.

Nous remercions très sincèrement Monsieur M. LAURENT, Maître-Assistant dans le service de Monsieur le Professeur BERNARD à l'I.N.S.A., d'avoir bien voulu accepter de nous juger.

Qu'il nous soit permis de remercier Monsieur M. ROMAND, Maître-Assistant au Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique, pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail. Ses remarques et ses conseils avisés nous ont été d'une aide précieuse.

Nous remercions Monsieur S. LECOCQ pour l'aide technique qu'il nous a apportée en réalisant les films minces d'alliage fer-nickel.

Nos remerciements vont également à Mademoiselle M. BOUDEULLE et Monsieur J.P. GAUTHIER qui ont su nous faire bénéficier de leur expérience en microscopie électronique.

Madame C. BARRESI a contribué à la mise en forme de ce mémoire.
Nous la remercions bien sincèrement de s'être acquittée de ce travail
souvent ingrat avec une constante bonne humeur.

Enfin que tous nos camarades de Laboratoire trouvent ici
l'expression de notre amicale sympathie.

Introduction	1
<u>1ère PARTIE.</u> LA TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE DANS LES ALLIAGES FER-NICKEL AU VOISINAGE DE LA COMPOSITION Ni₃Fe.	
I. Les alliages fer-nickel.	5
I.1. Historique.	5
I.2. Le diagramme d'équilibre.	5
I.3. Structure cristalline.	8
I.4. Applications.	8
II. Généralités sur les transformations ordre-désordre.	9
II.1. Définition de l'ordre et du désordre dans les alliages.	9
II.2. Eléments de la théorie des surstructures.	10
II.3. Point de vue structural.	13
II.4. Techniques de mise en évidence et d'étude.	16
III. La transformation ordre-désordre au voisinage de la composition Ni ₃ Fe.	19
III.1. Résultats antérieurs.	19
III.2. Caractéristiques de cette transformation.	19
III.3. Considérations structurales.	21
III.4. Influence de l'état d'ordre sur les propriétés.	23
III.5. Comparaison des possibilités d'études structu- rales et orientation vers la technique de microscopie et diffraction électronique en films minces.	24

2ème PARTIE. ELABORATION DES FILMS MINCES D'ALLIAGE FER-NICKEL
ET DETERMINATION DE LEUR COMPOSITION PAR FLUO-
RESCENCE X.

<u>Chapitre 1.</u> Elaboration des films minces d'alliage.	29
I. Appareillage.	29
I.1. L'enceinte d'évaporation.	29
I.2. Le groupe de pompage.	32
II. Elaboration des échantillons.	32
II.1. Choix des substrats.	32
II.2. Préparation des substrats avant le dépôt des films minces.	33
II.3. Préparation de l'alliage massif.	34
II.4. Préparation des films minces.	34
<u>Chapitre 2.</u> Application de la fluorescence X à la détermination de la composition des films minces.	35
I. Généralités sur la fluorescence X.	35
I.1. Interaction des rayons X avec la matière - Principe de la fluorescence X.	35
I.2. Analyse par fluorescence X.	36
II. Application de la fluorescence X à l'analyse des films minces.	39
III. Dispositif d'analyse et paramètres expérimentaux.	41
III.1. Dispositif d'analyse.	41
III.2. Paramètres expérimentaux.	42
IV. Technique de l'analyse des films minces par fluorescence X.	48
IV.1. Détermination de l'épaisseur des films minces.	48
IV.2. Mesure des intensités.	49

V. Résultats expérimentaux.	49
V.1. Courbes d'étalonnage.	49
V.2. Détermination de la composition.	51
<u>3ème PARTIE.</u> MISE EN EVIDENCE DE LA TRANSFORMATION ORDRE- DESORDRE DANS LES FILMS MINCES D'ALLIAGE FER- NICKEL.	
I. Données nécessaires au dépouillement des diagrammes de diffraction électronique.	55
I.1. Ni ₃ Fe désordonné.	55
I.2. Ni ₃ Fe ordonné.	56
II. Observation des films après obtention sous ultra-vidé et recuit in-situ.	58
III. Recuit dans le microscope et observation in-situ.	61
III.1. Description de l'appareillage.	61
III.2. Obtention et mise en évidence de la sur- structure.	61
III.3. Conclusion.	65
IV. Recuit sous ultra-vidé et observation ultérieure.	65
IV.1. Description de l'appareillage.	67
IV.2. Recuits isothermes.	67
IV.3. Observation par microscopie et diffraction électronique.	67
IV.4. Commentaires.	69
Résumé et conclusion.	71
Bibliographie.	73

Les alliages fer-nickel font l'objet de nombreuses applications pratiques dues à leurs propriétés physiques remarquables en particulier au point de vue magnétique, thermique et élastique. Ces propriétés dépendent de la composition de l'alliage ce qui explique le domaine d'utilisation très vaste des ferronickels.

Le diagramme d'équilibre fer-nickel présente, au voisinage de la composition Ni_3Fe , une transformation ordre-désordre pour une température critique de 500°C environ.

Depuis sa mise en évidence, ce domaine de concentration a été très étudié et la littérature fait état de nombreuses publications concernant les divers paramètres de cette réaction, les modifications structurales inhérentes à un tel phénomène et l'influence du degré d'ordre sur les propriétés de l'alliage.

Une des techniques les mieux adaptées à l'étude structurale de cette transformation est la microscopie électronique associée à la diffraction électronique. Les études effectuées auparavant concernaient des alliages Ni_3Fe , amincis après traitements thermiques ; il nous a paru intéressant de mettre en évidence la formation de cette surstructure dans des films minces d'alliage fer-nickel. En effet, la diffusion des atomes qui permet la réorganisation de l'alliage est très lente à l'état massif et en particulier dans ce système binaire ; à l'état de film mince ce phénomène devient bidimensionnel et l'état d'équilibre doit alors être atteint plus rapidement.

Avant d'entreprendre cette étude, nous donnerons un rappel bibliographique concernant la transformation ordre-désordre dans les alliages fer-nickel au voisinage de la composition Ni_3Fe . Nous exposerons ensuite la méthode de préparation des échantillons ainsi que la détermination de leur composition par fluorescence X. Les divers traitements thermiques en vue de l'obtention de la surstructure ainsi que les observations par diffraction électronique correspondantes seront présentés dans la troisième partie de ce mémoire.

Première Partie

LA TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE DANS LES ALLIAGES

FER-NICKEL AU VOISINAGE DE LA COMPOSITION Ni_3Fe .

I. LES ALLIAGES FER-NICKEL.

I.1. Historique.

Il est vraisemblable que les premiers alliages ferreux utilisés par l'homme furent les alliages fer-nickel provenant des météorites. Cependant, l'utilisation des ferronickels n'a véritablement commencé qu'au XVIII^{ème} siècle quand CRONSTED, qui avait isolé le nickel, montra la grande affinité de cet élément pour le fer. BERTHIER étudie ensuite les propriétés mécaniques particulières du fer météorite et indique l'intérêt que présentent les alliages fer-nickel. Ce n'est qu'à partir de 1876 que GARNIER et MARBEAU préparent industriellement les premiers ferronickels (1).

Quelques années plus tard, C.E. GUILLAUME, cherchant un métal ou un alliage pouvant se substituer au platine dans les applications métrologiques, met en évidence la faible dilatation des fer-nickel à environ 30 % de Ni. L'étude systématique de ces alliages le conduit à la découverte de l'invar, alliage à 35,5 % de Ni, dont le coefficient de dilatation est presque nul et dont l'intérêt pratique est considérable.

A la suite de ces travaux, un certain nombre d'investigations ont été entreprises en vue d'établir les caractéristiques physiques de ces alliages. Il s'est avéré qu'ils possédaient, suivant leur composition, des propriétés magnétiques, thermiques et élastiques particulières. Ceci permet d'envisager un domaine d'utilisation très large des ferronickels car dès lors il était possible de préparer un alliage ayant des propriétés physiques contrôlées et déterminées.

I.2. Le diagramme d'équilibre.

Le premier diagramme d'équilibre a été tracé par OSMOND et CARTAUD (2). De nombreuses études ont été depuis consacrées à ce sujet et des divergences subsistent encore en ce qui concerne la position de certains points du diagramme (point péritectique, minimum du liquidus).

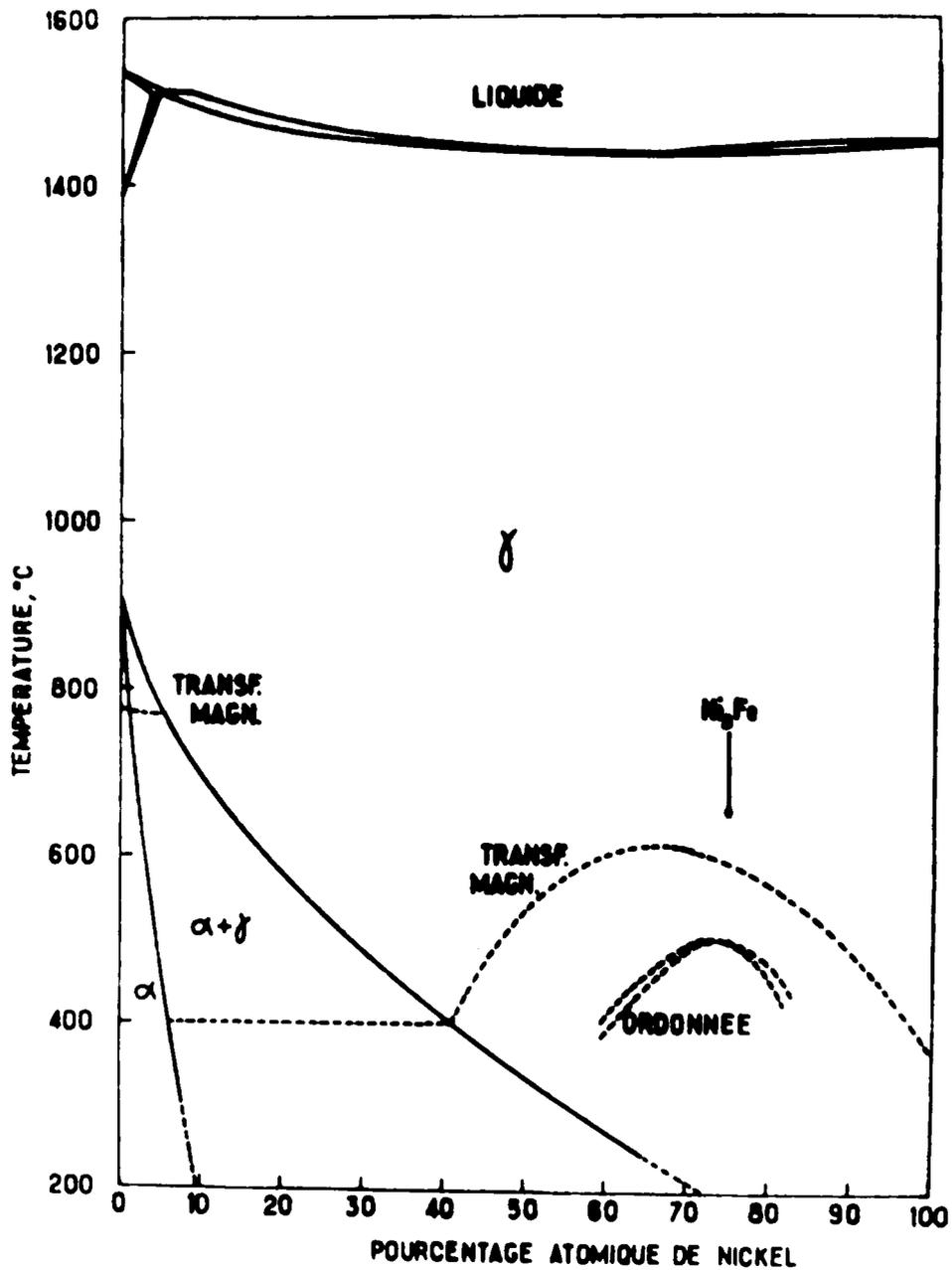


Figure 1. Diagramme d'équilibre du système fer-nickel.

Le diagramme d'équilibre généralement admis à l'heure actuelle est représenté sur la figure 1 (3). La position des limites entre les phases α , $\alpha + \gamma$, γ a fait l'objet de nombreuses discussions (4). Ces courbes sont très difficiles à établir par suite de la vitesse de diffusion extrêmement lente des atomes au-dessous de 500°C (5).

Les états d'équilibre métastable des alliages riches en fer ont une très grande importance. JONES et PUMPHREY (6) ont tracé - à la suite d'études dilatométriques - un diagramme d'équilibre métastable mettant en évidence l'hystérésis thermique de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ qui augmente avec la concentration en nickel.

Le diagramme d'équilibre fer-nickel présenté par SHUNK (7) fait état d'une phase mixte $\alpha + \gamma$ existant dans le domaine de composition 5-75 % Ni à la température ambiante. Cependant, en pratique, les alliages contenant plus de 30 % de nickel consistent uniquement de phase γ à la température ambiante.

- Transformation magnétique.

Aux faibles températures, les alliages fer-nickel sont ferromagnétiques. Le point de CURIE de la transformation dépend de la composition de l'alliage. Ses variations sont représentées sur la figure 1 par la courbe en pointillé.

- Transformation ordre-désordre.

- . Au voisinage de la composition Ni_3Fe , il existe une transformation ordre-désordre pour une température critique de 500°C environ. Ce domaine précis du diagramme sera considéré plus en détail dans la suite de ce chapitre.
- . Une seconde transformation ordre-désordre a été mise en évidence, plus récemment, au Laboratoire de Physique du Solide du C.E.N. de Grenoble (8). Elle correspond à l'alliage NiFe (50 % atomique) et ne se produit que par irradiation aux neutrons en-dessous d'une certaine température - le bombardement neutronique accélérant la diffusion des atomes en créant dans l'alliage un nombre relativement important de lacunes et d'interstitiels. Cette surstructure du type AuCu (L1_0) a fait l'objet de nombreuses études et récemment STEVENS (9) a détecté cet état ordonné (après irradiation suivie d'un recuit à $300 - 340^\circ\text{C}$) par diffraction électronique sur des feuilles d'alliage amincies électrolytiquement.
- . L'existence d'une phase ordonnée Fe_3Ni a été suggérée par HAUSCH et Coll. (10) au cours d'une étude sur l'inhomogénéité structurale des alliages

invar fer-nickel. La similitude des deux systèmes d'alliages Fe-Ni et Fe-Pt établie par KUSSMANN et Coll. (11) a conduit ces auteurs à cette identification. Cette transformation pourrait être observée seulement dans des alliages à l'état de film mince ; une constatation identique avait été faite précédemment par KACHI et Coll. (12) qui avaient détecté la formation de Fe_3Ni ordonné par A.T.D. seulement avec de très petites particules et non dans le matériau massif.

I.3. Structure cristalline (13).

La phase α est cubique centrée avec une structure du type A2 tandis que la phase γ est cubique à faces centrées avec une structure du type A1. La phase ordonnée Ni_3Fe est du type AuCu_3 (L1_2).

I.4. Applications.

Nous ne pouvons énumérer ici les multiples applications des alliages fer-nickel suivant leur composition et leurs propriétés. Nous en mentionnerons deux catégories dont l'intérêt est primordial : l'invar et les permalloys.

- . L'invar avec 35,5 % de nickel dont les dimensions restent à peu près constantes entre la température ambiante et 100°C grâce à un très faible coefficient de dilatation thermique. L'invar est employé pour la fabrication d'instruments de mesure, d'étalons, de pièces d'horlogerie et d'éléments bimétalliques.
- . Les permalloys qui contiennent 60 à 90 % de nickel. Ce sont des alliages qui ont, en général, une haute perméabilité magnétique pour de faibles valeurs du champ magnétisant et une hystérésis magnétique à peu près négligeable. Ces propriétés sont obtenues pour une composition convenable de l'alliage avec ou non un traitement thermique spécifique. Ils sont utilisés dans les transformateurs, les relais, les bobines de self-inductance, les amplificateurs magnétiques, les redresseurs mécaniques. A l'état de film mince les permalloys présentent un intérêt croissant dans la fabrication des circuits mémoire d'ordinateurs.

II. GENERALITES SUR LES TRANSFORMATIONS ORDRE-DESORDRE.

II.1. Définition de l'ordre et du désordre dans les alliages.

Un certain nombre d'alliages métalliques de composition atomique simple comme AB , AB_2 , AB_3 , AB_4 , ABC_2 ... peuvent suivant l'histoire de l'échantillon et suivant les conditions physiques imposées :

- constituer une solution solide désordonnée, c'est-à-dire que les différentes espèces d'atomes sont arrangées au hasard sur les positions atomiques du réseau
- ou présenter un ordre à courte distance, c'est-à-dire que les atomes manifestent une tendance statistique à s'entourer de voisins de nature différente
- ou encore présenter un ordre à longue distance, c'est-à-dire que les atomes d'une même espèce se répartissent d'une façon régulière ou presque régulière dans un volume assez grand d'alliage et tendent à constituer un composé intermétallique dont la maille est plus grande et la symétrie plus faible que celles de la solution solide désordonnée ; chaque espèce d'atomes tend à occuper un ou plusieurs sous-réseaux du réseau désordonné.

Ainsi, de nombreux alliages peuvent exister sous deux formes :

- . La forme ordonnée qui est l'état stable à basse température
- . La forme désordonnée qui est l'état stable à haute température.

Ces deux formes structurales marquent le commencement et la fin de la transformation ordre-désordre ; ce sont les extrêmes d'une série continue d'états d'équilibre intermédiaires stable à une température donnée.

Caractéristiques de cette transformation.

- . La transformation ordre-désordre n'étant pas une transition brutale, au voisinage d'une certaine température appelée température critique (T_c) l'ordre à longue distance est détruit laissant place à un ordre à courte distance et non au désordre complet.

- . Cette transformation doit être considérée comme un processus de diffusion dans lequel les atomes traversent de courtes distances - réarrangement atomique et non diffusion à grande distance - sans établissement de gradient de composition à grande distance.
- . La transformation ordre-désordre que les alliages peuvent subir est une transformation de phase à l'état solide dont la principale conséquence est le changement de leurs propriétés.
- . La ségrégation des atomes sur des sites atomiques particuliers crée une solution solide ordonnée à partir de la solution solide désordonnée mais non une nouvelle phase au sens propre du terme.

II.2. Éléments de la théorie des surstructures.

Les premiers essais de formulation d'une théorie de l'ordre remontent à 1930 et sont associés aux noms de BORELIUS (14), JOHANSSON et LINDE (15), GORSKY (16), DEHLINGER (17), DEHLINGER et GRAF (18), BRAGG et WILLIAMS (19), WILLIAMS (20), BETHE (21), PEIERLS (22). Plusieurs mises au point, concernant la théorie des transformations ordre-désordre et les études expérimentales des surstructures, ont été publiées parmi lesquelles celles de NIX et SHOCKLEY (23), LIPSON (24) et GUTTMAN (25).

La condition essentielle pour qu'une solution solide de composition convenable puisse s'ordonner à basse température est que les atomes différents s'attirent l'un l'autre plus énergiquement que les atomes semblables de façon que l'énergie libre diminue lorsque le nombre de paires d'atomes voisins dissemblables augmente. En termes d'énergie d'interaction entre paires d'atomes de deux espèces atomiques A et B, cette condition s'exprime en général par :

$$E_{AB} < \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB})$$

où E_{AA} et E_{BB} représentent les énergies associées aux paires d'atomes semblables et E_{AB} l'énergie de la paire d'atomes AB. Si cette condition est satisfaite pour un alliage donné de composition stœchiométrique alors, à une température déterminée, la structure deviendra parfaitement ordonnée, les atomes A et B occupant des sites déterminés dans le réseau que l'on peut appeler sites α et β .

Si l'on élève la température, la présence préférentielle de chaque type d'atomes sur certains sous-réseaux décroît lentement et par conséquent la distribution atomique devient plus désordonnée.

A basse température, lorsque l'ordre est parfait, la probabilité mathématique de trouver un atome A sur un site α et un atome B sur un site β est égale à l'unité. Lorsque la température croît, la probabilité pour qu'un site α soit occupé par un atome A sera réduite à une fraction d'unité. BRAGG et WILLIAMS (19) ont utilisé ce raisonnement pour définir le paramètre d'ordre à grande distance S.

Au voisinage de la température critique l'ordre à longue distance est détruit. Cependant, la tendance qu'ont les atomes dissemblables à s'associer persiste au-delà du point critique et empêche le désordre complet de l'arrangement : l'alliage présente alors un ordre à courte distance. Ainsi, la disparition de l'ordre parfait n'exclut pas la possibilité d'existence d'un haut degré d'ordre local dont la perfection n'est pas absolue sur une grande échelle de distances interatomiques. En vue de décrire un tel comportement, une autre méthode de définition de l'état d'ordre est possible qui, au lieu de considérer la probabilité de trouver les atomes A ou B sur les sites du réseau désignés α ou β , tient compte du nombre de plus proches voisins dissemblables autour d'un atome donné. C'est sur ce concept que BETHE (21) a défini le paramètre d'ordre à courte distance σ .

Si la température croît au-dessus de T_c , le désordre s'établit de plus en plus et on pourra en arriver éventuellement au désordre général pour lequel toute distinction entre les différents sites du réseau est impossible.

Nous ne reprendrons pas ici le développement des deux grandes théories cinétiques du phénomène ordre-désordre, à savoir :

- . la théorie de BRAGG et WILLIAMS ou théorie de l'ordre à grande distance
- . la théorie de BETHE ou théorie de l'ordre à courte distance

dont un exposé très détaillé est donné dans divers articles (23, 24 et

25). Nous rappellerons seulement et brièvement les définitions des paramètres d'ordre à longue distance S et d'ordre à courte distance σ .

II.2.1. Paramètre d'ordre à grande distance d'après BRAGG et WILLIAMS (19).

$$S = \frac{P_{A, \alpha} - f_A}{1 - f_A}$$

où $P_{A, \alpha}$ est la probabilité de trouver un atome A sur un site α
 f_A est la fraction globale d'atomes A

S varie de 1 à 0 quand l'ordre décroît.

II.2.2. Paramètre d'ordre à courte distance d'après BETHE (21).

Ce paramètre n'est pas lié aux sites α et aux sites β mais à la configuration des premiers voisins.

Il est défini par la relation :

$$\sigma = \frac{q - q_r}{q_m - q_r}$$

où q représente la fraction de plus proches voisins dissemblables
 q_r est la valeur de q pour l'échantillon complètement désordonné
 q_m est la valeur de q pour l'échantillon parfaitement ordonné

σ varie de 0 à 1 quand l'échantillon passe de l'état totalement désordonné à l'état parfaitement ordonné.

En réalité σ n'atteint jamais la valeur 0. La tendance des atomes dissemblables à se rassembler persiste à toute température si bien que σ décroît mais garde toujours une valeur résiduelle positive au-dessus de T_c .

En termes de relation entre atomes σ mesure l'état d'ordre dans le voisinage immédiat d'un atome donné à l'opposé du paramètre d'ordre à grande distance S de BRAGG et WILLIAMS qui a trait au réseau tout entier.

II.2.3. Relation entre S et σ .

$S = 1$ entraîne $\sigma = 1$ mais dans le cas des domaines antiphases S est très petit et σ est voisin de 1 (23).

Le paramètre d'ordre σ peut être pris comme quantité mesurant les fluctuations locales de la distribution d'atomes représentée par S .

II.2.4. L'ordre à courte distance étendu aux proches voisins.

Les paramètres d'ordre à courte et à longue distance donnent une image très simplifiée de la réalité. Dans le cas où l'on ne veut plus se limiter aux seuls premiers voisins sans pour autant introduire le paramètre d'ordre à longue distance, il est commode d'utiliser la définition de COWLEY (26). Elle permet de décrire l'environnement immédiat d'un atome donné en tenant compte des premiers, seconds, troisièmes, ..., ièmes plus proches voisins. L'ordre à courte distance s'exprime alors par une série de coefficients α_i .

En considérant les c_i atomes appartenant à la ième couche de voisins, l'origine étant un atome B, on définit :

$$\alpha_i = 1 - \frac{n_i}{f_A c_i}$$

n_i est le nombre d'atomes A de la ième couche.

II.3. Point de vue structural.

Dans une solution solide, la tendance pour des atomes d'espèce différente à occuper des sites voisins du réseau cristallin conduit à la formation d'une phase ordonnée que l'on dénomme généralement surstructure ; dans ce paragraphe, nous allons considérer brièvement ce sujet du point de vue structural.

II.3.1. Lorsque l'ordre s'établit dans un matériau, le réarrangement atomique va être à l'origine des modifications de sa structure cristalline.

- Suivant la nature cristallographique de la solution solide initiale et suivant le type d'ordre qui apparaît, le réseau peut ou non être modifié. Nous ne citerons que deux cas :

- . les alliages AuCu_3 , Ni_3Fe , Ni_3Mn , c.f.c. à l'état désordonné, s'ordonnent en gardant un réseau cubique du type L1_2
- . l'alliage AuCu , initialement cubique centré, devient quadratique au cours de la transformation ordre-désordre (structure type L1_0).

- La formation d'une surstructure dans une solution solide désordonnée se traduit par une augmentation de la maille élémentaire et un abaissement de la symétrie. Par conséquent, les réseaux de diffraction obtenus soit à partir des rayons X, des électrons ou des neutrons contiendront alors des réflexions d'espaces réticulaires nouveaux et plus grands qui ne sont pas présentes dans les diagrammes de l'alliage désordonné. Ces réflexions (raies ou points suivant le degré de cristallinité du matériau) sont appelées raies ou points de surstructure.

II.3.2. Sur la base de la thermodynamique, on peut montrer qu'un arrangement ordonné d'atomes dans un alliage possède une énergie interne plus faible que celle d'un arrangement désordonné, en particulier si la ségrégation des atomes sur les sites atomiques se produit à des températures relativement basses où l'entropie, associée au désordre, joue un rôle moindre. La condition d'ordre parfait tel que les atomes semblables ne soient jamais plus proches voisins peut être réalisée seulement dans un monocristal parfait avec un réseau métallique simple et pour des compositions correspondant à des rapports stoechiométriques d'atomes. En réalité, la présence de diverses imperfections et des joints de grain exclut cette possibilité dans la plupart des cas.

De plus, il est connu qu'une solution solide ordonnée consiste en domaines ordonnés qui peuvent être parfaitement ordonnés à l'intérieur d'eux-mêmes mais qui ne sont pas en phase entre eux. Ceci se traduit par davantage de contact entre atomes semblables aux limites des domaines adjacents. Ces domaines ordonnés sont appelés domaines antiphases et en

général leur nombre est très grand à l'intérieur de chaque grain du matériau. Ces domaines sont séparés par des parois d'antiphase. La formation de ces parois s'explique de façon très simple : lorsqu'un alliage désordonné est recuit par maintien à une température inférieure à sa température critique, en plusieurs points de chaque grain cristallographique se produit une nucléation de petits domaines ordonnés qui grossissent progressivement au détriment de la matrice désordonnée ; lorsqu'un domaine en rencontre un autre, il fusionne avec lui si les atomes de chaque nature occupent les mêmes sous-réseaux dans les deux domaines sinon il se constitue une paroi d'antiphase dite thermique.

Ces parois d'antiphase peuvent soit suivre des plans cristallographiques particuliers soit avoir un tracé quelconque. Ainsi, les parois qui se forment dans l'alliage AuCu_3 sont toutes dans des plans $\{100\}$ tandis que dans les alliages Ni_3Fe et Ni_3Mn , elles n'ont aucune direction particulière bien que ces trois alliages possèdent à l'état ordonné la même structure L1_2 .

Enfin, certains alliages présentent des parois d'antiphase périodiques, c'est-à-dire qu'elles sont ordonnées à grande distance dans une ou plusieurs directions. Le cas le plus connu et le plus étudié est celui de l'alliage AuCu qui, après avoir subi un traitement thermique adéquat, possède une structure à antiphases monopériodiques suivant des plans $\{100\}$.

II.3.3. Lorsqu'un alliage initialement désordonné se transforme en un alliage ordonné, la sous-structure de cet alliage se trouve en général modifiée en particulier les joints de grain, les dislocations, les réseaux de dislocations, les macles, les interfaces entre phases. La principale raison en est la plus grande périodicité du réseau ordonné par rapport à celle du réseau désordonné. Cette différence provoque dans les alliages ordonnés la création de parois d'antiphase dites de déformation. MARCINKOWSKI dans un mémoire récent (27), qui est une mise à jour de travaux antérieurs (28), a étudié d'une manière générale les différents défauts de structure associés aux alliages ordonnés et décrit en détail la façon dont ils peuvent être observés et interprétés à l'aide d'un microscope électronique.

II.4. Techniques de mise en évidence et d'étude.

Les techniques de mise en évidence et d'étude des transformations ordre-désordre sont basées sur les conséquences engendrées par une telle réaction, à savoir modifications d'une part de la structure d'autre part des propriétés. Nous allons les examiner en considérant les limitations propres à chacune d'elles.

II.4.1. Mise en évidence et étude structurale.

- Diffraction des rayons X.

Les rayons X ont, les premiers, permis d'établir l'existence d'un état ordonné par observation de raies de surstructure sur les diagrammes de diffraction.

Ils fournissent des renseignements quantitatifs sur l'ordre à longue distance et même, grâce à la diffusion au voisinage d'une position de BRAGG, sur l'ordre à courte distance. Ils permettent aussi d'estimer le paramètre d'ordre à grande distance S et d'étudier la forme des germes ordonnés. Pour obtenir S , on compare l'intensité d'une réflexion de surstructure à l'intensité d'une réflexion fondamentale sur les mêmes plans réticulaires, évitant ainsi les perturbations dues à la texture de l'échantillon. D'autre part, d'après l'élargissement d'une raie supplémentaire, on peut ensuite estimer la taille des domaines ordonnés qui lui est inversement proportionnelle.

Un inconvénient à l'utilisation des rayons X repose sur l'impossibilité de détecter l'ordre dans les alliages composés d'éléments de numéro atomique voisin car le rapport entre les intensités des raies de surstructure et des réflexions fondamentales est trop faible pour que les raies de surstructure soient détectées par rapport au fond continu normal du diagramme de diffraction. Cependant, si la radiation X incidente est choisie de telle façon que sa longueur d'onde soit proche de la discontinuité d'absorption X d'un des éléments diffractant, les facteurs de diffusion atomique apparents sont modifiés et le rapport des intensités précédentes est considérablement accru.

- Microscopie et diffraction électronique.

La microscopie électronique par transmission permet de suivre l'évolution de la phase ordonnée. Si la formation des germes d'ordre ainsi que les premiers stades de leur développement ne peuvent pas être visualisés, elle offre cependant une image complète des derniers stades de la croissance des domaines. La microdiffraction jointe à la microscopie par transmission permet de faire parallèlement à l'observation une étude cristallographique de la transformation.

L'analyse des taches de diffraction supplémentaires permet d'affirmer la présence d'ordre à longue distance et de connaître sa nature avant que les parois d'antiphase ne puissent être mises en évidence. La limitation des études de diffraction et surtout de microscopie à des phases dont les atomes ont des numéros atomiques assez différents est beaucoup moins sévère qu'on ne l'a longtemps cru. Les taches de diffraction sont faibles si les facteurs de diffusion atomique sont voisins mais on les voit nettement dans les diagrammes de diffraction de CuZn, FeCo, Ni₃Fe, Ni₃Mn, Ni₃V ou Ni₂Cr. Dans tous ces alliages, on peut même voir les parois de domaines antiphases alors que la théorie dynamique à deux faisceaux de la diffraction des électrons due à MARCINKOWSKI (28) prévoyait une distance d'extinction énorme et demandait, pour avoir un contraste perceptible, une épaisseur d'échantillon inutilisable dans un microscope à 100 kV.

- Diffraction des neutrons.

Les surstructures peuvent aussi être étudiées par diffraction des neutrons. Par rapport aux rayons X, les neutrons thermiques présentent un grand intérêt pour l'étude des alliages dont les constituants ont des numéros atomiques très voisins, les facteurs de diffusion des neutrons variant de façon irrégulière avec la masse atomique des éléments.

- Microscopie à émission d'ions.

La microscopie à émission d'ions permettant d'obtenir une image directe de la structure d'un cristal peut être utilisée pour la mise en évidence d'un état ordonné dans les alliages et pour l'étude des trans-

formations ordre-désordre (29). Les alliages ordonnés se reconnaissent immédiatement à la disposition régulière des taches sur l'image, la régularité de l'image étant une fonction croissante de l'ordre (30). Cette technique a été appliquée en particulier aux alliages PtCo, Pt₃Co, PtFe et Ni₄Mo.

- Microscopie optique.

La microscopie optique ne permet de voir que des domaines de très grande taille. Elle souligne cependant la réactivité chimique spéciale des parois d'antiphase liée, sans doute, à une composition chimique différente de celle du cœur des domaines.

II.4.2. Mise en évidence et étude des propriétés.

La modification structurale d'un matériau passant de l'état désordonné à l'état ordonné entraîne simultanément la variation d'un certain nombre de ses propriétés physiques et chimiques.

Par conséquent, on peut mettre en évidence l'existence d'une transformation ordre-désordre au sein d'un matériau en étudiant son comportement physique ou chimique en fonction des traitements thermiques subis.

De telles études concernent les propriétés électriques, mécaniques, thermiques, magnétiques, chimiques, etc.....

Ces techniques qui permettent de prévoir la présence de structures ordonnées et d'étudier les transformations ordre-désordre présentent deux autres aspects :

- . elles suggèrent l'utilisation de l'état ordonné pour obtenir des matériaux avec de nouvelles propriétés présentant un intérêt certain
- . mais aussi elles montrent la nécessité de connaître le comportement d'un matériau opérationnel susceptible de présenter une telle transformation.

III. LA TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE AU VOISINAGE DE LA COMPOSITION Ni₃Fe.

III.1. Résultats antérieurs.

En 1936 DAHL (31), étudiant l'influence de l'écroutissage sur la résistivité électrique de Ni₃Fe, fut amené à envisager, par comparaison avec l'alliage AuCu₃, la possibilité d'une transformation ordre-désordre au voisinage de la composition atomique 75 - 25 %.

C'est en 1939 que LEECH et SYKES (32) ont apporté les preuves de l'existence de cette transformation à partir de mesures de chaleur spécifique, magnétique et de rayons X. En même temps HAWORTH obtient les raies de surstructure par enregistrement photographique (33).

Différentes études par diffraction des rayons X (34) ou des neutrons (35), mesure de la résistivité électrique (34, 36), mesure magnétique (34) ou dilatométrie (37) ont confirmé ces résultats et JOSSO (38) en appliquant la méthode dilatométrique différentielle a pu tracer le diagramme d'équilibre de la transformation.

Par la suite, les alliages fer-nickel de composition proche de Ni₃Fe ont fait l'objet de nombreuses investigations en vue :

- . d'approfondir la connaissance exacte des divers paramètres de la transformation ordre-désordre
- . de connaître les modifications structurales inhérentes à un tel phénomène
- . de préciser l'influence de l'état d'ordre de l'alliage sur ses propriétés physiques.

III.2. Caractéristiques de cette transformation.

III.2.1. Température critique.

La température critique T_c d'une transformation ordre-désordre peut être définie comme la température au-dessus de laquelle aucun ordre à grande distance ne peut exister à l'état stable.

Par dilatométrie différentielle, JOSSO (38) a déterminé la température de transition ordre-désordre des alliages nickel-fer au voisinage de Ni_3Fe (68 - 80 % Ni) ; cette température varie en fonction de la composition et passe par une valeur maximum de $503^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ pour une teneur en nickel ne correspondant pas exactement à Ni_3Fe (75,9 % Ni) mais proche de 74 % Ni. WAKELIN et YATES (34) ont constaté - par mesure de résistivité électrique - une hystérésis de la transformation qu'ils ont attribuée à la cinétique de diffusion. Ils ont déterminé une température critique de 498°C correspondant à une composition atomique de 75 % Ni qu'ils définissent comme "la température au-dessous de laquelle l'alliage désordonné s'ordonne à grande distance et au-dessus de laquelle l'alliage désordonné reste désordonné". BEHOT et Coll. (39) ont établi, à partir de la taille des domaines ordonnés et du paramètre S, une valeur de T_c nettement plus élevée voisine de 520°C pour un alliage de composition 74/26, au-dessus de laquelle l'alliage ordonné se désordonne. Ils ont constaté un retard à l'établissement de l'ordre dû à des difficultés de germination de la phase ordonnée. Plus récemment, CALVAYRAC et Coll. (40) ont déterminé un domaine d'hystérésis de la transformation au voisinage de la température critique s'étendant sur une dizaine de degrés et dans lequel il existe une zone où les phases ordonnée et désordonnée coexistent.

Ces résultats assez différents peuvent s'expliquer par la nature extrêmement lente du phénomène de mise en ordre de Ni_3Fe . La valeur généralement admise dans la littérature pour le maximum de T_c est 503°C pour une teneur en nickel d'environ 74 %.

III.2.2. Influence de la trempe.

La transformation ordre-désordre de Ni_3Fe est extrêmement lente et nécessite des temps de recuit très longs même à des températures très proches de T_c .

FERRO et Coll. (41) ont montré que l'on pouvait accélérer ce processus en faisant subir à l'alliage une trempe avant le recuit, ce procédé créant dans l'alliage un excès de lacunes favorisant la diffusion des atomes. Auparavant, MARCHAND et Coll. (42) avaient obtenu un résultat similaire sur FeNi par irradiation aux neutrons et BENCI et Coll. (43) par trempe sur AuCu_3 .

III.2.3. Influence des éléments d'addition.

L'addition à Ni_3Fe de certains éléments comme le cuivre et le molybdène abaisse la température critique de transition et l'addition de cuivre décale vers les basses teneurs en nickel la position du maximum de T_c (44). Si on dope Ni_3Fe avec de faibles quantités de manganèse ou d'aluminium, l'établissement de l'ordre dans l'alliage est grandement accéléré (34, 45).

Plus récemment GOMANKOV et Coll. (46) ont étudié par diffraction des neutrons la surstructure des permalloys alliés. Ils ont constaté que V, Cr, Mo, W, Co, Cu détruisent l'ordre à grande distance de Ni_3Fe pour des concentrations caractéristiques de chaque élément tandis que Mn, Si et Ge préservent la surstructure de Ni_3Fe .

Un autre intérêt de cette étude réside dans les applications technologiques de ces alliages ternaires dont les propriétés magnétiques dépendent de leur degré d'ordre.

III.3. Considérations structurales.

III.3.1. Structure.

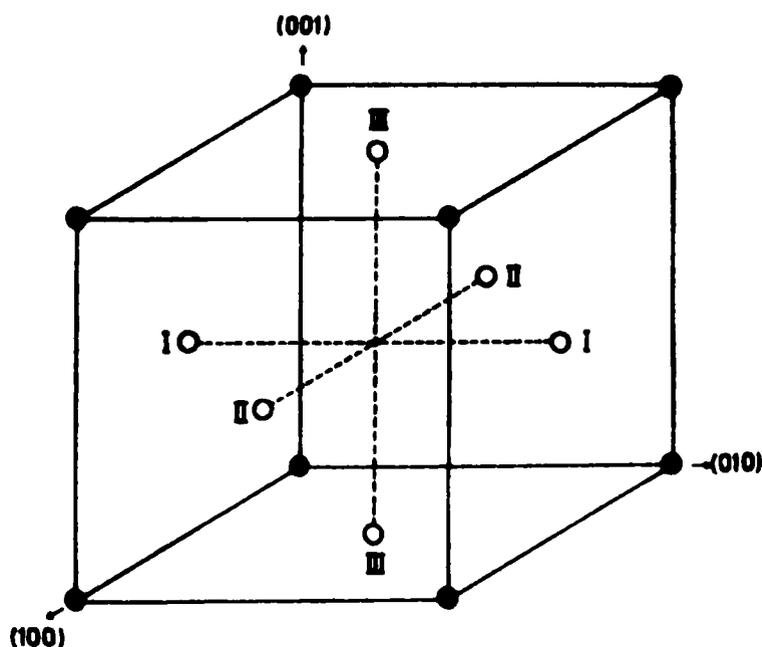


Figure 2. Maille élémentaire de Ni_3Fe ordonné (type $L1_2$)

○ Ni

● Fe

L'état désordonné est caractérisé par un assemblage cubique à faces centrées, les atomes de fer et de nickel étant distribués au hasard aux noeuds du réseau dans le rapport de 1 à 3.

L'alliage tend à s'ordonner en formant une surstructure du type $L1_2$, les atomes de fer étant disposés aux sommets du cube et les atomes de nickel au centre de chaque face (Figure 2). La structure peut alors être décrite à l'aide de la maille cubique et du mode P.

- Structure $L1_2$.

- . Type $AuCu_3$ cubique
- . Nombre de molécules par maille $M = 1$
- . Groupe de symétrie O_h^1 , $Pm\bar{3}m$, n° 221
- . Origine au centre ($m\bar{3}m$)
- . Positions équivalentes :

Au	1	a	$m\bar{3}m$	0, 0, 0
Cu	3	c	$\frac{4}{m}m\bar{m}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

- . Coordination :

<u>Atome</u>	<u>Voisin</u>	<u>Nombre de coordination</u>
Au	Cu	12
Cu	Au	4
Cu	Cu	8

III.3.2. Paramètre cristallin.

L'établissement de l'état ordonné s'accompagne d'une importante contraction alors que la destruction de l'ordre se manifeste par une expansion (32, 34, 37), le paramètre du réseau cristallin variant avec le degré d'ordre.

Les paramètres généralement admis pour les phases ordonnée et désordonnée sont ceux déterminés par WAKELIN et Coll. (34). Pour une composition atomique de 75 % de nickel :

$a = 3,5544 \text{ \AA}$ état désordonné

$a = 3,5522 \text{ \AA}$ état ordonné

III.3.3. Antiphases.

Le réseau c.f.c. peut être divisé en quatre sous-réseaux équivalents, chacun d'eux étant occupé par les atomes de fer et de nickel avec une distribution statistique uniforme lorsque l'alliage est désordonné. Pour Ni_3Fe ordonné, les atomes de nickel sont localisés sur les 3 sous-réseaux I, II, III et les atomes de fer sur le quatrième (Figure 2). Au cours de la croissance de la phase ordonnée si un domaine rencontre un domaine d'un autre type, c'est-à-dire dont les atomes respectifs n'occupent pas les mêmes sous-réseaux, il se créera entre eux une paroi d'antiphase (en anglais "antiphase domain boundary" ou A.P.D.B.). Le vecteur déplacement antiphase entre les domaines est $a/2 \langle 110 \rangle$.

Pour Ni_3Fe , les parois ne se trouvent pas préférentiellement placées dans des plans cristallographiques particuliers bien que les calculs prévoient pour les structures L_{12} que les joints d'antiphase possèdent une énergie minimale lorsqu'ils sont situés dans un plan (100). Ce résultat, suggéré par DAVIES et STOLOFF (47) puis par BEHOT et Coll. (39) à partir d'études aux rayons X, a été observé plus récemment par microscopie électronique (48, 49).

III.4. Influence de l'état d'ordre sur les propriétés.

Les répercussions d'une transformation ordre-désordre sur les propriétés d'un alliage sont bien connues puisque, souvent, elles ont permis de mettre en évidence une telle transformation. Cependant, la littérature fait état de nombreux travaux effectués pour préciser cette influence dans le cas de Ni_3Fe et dans des conditions très particulières. L'énumération de ces résultats dépasserait le cadre de ce mémoire et nous dirons seulement que ces travaux ont porté principalement sur :

- . les propriétés thermiques (45, 50 à 54)
- . les propriétés mécaniques (55 à 58)
- . les propriétés électriques (59 à 61)
- . les propriétés magnétiques (62 à 64).

III.5. Comparaison des possibilités d'études structurales et orientation vers la technique de microscopie et diffraction électronique en film mince.

Les études structurales concernant la transformation ordre-désordre des alliages Ni_3Fe ont été faites principalement :

- aux rayons X : détermination de l'état ordonné, du paramètre S en fonction du traitement thermique
- aux neutrons : cinétique de l'établissement de l'ordre
- aux électrons : mise en évidence de la surstructure, étude de la croissance des domaines antiphases, des dislocations.

Comme nous le verrons plus loin, les facteurs de structure relatifs aux raies ou points de surstructure de Ni_3Fe dépendent de la différence des facteurs de diffusion atomique des éléments de l'alliage.

Etant donnée la proximité du fer et du nickel dans le tableau périodique, leurs facteurs de diffusion auront des valeurs très voisines et par conséquent l'intensité des raies de surstructure sera très faible par rapport à celle des réflexions fondamentales. Ceci explique les difficultés considérables rencontrées dans une telle étude soit aux rayons X, soit aux électrons.

La diffraction des neutrons est idéale dans ce cas :

- d'une part parce que la différence des facteurs de diffusion est plus grande
- d'autre part cette différence peut être encore augmentée par utilisation d'isotopes (en particulier Ni enrichi de ^{62}Ni).

Un inconvénient à cette technique est qu'elle nécessite une quantité de matière importante et par conséquent des temps de recuit très longs.

La transformation ordre-désordre au voisinage de Ni_3Fe peut cependant être étudiée aux rayons X et aux électrons sous certaines conditions.

- Rayons X.

En prenant en considération les effets de diffusion anormale, induits par utilisation d'une radiation incidente dont la longueur d'onde est proche de la discontinuité d'absorption des éléments irradiés, il est possible d'accentuer la différence des facteurs de diffusion. Ainsi pour Ni_3Fe , la radiation Co K_α permet une bonne détection des raies de surstructure.

- Electrons.

Pour les électrons, la différence des facteurs de diffusion atomique est encore plus petite que pour les rayons X. D'après la théorie cinématique, le maximum d'intensité des raies supplémentaires est proportionnel à $S^2 (f_{\text{Fe}} - f_{\text{Ni}})^2$ alors que le maximum d'intensité des réflexions principales est proportionnel à $(f_{\text{Fe}} + 3 f_{\text{Ni}})^2$. Pour Ni_3Fe ordonné ($S = 1$) le rapport

$$(f_{\text{Fe}} + 3f_{\text{Ni}})^2 / (f_{\text{Fe}} - f_{\text{Ni}})^2$$

est de l'ordre de $3 \cdot 10^3$, ce qui se traduirait par l'impossibilité d'observer dans le diagramme de diffraction les raies de surstructure.

Cependant, par suite d'effets dynamiques, une telle observation est possible : les taches supplémentaires ont une faible intensité mais elles sont néanmoins visibles, ce qui a été corroboré par la théorie dynamique à faisceaux multiples (65).

A notre connaissance, toutes les études de microscopie et diffraction électronique sur Ni_3Fe ont été faites sur des échantillons amincis après traitements thermiques. Il nous a paru intéressant de mettre en évidence ce phénomène ordre-désordre sur un matériau - Ni_3Fe - en film mince. Les transformations de ce type sont dues à une diffusion des atomes, très lente dans le matériau massif (diffusion tridimensionnelle) et en particulier dans les alliages fer-nickel ; par contre, en film mince le phénomène devient bidimensionnel et l'état d'équilibre pour ces quantités de matière restreintes est atteint plus rapidement. GANDAIS et Coll. (66) ont montré l'intérêt des films minces pour étudier de telles transformations et déjà cette technique a été appliquée aux alliages or-cuivre.

Deuxième Partie

ELABORATION DES FILMS MINCES D'ALLIAGE FER-NICKEL

ET DETERMINATION DE LEUR COMPOSITION PAR FLUORESCENCE X.

Chapitre I

ELABORATION DES FILMS MINCES D'ALLIAGE.

Les films minces ont été préparés par évaporation sous ultra-
vide à l'aide d'un canon à électrons dans un appareillage réalisé aupara-
vant au Laboratoire (67).

I. APPAREILLAGE.

Le schéma de l'ensemble du dispositif expérimental est donné
sur la figure 3. L'enceinte de travail est constituée d'une cuve en
acier inoxydable surmontée d'une cloche en pyrex. Elle est reliée à
un groupe de pompage pour ultra-vide.

I.1. L'enceinte d'évaporation.

La figure 4 représente l'enceinte d'évaporation et son disposi-
tif interne composé essentiellement par un canon à électrons et un car-
rousel.

- Le canon à électrons de type Varian est constitué de trois creusets
refroidis par eau qui permettent d'évaporer consécutivement trois élé-
ments massifs différents sans ouvrir la cloche ; par conséquent les
temps de manipulation sont raccourcis et les phénomènes parasites
d'oxydation, par suite d'une remise à l'air, sont évités. L'évaporation
est effectuée par bombardement électronique, les électrons émis par le fi-
lament placé à côté du creuset étant dirigés sur le matériau à évaporer
par l'intermédiaire d'un champ magnétique crée par un aimant permanent.

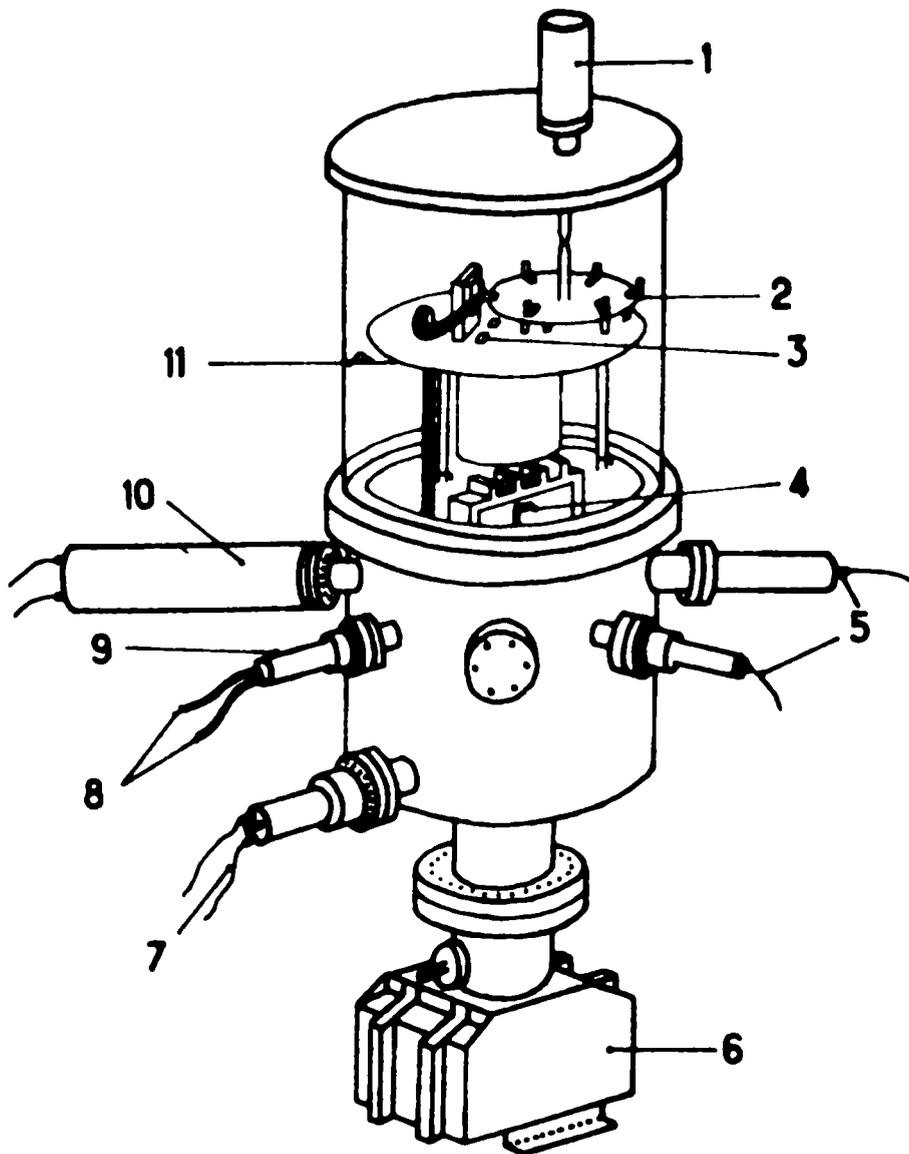


Figure 3. Schéma de principe de l'évaporateur.

1. Passage tournant
2. Carrousel
3. Quartz vibrant
4. Canon à électrons
5. Chauffage du filament
6. Pompe ionique
7. Sublimateur à titane
8. Refroidissement
9. Déplacement du canon
10. Jauge
11. Cache magnétique

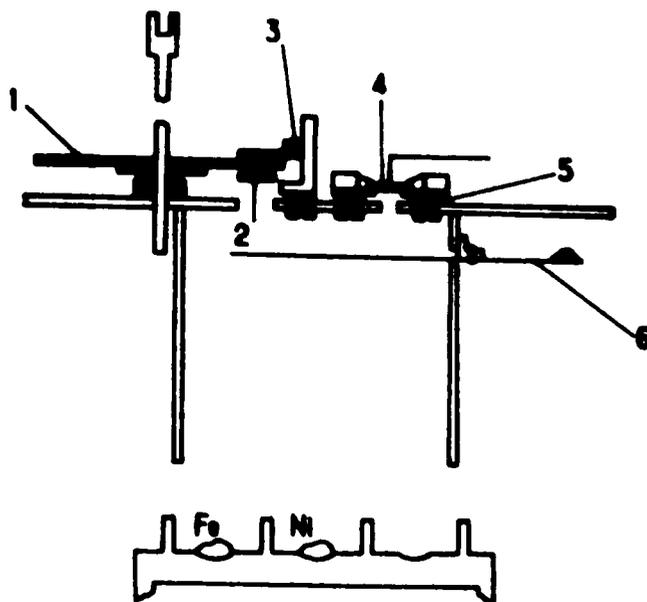


Figure 4. Schéma du dispositif interne de l'enceinte d'évaporation.

1. Carrousel
2. Substrat
3. Tresse
4. Quartz vibrant
5. Isolant
6. Cache magnétique

- Le carrousel comporte six porte-substrats sur lesquels sont fixes les supports qui recevront les dépôts métalliques. Les différents substrats sont amenés en position d'évaporation par l'intermédiaire de passage tournant. Ils peuvent être chauffés au moyen d'une nacelle en graphite servant de four. La température est contrôlée par un thermocouple.

Par ailleurs, deux accessoires sont adjoints au système d'évaporation :

- . un quartz piézo-électrique pour le contrôle de l'épaisseur déposée
- . un cache magnétique qui permet d'évaporer ou non sur le substrat et le quartz.

I.2. Le groupe de pompage.

Le système de pompage adopté est le suivant :

- pompage primaire à absorption cryogénique par refroidissement d'une zéolithe à la température de l'azote liquide, une pression de l'ordre de 10^{-3} torr est ainsi obtenue
- pompage secondaire par pompe ionique, après étuvage à 80°C la pression est amenée à environ 10^{-8} torr
- un sublimateur au titane permet d'une part d'obtenir plus rapidement le vide limite, d'autre part de rester dans le même domaine de pression au cours de l'évaporation même dans le cas d'un fort dégazage interne.

L'intérêt d'un tel système est l'obtention d'un vide très propre exempt de toute vapeur d'huile ou de mercure.

II. ELABORATION DES ECHANTILLONS.

Nous avons été amené à élaborer deux sortes d'échantillons différant de par leur substrat, les uns spécifiques à l'analyse par fluorescence X, les autres à l'étude de la transformation ordre-désordre.

II.1. Choix des substrats.

Pour le dosage des couches minces par fluorescence X, nous avons étudié qualitativement divers supports : verre, plexiglas, plexiglas recouvert de mylar, polypropylène, mylar.

Le mylar présente beaucoup d'attrait par son faible coefficient d'absorption qui le rend presque transparent aux rayons X ; son pouvoir de diffraction étant très petit, le bruit de fond obtenu est pratiquement négligeable ce qui est d'un grand intérêt dans l'analyse de films minces.

Cependant, il s'est avéré impossible de l'utiliser comme substrat en raison de la difficulté que nous avons à le dégazer. Nous avons donc

opté pour un substrat en verre en sachant que nous obtiendrions une intensité de fond continu relativement haute due au fait qu'une fraction importante du spectre X continu émis par la source est diffractée par les éléments légers du verre.

Pour l'étude au microscope électronique, il est nécessaire de pouvoir séparer les films minces de leur support afin de les examiner par transmission. Nous avons donc utilisé comme substrat du chlorure de sodium.

II.2. Préparation des substrats avant le dépôt des films minces.

II.2.1. Substrat en verre.

Ce sont des lamelles de microscopie carrées de 22 mm de côté et 0,15 mm d'épaisseur environ. Par rapport au verre ordinaire elles présentent l'avantage d'être optiquement planes, condition essentielle pour obtenir une bonne mesure de l'épaisseur du dépôt.

Etant donnée leur fragilité et par conséquent le risque de les briser au cours des diverses manipulations (installation dans l'évaporateur et dans le porte-échantillon du spectromètre de fluorescence X, transfert de l'un dans l'autre), nous les avons collées à l'aide d'un vernis à l'argent sur des plaquettes de verre ordinaire d'environ 25 x 25 mm de côté et 1 mm d'épaisseur.

Auparavant, les lamelles et les plaquettes ont été soumises aux opérations de nettoyage suivantes :

- dégraissage dans le trichloroéthylène
- trempage durant environ 12 heures dans un mélange sulfochromique
- rinçage à l'eau distillée puis à l'acétone et enfin à l'alcool éthylique
- stockage dans l'alcool éthylique
- séchage dans cet alcool par évaporation.

Toutes les manipulations ultérieures sont faites avec des gants en nylon pour éviter toute contamination. Une attention plus importante est portée aux lamelles, les plaquettes n'ayant qu'un rôle secondaire.

II.2.2. Substrat en chlorure de sodium.

Nous avons utilisé des clivages frais, effectués à l'air, de monocristaux de NaCl. Avant l'évaporation ils sont placés sur le carrousel puis portés à 250°C et maintenus à cette température pendant une demi-heure pour éliminer au maximum l'humidité en surface.

II.3. Préparation de l'alliage massif.

L'alliage massif est élaboré à partir de matériaux de pureté 99,99 %. Les quantités de nickel et de fer utilisées sont telles qu'elles correspondent à un pourcentage pondéral de 75 - 25 respectivement. Après pesée, les métaux sont placés dans un des creusets et l'enceinte de travail est mise sous ultra-vide. Les métaux sont alors chauffés par bombardement électronique afin de les dégazer complètement puis portés un peu en dessous de leur point de fusion. La diffusion lente des métaux l'un dans l'autre permet la formation de l'alliage qui est maintenu ensuite à cette température dans le but de parfaire son homogénéisation.

II.4. Préparation des films minces.

Les films minces sont obtenus par évaporation à l'aide d'un bombardement électronique du matériau massif sous une pression d'environ 5.10^{-7} torr.

Pour l'étude analytique, les films sont déposés sur substrats en verre. Nous avons été amené à élaborer trois types d'échantillons : fer pur, nickel pur, alliage, dont l'intérêt sera précisé ultérieurement.

Pour l'étude structurale, les substrats sont en chlorure de sodium. Dans ce cas les films sont déposés sur supports chauds (environ 250°C) afin d'obtenir une meilleure épitaxie. Pour améliorer cette caractéristique, un recuit est effectué sur ces films à une température d'environ 250°C pendant 5 heures dans l'enceinte même d'évaporation.

Chapitre 2

APPLICATION DE LA FLUORESCENCE X A LA DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES FILMS MINCES.

Avant d'entreprendre toute étude sur un film mince, la connaissance de sa composition s'avère nécessaire étant donné que la plupart des propriétés du film en dépendent directement. Aucune des techniques de préparation d'un échantillon en couche mince ne permet un tel contrôle ; il faut alors faire appel aux méthodes analytiques ce qui explique le rôle important qu'elles jouent dans la technologie des films minces.

De tels échantillons n'offrent que de très petites quantités de matière à l'analyse ; ainsi la micro-analyse chimique classique, méthode longue à mettre en œuvre et destructive, se montre peu appropriée à ce cas. On lui préfère des techniques physiques qui ont l'avantage d'être non destructives et en particulier la fluorescence X qui apparaît comme la méthode la plus adaptée à l'analyse des couches minces.

I. GENERALITES SUR LA FLUORESCENCE X.

I.1. Interaction des rayons X avec la matière - Principe de la fluorescence X.

Sous l'influence d'un rayonnement X primaire polychromatique ou non, la matière réémet un rayonnement X polychromatique différent du premier et caractéristique de la substance irradiée. Les radiations X correspondantes sont dites de fluorescence ou secondaires.

L'émission de ces rayonnements résulte d'un effet photoélectrique. Celui-ci implique l'ionisation des niveaux électroniques de cœur des

atomes et la réorganisation des cortèges conduit entre autre à l'émission des radiations caractéristiques. L'effet photoélectrique n'est donc possible que si l'énergie des photons X primaires est supérieure à l'énergie de liaison des électrons des couches internes considérées.

Absorption des rayons X.

L'interaction des rayons X avec la matière s'effectue selon deux processus, à savoir :

- par absorption photoélectrique d'après le schéma décrit précédemment
- par diffusion cohérente et incohérente.

Il s'en suit qu'un faisceau de rayons X traversant la matière subit un affaiblissement d'intensité. L'absorption des rayons X suit une loi, type loi de LAMBERT donnée par :

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

- où
- I : intensité transmise
 - I_0 : intensité incidente
 - x : épaisseur de la couche absorbante (en cm)
 - μ : coefficient d'absorption linéaire relatif à la substance et à la radiation considérée (en cm^{-1})

Il est plus intéressant de considérer l'expression :

$$I = I_0 e^{-\mu^x \rho x}$$

- où $\mu^x = \frac{\mu}{\rho}$ est le coefficient d'absorption massique caractéristique de chaque atome (en $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

1.2. Analyse par fluorescence X.

Le rayonnement de fluorescence émis par l'échantillon est dispersé par un cristal analyseur. Si d est la distance interréticulaire des plans

actifs du réseau de ce cristal, la radiation de longueur d'onde λ n'est diffractée que si l'angle d'incidence est égal à l'angle θ donné par la loi de BRAGG :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad n \text{ est l'ordre de la réflexion}$$

Par rotation du cristal analyseur, les différentes longueurs d'onde contenues dans le faisceau de rayons X sont réfléchies successivement.

I.2.1. Analyse qualitative.

Elle permet d'identifier les éléments présents dans un échantillon à partir des positions angulaires des raies spectrales. En effet la mesure des θ et la connaissance de d permettent de déterminer les λ et par conséquent les éléments émetteurs. Des tables donnant θ en fonction de λ , et ce pour chaque cristal analyseur, facilitent le dépouillement.

I.2.2. Analyse quantitative.

Elle permet de déterminer la concentration des éléments présents dans l'échantillon à partir de la mesure de l'intensité des raies caractéristiques.

L'analyse quantitative par fluorescence X repose sur le principe de base suivant :

L'intensité des raies spectrales émises par un élément, sous des conditions arbitraires d'excitation, est proportionnelle à la quantité de l'élément qui les émet.

Problèmes propres à l'analyse quantitative par fluorescence X.

En règle générale, l'intensité de fluorescence d'un élément n'est pas une fonction linéaire de la concentration. Cette intensité dépend fortement des éléments coexistants c'est-à-dire des éléments de la matrice. L'effet correspondant est dit *effet de matrice* ou *effet interélément*.

La non-linéarité de la relation liant intensité et concentration s'explique par le fait qu'au sein même de l'échantillon irradié :

- la radiation de fluorescence de l'élément (a) analysé peut être absorbée par un élément (b) de la matrice. Dans ce cas, la longueur d'onde λ_a de la radiation de fluorescence est légèrement inférieure à la longueur d'onde de la discontinuité d'absorption (K par exemple) de (b).
- la radiation de fluorescence d'un élément (b) de la matrice peut être absorbée par l'élément (a) analysé. Dans ce cas, λ_b est légèrement inférieure à la longueur d'onde de la discontinuité d'absorption (K par exemple) de (a) et il y a exaltation de l'intensité de fluorescence de (a).

L'intensité émise par un élément en teneur donnée dans une matrice peut donc varier avec la composition de celle-ci et la nature des éléments coexistants.

Par conséquent, l'analyse spectrochimique quantitative par rayons X ne peut être une méthode absolue de dosage et, pour avoir un sens, elle doit être menée en comparant l'émission de substances inconnues à l'émission de substances étalons de même nature et de composition chimique donnée.

Expérimentalement, on a le choix entre trois méthodes principales :

- . Courbe d'étalonnage. A partir d'étalons de composition connue, on trace la courbe représentant l'intensité émise en fonction de la concentration ; en comparant l'intensité donnée par un échantillon à celle indiquée sur la courbe, on en déduit la concentration correspondante.
- . Etalon externe. Dans ce cas l'étalon doit être aussi semblable que possible à l'échantillon à analyser.
- . Etalon interne. On compare l'intensité de l'élément à celle d'un étalon introduit en quantité connue dans l'échantillon.

En fait il existe toute une variété de techniques d'analyse quantitative (68). Elles ont été mises au point dans le but principal d'éliminer les différents effets secondaires qui entravent sérieusement l'analyse.

Ainsi l'analyse par fluorescence X n'est pas par elle-même une méthode absolue ; tout résultat est obtenu par comparaison nécessitant un étalonnage préalable. Certains auteurs parmi lesquels GILLAM et HEAL (69), BEATTIE et BRISSEY (70), SHERMAN (71), SHIRAIWA et FUJINO (72), TERTIAN (73, 74) ont traité ce problème théoriquement : ils calculent l'intensité de fluorescence émise en tenant compte des effets secondaires ; les calculs mathématiques sont longs et nécessitent des approximations mais les résultats sont, en général, en bon accord avec l'expérience.

II. APPLICATION DE LA FLUORESCENCE X A L'ANALYSE DES FILMS MINCES.

L'étude d'échantillons se présentant à l'état de film mince est certainement le système le plus simple que l'on puisse rencontrer en analyse par rayons X.

Une telle analyse présente, par rapport à celle d'échantillons massifs, deux particularités :

- *l'épaisseur minimum effective afin d'avoir un rendement de fluorescence maximum n'est pas satisfaite.*

Cette épaisseur critique correspond au maximum de pénétration du rayonnement X primaire à l'intérieur de l'échantillon.

Par conséquent, l'intensité de fluorescence d'un échantillon en film mince sera plus faible que celle de ce même échantillon à l'état massif, dans les mêmes conditions d'irradiation.

Pour le nickel et le fer, l'épaisseur critique a été déterminée expérimentalement par KOH et CAUGHERTY (75) comme étant de 3.10^{-3} cm environ (anticathode de tungstène). Ce résultat est en bon accord avec les valeurs calculées par BRISSEY et Coll. (76).

- *les effets de matrice dus à l'absorption à l'intérieur de l'échantillon deviennent négligeables.*

PFEIFFER et ZEMANY (77), étudiant par spectrographie d'émission de rayons X des solutions métalliques dispersées sur papier filtre, ont montré que pour des échantillons minces (moins de 1.000 Å d'épaisseur), l'analyse n'est pas affectée par les effets d'absorption. Ils ont alors émis l'hypothèse qu'il est possible d'analyser des mélanges sans être gêné par les effets secondaires qui interviennent lors de l'examen d'échantillons massifs, les composants des mélanges répondant indépendamment à l'excitation des rayons X.

A la suite de ces observations RHODIN (78), au cours d'une étude sur la corrosion des aciers inoxydables, fut amené à utiliser la spectrographie de rayons X en couche mince comme moyen d'analyse. Les problèmes propres à cette technique lui furent posés et les expériences qu'il effectua permirent de confirmer les hypothèses émises antérieurement.

Ainsi les effets d'absorption à l'intérieur de l'échantillon, qui entravent fortement l'analyse par fluorescence X, peuvent être négligés dans le cas de films minces sans introduire d'erreurs significatives, étant donnée la faible quantité de matière soumise à l'irradiation.

Par conséquent :

l'intensité de fluorescence X d'une raie caractéristique sera directement proportionnelle au nombre d'atomes de l'élément présents dans l'échantillon, c'est-à-dire, à la concentration et par suite à l'épaisseur du film, la surface sous investigation étant constante.

Ce résultat qui constitue le principe de base de la technique envisagée peut être démontré théoriquement à partir des lois qui régissent l'absorption et l'émission des rayons X (79).

Améliorée par un certain nombre de travaux ultérieurs, aussi bien expérimentaux (80 à 87) que théoriques (88 à 90), la fluorescence X peut être considérée aujourd'hui comme une méthode fiable pour l'analyse des films minces.

III. DISPOSITIF D'ANALYSE ET PARAMETRES EXPERIMENTAUX.

III.1. Dispositif d'analyse.

Nous avons effectué les mesures avec un spectromètre de fluorescence X Siemens type Kristalloflex 4. Un schéma du dispositif expérimental d'analyse est donné sur la figure 5. Il est constitué :

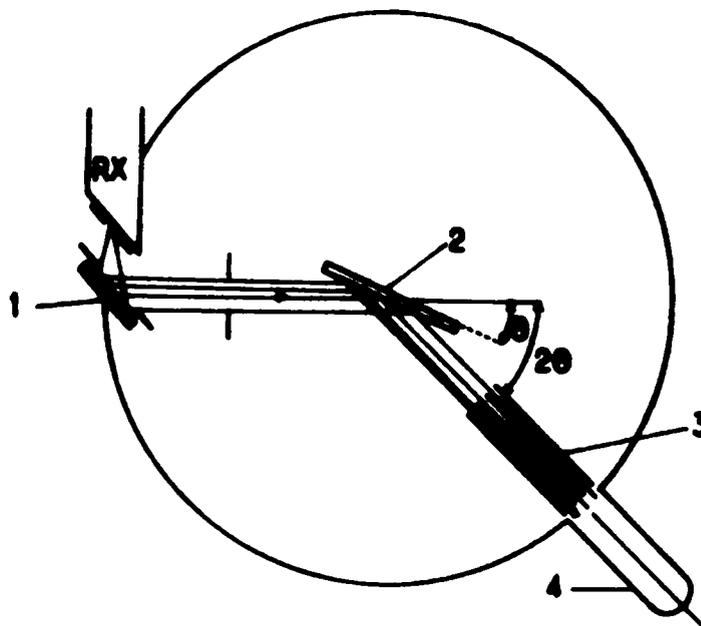


Figure 5. Schéma du dispositif expérimental de fluorescence X.

1. Echantillon
2. Cristal analyseur
3. Fentes de Soller
4. Compteur à scintillations

- d'un générateur haute tension alimentant un tube à rayons X scellé à refroidissement par eau
- d'un spectromètre travaillant à l'air comprenant :
 - . un support échantillon
 - . un goniomètre avec son système dispersif composé de trois diaphragmes, d'un collimateur et d'un cristal analyseur
 - . un détecteur
- d'un ensemble de comptage et d'enregistrement.

III.2. Paramètres expérimentaux.

L'analyse de films minces portant sur de très petites quantités de matière, l'intensité des raies spectrales est faible. Nous devons donc déterminer les conditions optimales d'utilisation de l'appareillage dont nous disposons ; pour cela, nous avons étudié les différents facteurs susceptibles d'améliorer le comptage des impulsions. Cette étude a été réalisée sur des échantillons massifs de fer et de nickel purs.

Préparation des échantillons massifs de fer et de nickel purs.

Ces échantillons étant employés seulement pour les réglages de l'appareillage, ils ne nécessitent pas une préparation très soignée. Néanmoins, il faut que :

- . leur épaisseur soit supérieure à l'épaisseur critique
- . la surface irradiée soit plane et sans rugosité.

Nous avons donc utilisé des échantillons dont l'épaisseur est de quelques millimètres. Leur surface est d'abord polie sur différents papiers de verre de granulométrie de plus en plus fine puis sur un disque de feutre avec une suspension d'alumine (4 heures) et enfin sur un disque de feutre avec de la pâte diamant.

III.2.1. Anticathode du tube à rayons X.

Pour obtenir le spectre de fluorescence X d'un élément, le rayonnement X incident doit avoir une énergie supérieure à l'énergie de la discontinuité d'absorption X correspondante. Il convient donc de choisir une anticathode constituée d'un métal lourd.

Notre étude concernant le fer et le nickel, nous avons utilisé un tube à anticathode d'or.

III.2.2. Choix des raies d'analyse.

Les raies $K_{\alpha 1,2}$ du fer et du nickel ont été choisies pour effectuer les déterminations de composition. Les longueurs d'onde de ces raies sont les suivantes :

Fe $K_{\alpha_{1,2}}$ $\lambda = 1,937 \text{ \AA}$

Ni $K_{\alpha_{1,2}}$ $\lambda = 1,659 \text{ \AA}$

III.2.3. Energie d'excitation.

L'intensité du spectre de fluorescence X émis dépend des conditions de fonctionnement du tube à rayons X (tension et intensité). La figure 6 représente l'influence de l'énergie d'excitation sur le rayonnement de fluorescence émis (K_{β_1} du fer).

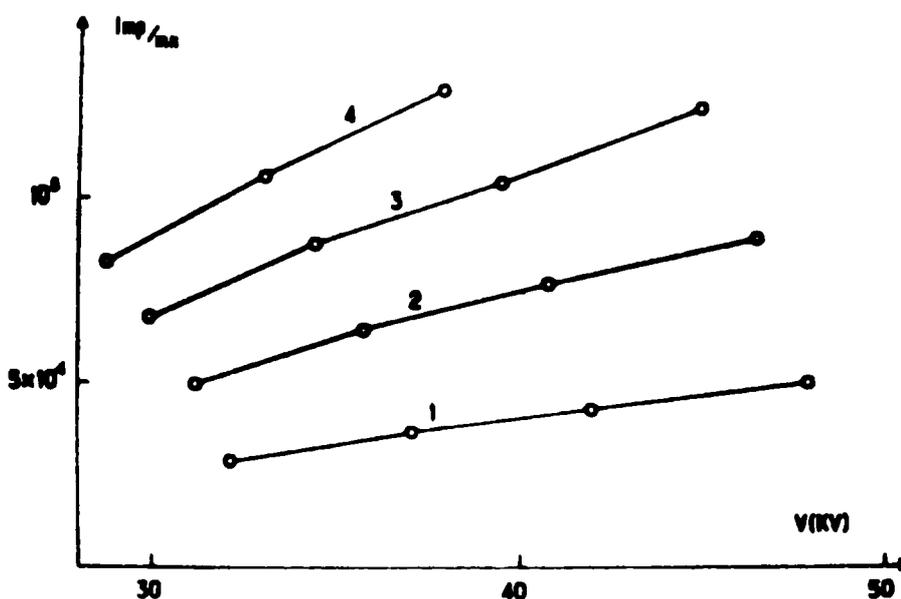


Figure 6. Variation de l'intensité de fluorescence X en fonction de la tension d'excitation à différentes intensités.

1. I = 10 mA
2. I = 18,2 mA
3. I = 26,4 mA
4. I = 34,8 mA.

Nous avons travaillé avec les conditions suivantes :

haute tension du tube : 40 kV

débit du tube..... : 30 mA

III.2.4. Cristal analyseur.

Le choix du cristal analyseur est régi par des considérations de pouvoir de réflexion et de pouvoir de séparation. La dispersion qui permet la séparation de raies voisines est donnée par :

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos \theta} \quad \text{relation obtenue en différenciant la loi de BRAGG}$$

Il faut donc choisir un cristal tel que l'équidistance d des plans réticulaires diffractants soit petite.

Après essais préliminaires, nous avons utilisé un cristal analyseur de fluorure de lithium taillé suivant une face du cube pour lequel $d_{200} = 2,014 \text{ \AA}$. Ce cristal présente une absorption réduite dans le domaine de longueurs d'onde considéré. Il sélectionne les raies caractéristiques du fer et du nickel aux angles de BRAGG suivants :

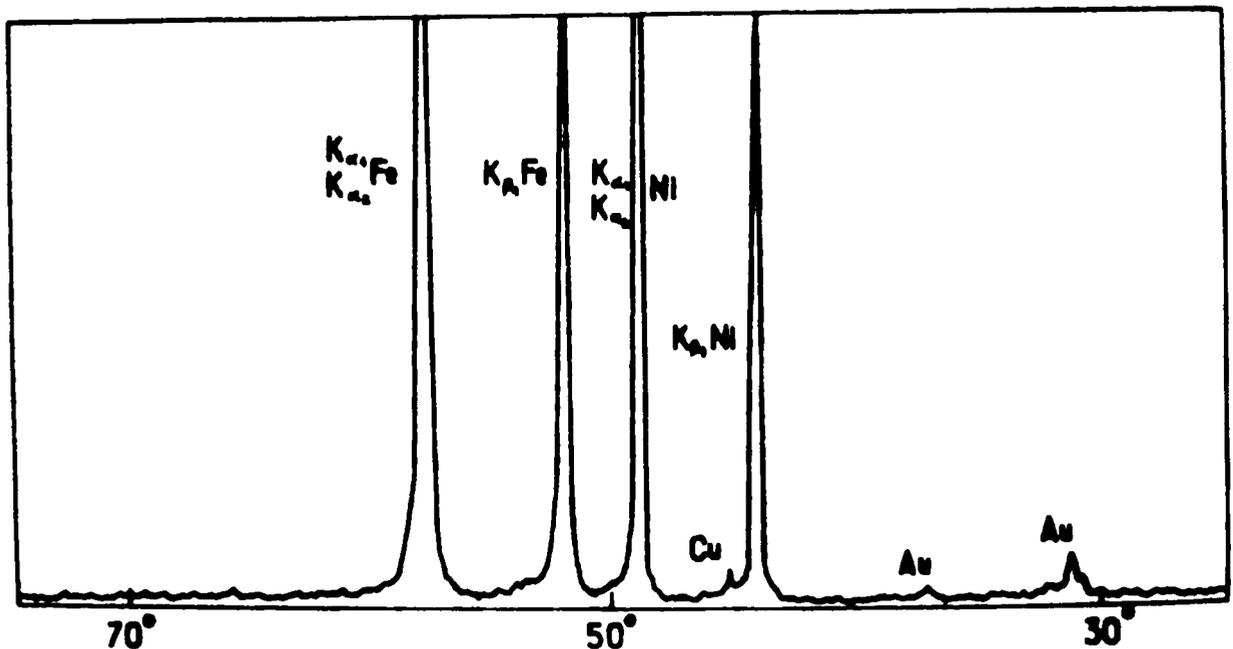


Figure 7. Spectre de fluorescence X d'un alliage massif de fer-nickel (25 - 75 environ).

Fe	}	$K_{\alpha 1,2}$	$2\theta = 57,49^\circ$
		$K_{\beta 1}$	$2\theta = 51,71^\circ$
Ni	}	$K_{\alpha 1,2}$	$2\theta = 48,65^\circ$
		$K_{\beta 1}$	$2\theta = 43,73^\circ$

La figure 7 montre un enregistrement d'un spectre de fluorescence X d'un alliage fer-nickel obtenu en utilisant un cristal analyseur de LiF ; on peut voir qu'il n'y a pas d'interférence de raies qui gênerait l'analyse quantitative.

III.2.5. Diaphragmes et collimateur.

Les *diaphragmes* sont au nombre de trois :

- . le diaphragme d'entrée placé sur le trajet du faisceau incident
- . le diaphragme de sortie placé sur le trajet du faisceau émis
- . le diaphragme du compteur.

Leur importance est prépondérante dans l'analyse de faibles quantités de matière. Il faut en effet éviter l'apparition d'un fond continu élevé qui risquerait de masquer les raies caractéristiques de l'échantillon. Afin de le réduire au maximum, nous avons utilisé des diaphragmes dont l'angle d'ouverture est petit.

Le *collimateur* est constitué par des fentes de Soller. Le pouvoir de résolution du spectromètre, directement lié à la géométrie du collimateur, est donné par :

$$A = \frac{\lambda}{\Delta \lambda} = \frac{\tan \theta}{\Delta \theta}$$

$\Delta \theta$ étant l'angle d'ouverture du collimateur en radians.

Le paramètre A devant être le plus grand possible, nous avons utilisé des fentes de Soller de $0,15^\circ$.

III.2.6. Détecteur.

Nous avons employé un compteur à scintillations (scintillateur : NaI + Tl) ; il possède un bon rendement quantique dans le domaine de longueurs d'onde où nous travaillons.

Pour l'analyse quantitative nous avons mis à profit les propriétés du discriminateur d'amplitude. Trois paramètres sont alors à considérer :

- . la tension du détecteur
- . Le seuil de détection
- . la largeur du canal.

Dans ce but on construit, pour chaque rayonnement, la courbe de répartition des amplitudes des impulsions fournies par le compteur, courbe généralement appelée distribution énergétique des impulsions.

Par suite des nombres atomiques voisins du fer et du nickel, nous avons gardé un seuil et un canal constants afin de faciliter le travail expérimental ; il suffit alors de déterminer la tension optimale de détection des différents rayonnements considérés.

Nous avons établi les conditions optimales de mesure pour chacun des rayonnements monochromatiques utilisés au cours de l'analyse. Ces réglages ont été effectués sur les échantillons massifs de métaux purs décrits précédemment.

Nous avons représenté sur la figure 8 la courbe de répartition des amplitudes relative au rayonnement $K\beta_1$ du nickel.

Valeurs adoptées pour la discrimination d'amplitude.

Nous avons retenu les valeurs suivantes :

- . seuil de détection : 9 volts
- . largeur du canal.. : 11 volts

Compte tenu de ces réglages, les tensions appliquées au compteur à scintillations pour les différents rayonnements sont les suivantes :

Fe	$K_{\alpha_{1,2}}$:	1095 volts
Ni	$K_{\alpha_{1,2}}$:	1070 volts

Ces dernières valeurs sont vérifiées et au besoin corrigées pour chaque enregistrement afin de pallier une éventuelle dérive de l'électronique de comptage.

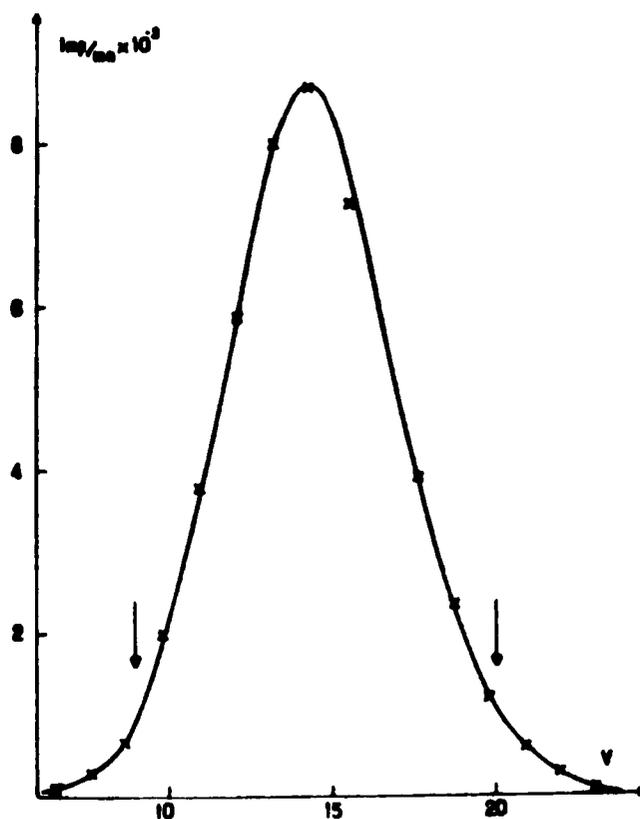


Figure 8. Relevé de la répartition des amplitudes pour le rayonnement K_{β_1} du nickel.

III.2.7. Temps de comptage.

Une étude de l'influence du temps de comptage sur les fluctuations du nombre d'impulsions enregistré a montré qu'un comptage de 4 mn était suffisant pour obtenir une bonne valeur statistique moyenne.

IV. TECHNIQUE DE L'ANALYSE DES FILMS MINCES PAR FLUORESCENCE X.

Comme nous l'avons déjà signalé, pour un film mince l'intensité de fluorescence X est uniquement proportionnelle à la concentration de l'élément et à l'épaisseur du film. Ainsi l'effet d'interaction secondaire dû aux longueurs d'onde voisines du fer et du nickel, problème fort gênant lorsque l'étude est faite à l'état massif, peut être négligé à l'état de film mince (78, 81).

La concentration en fer et nickel des films d'alliage binaire fer-nickel a donc été déterminée par comparaison avec des films d'épaisseur connue des éléments purs.

L'intensité de la radiation caractéristique d'un élément i de l'échantillon est mesurée dans les mêmes conditions expérimentales que celle des films étalons pour le même élément. En se servant des courbes d'étalonnage on détermine une épaisseur équivalente d_i permettant d'atteindre la valeur de la composition de l'alliage.

IV.1. Détermination de l'épaisseur des films minces.

Afin de pouvoir mener à bien notre détermination de composition, une mesure précise de l'épaisseur des films étalons s'avèrait nécessaire.

Le quartz piézo-électrique adjoint à l'évaporateur permet de suivre la quantité de matériau déposée sur le substrat mais ne nous donne pas une valeur absolue de l'épaisseur.

Pour atteindre cette valeur, nous avons le choix entre plusieurs techniques (91, 92). Après avoir abandonné le dispositif électromécanique du Talystep qui nous avait conduit à des résultats entachés d'erreurs, notre choix s'est porté sur une mesure optique : la méthode des interférences multiples de TOLANSKY (93, 94).

Cette étude a été réalisée avec un interféromètre $\dot{\text{A}}$ -scope Varian équipé d'une lampe à vapeur de sodium ($\lambda = 5.892 \text{ \AA}$) et d'une lame Fizeau.

Les mesures de l'interfrange i et du déplacement Δ des franges permettent de calculer l'épaisseur de l'échantillon suivant la relation :

$$e = \frac{\Delta}{i} \times \frac{\lambda}{2}$$

La qualité du substrat, parallélisme et poli de la surface, est particulièrement importante pour la précision de la mesure. Les valeurs que nous avons retenues pour tracer les courbes d'étalonnage, nécessaires à l'analyse par fluorescence X des films d'alliage, sont des valeurs moyennes déterminées à partir de plusieurs mesures pour chaque point.

IV.2. Mesure des intensités.

Nous avons procédé avec un dispositif d'avance pas à pas dont les incréments sont de $0,05^\circ$ qui nous a permis d'obtenir un profil de la raie $K_{\alpha_{1,2}}$ d'analyse. L'erreur due aux fluctuations statistiques de comptage a pu être réduite en considérant la surface du pic et non sa hauteur.

V. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

V.1. Courbes d'étalonnage.

Des films minces de fer et de nickel de trois épaisseurs différentes ont été utilisés afin d'obtenir la courbe d'étalonnage relative à chaque métal.

Les domaines d'angle 2θ explorés sont les suivants :

- . pour le fer de $55,5^\circ$ à $59,5^\circ$
- . pour le nickel de 47° à 51°

Pour chaque positionnement du goniomètre, c'est-à-dire tous les $5/100^\circ$ de degré, un comptage de 4 minutes est effectué. L'allure du profil des raies $K_{\alpha_{1,2}}$ du fer et du nickel est donnée sur la figure 9 (a et b).

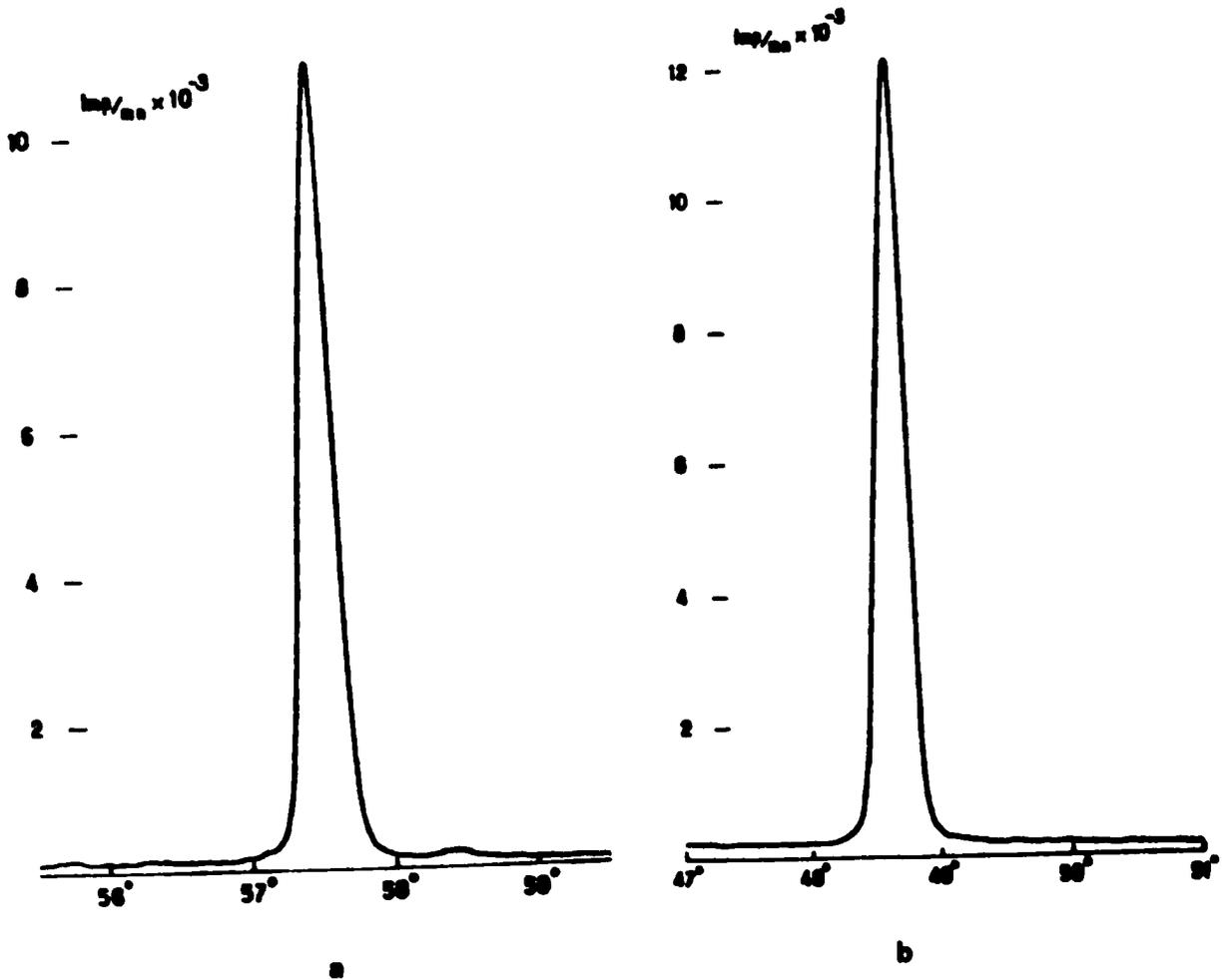


Figure 9. Profil de la raie $K_{\alpha_{1,2}}$

- a) fer
- b) nickel

Après détermination de l'aire du pic, nous avons pu représenter les valeurs de la surface de la raie $K_{\alpha_{1,2}}$ en fonction de l'épaisseur du film. Les droites d'étalonnage obtenues pour le fer et le nickel sont données sur la figure 10.

Nous pouvons faire la remarque suivante : les droites que nous avons tracées, aussi bien pour le fer que pour le nickel, sont des droites moyennes. En effet, nous avons pour chaque point une double erreur due d'une part à la mesure de l'épaisseur et d'autre part à la détermination de la surface de la raie.

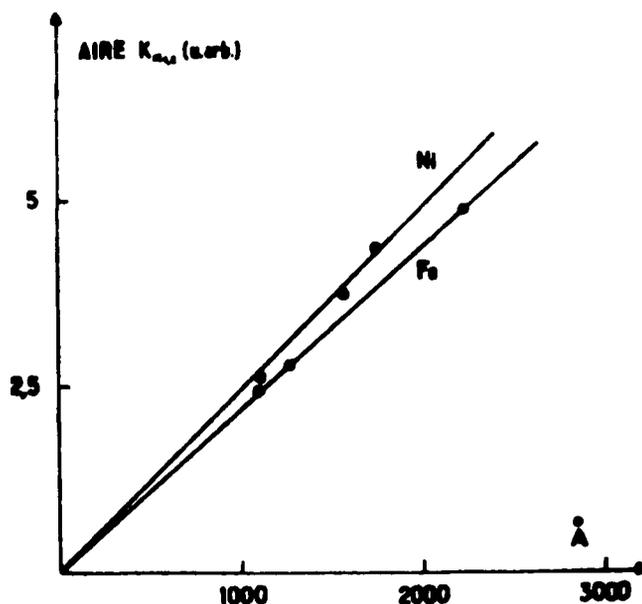


Figure 10. Droites d'étalonnage.

V.2. Détermination de la composition.

Quatre films minces provenant d'un alliage massif fer-nickel de composition 25 - 75 ont été testés par fluorescence X. Nous avons procédé de la même façon que pour les échantillons étalons.

Après avoir mesuré l'aire du pic et en nous reportant aux courbes d'étalonnage, nous avons pu déterminer l'épaisseur équivalente en fer et nickel. Les valeurs moyennes obtenues sont les suivantes :

$$d_{\text{Fe}} = 640 \text{ \AA}$$

$$d_{\text{Ni}} = 1310 \text{ \AA}$$

Le rapport des fractions en poids des éléments fer et nickel dans les films d'alliage est exprimé par la relation :

$$\frac{f_{\text{Fe}}}{f_{\text{Ni}}} = \frac{d_{\text{Fe}}}{d_{\text{Ni}}} \times \frac{\rho_{\text{Fe}}}{\rho_{\text{Ni}}}$$

Les pourcentages en poids des éléments de l'alliage sont :

Ni : 69,8 %

Fe : 30,2 %

Nous pouvons remarquer l'écart entre la composition des films obtenus et celle de l'alliage massif évaporé. Un certain nombre de considérations données par HERITAGE et Coll. (95) permettent d'expliquer ce phénomène ; notamment il a été démontré que les alliages Fe-Ni ne suivent pas la loi de RAOULT. D'autres paramètres peuvent aussi affecter l'évaporation, par exemple la température du substrat et les coefficients d'adhésion des éléments fer et nickel sur celui-ci.

HERITAGE et Coll. (95) ont établi une relation donnant la composition pondérale des films évaporés de fer-nickel en fonction de celle de l'alliage massif :

$$\% \text{ Fe (film mince)} = 1,53 \% \text{ Fe (alliage massif)} - 7,79$$

On peut noter que pour un alliage massif dont la teneur en fer est 25 %, la composition du film évaporé sera de 30,46 % ce qui est en bon accord avec les dosages que nous avons effectués.

Troisième Partie

MISE EN EVIDENCE DE LA TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE

DANS LES FILMS MINCES D'ALLIAGE FER-NICKEL.

Les films minces de fer-nickel dont nous disposons sont obtenus par évaporation sous ultra-vide sur un clivage de NaCl chauffé, puis recuits dans les mêmes conditions suivant la technique exposée dans la deuxième partie. L'analyse par fluorescence X nous a donné une composition moyenne d'environ 70 % en nickel, c'est dire que nous avons étudié l'établissement de la surstructure dans les alliages Ni_3Fe proches de la stoechiométrie et à l'état de film mince. Nous avons vérifié l'état structural des films par diffraction électronique et constaté qu'ils se présentent à l'état désordonné.

La mise en ordre de l'alliage étant obtenue par des traitements thermiques ultérieurs, nous avons le choix entre deux possibilités :

- . soit porter le film à une température supérieure à la température critique de transformation et lui faire subir un refroidissement extrêmement lent jusqu'à la température ambiante
- . soit lui faire subir un recuit isotherme à une température légèrement inférieure à la température critique.

Pour ce faire nous avons, dans un premier temps, utilisé le dispositif chauffant du microscope électronique qui permettait de faire en parallèle une étude de la morphologie et une étude de la structure de l'alliage. Les nombreux problèmes d'oxydation et de contamination que nous avons rencontrés nous ont fait abandonner cette méthode pour une technique de recuit sous ultra-vide et observation ultérieure en microscopie et diffraction électronique. Par ce procédé, nous perdons de nombreuses informations concernant la transformation mais les risques de contamination du matériau sont considérablement réduits.

I. DONNEES NECESSAIRES AU DEPOUILLEMENT DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION ELECTRONIQUE.

I.1. Ni_3Fe désordonné.

Nous avons vu précédemment que l'état désordonné est caractérisé par une structure cubique à faces centrées avec un paramètre de $3,5544 \text{ \AA}$ (34), les atomes de fer et de nickel étant répartis statistiquement aux

noeuds du réseau dans la proportion de 1 à 3.

Le facteur de structure est donné par la relation :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2i\pi (hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Pour le mode F :

- . si h, k, l sont de parité mixte $F_D = 0$
- . si h, k, l sont de même parité $F_D = f_{Fe} + 3 f_{Ni}$

Par conséquent le diagramme de diffraction de Ni_3Fe désordonné est constitué uniquement des réflexions correspondant à $h^2 + k^2 + l^2 = 3, 4, 8, 11, 12, 16, \text{etc.}$

1.2. Ni_3Fe ordonné.

Dans ce cas la structure est cubique simple avec un paramètre de $3,5523 \text{ \AA}$ (34) ; les sommets de la maille cubique sont occupés par les atomes de fer, les centres des faces par les atomes de nickel.

Le calcul du facteur de structure conduit aux résultats suivants :

- . si h, k, l sont de même parité $F_O = f_{Fe} + 3 f_{Ni}$
- . si h, k, l sont de parité mixte $F_O = f_{Fe} - f_{Ni}$

Le diagramme de diffraction relatif à Ni_3Fe ordonné est constitué des réflexions correspondant au mode P c'est-à-dire à $h^2 + k^2 + l^2 = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, \text{etc.}$ Il comporte donc davantage de raies que celui de Ni_3Fe désordonné, les extinctions dues au mode F n'existant plus.

1.3. Dans le tableau I, nous donnons la liste des différentes réflexions observables - celles marquées d'un astérisque étant les raies de surstructure - et les valeurs de la distance réticulaire d_{hkl} et du facteur de structure F_{hkl} correspondantes.

TABLEAU I.

hkl	d_{hkl}	F_{hkl}
100 [*]	3,55	- 0,2
110 ^m	2,51	- 0,23
111	2,05	12,91
200	1,78	11,18
210 [*]	1,59	- 0,08
211 [*]	1,45	- 0,08
220	1,26	7,51
300 [*]		
221 [*]	1,18	- 0,08
310 [*]	1,12	- 0,08
311	1,07	6,05
222	1,02	5,72
320 ^m	0,98	- 0,08
321 ^m	0,95	- 0,08
400	0,89	4,57

. Pour le système cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Les valeurs de d_{hkl} sont calculées avec $a = 3,55 \text{ \AA}$, la différence entre les paramètres des phases ordonnée et désordonnée n'entraîne qu'une faible variation de la valeur de d_{hkl} que la précision des diagrammes de diffraction ne permet pas d'atteindre.

. Les facteurs de structure F_{hkl} sont déterminés à partir des valeurs des facteurs de diffusion atomique relatifs aux électrons donnés par VAINSHTEIN (International Tables).

. Les diagrammes de diffraction électronique sont interprétés en utilisant la relation : $D d_{hkl} = 2 L \lambda$

2 L λ étant la constante du diffracteur pour la tension considérée et D la distance entre deux réflexions symétriques du diagramme.

La valeur des d_{hkl} observés permet d'indexer les différentes taches du diagramme et de déterminer le plan du réseau réciproque observé.

Nous avons représenté sur la figure 11 le réseau réciproque de Ni_3Fe ordonné.

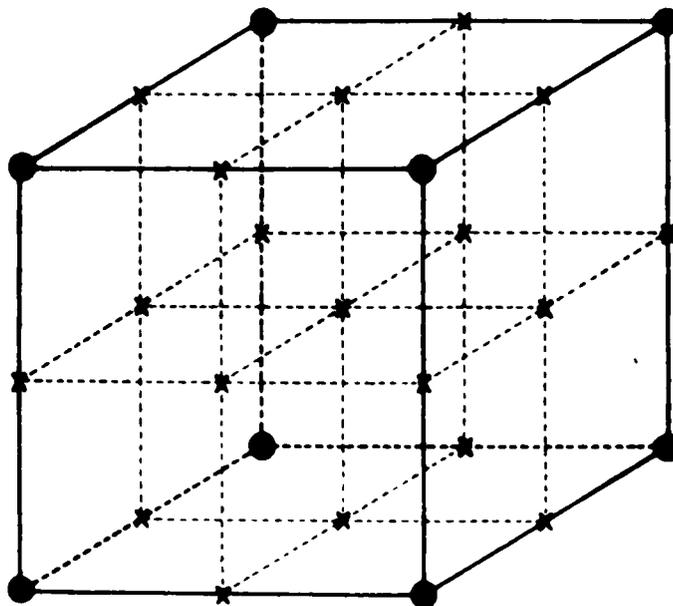
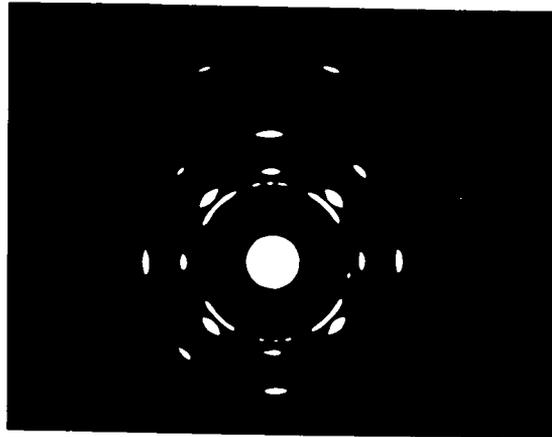


Figure 11. Réseau réciproque de Ni_3Fe ordonné (type $L1_2$).

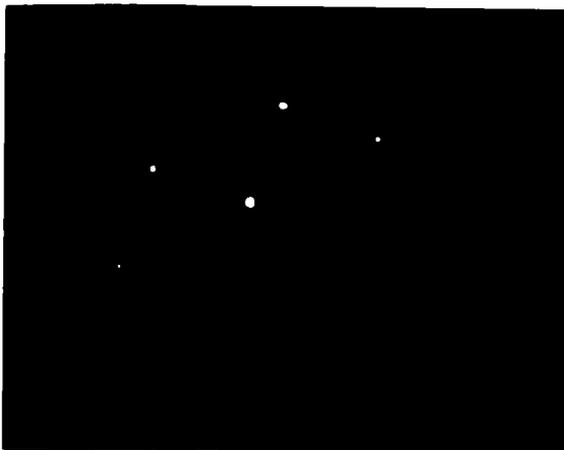
- réflexion fondamentale
- x réflexion de surstructure

II. OBSERVATION DES FILMS APRES OBTENTION SOUS ULTRA-VIDE ET RECUIT IN-SITU. (Planche 1).

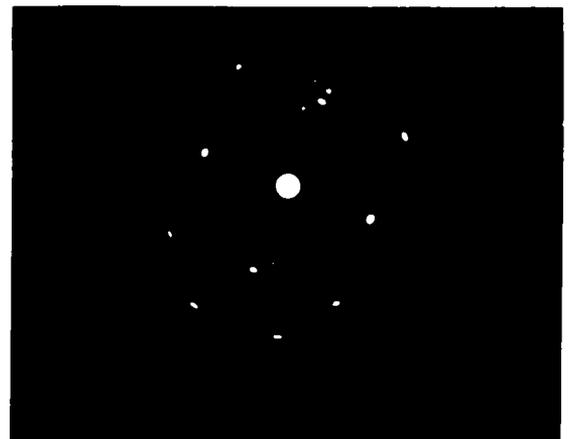
Les films d'alliage fer-nickel sont décollés de leur substrat par dissolution du chlorure de sodium dans l'eau et recueillis sur une grille de palladium. Nous avons préféré en général employer des grilles de palladium plutôt que des grilles de cuivre en raison de leur meilleure tenue en température.



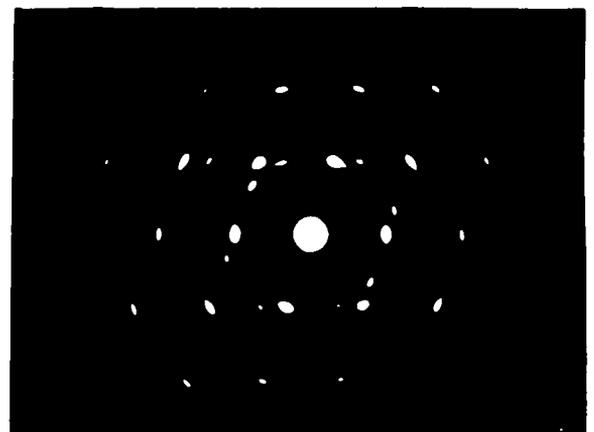
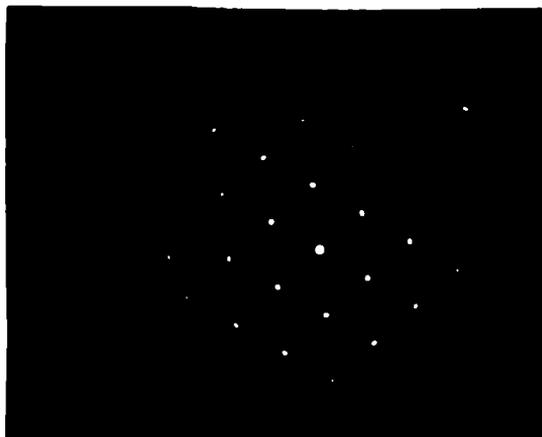
Orientation préférentielle



(001)*



(110)*



Les films sont alors examinés par transmission avec un microscope électronique Jem 6A en utilisant un faisceau accéléré sous une tension de 100 kV. Nous avons travaillé en microdiffraction ce qui permet d'enregistrer des diagrammes correspondant à des surfaces cristallines limitées dont la photographie peut être réalisée dans les mêmes conditions : il est ainsi possible d'étudier parallèlement la morphologie et la structure cristalline.

Le processus même d'obtention des films conduit à une croissance épitaxiale de l'alliage sur NaCl c'est-à-dire qu'il existe une relation d'orientation entre le dépôt (Fe - Ni) et le substrat monocristallin (clivage de NaCl). Le début de cristallisation ainsi obtenu est amélioré par un recuit ultérieur sur NaCl dans les mêmes conditions de vide.

L'évaporation sur substrat chaud est connue pour donner une meilleure épitaxie ce que nous avons pu constater : un alliage évaporé sur un clivage de NaCl maintenu à la température ambiante se présente comme un film polycristallin dont les cristaux très petits sont orientés au hasard, le diagramme de diffraction observé est alors du type DEBYE-SCHERRER.

Deux remarques sont à faire concernant les films examinés après obtention et recuit sous ultra-vide dans les conditions décrites dans la deuxième partie :

- . ils ne présentent pas de trace de contamination et en particulier d'oxydation, aucune réflexion parasite n'est observée sur le diagramme de diffraction même pour un film conservé quelques jours à l'air ou dans un dessiccateur,
- . l'alliage est à l'état désordonné : aucune réflexion de surstructure n'est visible en diffraction électronique.

Du point de vue structural, les films ne sont pas parfaitement monocristallins mais seulement partiellement monocristallins avec une orientation préférentielle du plan (001) parallèle au substrat. Le diagramme de diffraction alors enregistré est constitué d'anneaux sur lesquels se superpose un diagramme ponctuel correspondant à celui du plan (001)^R.

L'aspect du diagramme de diffraction varie sur l'ensemble du film déposé sur la grille :

- . en général le plan du réseau réciproque observé est le plan $(001)^*$, cependant il nous est arrivé quelquefois d'obtenir le plan $(1\bar{1}0)^*$;
- . certains diagrammes présentent un renforcement de l'intensité suivant une rangée ou un ensemble de rangées, en raison d'une déformation possible du film sur la grille support ;
- . très souvent les réflexions fondamentales - prévues par le calcul du facteur de structure - sont entourées de taches satellites et parfois des traînées apparaissent sur les diagrammes ; deux phénomènes sont à l'origine de ces taches satellites :
 - d'une part, l'existence de micromacles sur les plans $\{111\}$; ce maillage caractéristique de la croissance épitaxiale de la plupart des métaux c.f.c. sur NaCl (96) a été mis en évidence et étudié par BURBANK et HEIDENREICH (97) sur des films de permalloy évaporés sur NaCl (98) ;
 - d'autre part, l'effet de diffraction multiple dû au fait que le monocristal est en réalité constitué d'un certain nombre de cristallites. La diffraction par les différentes régions n'est plus cohérente, un faisceau diffracté peut jouer le rôle de faisceau incident, l'apparition de taches interdites étant due à la combinaison de deux ou plusieurs réflexions.
- . l'explication de l'existence de traînées diffuses suivant une direction cristallographique a été donnée par GÖTTSCHE (99) : elles résultent de la présence de fautes d'empilement dans cette direction.

Nous avons étudié l'influence du temps de recuit sur la croissance orientée de l'alliage sur le substrat et noté que des temps de plus en plus longs améliorent l'orientation du film mais en même temps une certaine détérioration peut intervenir. Etant donné que les films doivent subir des traitements thermiques ultérieurs, nous avons considéré qu'un temps de recuit de 5 heures donne un résultat satisfaisant du point de vue texture du film et évite tout risque de détérioration.

III. RECUIT DANS LE MICROSCOPE ET OBSERVATION IN-SITU.

Les films d'alliage se présentant à l'état désordonné, nous devons donc leur faire subir des traitements thermiques afin de les obtenir à l'état ordonné. Pour cela nous avons envisagé, dans un premier temps, d'utiliser le dispositif chauffant du microscope électronique. L'idée était attrayante car elle nous permettait simultanément de visualiser le film et d'obtenir le diagramme de microdiffraction de la surface sélectionnée qui témoignait ou non de l'existence de l'état ordonné. Nous pouvions ainsi suivre pas à pas la transformation ordre-désordre de l'alliage.

III.1. Description de l'appareillage.

La platine chauffante du microscope est constituée d'un four dont la température est contrôlée par l'intermédiaire d'un thermocouple Pt-PtRh. Ce thermocouple n'étant pas situé au voisinage immédiat de la préparation, nous avons dû l'étalonner dans la gamme de température nécessaire à notre étude (200 à 600°C). Pour cela nous avons utilisé trois métaux à point de fusion déterminé (Se : 217°C, Zn : 419°C et Al : 660°C).

Afin de parfaire le vide à l'intérieur du microscope et d'éliminer le plus possible la contamination des films minces d'alliage par les vapeurs condensables, nous avons adjoint un piège à azote liquide au niveau du four. Dans de telles conditions nous avons travaillé avec un vide d'environ 10^{-4} - 10^{-5} torr.

III.2. Obtention et mise en évidence de la surstructure.

III.2.1. Nous avons d'abord envisagé le processus d'obtention de la surstructure par refroidissement.

Après avoir porté le film à une température supérieure à la température critique (550°C environ), nous lui faisons subir un refroidissement lent par paliers.

Observation.

Au cours du chauffage, nous nous sommes heurté au problème de la dilatation du film. Bien que l'élévation de température soit lente, il a

été pratiquement impossible de prendre une photographie de la couche et encore moins d'obtenir un diagramme de diffraction. Au refroidissement nous avons rencontré les mêmes difficultés, un tel procédé endommageant fortement les films.

III.2.2. Nous avons alors essayé d'obtenir la surstructure par recuit isotherme à une température légèrement inférieure à la température critique.

Pour cela nous élevons la température du film par paliers successifs, le plus lentement possible afin de ne pas le détériorer, jusqu'à environ 470 - 480°C et nous le maintenons à cette température jusqu'à obtention de l'état ordonné.

Observation.

De nombreuses grilles ont été détruites par la dilatation au cours soit du chauffage, soit du maintien à température constante. D'autre part, le film n'étant jamais très stable sous le faisceau électronique, nous n'avons jamais pu avoir simultanément l'image et le diagramme de diffraction d'une surface sélectionnée.

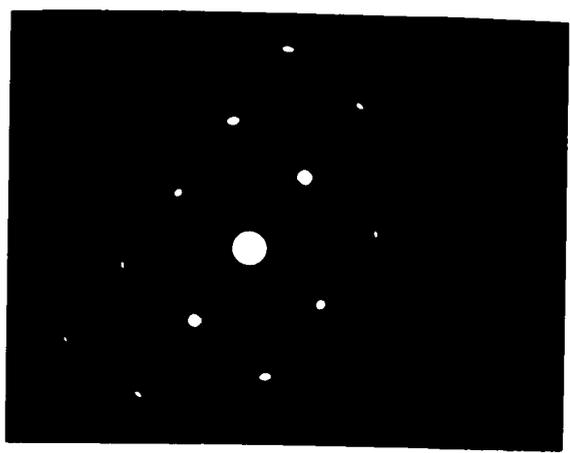
Malgré les difficultés rencontrées, nous avons pu observer dans quelques cas particuliers et dans des conditions difficiles à définir l'existence de réflexions de surstructure.

La planche 2 rassemble les quatre types de cliché de microdiffraction que nous avons obtenus :

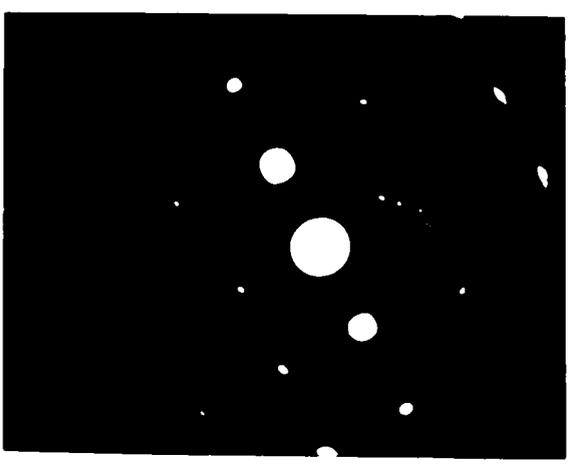
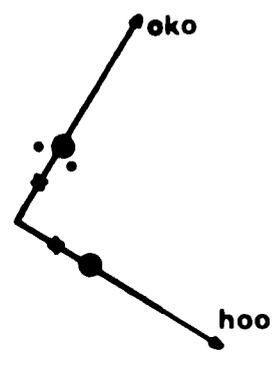
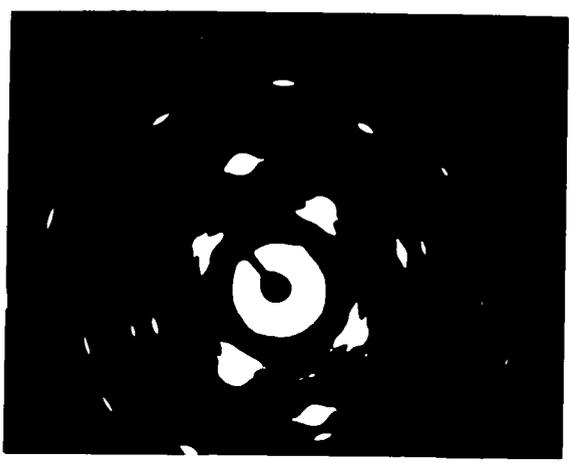
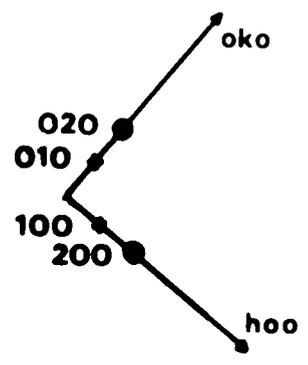
- Le premier diagramme représente le plan (001)^x sur lequel sont visibles les quatre réflexions de surstructure 100, $\bar{1}00$, 010, 0 $\bar{1}0$. Sur le cliché lui-même on observe des taches d'ordre plus élevé ce que nous avons pu confirmer en effectuant un enregistrement des intensités des réflexions avec un microdensitomètre Joyce, Mark 3. Le balayage a été réalisé suivant différentes rangées. Un exemple des enregistrements obtenus est donné sur la figure 12. Nous pouvons remarquer la différence notable des intensités des réflexions fondamentales et de surstructure prévue par le calcul du facteur de structure (tableau I) et constater que des taches du type 120 sont présentes sur le cliché de diffraction.

Planche 2

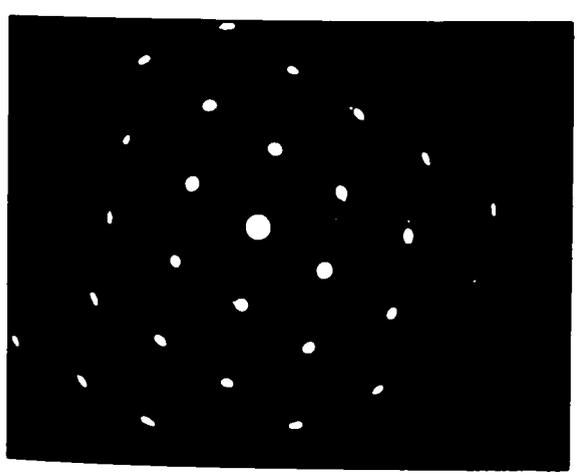
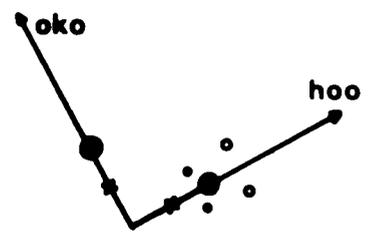
- fondamentale
- x surstructure
- macle
- double diffraction



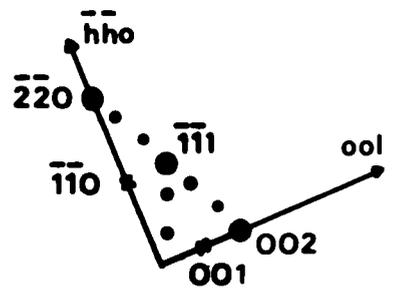
$(001)^*$



$(001)^*$



$(1\bar{1}0)^*$



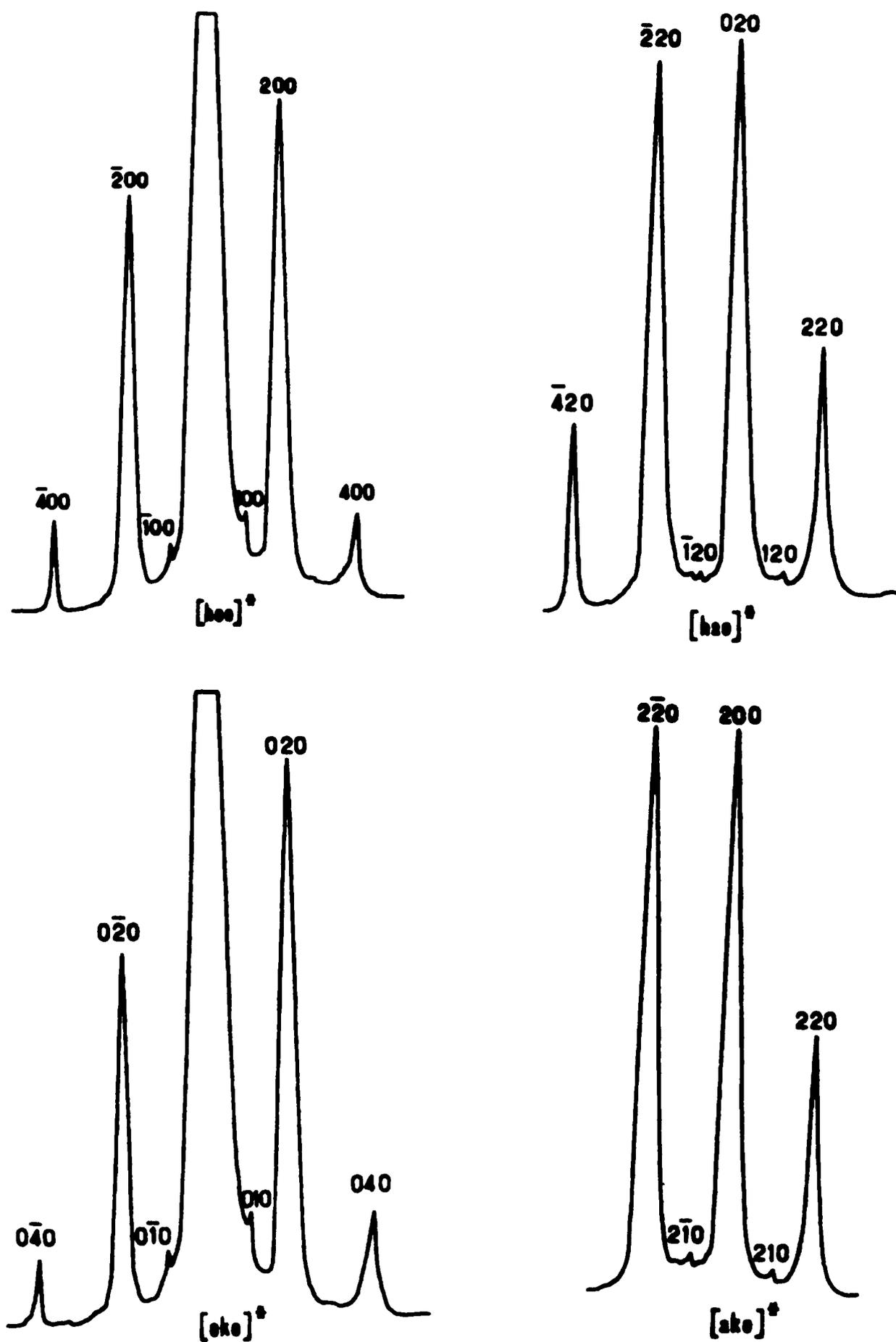


Figure 12. Enregistrement microdensitométrique des intensités des réflexions suivant différentes rangées du plan $(001)^*$

- Les réflexions de surstructure du second diagramme correspondent à une surface partiellement monocristalline avec une orientation préférentielle suivant le plan (001)^x. Ce cliché permet de penser que la réorganisation de l'alliage se fait par croissance de germes ordonnés monocristallins à l'intérieur d'une matrice désordonnée partiellement monocristalline présentant des micromacles sur les plans {111}.
- Le troisième cliché, caractéristique d'une surface monocristalline ordonnée présente de nombreuses taches de surstructure. Ce diagramme fait, de plus, état de particularités :
 - . renforcement de l'intensité des réflexions fondamentales suivant une rangée systématique [0k0]
 - . les taches fondamentales sont entourées de satellites dues à l'existence des micromacles et à la double diffraction
 - . présence de traînées diffuses le long des directions <111> et <010>.
- On a pu observer l'établissement de l'état ordonné dans le plan (110)^x comme le montre le quatrième cliché où l'on peut remarquer les réflexions de surstructure 001, 00 $\bar{1}$, 110, $\bar{1}\bar{1}0$; les taches supplémentaires étant dues aux macles et à la double diffraction.

Remarques sur l'oxydation des films de fer-nickel.

Malgré la présence du piège à azote liquide, de nombreuses préparations ont été contaminées et en particulier oxydées. Bien que le problème de l'oxydation des films d'alliage fer-nickel ne soit pas le but de notre étude, nous avons jugé bon de faire ici quelques remarques concernant ce phénomène.

KAZAKOV et Coll. (100) ont étudié par diffraction électronique le degré d'oxydation des films de fer-nickel en fonction de la température de recuit et des conditions de vide. Ils ont obtenu la formation simultanée de Fe_3O_4 , Fe_2O_3 et FeO. Plus récemment, BAJOREK et Coll. (101) ont mis en évidence l'oxydation préférentielle du fer dans les films de permalloy et suggéré que l'oxyde formé est $\alpha-Fe_2O_3$.

Dans notre cas, nous pensons que nous obtenons une formation plus ou moins épitaxiale de l'oxyde sur l'alliage, quant à sa nature il nous a été impossible de la préciser. Il nous semble cependant qu'il s'agit d'un oxyde de fer mais, étant donnée la similitude des diagrammes de diffraction de ces différents composés, il n'est guère possible de conclure sans effectuer une étude complète et approfondie de l'oxydation des films minces de fer-nickel.

III.3. Conclusion.

Par recristallisation en phase désordonnée à grande distance à une température de l'ordre de 550°C suivie d'un refroidissement lent, nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation d'ordre dans les films. Par contre, par recuit dans un domaine de température correspondant à l'existence de la phase ordonnée, nous avons pu obtenir des diagrammes de diffraction présentant les réflexions de surstructure ce qui laisserait supposer une mise en ordre plus facile. Cependant nos observations ont été gênées par des difficultés inhérentes au processus même des traitements thermiques envisagés. En effet, le vide du microscope n'est pas assez bon pour effectuer de tels recuits, les alliages fer-nickel étant très oxydables à haute température.

Ceci nous a fait reconsidérer le problème de l'obtention de l'état ordonné dans nos films minces d'alliage. Nous avons été alors amené à effectuer les traitements thermiques sous ultra-vide préalablement à l'observation dans le microscope électronique. Nous perdons ainsi de nombreuses informations concernant la transition ordre-désordre mais les risques d'oxydation des films d'alliage sont considérablement diminués.

IV. RECUIT SOUS ULTRA-VIDE ET OBSERVATION ULTERIEURE.

Les films sont portés, sous ultra-vide, à une température légèrement inférieure à la température critique de transformation par paliers successifs pour éviter une détérioration totale puis ils subissent un recuit isotherme de durée variable.

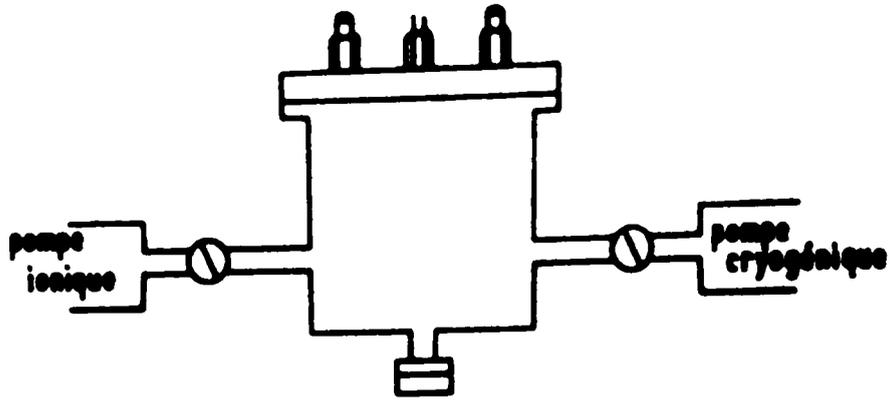


Figure 13. Ensemble de l'appareillage de recuit.

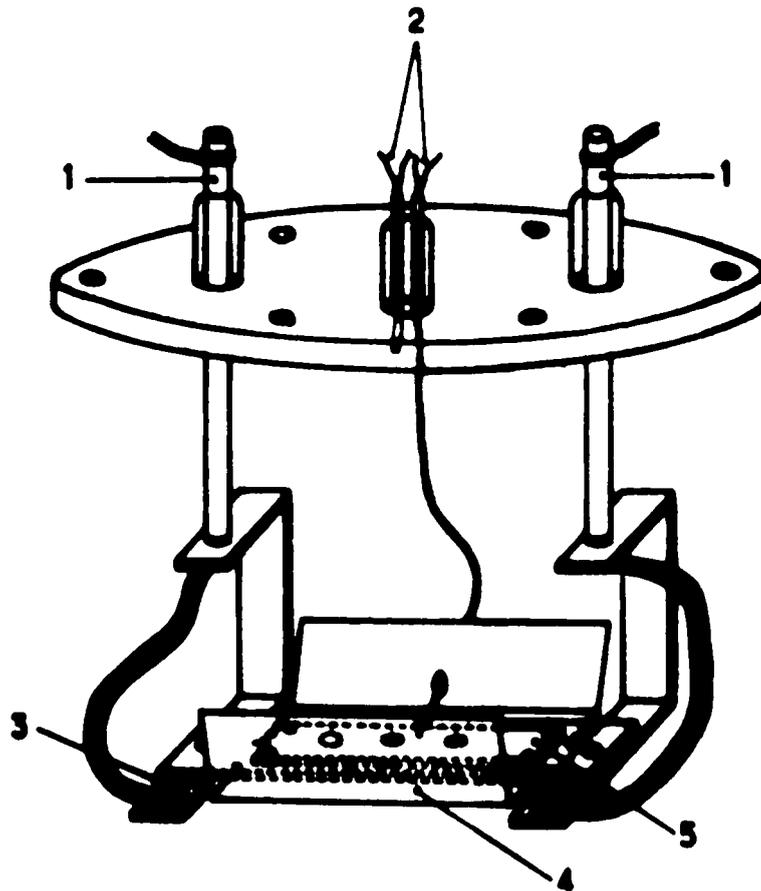


Figure 14. Dispositif interne du four.

1. Haute intensité
2. Thermocouple
3. Isolant
4. Feuille de tantale
5. Support échantillon

IV.1. Description de l'appareillage.

L'ensemble de l'appareillage utilisé pour effectuer les recuits isothermes sous ultra-vide est représenté sur la figure 13. Il se compose essentiellement d'un four, en communication avec une pompe à adsorption cryogénique et une pompe ionique. Ces deux groupes de pompage permettent d'obtenir un vide très propre et des pressions de 10^{-8} - 10^{-9} torr, éliminant ainsi tout risque de contamination des préparations au cours des recuits. Un schéma du four et de son porte-échantillon est donné sur la figure 14. Les films d'alliage sont recuits directement sur les grilles de palladium et leur température est contrôlée par un thermocouple chromel-alumel situé à leur voisinage immédiat. Le porte-échantillon utilisé permet d'effectuer le recuit simultané de trois préparations.

IV.2. Recuits isothermes.

Nous avons effectué des recuits à différentes températures au voisinage de la température critique à savoir de 460 à 500°C. La durée de ces recuits a été fixée à 5 heures, des temps supérieurs ayant conduit à une détérioration des films.

Après le recuit le chauffage est coupé, laissant le four revenir à la température ambiante après un temps de refroidissement fonction de son inertie, de l'ordre de 5 à 6 heures.

Après remise à l'atmosphère, les préparations sont récupérées et placées dans un dessiccateur en vue de l'observation ultérieure par microscopie et diffraction électronique.

IV.3. Observation par microscopie et diffraction électronique (planche 3).

Dans les conditions décrites précédemment, nous n'avons observé la présence des réflexions de surstructure que sur les préparations ayant subi un recuit entre 470 et 480°C.

L'absence de mise en ordre dans les films recuits à une température supérieure à 480°C peut s'expliquer par le fait que les films ont

ques de la diffraction, sont encore très faibles par rapport aux réflexions principales. Nous n'avons par conséquent jamais pu obtenir de micrographies en champ sombre nous permettant d'observer les domaines antiphases.

Une remarque s'impose concernant l'évolution de la couche sous le faisceau électronique au cours de l'observation. Les deux micrographies données sur la planche 3 représentant l'image d'une surface ordonnée dès le début de l'observation et cette même image quelques minutes après, montrent l'évolution du film alors que le diagramme ne s'est pas modifié. Ce phénomène bien que très souvent observé n'est pas général.

IV.4. Commentaires.

Par rapport à la première méthode envisagée, à savoir traitements thermiques effectués dans le microscope, la technique de recuit sous ultravide nous a donné de meilleurs résultats :

- La surstructure a été observée dans des conditions déterminées de température (470 à 480°C);
- Les préparations n'ont jamais présenté de trace d'oxydation ce qui nous a permis d'augmenter les temps de recuit et par conséquent d'obtenir un meilleur établissement de l'ordre, principalement sur les films d'orientation (001)^{*} où nous observons des réflexions de surstructure d'ordre élevé. La morphologie de ces surfaces laisse présumer de l'existence d'une mosaïque de microcristaux;
- Un inconvénient à cette méthode réside dans la déformation importante que subissent les films par suite des contraintes thermiques ; d'autre part une cinétique de la transformation ne peut pas être établie;
- Les temps de recuit assez longs nécessaires à l'établissement de la surstructure montrent que, même à l'état de film mince, la réorganisation des alliages fer-nickel est lente, la diffusion des atomes dans ce système étant limitée même à des températures élevées.

RESUME ET CONCLUSION

Dans le présent travail nous nous sommes proposé d'étudier la transformation ordre-désordre existant au voisinage de la composition Ni_3Fe dans des films minces d'alliage fer-nickel. Les modifications structurales inhérentes à une telle réaction ont été mises en évidence par des observations de microscopie et microdiffraction électronique.

Les films de fer-nickel étaient préparés par évaporation sous ultra-vide (10^{-7} - 10^{-8} torr) d'un alliage massif Ni_3Fe élaboré à partir de matériaux de pureté 99,99 %, les quantités de nickel et de fer utilisées correspondant à un pourcentage pondéral de 75 - 25 respectivement. Cette technique de préparation des échantillons ne permettant pas de contrôler la composition des films minces ainsi obtenus, nous avons dû envisager une méthode ultérieure de dosage à savoir la fluorescence X.

L'étude en fluorescence X a été effectuée sur des échantillons déposés sur des lamelles de microscopie qui présentaient l'avantage d'être optiquement planes, condition essentielle pour la mesure de l'épaisseur du dépôt. Les résultats de cette étude, après étalonnage de la technique, nous ont conduit à une composition pondérale de 69,8 % en nickel et de 30,2 % en fer.

L'observation des films d'alliage par diffraction électronique après obtention sous ultra-vide et recuit in-situ a montré :

- la nécessité d'évaporer sur substrat chaud afin d'obtenir une meilleure épitaxie du film sur le substrat
- l'absence de trace de contamination et en particulier d'oxydation
- l'état désordonné de l'alliage.

Pour l'obtention de la surstructure, deux possibilités se présentaient :

- soit par recuit dans le microscope électronique et observation in-situ
- soit par recuit sous ultra-vide et observation ultérieure dans le microscope électronique.

Par la première méthode, nous avons pu observer seulement dans quelques cas particuliers et dans des conditions difficiles à définir l'existence de taches de surstructure. L'emploi du second procédé nous faisait perdre de nombreuses informations concernant la cinétique de la transformation ordre-désordre mais les risques d'oxydation des échantillons étaient considérablement diminués.

Nous avons pu ainsi établir, par différents recuits isothermes, le domaine de température de mise en ordre des films d'alliage qui se situe entre 470 et 480°C. Ces températures, inférieures à celle donnée par la littérature, peuvent s'expliquer par le fait que la composition pondérale des échantillons est environ de 30 % Fe et 70 % Ni.

Notre étude montre qu'il est possible d'observer la présence d'ordre dans des films minces d'alliage fer-nickel par diffraction électronique, l'intensité des réflexions de surstructure étant renforcée par les effets dynamiques de la diffraction.

Par ailleurs, les temps de recuit assez longs nécessaires à l'établissement de la surstructure montrent que même à l'état de film mince la réorganisation des alliages fer-nickel est lente, la diffusion des atomes dans ce système étant limitée même à des températures élevées.

BIBLIOGRAPHIE

1. PASCAL P.
Nouveau traité de Chimie Minérale, tome XX, 3ème fascicule, Masson et Cie, Paris, 1964.
2. OSMOND et CARTAUD
Rev. Metall., 1, 69, 1904.
3. HANSEN M.
Constitution of Binary Alloys, Mc Graw-Hill, New-York, 1958 .
4. ANANTHANARAYANAN N. I.
J. Appl. Phys., (1967), 38, n° 3, 1333.
5. OWEN E. A. et SULLY A. H.
Phil. Mag., (1939), 27, 614 ; (1941), 31, 314.
OWEN E. A. et LIU Y. H.
J. Iron Steel Inst., (1949), 163, 132.
6. JONES F. W. et PUMPHREY W. I.
J. Iron Steel Inst., (1949), 163, 121.
7. SHUNK F. A.
Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, Mc Graw-Hill, New-York, 1969 .
8. PAULEVE J., DAUTREPPE D., LAUGIER J.
J. Phys. Radium (1962), 23, 841.
9. STEVENS G. T.
J. Phys. Soc. Japan, (1970), 29, 1644.
10. HAUSCH G. et WARLIMONT H.
Phys. Letters, (1971), 36A, 415.
11. KUSSMANN A. et JESSEN K.
Arch. Eisenhüttenw., (1958), 29, 585.
12. KACHI S., BANDO Y. et HIGUCHI S.
Japan J. Appl. Phys., (1962), 1, 307.
13. PEARSON W. B.
A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford, 1964 .
14. BORELIUS G.
Ann. Physik, (1934), 20, 57.
15. JOHANSSON C. H. et LINDE J. O.
Ann. Physik, (1925), 78, 439.

Pour l'obtention de la surstructure, deux possibilités se présentaient :

- soit par recuit dans le microscope électronique et observation in-situ
- soit par recuit sous ultra-vide et observation ultérieure dans le microscope électronique.

Par la première méthode, nous avons pu observer seulement dans quelques cas particuliers et dans des conditions difficiles à définir l'existence de taches de surstructure. L'emploi du second procédé nous faisait perdre de nombreuses informations concernant la cinétique de la transformation ordre-désordre mais les risques d'oxydation des échantillons étaient considérablement diminués.

Nous avons pu ainsi établir, par différents recuits isothermes, le domaine de température de mise en ordre des films d'alliage qui se situe entre 470 et 480°C. Ces températures, inférieures à celle donnée par la littérature, peuvent s'expliquer par le fait que la composition pondérale des échantillons est environ de 30 % Fe et 70 % Ni.

Notre étude montre qu'il est possible d'observer la présence d'ordre dans des films minces d'alliage fer-nickel par diffraction électronique, l'intensité des réflexions de surstructure étant renforcée par les effets dynamiques de la diffraction.

Par ailleurs, les temps de recuit assez longs nécessaires à l'établissement de la surstructure montrent que même à l'état de film mince la réorganisation des alliages fer-nickel est lente, la diffusion des atomes dans ce système étant limitée même à des températures élevées.

BIBLIOGRAPHIE

1. PASCAL P.
Nouveau traité de Chimie Minérale, tome XX, 3ème fascicule, Masson et Cie, Paris, 1964.
2. OSMOND et CARTAUD
Rev. Metall., 1, 69, 1904.
3. HANSEN M.
Constitution of Binary Alloys, Mc Graw-Hill, New-York, 1958 .
4. ANANTHANARAYANAN N. I.
J. Appl. Phys., (1967), 38, n° 3, 1333.
5. OWEN E. A. et SULLY A. H.
Phil. Mag., (1939), 27, 614 ; (1941), 31, 314.
OWEN E. A. et LIU Y. H.
J. Iron Steel Inst., (1949), 163, 132.
6. JONES F. W. et PUMPHREY W. I.
J. Iron Steel Inst., (1949), 163, 121.
7. SHUNK F. A.
Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, Mc Graw-Hill, New-York, 1969 .
8. PAULEVE J., DAUTREPPE D., LAUGIER J.
J. Phys. Radium (1962), 23, 841.
9. STEVENS G. T.
J. Phys. Soc. Japan, (1970), 29, 1644.
10. HAUSCH G. et WARLIMONT H.
Phys. Letters, (1971), 36A, 415.
11. KUSSMANN A. et JESSEN K.
Arch. Eisenhüttenw, (1958), 29, 585.
12. KACHI S., BANDO Y. et HIGUCHI S.
Japan J. Appl. Phys., (1962), 1, 307.
13. PEARSON W. B.
A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford, 1964 .
14. BORELIUS G.
Ann. Physik, (1934), 20, 57.
15. JOHANSSON C. H. et LINDE J. O.
Ann. Physik, (1925), 78, 439.

16. GORSKY W.
Z. Physik, (1928), 50, 64.
17. DEHLINGER U.
Z. Physik. Chem., (1934), B26, 343.
18. DEHLINGER U. et GRAF L.
Z. Physik, (1930), 64, 359.
19. BRAGG W. L. et WILLIAMS E. J.
Proc. Roy. Soc., (1934), A145, 699 ; *Proc. Roy. Soc.*, (1935), A151, 540.
20. WILLIAMS E. J.
Proc. Roy. Soc., (1935), A152, 231.
21. BETHE H. A.
Proc. Roy. Soc., (1935), A150, 552.
22. PEIERLS R.
Proc. Roy. Soc., (1936), A154, 207.
23. NIX F. C. et SHOCKLEY W.
Rev. Modern Phys., (1938), 10, 1.
24. LIPSON H.
Progr. Metals Phys., (1950), 2, 1.
25. GUTTMAN L.
Solid State Phys., (1956), 3, 145.
26. COWLEY J.
Phys. Rev., (1950), 77, 669.
27. MARCINKOWSKI M. J.
Mém. Sci. Rev. Mét., (1972), 69, 579.
28. MARCINKOWSKI M. J.
Electron Microscopy and Strength of Crystals, Interscience, New-York, 1963.
29. LEFEVRE B. G.
Surf. Sci., (1970), 23, 144.
30. MÜLLER E. W.
Bull. Am. Phys. Soc., (1962), 7, 27.
31. DAHL O.
Z. Metallkunde, (1936), 28, 133.
32. LEECH P. et SYKES C.
Phil. Mag., (1939), 27, 742.
33. HAWORTH F. E.
Phys. Rev., (1939), 56, 289.

34. WAKELIN R. J. et YATES E. L.
Proc. Phys. Soc., (1953), B66, 221.
35. NIX F. C., BEYER H. G. et DUNNING J. R.
Phys. Rev., (1940), 58, 1031.
36. KÄLLBÄCK O.
Arkiv. Mat. Astron. Fys., (1947), 34B, 17.
37. JOSSO E.
C. R. Acad. Sci., (1949), 229, 594.
38. JOSSO E.
C. R. Acad. Sci., (1950), 230, 1467.
39. BEHOT F., FAYARD M. et CALVAYRAC Y.
Mém. Sci. Rev. Métal., (1966), 63, 249.
40. CALVAYRAC Y. et FAYARD M.
Mater. Res. Bul., (1972), 7, 891.
41. FERRO A. et GRIFFA G.
J. Phys. Chem. Solids, (1970), 31, 2789.
42. MARCHAND A. et CHAMBEROD A.
C. R. Acad. Sci., (1965), 261, 8113.
43. BENCI S., GASPARRINI G., GERMAGNOLI E. et SCHIANCHI G.
J. Phys. Chem. Solids, (1965), 26, 2059.
44. JOSSO E.
Rev. Métal., (1952), 49, 727.
45. IIDA S.
J. Phys. Soc. Japan, (1952), 7, 373.
46. GOMAN'KOV V. I., PUZEI I. M. et MAL'TSEV E. I.
Soviet Physics - Doklady, (1971), 15, 874.
47. DAVIES R. G. et STOLOFF N. S.
Acta Met., (1963), 11, 1347.
48. COULOMB P. et REYNAUD F.
C. R. Acad. Sci., (1969), 268B, 912.
49. COULOMB P. et REYNAUD F.
Mém. Sci. Rev. Métal., (1971), 68, 193.
50. IIDA S.
J. Phys. Soc. Japan (1954), 9, 346.
51. IIDA S.
J. Phys. Soc. Japan (1955), 10, 9.
52. KOLLIE T. G., SCARBROUGH J. O. et Mc ELROY D. L.
Phys. Rev. B, (1970), 2, 2831.

53. KOLLIE T. G. et BROOKS C. R.
Phys. Stat. Sol. (a), (1973), 19, 546.
54. ORETHOTSKY J. et SCHRÖDER K.
Phys. Condensed Matter, (1973), 17, 37.
55. VIDOZ A. E., LAZAREVIC D. P. et CAHN R. W.
Acta Met., (1963), 11, 17.
56. VICTORIO M. et VIDOZ A. E.
Acta Met., (1967), 15, 676.
57. CALVAYRAC Y. et FAYARD M.
C. R. Acad. Sci. Sér. C, (1970), 271, 653.
58. CALVAYRAC Y. et FAYARD M.
C. R. Acad. Sci. Sér. C, (1971), 272, 1466.
59. VAROTTO C. et VIDOZ A. E.
Phys. Stat. Sol. (1966), 18, K49.
60. HAUSMANN K., HOFMANN U. et WOLF M.
Phys. Stat. Sol. (a), (1971), 6, 161.
61. MOORE J. P., KOLLIE T. G., GRAVES R. S. et Mc ELROY D. L.
J. Appl. Phys., (1971), 42, 3114.
62. BOZORTH R. M.
Rev. Mod. Phys., (1953), 25, 42.
63. BURCH T. J., BUDNICK J. I. et SKALSKY S.
Phys. Rev. Letters, (1969), 22, 846.
64. JOSSO E.
J. Phys., Coll., (1971), 32, C1-380.
65. COULOMB P. et REYNAUD F.
J. Microscopie, (1970), 9, 993.
66. GANDAIS M., RIVORY J. et THEYE M. L.
Thin Solid Films, (1972), 12, 201.
67. LECOCQ S.
Thèse de Docteur Ingénieur, Lyon, 1972.
68. KAELBLE E. F.
Ed., Handbook of X-Rays, Mc Graw-Hill, New-York, 1967, p. 36-1.
69. GILLAM E. et HEAL H. T.
Brit. J. Appl. Phys., (1952), 3, 353.
70. BEATTIE H. T. et BRISSEY R. M.
Anal. Chem., (1954), 26, 980.
71. SHERMAN J.
Spectrochim. Acta, (1955), 7, 283.

72. SHIRAIWA T. et FUJINO N.
Jap. J. Appl. Phys., (1966), 5, 886.
73. TERTIAN R.
Spectrochim. Acta, (1969), 24B, 447.
74. TERTIAN R.
Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Paris VI, (1972).
75. KOH P. K. et CAUGHERTY B.
J. Appl. Phys., (1952), 23, 427.
76. BRISSEY R. M., LIEBHAFSKY H. A. et PFEIFFER H. G.
A. S. T. M. Spec. Techn. Publ., (1954), 157, 43.
77. PFEIFFER H. G. et ZEMANY P. D.
Nature, (1954), 174, 397.
78. RHODIN T. N.
Anal. Chem., (1955), 27, 1857.
79. KAEUBLE E. F.
Ed., Handbook of X-Rays, Mc Graw-Hill, New-York, 1967, p. 36-2.
80. STONE R. R. et POTTS K. T.
Norelco Reporter, (1963), 10, 94.
81. HERITAGE R. J. et VOISEY U. C.
Proceedings of the 5th Conference on X-Ray Analytical Methods, 1966,
p. 148.
82. SMITH J. A.
Proceedings of the 5th Conference on X-Ray Analytical Methods, 1966,
p. 155.
83. SPIELBERG N. et ABOWITZ G.
Anal. Chem., (1966), 38, 200.
84. BOUDEULLE M.
Thèse de 3ème cycle, Lyon, 1967.
85. GRAHAM M. J. et BRAY C. S.
J. Sci. Instrum., (J. Phys. E), (1969), 2, 706.
86. JANDELEIT O.
Thèse, Paris, 1969.
87. WENDT M.
Phys. Stat. Sol., (1972), a, 12, 425.
88. WEYL R.
Z. angew. Phys., (1961), 13, 283.
89. PLUCHERY M.
Spectrochim. Acta, (1963), 19, 533.

90. WENDT M.
Phys. Stat. Sol., (1973), 16, 115.
91. MARKSTEIN H. W.
Electron. Packag. Product., (1970), 10, 34.
92. KING R. J., DOWNS M. J., CLAPHAM P. B., RAINE K. W. et TALIM S. P.
J. Phys. E : Sci. Instrum., (1972), 5, 445.
93. TOLANSKY S.
Multiple Beam Interferometry of Surfaces and Films, Oxford University Press, New-York, 1948.
94. TOLANSKY S.
Surface Microtopography, Interscience Publishers Inc., New-York, 1960.
95. HERITAGE R. J., YOUNG A. S. et BOTT I. B.
Brit. J. Appl. Phys., (1963), 14, 439.
96. PASHLEY D. W.
Advanc. Phys., (1956), 5, 173.
97. BURBANK R. D. et HEIDENREICH R. D.
Phil. Mag., (1960), 5, 373.
98. SCHOENING F. R. L. et BALTZ A.
J. Appl. Phys., (1962), 33, 1442.
99. GÖTTSCHE H.
Acta Cryst., (1956), 9, 179.
100. KAZAKOV V. G., BURAVIKHIN V. A. et LITVINTSEV V. V.
Phys. Metals Metallography, (1970), 30, 225.
101. BAJOREK C. H., NICOLET M. A. et WILTS C. H.
Appl. Phys. Letters, (1971), 19, 82.

VU :

Les membres du jury :

Fleischel.

Stani
Bismant
arant

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.

de

Le Directeur
U.E.R. de Physique

UZAN

Professeur R. UZAN

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 27 juin 1975

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. Boidin

J. BOIDIN

Echange 81/1025

Unit. de syon.