

LUCIEN LAFOURCADE

**Construction d'un diffracteur électronique à focalisation magnétique
et son emploi dans l'étude des films minces métalliques**

Annales de la faculté des sciences de Toulouse 4^e série, tome 17 (1953), p. 143-228

http://www.numdam.org/item?id=AFST_1953_4_17_143_0

© Université Paul Sabatier, 1953, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

CONSTRUCTION D'UN DIFFRACTEUR ÉLECTRONIQUE A FOCALISATION MAGNÉTIQUE ET SON EMPLOI DANS L'ÉTUDE DES FILMS MINCES MÉTALLIQUES

par **Lucien LAFOURCADE**

Agrégé des Sciences Physiques
Laboratoire d'Optique Electronique du C. N. R. S.
Faculté des Sciences de Toulouse

Résumé. — L'auteur s'est proposé d'étudier le grain cristallin dans les films métalliques minces, au moyen d'un diffracteur électronique qu'il a, en grande partie, construit ou dessiné lui-même.

Les dépôts examinés sont d'abord ceux d'argent et d'aluminium, à cause de leurs applications en optique, ensuite, ceux d'or, de palladium, d'alliage or-palladium, d'uranium et de chrome, à cause de leur emploi dans la méthode des ombrages en microscopie électronique.

Tous les films étudiés étaient cristallins, même ceux dont l'épaisseur moyenne était très inférieure à une couche monoatomique; il semble donc peu probable qu'il existe une couche désordonnée d'atomes en contact intime avec le support.

Cette étude a montré que la grosseur moyenne des cristaux augmente avec l'épaisseur du film. L'augmentation est importante dans les films d'or, très appréciable dans les films d'argent et d'aluminium et insignifiante avec le palladium ou l'alliage or-palladium.

Pour les épaisseurs couramment réalisées dans les ombrages (quelques dizaines d'Angströms), la grosseur moyenne des cristaux est de 50 à 80 Å pour l'or et de 20 à 25 Å pour le palladium, l'alliage or-palladium, l'uranium et le chrome. On peut donc prévoir que les ombrages obtenus avec ces derniers métaux donneront une résolution supérieure à celle des ombrages préparés par évaporation d'or. Ce résultat a été maintes fois vérifié en microscopie électronique.

INTRODUCTION

La longueur d'onde associée à l'électron.

En 1924, Louis de Broglie [13] fondait la mécanique ondulatoire, en associant à toutes les particules matérielles en mouvement un phénomène ondulatoire dont la longueur d'onde est donnée, en fonction de la masse et de la vitesse, par l'expression :

$$\lambda = \frac{h}{m v}$$

Parmi toutes les particules, les électrons ont une importance primordiale, car il est facile de les produire, de les accélérer, de les dévier et de les dénombrer, soit en mesurant le courant qu'ils transportent, soit en les recevant sur une émulsion photographique qu'ils impressionnent, dès que leur énergie atteint quelques dizaines d'électrons-volts.

Pour une tension d'accélération V , le théorème de l'énergie cinétique en mécanique relativiste s'écrit :

$$e V = (m - m_0) c^2 \quad \text{avec} \quad m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

(m_0 : masse de l'électron au repos); il permet d'obtenir l'expression de la longueur d'onde associée :

$$\lambda = \frac{h}{m v} = \frac{h}{\sqrt{(2 m_0 e V) \left(1 + \frac{e V}{2 m_0 c^2}\right)}}$$

le terme : $\frac{e V}{2 m_0 c^2}$ représente la correction de la relativité.

Remplaçons les constantes par les valeurs actuellement admises :

$$h = (6,62363 \pm 0,00016) 10^{-27} \text{ ergs. sec.}$$

$$e = (1,601844 \pm 0,000021) 10^{-20} \text{ U. E. M.}$$

$$m_0 = (9,10710 \pm 0,00022) 10^{-28} \text{ gr.}$$

$$c = (2,997900 \pm 0,000007) 10^{10} \text{ cm. sec.}$$

Nous obtenons avec une erreur relative inférieure à $\frac{1}{10.000}$:

$$\lambda = \frac{12,2625}{\sqrt{V (1 + 0,9786 10^{-6} V)}}$$

λ étant exprimé en angströms et V en volts.

Pour des électrons d'énergie inférieure à 100.000 volts, on peut écrire avec une précision d'environ $\frac{1}{200}$

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} (1 - 0,5 \cdot 10^{-6} V)$$

ce qui donne, avec la même précision, pour des énergies inférieures à 10.000 volts :

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}$$

Pour $V = 150$ Volts, $\lambda = 1 \text{ \AA}$, alors que les raies $K\alpha$ du cuivre et du molybdène ont respectivement pour longueur d'onde 1,54 \AA et 0,7 \AA . Pour des électrons de 150 volts, la longueur d'onde associée se trouve donc dans le domaine des rayons X utilisés en radiocristallographie. Dès lors, il paraît naturel de tenter, avec un faisceau d'électrons, une des expériences classiques de diffraction des rayons X par les réseaux cristallins. Cette expérience présentera toutefois une plus grande difficulté, en raison de la pénétration des électrons, qui est 10^6 à 10^{10} fois plus faible que pour les rayons X. Pour des électrons de quelques centaines de volts, l'épaisseur de la préparation intéressée par le phénomène n'est que de quelques couches d'atomes.

Premières expériences de diffraction électronique.

Dès 1925, Elsässer [19] avait suggéré que la nature ondulatoire des électrons pouvait être décelée par leur interaction avec les cristaux, mais ce fut seulement en 1927 que Davisson et Germer [22] mirent en évidence des directions privilégiées dans la diffusion des électrons par un échantillon monocristallin de Nickel. Rappelons que ce fût grâce à un accident survenu au cours d'une expérience, que cet échantillon, d'abord polycristallin, était devenu monocristallin pendant la réduction à chaud de l'oxyde formé. Le mérite de ces auteurs fut de donner une interprétation correcte du résultat observé; ils ont vérifié la formule de L. de Broglie avec une précision de 1 %, pour des électrons de quelques centaines de volts.

Presque en même temps, G. P. Thomson [49] réussissait une expérience de diffraction électronique par transmission avec des électrons rapides, et obtenait sur une plaque le premier diagramme de diffraction électronique. Il vérifiait la loi de L. de Broglie, avec la même précision de 1 %, pour des électrons de quelques dizaines de milliers de volts.

En 1930, cette vérification fut faite par Ponte, avec une précision de 3 ‰, pour des électrons de 7.000 à 16.000 volts; la précision atteinte était suffisante pour montrer la nécessité d'effectuer la correction de relativité. Ces auteurs ont compris dès le début l'importance que présenterait plus tard l'analyse électronique, en particulier, pour l'étude des films minces.

Les appareils de diffraction électronique.

Les appareils de diffraction électronique appartiennent à deux types différents, selon que le faisceau d'électrons est produit par un filament incandescent (cathode chaude), ou par une décharge à basse pression (cathode froide). Les appareils à cathode chaude comportent une alimentation, placée du côté haute tension, pour le filament et le Wehnelt; les commandes correspondantes doivent donc être isolées, mais on dispose ainsi de réglages indépendants et commodes pour la tension et l'intensité du faisceau.

En l'absence de focalisation électrique ou magnétique, la finesse du faisceau est obtenue, comme pour les rayons X, avec un collimateur formé de deux trous circulaires de $\frac{1}{20}$ de mm de diamètre environ, placés à 10 ou 20 cm l'un de l'autre.

De tels appareils, comme celui de Trillat [9], ont permis d'obtenir d'excellents diagrammes et de mener à bien des études intéressantes. Néanmoins, pour atteindre une haute définition, par exemple, pour réaliser à une distance de 50 cm un spot, dont les dimensions transversales n'excèdent pas quelques centièmes de mm, on est conduit à prendre un collimateur très long et des diaphragmes très fins, ce qui entraîne des pertes importantes de lumière. Pour une même définition, l'emploi des lentilles électroniques permet de former un spot plusieurs centaines de fois plus intense.

Ces lentilles peuvent d'ailleurs servir à plusieurs usages. On peut les employer comme Finch [20], pour orienter le faisceau à l'intérieur de l'appareil, en inclinant l'axe de la lentille par rapport au faisceau; cette possibilité permet de déplacer le diagramme sur l'écran ou de parcourir commodément la préparation.

On peut aussi les utiliser pour former sur l'écran, ou sur la plaque, une image de la préparation; c'est ce qui est réalisé dans le diffractographe de Trüb et Tauber. Inversement, de nombreux microscopes électroniques permettent d'obtenir le diagramme de diffraction de la préparation, mais ces derniers, employés comme diffracteurs, ne donnent généralement pas la possibilité de faire un travail aussi précis et aussi varié que les appareils spécialement conçus pour la diffraction électronique.

But du présent travail.

Dès notre arrivée au Laboratoire en 1943, M. le Directeur G. Dupouy, professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse, nous proposa de faire une thèse sur la diffraction des électrons. Nous tenons à le remercier vivement de nous avoir proposé un sujet qui présente un tel attrait à la fois théorique et expérimental. Les moyens de ce jeune Laboratoire étaient affectés par les difficultés de l'époque. Malgré ces difficultés, M. le Professeur Dupouy put mettre à notre disposition : un ancien transformateur appartenant à une installation de rayons X, des redresseurs, des condensateurs, des lentilles magnétiques, et un groupe de pompage. Ces précieux éléments nous permirent de commencer la construction d'un appareil à cathode chaude et à focalisation magnétique dont il n'existait aucun exemplaire en France.

Le but de ce travail consiste dans la mise au point d'un tel appareil et dans son application à un problème important de diffraction électronique. Ce problème concerne les films minces métalliques dont les propriétés électriques et optiques ont fait l'objet, ces dernières années, d'études nombreuses qui ont fourni des résultats intéressants et inattendus. Ces propriétés dépendent, pour une bonne part, de la structure cristalline des films et de la dimension moyenne des cristaux. Nous nous sommes proposés de déterminer cette dimension et les facteurs dont elle dépend.

Les films métalliques obtenus par évaporation thermique ont aussi un intérêt considérable en microscopie électronique, qui les utilise pour améliorer le contraste des préparations examinées (voir deuxième partie, chapitre I). La résolution que l'on peut atteindre avec les préparations ainsi traitées est d'autant plus grande que le film métallique est formé de grains plus petits. Seule la diffraction électronique permet d'effectuer une mesure de la dimension moyenne des grains. On peut ainsi rechercher la nature du métal et les conditions de l'évaporation qui conduisent à la meilleure résolution.

PREMIÈRE PARTIE.

**CONSTRUCTION DU DIFFRACTEUR ÉLECTRONIQUE
A FOCALISATION MAGNÉTIQUE**

Cet appareil comprend :

- 1° Un générateur de haute tension continue stabilisée.
- 2° Un groupe de pompage et des appareils de mesure du vide.
- 3° Le diffracteur proprement dit.

CHAPITRE I

LE GÉNÉRATEUR DE HAUTE TENSION CONTINUE

Conditions de stabilisation.

La stabilisation de la tension redressée s'obtiendra en réduisant autant que possible l'ondulation résiduelle qui produit un élargissement des anneaux et les variations de la tension d'alimentation qui modifient leur diamètre.

Le rayon des anneaux de diffraction est proportionnel à la longueur d'onde associée λ , par suite :

$$\frac{dr}{r} = \frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{1}{2} \frac{dV}{V}$$

dV étant égal à la différence entre le maximum et le minimum de la tension redressée.

Si l'on veut que l'élargissement des anneaux soit inférieur au 1/1000, il faut que cette oscillation dV/V , dont la fréquence est le double de celle du secteur, soit inférieure à 1/500. L'élargissement ainsi produit sur un anneau de 8 cm de diamètre serait de 0,04 mm.

Nous verrons que, dans le générateur que nous avons construit, cette oscillation résiduelle est certainement inférieure à 1/1000, ce qui donne un élargissement maximum de 0,02 mm seulement.

La tension redressée est à peu près proportionnelle à la tension efficace appliquée au primaire du transformateur H. T. Une variation $\frac{dV}{V}$ de cette dernière entraîne aussi, avec un léger retard, une variation $\frac{dr}{r} = \frac{1}{2} \frac{dV}{V}$ de la largeur de l'anneau. Ces variations de tension suivent celles du réseau et sont en quelque sorte accidentelles; elles font varier le diamètre de l'anneau sans nuire à sa finesse. Cette tension primaire devra néanmoins être stabilisée, pour que les diagrammes de diffraction soient reproductibles, quelle que soit la tension du réseau.

L'ensemble du générateur de haute tension continue comporte :

1° Un stabilisateur de tension primaire muni d'un compensateur de fréquence et d'un diviseur de tension.

2° Un doubleur de tension de 70.000 volts à redresseurs secs.

3° L'alimentation du filament et du Wehnelt.

1° LE STABILISATEUR DE TENSION PRIMAIRE.

Ce stabilisateur est du type à fer saturé; les variations de la tension de sortie sont au moins 15 fois plus petites que celles de la tension d'entrée, tant que cette tension est comprise dans l'intervalle 80-135 volts. La stabilisation est encore bien meilleure au voisinage de la tension moyenne 110-115 volts, pour laquelle la caractéristique du stabilisateur passe par un maximum très plat.

Une visite au service compétent de distribution nous a permis de constater, d'après les enregistrements quotidiens, que la fréquence du réseau pouvait varier entre les limites 48-50,5, soit une variation de 5 %. Ces variations sont lentes; néanmoins, il est indispensable de les compenser, car les stabilisateurs à fer saturé sont très sensibles aux variations de fréquence.

Le compensateur de fréquence est une impédance formée de selfs, condensateurs et résistances, qui se trouve placée en série dans le circuit d'utilisation. Les variations de tension produites aux bornes de cette impédance, lorsque la fréquence varie, équilibrent les variations de la tension de sortie du stabilisateur. Toutefois cette compensation n'est efficace que si le courant, ou en fait, la puissance dans le circuit d'utilisation a une valeur déterminée et à peu près constante. Nous allons voir que cette condition est satisfaite dans le montage adopté.

La self du compensateur de fréquence comprend trois prises correspondant respectivement à 50 %, 80 % et 100 % de la charge normale du stabilisateur qui est prévu pour 500 watts. Nous avons utilisé la prise du compensateur qui correspond à 50 % de la charge normale; il faut donc consommer 250 watts.

La puissance absorbée par le générateur haute tension est d'une trentaine de watts, tandis que le diffracteur n'en utilise que quatre ou cinq. La plus grande puissance est donc perdue dans le transformateur ou les redresseurs oxymétal. Lorsqu'on fait varier la tension ou le courant dans l'appareil, les variations de consommation sont de l'ordre de quelques watts, et ne représentent que quelques pour cent de la puissance totale consommée.

La différence entre la puissance totale et la puissance absorbée par le générateur soit : 220 watts, doit être dissipée dans des résistances et cette nécessité est mise à profit pour incorporer le primaire du transformateur HT dans un dispositif potentiométrique autorégulateur.

La figure 1 représente le schéma des circuits destinés à stabiliser la tension primaire. La tension de sortie de l'ensemble stabilisateur-compensateur de fréquence est de 115 volts; elle est appliquée entre les points A et B. Le primaire du transformateur est branché entre l'extrémité A et le curseur C d'un potentiomètre AD. On règle la valeur de la haute tension continue au moyen de ce potentiomètre, qui se trouve sur le tableau de commande de l'appareil. Un voltmètre placé sur ce tableau permet de lire la tension appliquée aux bornes du primaire du transformateur.

Ce dispositif permet de protéger l'installation, s'il vient à se produire un court-circuit du côté de la haute tension. Dans ce cas, l'impédance apparente du primaire du transformateur devient très faible; supposons, pour simplifier, qu'elle devienne nulle. La portion AC du potentiomètre se trouve alors court-circuitée, ce qui provoque une augmentation du courant de 30 % environ dans la portion BC, mais la tension et la puissance disponibles entre A et C sont nulles; par suite, l'installation ne reçoit aucune énergie. Notons

que l'existence d'un mauvais vide dans le diffracteur provoque une décharge que l'on peut assimiler à un court-circuit.

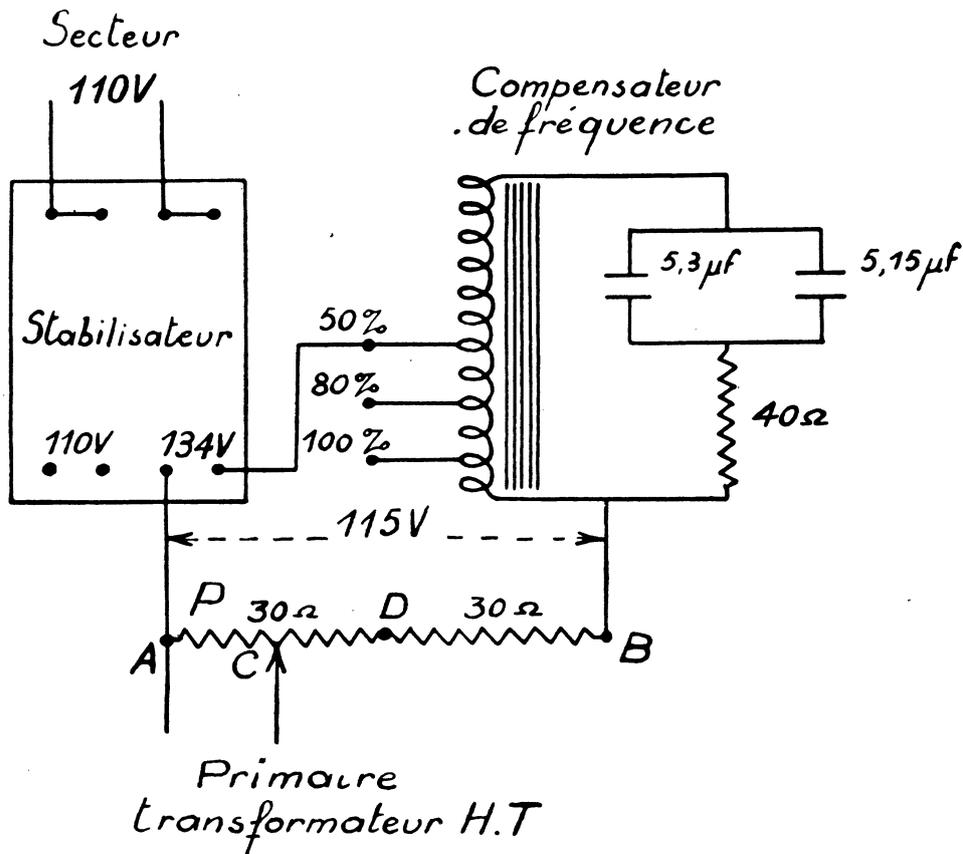


FIG. 1.

Ce montage présente un léger inconvénient pour l'établissement de la tension : la puissance admise dans l'appareil étant presque constante, l'établissement de la tension est progressif; l'aiguille du voltmètre n'atteint sa position d'équilibre qu'au bout de 10 à 15 secondes; c'est le temps nécessaire pour que les condensateurs prennent leur charge de régime. Ce retard se retrouvera, chaque fois que l'on fera varier la tension.

Nous avons tracé la caractéristique en charge de l'ensemble stabilisateur-compensateur de fréquence : pour un courant secondaire de 2,8 A et pour une tension primaire variant de 75 à 132 volts, les variations de la tension aux bornes du transformateur sont inférieures à 1/2 volt. La variation de la tension secondaire à vide, pour les mêmes variations de la tension primaire, est voisine de 2 volts.

L'ensemble formé par le stabilisateur, le compensateur de fréquence et la résistance R se trouve placé à l'extérieur de la pièce, à cause de l'exiguïté du local et du ronflement du stabilisateur.

2° LE DOUBLEUR DE TENSION.

Le doubleur de tension à redresseurs secs comporte (fig. 2) :

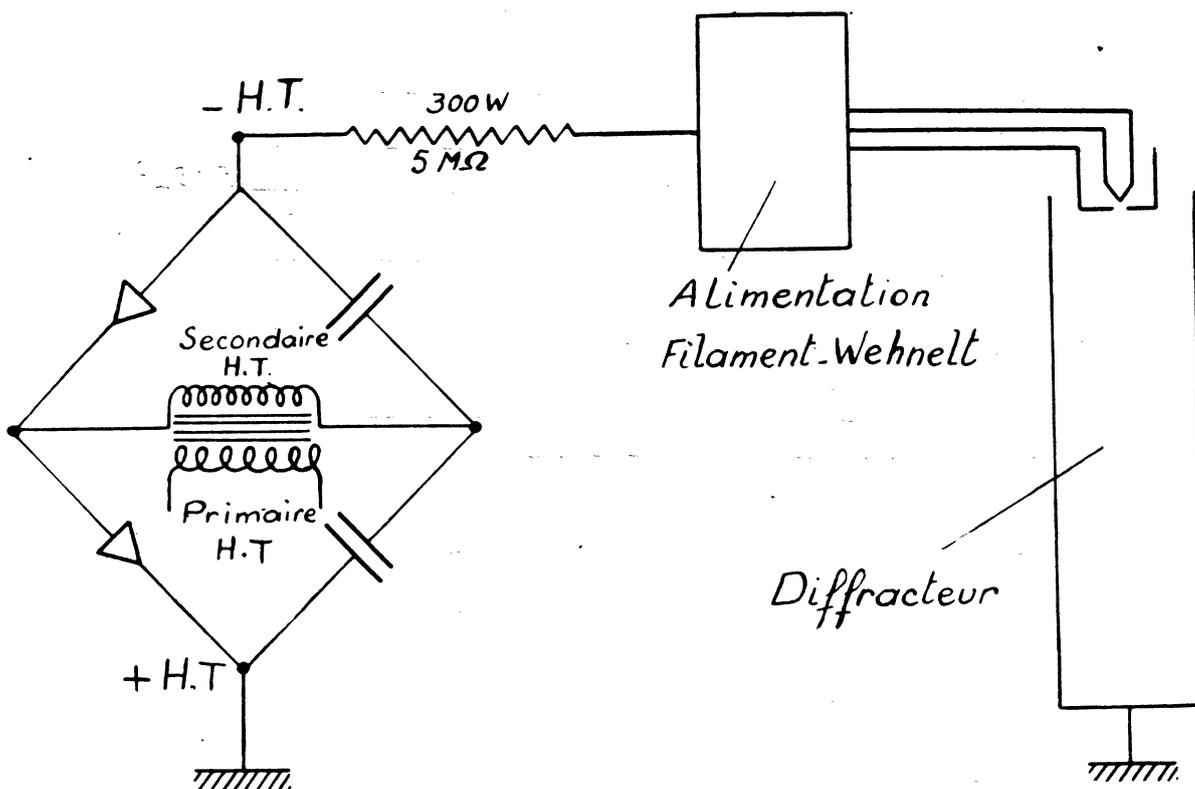


FIG. 2.

- a) Le transformateur haute tension;
- b) Le redresseur;
- c) Le condensateur;
- d) Une résistance de protection de $5\text{ M}\Omega$.

a) *Le transformateur haute tension.* — Ce transformateur provenait d'une ancienne installation de rayons X. L'enroulement de chauffage a été supprimé et l'enroulement secondaire refait, de telle sorte que ses deux sorties soient isolées. Le brai, qui assurait l'isolement à l'origine, a été remplacé par de l'huile. Ce transformateur donne en fonctionnement normal 45.000 volts au secondaire, ce qui, avec un doubleur de tension, permettrait théoriquement d'obtenir une tension redressée de 100.000 volts. L'isolement du secondaire ne permet pas, malheureusement, d'atteindre cette tension

et il n'est pas possible d'obtenir un fonctionnement correct au-dessus de 65.000 volts.

b) *Le redresseur.* — Le redresseur, prévu pour une tension redressée de 100.000 volts, comporte, disposés en série, 130 « crayons » cylindriques oxymétal H. 176, pouvant chacun fournir une tension redressée de 700 volts. Il y a donc au total 21.000 redresseurs élémentaires, soit un pour 5 volts de tension redressée, ce qui correspond aux conditions normales d'utilisation.

Les cylindres H. 176 sont disposés en série sur un bâti en bois bakéliné, immergé dans l'huile de la cuve (*fig. 3*).

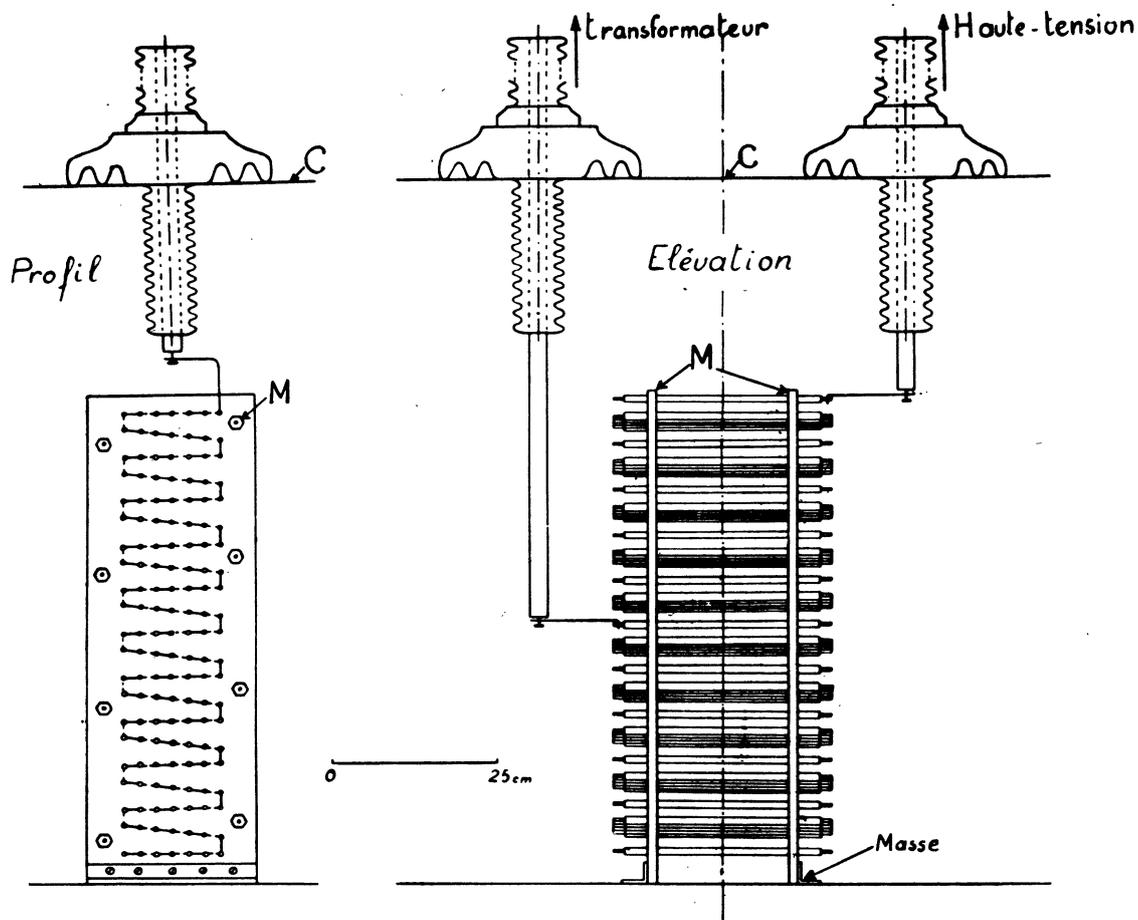


FIG. 3. — Redresseur sec 100.000 volts.

Puisque c'est la cathode du diffracteur qui est reliée à la haute tension, l'extrémité positive du redresseur se trouve à la partie inférieure et sera réunie à la cuve qui, elle-même, est réunie à la masse générale.

La base du châssis est formée d'une planche en bois bakélinisé, évidée et découpée, de telle sorte qu'elle épouse exactement la forme du fond de la cuve. Sur cette base sont fixés deux montants M, c'est-à-dire deux planches rectangulaires, verticales et parallèles. Les éléments sont logés dans des trous percés dans ces montants, comme le montre la figure 3.

Cette disposition a été adoptée pour éviter le cheminement, c'est-à-dire le passage de la décharge électrique le long de la surface des planches de bois bakélinisé.

Entre deux éléments voisins d'une file horizontale, la tension maximum est de 1.400 volts pour laquelle une distance de quelques millimètres suffit; entre deux éléments voisins d'une file verticale, la tension maximum est de 10.000 volts et, dans ce cas, nous avons prévu un écartement entre axes de 45 mm.

La base et la partie supérieure du châssis sont identiques et réunies extérieurement par quatre fers plats verticaux, terminés chacun par un anneau. Ces anneaux permettent, si c'est nécessaire, d'extraire le redresseur de la cuve. Le couvercle C de celle-ci est traversé par deux sorties isolées, l'une pour la haute tension qui part de l'extrémité supérieure du redresseur et qui est connectée à la sortie correspondante du condensateur, l'autre pour la moyenne tension qui part du milieu du redresseur pour être réunie à une borne du secondaire H. T. du transformateur. Ces sorties sont formées de deux rondins d'aluminium qui sont fixés au-dessus du bâti et passent à l'intérieur de deux porcelaines simplement posées sur le couvercle de la cuve.

Nous avons mesuré la résistance de ces redresseurs dans le sens direct et dans le sens inverse. Dans le sens direct, le courant croît beaucoup plus vite que la tension appliquée. En moyenne, lorsqu'on double la tension appliquée, le courant est multiplié par 10. Chaque moitié du redresseur laisse passer 40 microampères sous 2.000 volts. Pour les tensions supérieures à 2.000 volts, nous avons déduit la résistance des mesures faites sur un élément H. 176. Les deux moitiés du condensateur sont chargées à tour de rôle deux fois par période, au moment où la tension du transformateur passe par un maximum. La durée de cette charge n'est qu'une faible fraction de la demi-période, $1/5$ environ.

Si la valeur moyenne du courant de charge est de 100 ou 150 microampères, sa valeur instantanée peut atteindre 1 milliampère, ce qui correspond à une chute de tension, dans la moitié du redresseur intéressée, de 2.000 à 3.000 volts.

La tension de crête du transformateur devra donc dépasser, de 2.000 à 3.000 volts environ, la moitié de la tension redressée, valeur qui serait suffisante, si la résistance des redresseurs était nulle.

Dans le sens de blocage, la résistance de l'ensemble, difficile à mesurer directement, peut être déduite de celle d'un seul élément. Dans ce sens également le courant croît un peu plus vite que la tension, mais moins vite que dans le sens direct. Chaque moitié du redresseur est soumise pendant

une période à une tension inverse qui varie à peu près de 0 à 2 V, V étant la tension redressée. Pendant le même temps, la résistance de cette moitié varie de l'infini à 500 mégohms environ. Pour une tension redressée de 50.000 volts, le courant inverse varie donc de 0 à 100 microampères. Sa valeur moyenne doit être inférieure à 50 microampères. Il est intéressant de connaître une limite supérieure de ce courant, pour prévoir grossièrement l'importance de l'oscillation résiduelle de la tension redressée.

c) *Le condensateur haute tension.* — A l'époque où ce générateur fut monté (1945), nous n'avons pu nous procurer qu'une batterie de condensateurs de 12 éléments, prévue pour une tension de service de 75.000 volts. Nous avons mesuré la capacité de cette batterie de condensateurs. Les deux moitiés ne sont pas identiques : l'une a pour capacité 0,13 μF , l'autre 0,16 μF , ce qui ne présente pas d'inconvénients graves. En prenant 0,07 μF pour capacité de l'ensemble, il est facile de calculer l'oscillation résiduelle totale de la tension redressée.

Nous admettons un courant haute tension total de 150 μA , correspondant aux courants de fuites, au courant inverse et à la consommation du diffracteur; nous supposons également que chaque moitié de la batterie est chargée une fois par période pendant un temps négligeable. La variation de tension entre deux charges successives sera :

$$\Delta V = \frac{q}{c} = \frac{i}{100 c} = \frac{150 \cdot 10^{-6}}{100 \times 0,07 \cdot 10^{-6}} = 22 \text{ volts}$$

Pour une tension redressée de 45.000 volts, ceci représente une stabilisation relative de :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{2.000}$$

Nous avons déterminé approximativement cette chute de tension ΔV entre deux charges successives, en traçant la courbe de décharge du condensateur en fonction du temps. A cet effet, nous avons chargé le condensateur en excitant le générateur; puis, après avoir coupé le courant primaire, nous avons noté de 5 en 5 secondes les valeurs de la tension données par un voltmètre d'Abraham Villard. Pendant les 15 premières secondes, elle diminuait en moyenne de 1 kilovolt par seconde, soit de 10 volts pendant 1/100 de seconde. La tension moyenne pendant l'expérience était de 30 kilovolts. Cette mesure grossière donne une stabilisation de :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{10}{30.000} = \frac{1}{3.000}$$

La formule précédente : $\Delta V = \frac{i}{100c}$ montre que $\Delta V = 10$ volts, si le courant de fuite est de 70 microampères, mais nous avons vu que le courant inverse croît plus vite que la tension redressée. Nous verrons que les diagrammes reproduits dans la deuxième partie ont été obtenus sous une tension de

45.000 volts. Dans ces conditions, le courant de fuite doit être de 110 ou 120 microampères.

D'après les mesures de résistances, nous avons prévu un courant inverse moyen pour le redresseur de 50 microampères, alors que le courant de fuite total est de 110 ou 120 microampères. Il est peu probable que la différence représente les fuites dans le condensateur et le transformateur. Le courant inverse moyen du redresseur est, peut-être, légèrement supérieur à la valeur approximative que nous avons prévue.

Le courant dans le diffracteur ne dépasse en aucun cas 50 microampères, et, pendant l'exposition des plaques, il est réduit à quelques microampères, afin de permettre des temps de pose de quelques secondes que l'on peut régler facilement.

Ainsi le courant total ne dépasse pas 150 microampères à 45.000 volts, et l'on peut compter sur une stabilisation de :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{2.000}$$

Les condensateurs ont été montés sur un châssis en bois bakélinisé semblable à celui des redresseurs et noyés dans une cuve pleine d'huile. L'extrémité positive se trouve en bas; elle est reliée à la masse. Les deux sorties haute et moyenne tension sont identiques à celles des redresseurs.

d) *La résistance de protection de 5 Mégohms.* — Cette résistance (*fig. 2*) n'a pas pour rôle d'améliorer la stabilisation, car sa valeur serait trop faible; elle a pour but de limiter le courant de décharge des condensateurs à quelques milliampères en cas d'accident, de court-circuit ou de rentrée d'air fortuite dans le diffracteur. En pareil cas, la presque totalité de la chute de tension se produirait dans la résistance qui absorberait presque toute l'énergie de la décharge. Ainsi se trouve améliorée la protection du matériel.

Pour réaliser cette résistance nous avons disposé 80 résistances radio de 1 M Ω autour d'un rondin de bois bakélinisé, et placé le tout dans un tube de carton bakélinisé muni d'embouts métalliques. (Cette résistance pourrait absorber facilement toute la puissance admise dans l'installation pendant plusieurs minutes. Elle ne produit qu'une chute de tension permanente de 700 volts environ.)

3° L'ALIMENTATION DU FILAMENT ET DU WEHNELT.

Nous avons adopté la solution la plus simple : Le courant destiné au chauffage du filament est produit par un accumulateur de 4 volts, 55 ampère-heures, et la tension de polarisation du Wehnelt, par une pile sèche de 90 volts.

Le filament est un fil de tungstène de 15 mm. de long et de 0,15 mm de diamètre, il exige un courant moyen de 3 A. Le réglage du courant se fait au moyen d'une résistance variable de quelques ohms, placée en série dans le circuit.

Le réglage de la polarisation du Wehnelt est obtenu au moyen d'un potentiomètre de 50.000 Ohms.

L'accumulateur, la pile et les potentiomètres sont placés sous haute tension et doivent donc être convenablement isolés. Cet ensemble est disposé dans une boîte métallique portée par deux isolateurs en porcelaine (*fig. 9*).

La commande des potentiomètres se fait au moyen de deux tiges isolantes qui entraînent les axes par l'intermédiaire d'engrenages.

Les connexions sont faites au moyen de tubes en aluminium de 30 mm de diamètre, réunis entre eux par des raccords à boules, de façon à diminuer l'effet de pointes et les fuites qui en résultent.

L'ensemble du générateur haute tension est logé dans une cabine métallique grillagée, mise à la terre, et comportant des panneaux démontables.

CHAPITRE II
GROUPE DE VIDE

Le vide est obtenu au moyen de trois pompes placées en série (fig. 4) :

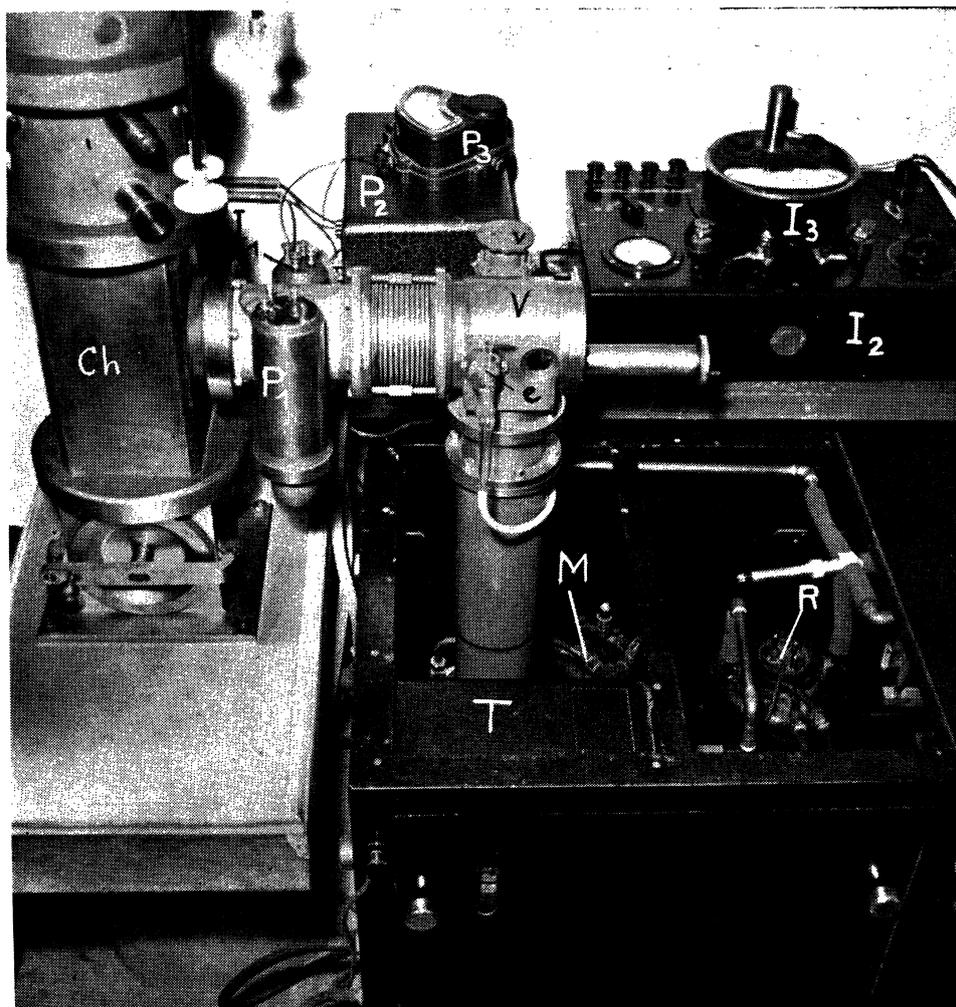


FIG. 4. — Groupe de vide.

- R. Réserve de vide.
- M. Pompe à condensation de vapeur de mercure.
- T. Relai thermomanométrique.
- P₁, P₂, P₃. Jauge de Pirani avec son coffret d'alimentation et le millivoltmètre.
- I₁, I₂, I₃. Jauge à ionisation avec son coffret d'alimentation et le micro-ampèremètre.
- v. Vanne de prépompage.
- V. Vanne à grande voie.
- Ch. Chambre photographique.
- c. Rentrée d'air sec.

- Une pompe à palettes.
- Une pompe à condensation de vapeur de mercure.
- Une pompe à condensation de vapeur d'huile, qui est reliée à l'appareil par une vanne à très large voie, réalisée au laboratoire.

La pompe préliminaire est séparée des pompes à condensation par un récipient métallique d'une dizaine de litres qui constitue une réserve de vide préliminaire. Un relai thermomanométrique met en service la pompe à palettes, lorsque la pression dans la réserve de vide est supérieure à 500 baryes environ et coupe le courant, lorsque cette pression descend au-dessous de 100 baryes. Grâce à ce dispositif, la pompe préliminaire ne fonctionne que pendant quelques minutes toutes les heures. Si l'on veut éviter sa mise en marche, pendant que l'on photographie un diagramme, il suffit de faire fonctionner cette pompe pendant 2 ou 3 minutes, avant de mettre la tension.

La pression préliminaire est indiquée grossièrement par un voyant à décharge ou, plus correctement, par une jauge thermique. La pression secondaire peut être repérée au moyen d'une jauge à ionisation; une jauge de Pirani permet de suivre l'amorçage des pompes. Pratiquement, on n'effectue presque jamais de mesure de pression; les pompes étant amorcées, l'expérience montre que, lorsque le relai met hors service la pompe préliminaire, le vide secondaire est satisfaisant.

Les canalisations de vide primaire sont en tubes de cuivre de 14 mm de diamètre, coudés, soudés à l'étain ou parfois raccordés par du caoutchouc à vide. La figure 6 montre la disposition des appareils. La combinaison des vannes V et v permet d'effectuer les rentrées d'air dans l'appareil, sans désamorcer les pompes, lorsqu'on veut changer les plaques ou la préparation. La pompe préliminaire n'est pas visible sur le cliché. Les rentrées d'air dans l'appareil sont effectuées à travers un desséchant; néanmoins la pompe préliminaire est munie d'un tube à anhydride phosphorique, destiné à retenir la vapeur d'eau libérée par les plaques.

Le temps nécessaire, pour refaire le vide dans l'appareil et pour former sur l'écran le diagramme d'une préparation nouvelle, est d'une dizaine de minutes, si les plaques n'ont pas été remplacées et 15 minutes environ avec des plaques non dégazées.

CHAPITRE III

LE DIFFRACTEUR

Il comprend (*fig. 5*) :

- a) Un canon à électrons.
- b) Une chambre d'objet contenant la lentille focalisatrice.
- c) Une chambre photographique.

a) *Le canon à électrons.* — Ce canon est prévu pour une tension de 100.000 volts. Il provient d'une installation de microscopie électronique réalisée sous la direction de M. G. Dupouy. Cette pièce est particulièrement commode, grâce aux nombreux réglages qu'elle permet. Deux commandes servent à déplacer latéralement le filament à l'intérieur du Wehnelt, suivant deux directions rectangulaires. Un troisième réglage communique au filament un mouvement axial, toujours à l'intérieur du Wehnelt. Un quatrième mouvement permet de déplacer, suivant l'axe, l'ensemble filament-Wehnelt par rapport à l'anode. L'anode elle-même peut être déplacée de quelques millimètres dans son plan, suivant deux directions rectangulaires et, enfin, l'axe du canon peut prendre, par rapport à la verticale, une inclinaison dont l'amplitude est de l'ordre de un degré.

Ces différents réglages permettent de garder au système la symétrie de révolution et d'éviter les ennuis dus à une déformation du filament au cours de chauffage répétés; on peut aussi obtenir un bon rendement électronique, en choisissant la position des différentes électrodes qui donne le spot le plus lumineux sur l'écran.

L'anode utilisée en microscopie électronique comportait une ouverture de 2 mm.; elle a dû être remplacée par une autre, percée en son centre d'un trou de $\frac{5}{100}$ de mm. L'anode et le Wehnelt sont chromés et polis.

b) *La chambre d'objet (fig. 6).* — Elle provient de la première installation de microscopie électronique de M. G. Dupouy. La lentille magnétique employée pour la focalisation était également prévue comme objectif d'un microscope électronique. Nous avons dû la modifier, afin de rendre possibles les déplacements de l'objet et le passage du cône de diffraction.

Cette lentille est coiffée d'une platine qui reçoit le porte-objet, auquel on peut communiquer deux déplacements rectangulaires dans un plan horizontal, au moyen de poussoirs commandés de l'extérieur. La lentille, elle-même, peut être déplacée légèrement dans un plan horizontal, sous l'action de trois poussoirs à 120°.

Afin qu'une même préparation puisse être examinée indifféremment dans l'un des microscopes électroniques du laboratoire ou dans ce diffracteur, les spécimens sont déposés sur de petites capsules cylindriques *a* (*fig. 6*), percées d'un trou dont le diamètre varie de $\frac{3}{10}$ de mm à plusieurs mm,

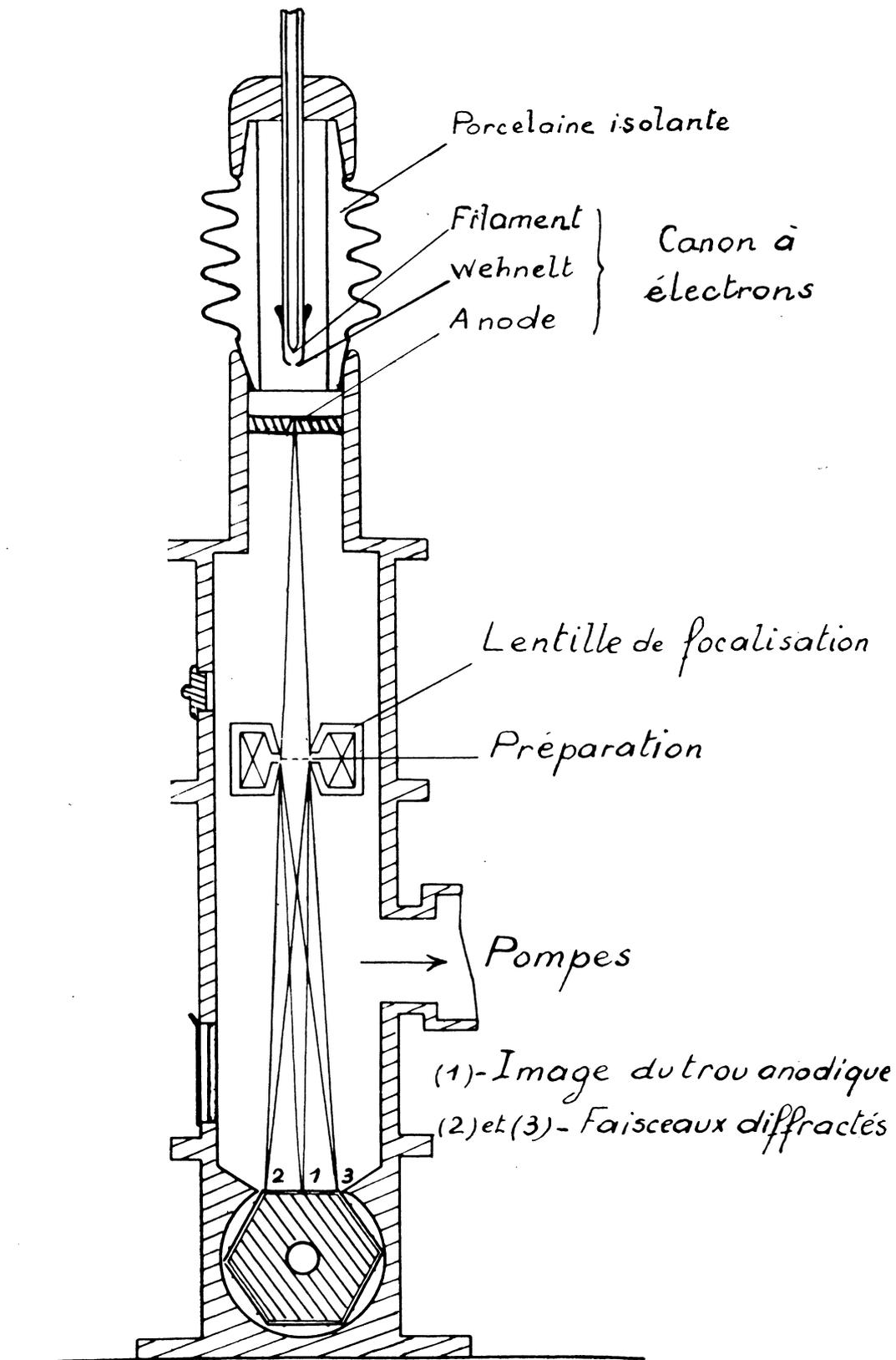


FIG. 5. — Schéma du diffracteur.

suivant le cas. Cette capsule est fixée à frottement doux sur un porte-objet *b*, placé lui-même dans une pièce *c* qui porte un petit écran fluorescent, incliné à 45° sur la direction du faisceau. Cet écran permet d'amener commodément le faisceau sur l'échantillon.

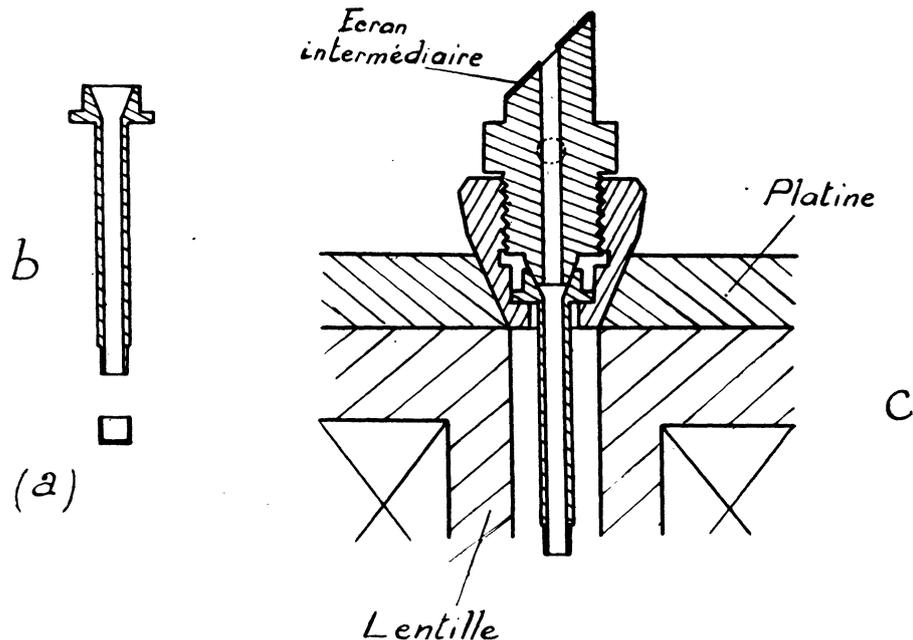


FIG. 6. — Emplacement de la préparation dans le faisceau.

La préparation, ainsi montée sur le porte-objet, est introduite par une ouverture latérale et posée sur la platine au moyen d'une pince spéciale.

Les brides et contrebrides, qui permettent d'assembler les différentes parties du diffracteur, sont toutes identiques et sont d'ailleurs les mêmes pour toutes les pièces construites au laboratoire. Cette normalisation permet d'introduire ou de supprimer un étage quelconque dans un appareil avec le minimum de modifications.

c) La chambre photographique. — Cette chambre photographique permet d'observer et de contrôler les diagrammes sur un écran fluorescent, avant de les enregistrer sur 5 plaques photographiques de format $6 \frac{1}{2} \times 9$ qui viennent, les unes après les autres, prendre exactement la position occupée par l'écran dans l'observation visuelle.

La chambre proprement dite est surmontée d'un tube d'acier de section carrée, dont la longueur (30 cm. environ) assure une distance convenable entre la chambre d'objet et la plaque photographique. Cette pièce a été obtenue par soudure à l'arc de ses quatre faces; elle s'est révélée parfaitement étanche. La section carrée a été choisie afin de permettre un usinage

facile pour la mise en place d'accessoires, tels que l'obturateur électromagnétique du faisceau ou la fenêtre d'observation de l'écran fluorescent.

Ce tube est raccordé au groupe de vide par une canalisation de gros diamètre (*fig. 7*). L'étanchéité de la bride de raccordement F est assurée au moyen de deux cordons de soudure à l'étain, l'un à l'intérieur, l'autre à l'extérieur, ce qui a pu être réalisé en employant deux soudures fondant à des températures différentes.

Les cinq plaques $6 \frac{1}{2} \times 9$ et l'écran fluorescent de même format occupent les six faces identiques d'une pièce en duralumin ayant la forme d'un prisme hexagonal d'axe horizontal, mobile autour de cet axe. Le chargement de l'appareil s'effectue en enlevant cette pièce par une porte latérale P (*fig. 7*).

Les plaques utilisées (plaques à grain fin) permettent d'effectuer toutes les opérations de chargement et de développement en lumière rouge. Néanmoins, un dispositif permet de mettre automatiquement le tambour dans la position correcte, sans le secours d'aucun éclairage.

On commande de l'extérieur la rotation du porte-plaques, en agissant sur le bouton molleté M. Un rodage conique graissé R assure l'étanchéité au vide de cette commande.

D'autre part, grâce à un dispositif à friction, on peut effectuer un nouveau réglage sur l'écran fluorescent, avant chaque cliché, sans risquer d'exposer deux fois la même plaque. Le bouton M, qui entraîne le porte-plaques, entraîne aussi, et dans un seul sens, une pièce qui porte six rainures radiales qui se déplacent devant un repère fixe. Ces six traits sont marqués E, 1, 2, 3, 4, 5, de telle sorte que, lorsqu'ils passent successivement devant le repère, c'est d'abord l'écran, puis les plaques numérotées 1, 2, 3, 4, 5 qui se trouvent en position dans le faisceau.

La mise en place des plaques se fait automatiquement; il n'est pas nécessaire de vérifier si le trait numéroté se trouve exactement en face du repère fixe. En effet, la flasque du tambour porte-plaques, qui est en acier, comporte six logements dans lesquels six petits pistons *p* pénètrent simultanément, sous l'action d'un ressort, au moment où une plaque arrive dans la bonne position. Pour la dépasser, il faut exercer sur le bouton M un effort supplémentaire; ainsi il est possible d'accomplir cette opération dans l'obscurité, puisque le tambour s'arrête en quelque sorte de lui-même, à l'instant où une plaque ou bien l'écran se trouve en position. L'opérateur doit allumer une lampe rouge et utiliser les repères dont il vient d'être question, uniquement pour vérifier combien de plaques il a exposées.

L'étanchéité de la porte de grand diamètre P, qui permet d'extraire l'ensemble du porte-plaques, est assurée au moyen d'un anneau de caoutchouc.

La fenêtre d'observation a la forme d'un carré de 10 cm. de côté; elle permet de voir l'ensemble de l'écran fluorescent. Il est possible de placer

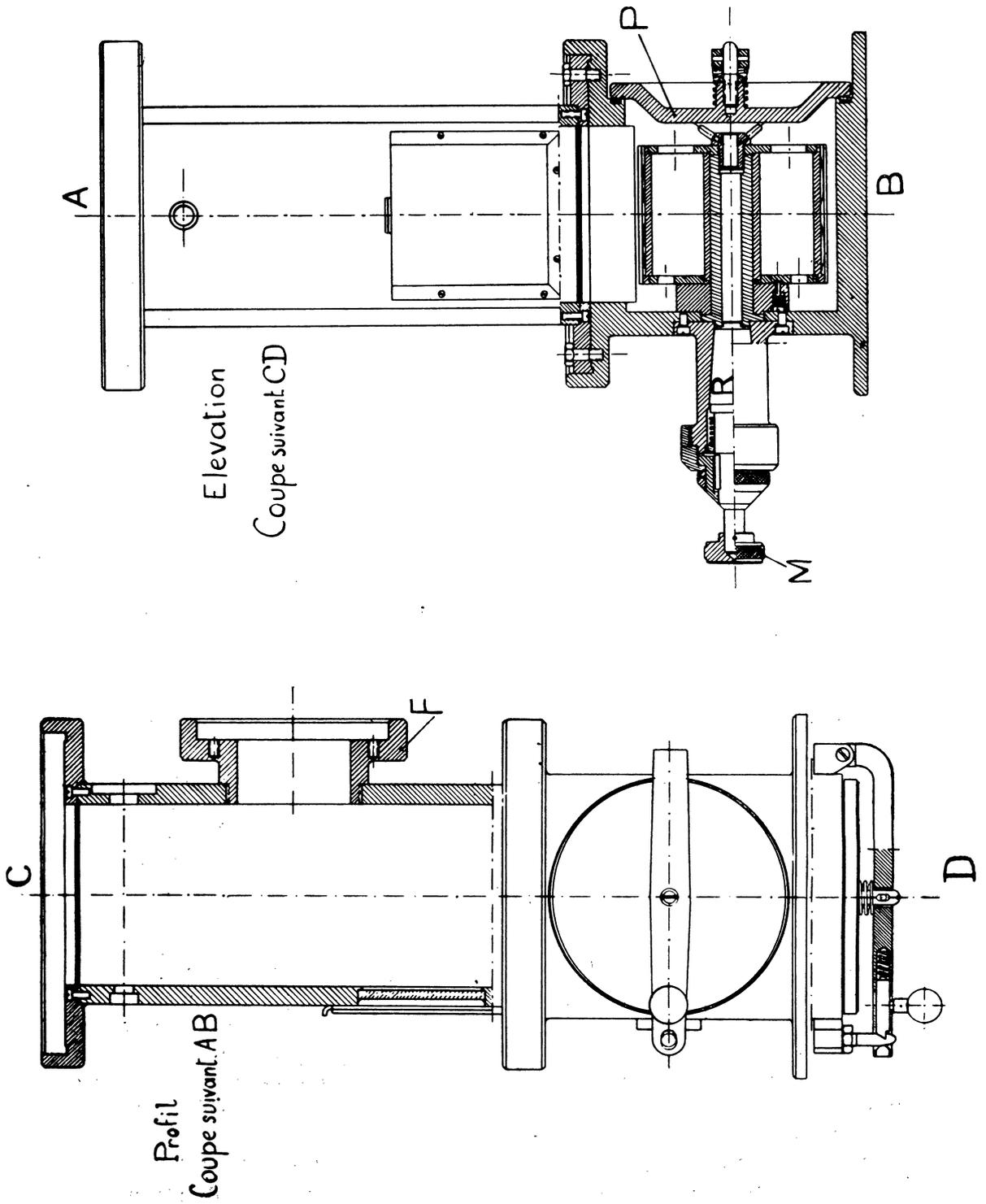


FIG. 7. — Chambre photographique.

l'œil à 15 ou 20 cm. de l'image, si c'est nécessaire, pour faire une mise au point soignée.

Cette fenêtre est munie d'un volet, grâce auquel on peut prendre les clichés, quand la salle est normalement éclairée, mais il est préférable de

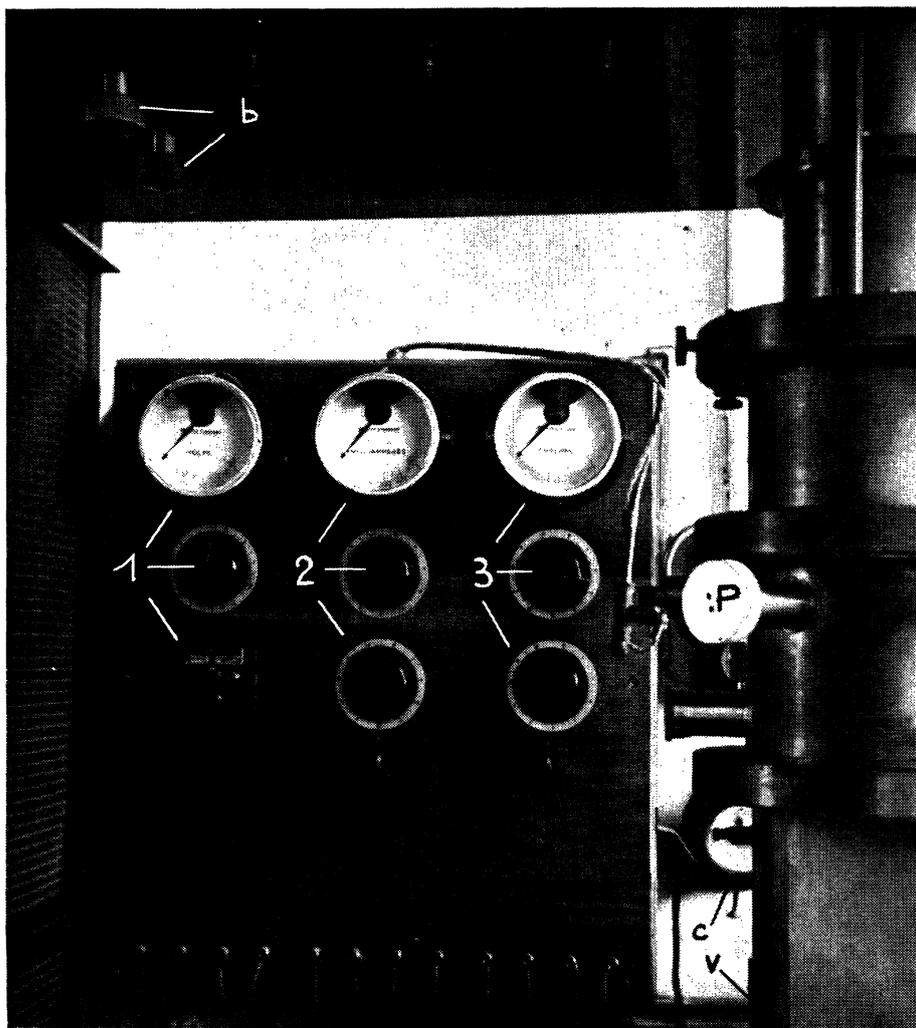


FIG. 8. — Tableau de commande.

- (1). -- Organes de contrôle de la H. T.
- (2). -- Organes de contrôle du courant de focalisation.
- (3). -- Organes de contrôle d'un étage de réserve.
- b. -- Boutons de commande du filament et du Wehnelt.
- v. -- Volet obturant la fenêtre d'observation.
- P. -- Poussoirs à 90° agissant sur la platine du porte-objet.
- c. -- Compteur de pose.

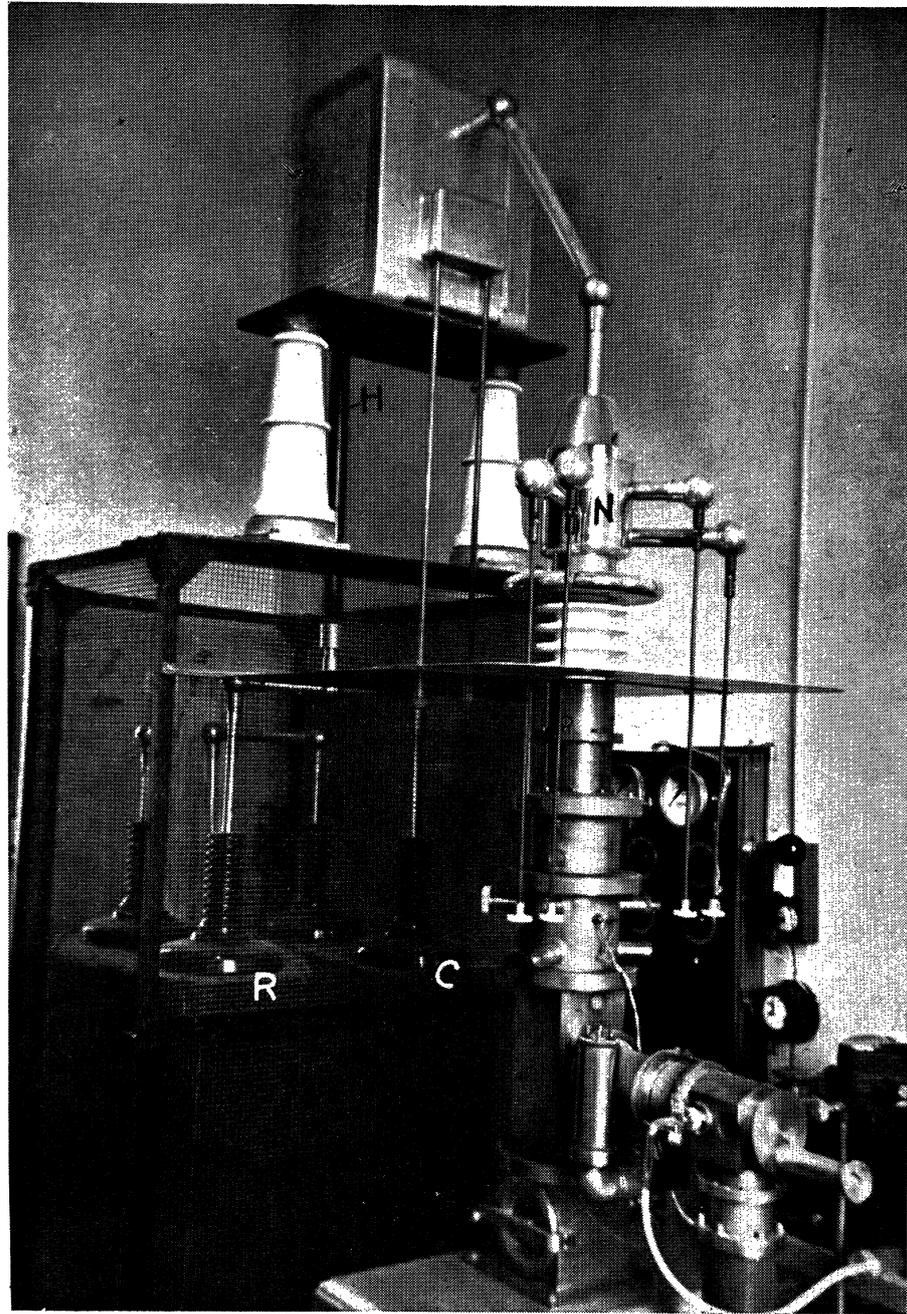


FIG. 9. — Vue générale de l'installation.

- R — Redresseur.
- C — Condensateur.
- H — Résistance H. T.
- N — Canon à électrons.

rester en lumière rouge, afin que l'œil garde toute sa sensibilité, s'il y a lieu d'observer de nouveau un diagramme sur l'écran fluorescent.

Nous avons dessiné cette chambre photographique en collaboration avec M. R. Dargent; elle a été exécutée avec grand soin par le Laboratoire Central de l'Armement, sous la direction de M. l'Ingénieur général Nicolau et de M. l'Ingénieur militaire Cain, auxquels je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements.

Tableau de commande. — Les commandes électriques sont rassemblées sur un tableau que montre la figure 8, à portée de la main de l'opérateur qui peut les actionner, pendant qu'il observe l'écran fluorescent.

Ce tableau comprend :

A gauche : les appareils de contrôle placés sur le primaire du transformateur haute tension. On distingue de bas en haut : un disjoncteur, le potentiomètre de réglage et le voltmètre de 50 volts qui indique la tension appliquée au primaire du transformateur. Cette tension est généralement comprise entre 35 et 45 volts.

A droite : les appareils destinés au réglage et à la mesure du courant de focalisation : un inverseur, deux rhéostats (réglage fin et grossier du courant) et un ampèremètre. Le courant de focalisation, de l'ordre de 0,5 ampère, est fourni par un accumulateur.

Au centre : les mêmes organes de réglage que pour le courant de focalisation. Ces appareils sont destinés à un étage de réserve prévu pour un travail ultérieur.

Avant d'aborder dans la deuxième partie l'étude que nous avons poursuivie avec cet appareil, nous allons examiner rapidement la finesse des diagrammes obtenus par transmission; nous pourrions ainsi préciser la résolution que les précautions prises, en ce qui concerne la stabilisation du générateur et la formation du spot, nous ont permis d'atteindre.

CHAPITRE IV

DÉFINITION DES DIAGRAMMES OBTENUS PAR TRANSMISSION

La largeur des anneaux de diffraction est définie, comme la largeur des raies spectrales, par la distance, comptée suivant le rayon, des deux points où la densité des électrons est égale à la moitié de la densité maximum.

La largeur des anneaux peut être considérée comme la somme de deux termes : le premier dû à l'appareil, le second à la préparation. Nous discuterons l'influence de la préparation en étudiant les lames minces métalliques. L'élargissement dû à l'appareil tient, pour une part, à l'oscillation résiduelle de la tension redressée, mais il est surtout fonction des dimensions du spot central donné par la lentille.

Nous avons vu que, pour la part due à l'oscillation résiduelle, les éléments de construction du générateur utilisé permettent d'admettre :

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{1}{2} \frac{\Delta V}{V} \leq \frac{1}{2.000}$$

Cet élargissement est proportionnel à la largeur de l'anneau. Si $r = 5$ cm, $\Delta r = \frac{2,5}{100}$ mm. C'est l'élargissement maximum que peut causer l'oscillation résiduelle, car avec des plaques $6 \frac{1}{2} \times 9$, un anneau de 10 cm de diamètre n'est visible que dans les coins de la plaque.

La lentille (*fig. 5*) est placée un peu plus près de l'anode que de la plaque. Les distances des pièces polaires à l'anode et à la plaque sont respectivement de 35 cm et de 44 cm environ. Le trou anodique est à peu près circulaire et mesure $\frac{5}{100}$ de mm de diamètre; l'image qu'en donne la lentille aura donc un diamètre de $\frac{5}{100} \times \frac{44}{35}$, soit environ $\frac{6}{100}$ de mm.

On démontrerait facilement que, si cette image est un disque circulaire d'éclat uniforme, l'élargissement de l'anneau est légèrement inférieur au diamètre de ce disque. Comme cette image n'est ni parfaitement circulaire, ni peut-être d'un éclat uniforme, il est préférable d'admettre, pour l'élargissement dû au spot, cette valeur de $\frac{6}{100}$ de mm, indépendante du diamètre des anneaux.

L'élargissement total maximum dû à l'appareil serait donc de l'ordre de $\frac{8}{100}$ de mm.

Il est impossible d'effectuer expérimentalement une mesure précise de ce terme, parce que la part qui revient à la préparation ne peut être nulle. En examinant des préparations très transparentes dont le grain cristallin est relativement gros, comme c'est le cas pour certains films d'aluminium

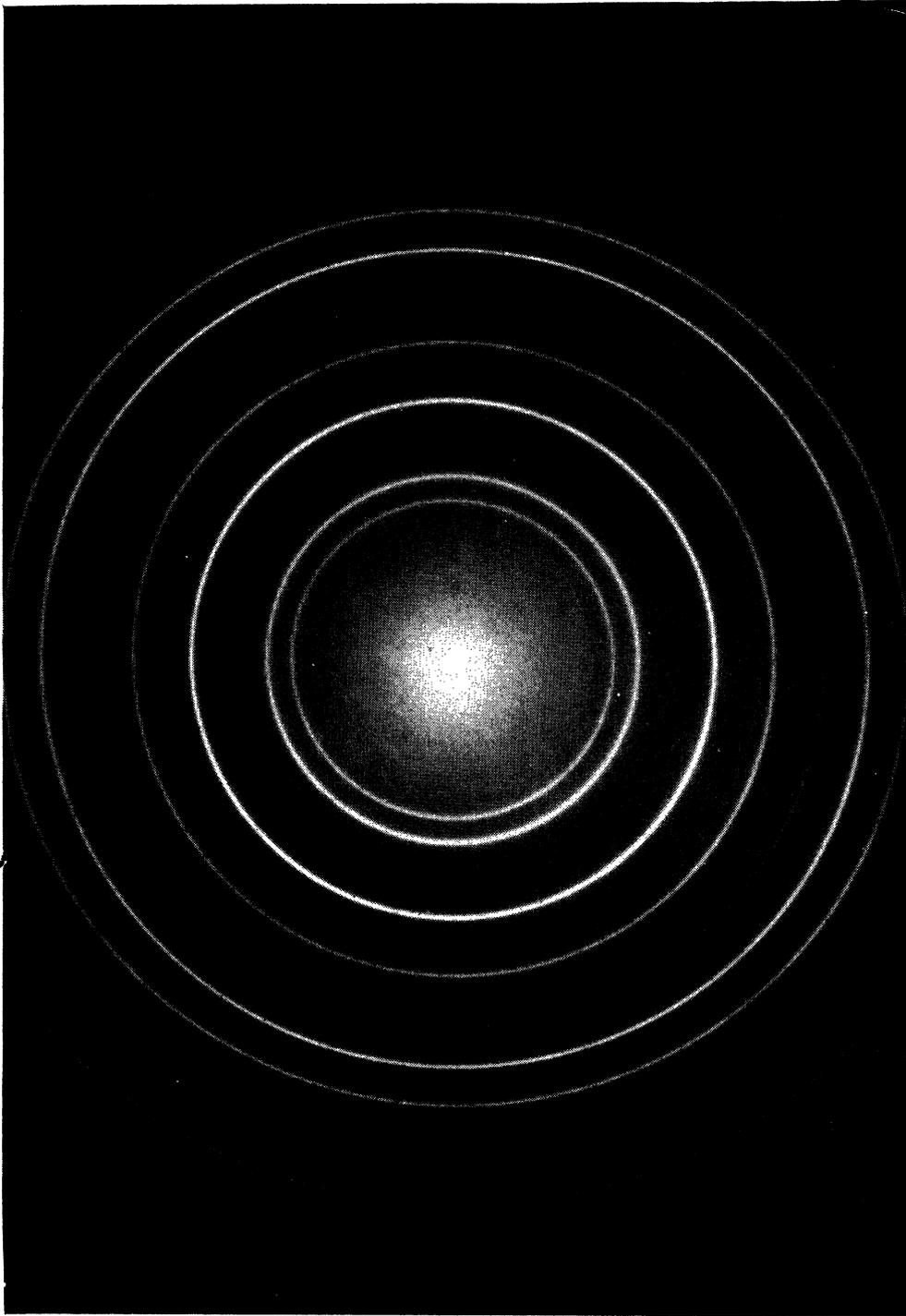


Fig. 10. -- Film de Mg. chauffé à 600° C. pendant 2 h. en présence d'air.

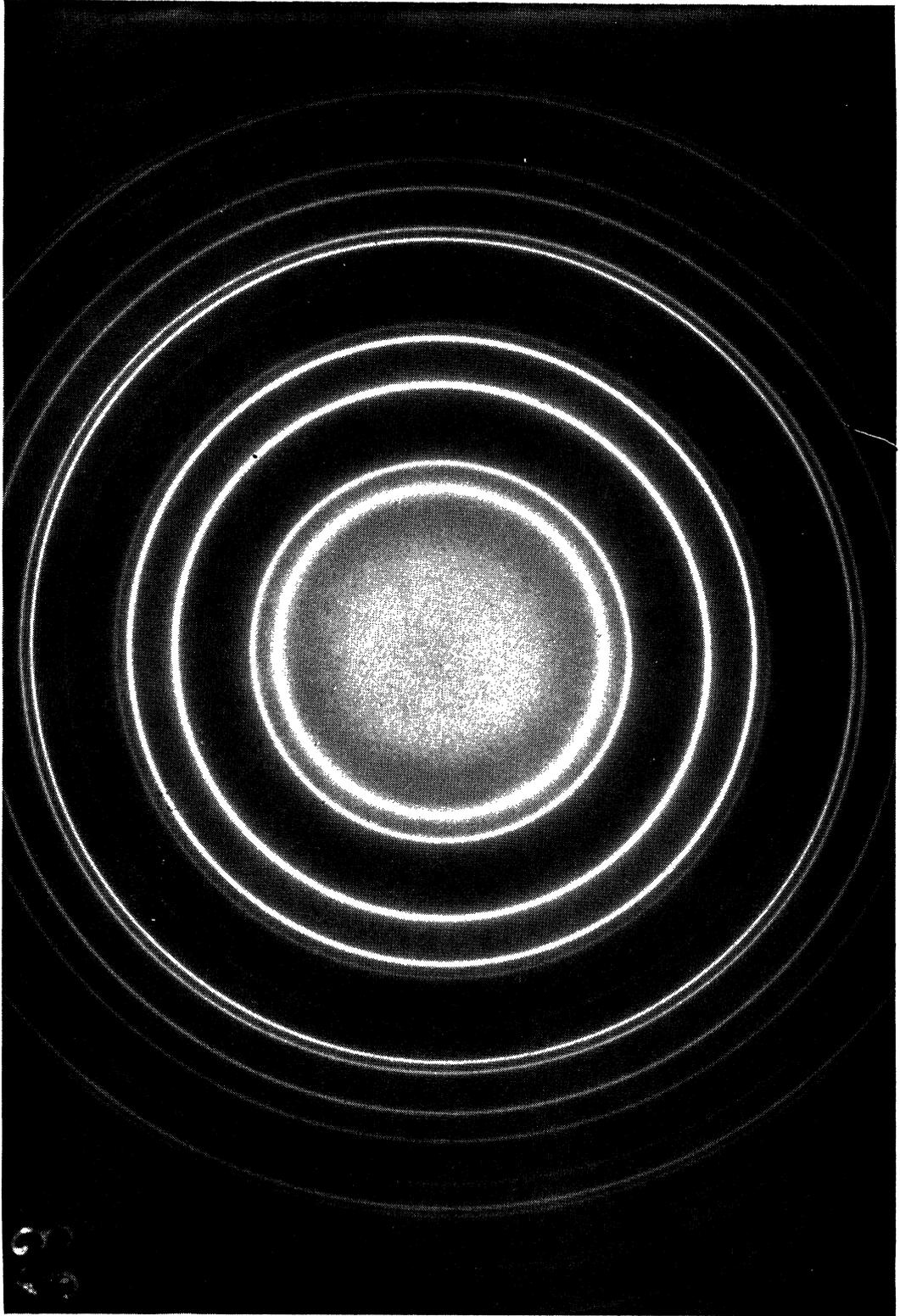


FIG. 11. — Film épais d'Al. obtenu par évaporation thermique.

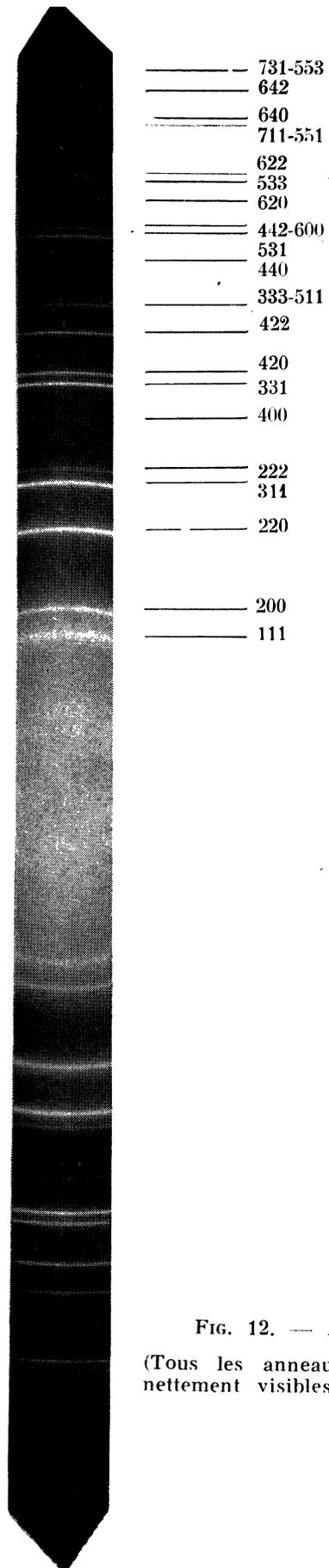


FIG. 12. — Aluminium.

(Tous les anneaux repérés sont nettement visibles sur l'original).

obtenus par évaporation thermique, on obtient des anneaux dont la largeur est de $\frac{20}{100}$ de mm. La limite de la profondeur de pénétration cohérente, dans les conditions de l'expérience, impose un élargissement dû à la préparation, qui est de l'ordre de $\frac{1}{10}$ de mm. La part de l'appareil serait donc de $\frac{1}{10}$ de mm environ, ce qui est en bon accord avec les prévisions.

La courbe microphotométrique montre que la largeur est la même pour tous les anneaux, alors que les anneaux extérieurs devraient être un peu plus larges, à cause de l'oscillation résiduelle. La différence prévue de $\frac{2}{100}$ de mm ne peut pas, en général, être mise en évidence. Il peut même arriver, au contraire, que les anneaux intérieurs soient plus larges, si l'on ne prend garde de travailler dans la partie convenable de la caractéristique de l'émulsion.

Ce qui intervient dans tous les calculs, c'est la largeur angulaire $\frac{\Delta r}{L}$ des anneaux; L étant la distance échantillon — plaque. La valeur de L est ici de 44 cm, donc assez élevée. Il est évident que la définition obtenue avec un spot de $\frac{8}{100}$ de mm à 44 cm. est la même qu'avec un spot de $\frac{4}{100}$ de mm à 22 cm. Rappelons que, dans un grand nombre d'appareils, L est de l'ordre de 25 à 28 cm. seulement.

Les figures 10 et 11 représentent respectivement, à titre d'exemple, le diagramme d'un film de magnésium oxydé, en présence d'air, et celui d'un film d'aluminium obtenu par évaporation thermique. Leur étude permet de vérifier les conclusions numériques précédentes et de fixer expérimentalement les caractéristiques du diffracteur que nous avons mis au point et utilisé par la suite dans ce travail.

DEUXIÈME PARTIE.

**ÉTUDE DE LA STRUCTURE DE FILMS MINCES MÉTALLIQUES
PAR DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE**

CHAPITRE I

INTÉRÊT DE L'ÉTUDE DU GRAIN CRISTALLIN DES DÉPÔTS MÉTALLIQUES MINCES

RÉSOLUTION OBTENUE
DANS L'OMBRAGE DES PRÉPARATIONS DE MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE
SUIVANT LE MÉTAL OU L'ALLIAGE UTILISÉ.

De nombreuses préparations, examinées au microscope électronique, ne révèlent que très peu de détails, à cause du manque de contraste; en effet la « transparence » aux électrons des différentes parties de la préparation est sensiblement la même, par exemple, dans le cas des préparations biologiques ou des empreintes.

La méthode des ombrages s'est montrée extrêmement féconde, pour faire apparaître ces détails, lorsqu'ils correspondent à des variations de relief de la préparation (bactéries ou grosses molécules déposées sur un film de collodion ou de formvar). Cette méthode consiste à envoyer sur la préparation un jet de vapeur métallique, sous une incidence convenable (*fig. 13*).

($\alpha = 10$ à 30° suivant les cas.) On obtient ainsi une accumulation de

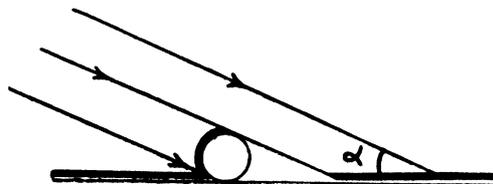


FIG. 13.

particules métalliques en avant d'un relief et une raréfaction en arrière. Il en résulte des variations de transparence de la préparation, qui se traduisent sur le cliché par des effets d'ombre et de lumière, d'où le nom de la méthode.

La finesse des détails, que ce procédé peut mettre en évidence, augmente, quand la dimension moyenne des particules métalliques déposées diminue. Les forts grossissements font ressortir les discontinuités du dépôt métallique; celui-ci apparaît alors comme un empilement de grains différents, plus ou moins soudés les uns aux autres.

Suivant le métal ou l'alliage utilisé, ces grains élémentaires ont, en général, des dimensions de l'ordre de 20 à 80 Å. Il est naturel de penser que ces grains de quelques centaines ou quelques milliers d'atomes sont des cristaux du métal. Il ne semble pas raisonnable de considérer comme des amas de cristaux des édifices aussi petits. On peut admettre en première approximation que la dimension moyenne des cristaux représente la réso-

lution de la méthode, comme la dimension des « grains » représente la résolution d'une émulsion photographique.

Dès lors, nous avons pensé que la largeur des anneaux de diffraction électronique, obtenus par transmission à travers ces dépôts métalliques, nous permettrait de calculer la dimension moyenne des cristaux et de faire correspondre à chaque métal une résolution chiffrée.

Nous nous sommes proposé également de faire varier, dans de très larges limites, les conditions de l'évaporation pour déterminer leur influence sur le grain cristallin et pour essayer de préciser les conditions qui conduisent au grain le plus fin, donc à la résolution la meilleure.

Nous verrons que les valeurs calculées du grain correspondent aux résolutions observées et que ces valeurs expliquent d'une façon frappante l'évolution de la technique des ombrages, qui a conduit à remplacer l'or par l'alliage or-palladium ou par le chrome et même l'uranium.

INFLUENCE DU GRAIN CRISTALLIN SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET ÉLECTRIQUES DES FILMS MINCES MÉTALLIQUES.

Propriétés optiques.

Au point de vue des applications, la propriété optique essentielle des lames minces métalliques est leur pouvoir réflecteur; il dépend, paraît-il, davantage de la dimension maximum des cristaux que de leur dimension moyenne. Le pouvoir réflecteur d'un dépôt épais ne peut être gravement altéré, que si une proportion notable des cristaux a des dimensions linéaires comparables à la longueur d'onde des radiations lumineuses incidentes, c'est-à-dire plusieurs milliers d'angströms. Le dépôt se comporte alors, vis-à-vis de ces radiations, comme une surface rugueuse qui diffuse de la lumière dans des directions différentes de celles du rayon réfléchi moyen.

G. Haas et W. Scott [25] ont étudié au microscope électronique la variation de la dimension des grains avec la température du support et l'épaisseur du dépôt, pour l'aluminium et l'argent, de façon à préciser les qualités respectives de ces métaux pour la fabrication des miroirs. La grosseur des grains augmente avec la température du support pendant l'évaporation; ce résultat était à prévoir : une élévation de la température augmente la mobilité des atomes et ne peut que favoriser la cristallisation. La grosseur des grains augmente également avec l'épaisseur du dépôt.

Avec l'argent déposé sur un film d'alumine maintenu à 300°, les cristaux peuvent atteindre, pour les films les plus épais (500 Å), une grosseur de 1 micron. Les dépôts d'aluminium se comportent de la même manière; mais pour une même température du support et une même épaisseur du dépôt, l'aluminium donne des cristaux plus fins qui, dans les conditions normales de la préparation des miroirs, ne produisent aucune diffusion de la lumière.

M. Rouard [41] a étudié le pouvoir réflecteur des films minces métalliques en fonction de leur épaisseur; il a montré que ce pouvoir réflecteur

passer par un minimum pour de nombreux métaux, lorsque l'épaisseur est de 25 ou 30 Å. Pour certains films ce minimum a une valeur nulle, ce qui permettrait d'obtenir des couches antireflets théoriquement parfaites.

Il est probable que le pouvoir réflecteur est influencé par la grosseur des cristaux, tout comme la résistivité électrique dont il va maintenant être question.

Propriétés électriques.

C'est la variation de résistivité des films minces métalliques, en fonction de l'épaisseur, de la température et du champ électrique, qui a fait l'objet des déterminations les plus nombreuses et fourni les résultats les plus intéressants.

Influence de l'épaisseur. — Il a été observé depuis longtemps que, lorsqu'on réalise des évaporations successives d'un même métal dans les mêmes conditions, en faisant varier seulement la durée de l'évaporation, c'est-à-dire l'épaisseur, la résistance électrique du dépôt augmente brusquement, lorsque l'épaisseur devient inférieure à une valeur critique. Les premiers auteurs ont pensé que la résistance devenait pratiquement infinie au-dessous de cette épaisseur critique; ils ont interprété ce fait en admettant pour ces films extra-minces une structure lacunaire; les atomes seraient groupés par petits « paquets » séparés, sans véritable contact électrique entre eux.

La conductivité de ces dépôts lacunaires, lorsqu'ils sont soumis à des champs électriques moyens (quelques dizaines de volts/cm. par exemple), est insuffisante pour permettre une mesure correcte du courant avec un galvanomètre sensible; au contraire, l'emploi de montages comportant un électromètre à grande sensibilité a permis de mesurer avec précision la résistance de films qui avaient une épaisseur moyenne de quelques atomes seulement. L'étude la plus approfondie de la résistivité de ces films a été faite ces dernières années par B. Vodar et N. Mostovetch [33]. Ces auteurs ont étudié plus de 1.500 films avec un dispositif permettant de mesurer avec précision des résistances allant jusqu'à 10^{13} ohms.

Influence de la température. — Le coefficient de température est généralement inférieur à celui du métal massif, même pour des films d'épaisseur moyenne, par exemple, une centaine d'angströms.

Hamburger, Reinders et Kramer [24] ont étudié des films déposés à basse température; ils ont montré que le coefficient $\frac{\Delta R}{\Delta T}$ était négatif pour de nombreux métaux, bien que ces films ne soient pas encore particulièrement minces. De Boer et Kraak [11] ont étudié des films minces de molybdène déposés sur du verre; ils ont établi que la variation de la résistance électrique de ces films avec la température suivait la même loi que dans les semi-conducteurs. Suhrman [48] a obtenu des résultats identiques avec des films d'argent et de fer.

On ne peut que résumer d'une façon très imparfaite les résultats des travaux de Vodar et Mostovetch; ces auteurs ont trouvé que les films obtenus avec les métaux réfractaires accusaient une variation réversible de la résistance, en fonction de la température. On peut l'exprimer par la relation qui caractérise les semi-conducteurs :

$$R = A_0 T^{-\varphi} e^{\frac{T_c}{T}}$$

T_c représente l'énergie d'excitation et s'exprime en degrés absolus;

φ ne varie que très peu avec les conditions expérimentales et doit être caractéristique de la structure du film.

A_0 dépend de la densité superficielle des atomes et de leur distribution.

Cette loi n'est satisfaisante que pour les films très minces, pour lesquels la résistivité est très supérieure à celle du métal massif.

Pour chaque film, la courbe qui donne $\text{Log } RT^\varphi$ en fonction de $\frac{1}{T}$ doit être une droite, ce qui a été vérifié dans de nombreux cas avec une précision de 0,1 %, dans un intervalle de température tel que 4,2 à 300° K. Les films obtenus avec des métaux fusibles tels que Cu, Au, Ag, Al, ont des propriétés semblables, mais l'instabilité de leurs propriétés électriques ne permet pas d'en faire une étude systématique précise.

Influence du champ électrique. — Les films très minces ne suivent pas la loi d'Ohm. Les écarts par rapport à cette loi sont en général très faibles à la température ordinaire, ce qui permet d'utiliser ces films pour la fabrication de résistances très élevées. L'écart devient plus important aux basses températures.

Vodar et Mostovetch ont vérifié que, pour tous les films étudiés et pour des champs électriques moyens, le logarithme de la résistance était une fonction linéaire de la racine carrée du champ électrique appliqué. Si E désigne ce champ électrique, la courbe $\log R = f(E^{\frac{1}{2}})$ est une droite à coefficient angulaire négatif; la pente de cette droite est à peu près proportionnelle à l'inverse de la température absolue. Cette loi a été vérifiée, avec une précision de l'ordre de $\frac{1}{1.000}$, pour des températures nettement inférieures à la température ordinaire et pour des champs électriques variant par exemple de 1 à 50 volts/cm.

La dimension moyenne des cristaux a une double influence sur les propriétés électriques : elle détermine d'abord l'épaisseur critique du film au-dessous de laquelle apparaît la structure lacunaire qui correspond à des résistances très élevées; elle influe ensuite sur la barrière de potentiel et la distribution statistique des électrons, c'est-à-dire sur le mécanisme du passage des électrons d'une particule à la suivante à la surface du film. On admet que la résistance du film est égale à celle des lacunes; elle dépend donc étroitement de leurs dimensions.

Vodar et Mostovetch pensent qu'il pourrait y avoir une première couche d'atomes intimement liés au support et répartis au hasard qui serviraient eux-mêmes de support aux cristaux. Cette couche serait analogue à une vapeur solidifiée et jouerait un rôle essentiel dans le mécanisme du passage du courant. Nous verrons que cette hypothèse ne semble pas confirmée par les diagrammes de diffraction électronique.

Influence des gaz adsorbés sur les propriétés et la structure des films minces métalliques. — Le pouvoir réflecteur, aussi bien que la résistance des films, varie, après la fin de l'évaporation, même sous un bon vide. Ce vieillissement spontané est d'autant plus important que la mobilité des atomes métalliques est plus grande. D'autre part, lorsque le film est mis en présence d'air ou d'un gaz quelconque, il se produit une adsorption énergétique qui modifie ses propriétés; ces modifications sont parfois réversibles, c'est-à-dire qu'elles disparaissent lorsqu'on refait le vide; mais, en général, elles sont plus ou moins irréversibles.

Cette adsorption influe également sur les diagrammes de diffraction électronique. Courtel [15] a vérifié que le diagramme, obtenu par transmission à travers les aspérités d'une surface meulée dans le vide, devenait plus flou après une rentrée d'air ou d'un gaz quelconque. Certains auteurs signalent une légère augmentation dans la dimension moyenne des cristaux après une rentrée d'air. Ces phénomènes sont certainement à l'origine de nombreuses modifications, qui intéressent surtout le fond continu des diagrammes.

CHAPITRE II

PRINCIPE DE LA DÉTERMINATION DU GRAIN CRISTALLIN PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE

La mesure du grain dans un échantillon polycristallin, à partir de la largeur des raies Debye-Scherrer, est un problème courant de radiocristallographie. Cette méthode est cependant inapplicable aux films minces, à cause surtout de la très faible action de ces films sur les rayons X. Le diagramme qu'ils donnent est noyé dans la diffusion générale et, même si on pouvait éviter cette diffusion, les temps de pose nécessaires seraient très longs. Tout au plus peut-on employer cette méthode, pour étudier des films relativement épais obtenus avec des métaux lourds, en employant un rayonnement peu pénétrant.

Au contraire, la diffraction électronique est toute indiquée pour aborder cette étude, mais il importe de discuter soigneusement la méthode, afin d'évaluer sa précision et de fixer ses limites.

I. — INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DU CRISTAL COMPTÉE DANS LA DIRECTION DU FAISCEAU.

La théorie et l'expérience montrent que la finesse des anneaux obtenus par transmission est indépendante de l'épaisseur des cristaux, comptée suivant la direction du faisceau.

Pour montrer simplement l'influence de cette épaisseur, nous grouperons les atomes du film étudié suivant des plans parallèles entre eux et sensiblement perpendiculaires à la direction du faisceau; ces plans constituent autant de réseaux croisés. Nous supposerons qu'ils contiennent seulement quelques atomes et donnent, par suite, des maxima de diffraction très larges. Soit α l'angle que fait avec le faisceau incident la direction du faisceau diffracté. Les différents plans envoient des ondes en phase dans cette direction, si :

$$d (1 - \cos \alpha) = K \lambda$$

d étant la distance de deux plans consécutifs; le calcul de la largeur des anneaux se ramène alors à celui de la largeur des maxima de diffraction donnés par un réseau tangent (*fig. 14*).

Soit α la direction correspondant à un maximum principal, toutes les ondes sont en phase dans cette direction; dans la direction $\alpha + d\alpha$, deux plans successifs envoient des ondes présentant une différence de marche δ et une différence de phase :

$$\varphi = 2 \pi \frac{\delta}{\lambda}$$

On obtiendra l'amplitude OM en composant géométriquement les amplitudes partielles a diffusées par les plans perpendiculaires au faisceau. Si

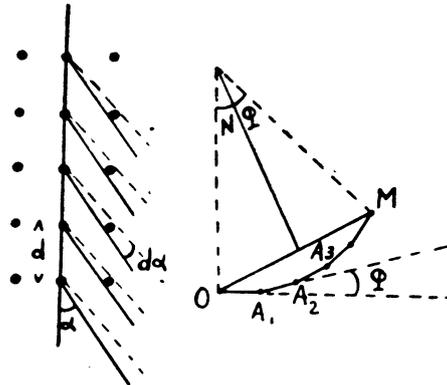


FIG. 14.

l'épaisseur du cristal est assez grande, le nombre de plans peut-être de quelques dizaines, ce qui est suffisant pour qu'on puisse assimiler la ligne brisée $OA_1 A_2 A_3 \dots M$ à un arc de cercle de rayon :

$$R = \frac{a}{\varphi}$$

Nous avons :

$$OM = 2 R \sin \frac{N\varphi}{2}$$

N étant le nombre de plans. L'amplitude résultante A dans la direction $\alpha + d\alpha$ sera par suite :

$$A = \frac{2a}{\varphi} \sin \frac{N\varphi}{2}$$

Pour l'amplitude maximum, quand $\varphi = 0$ on retrouve évidemment $A_m = Na$, d'où le rapport :

$$\frac{A}{A_m} = \frac{\sin \frac{N\varphi}{2}}{\frac{N\varphi}{2}}$$

Posons $\frac{N\varphi}{2} = \psi$; le rapport des intensités dans les deux directions α et $\alpha + d\alpha$ est : $\frac{I}{I_m} = \frac{\sin^2 \psi}{\psi^2}$

Par définition, $d\alpha$ sera la demi-largeur angulaire du maximum de diffraction, si $\frac{I}{I_m} = \frac{\sin^2 \psi}{\psi^2} = \frac{1}{2}$

Cette égalité est satisfaite, lorsque $\varphi = 1,4$ radian. Par suite

$$1,4 = \psi = \frac{N \varphi}{2} = N \pi \frac{\delta}{\lambda}$$

d'où

$$\delta = \frac{1,4 \lambda}{\pi N}$$

comme

$$\delta = d [\cos \alpha - \cos (\alpha + d \alpha)]$$

soit $d \sin \alpha d \alpha$, nous avons : $d \sin \alpha d \alpha = \frac{1,4 \lambda}{\pi N}$

et

$$d \alpha = \frac{1,4 \lambda}{\pi N d \sin \alpha}$$

Le produit Nd représente l'épaisseur t_1 du cristal, comptée suivant le faisceau, donc :

$$d \alpha = \frac{1,4 \lambda}{\pi t_1 \sin \alpha}$$

et l'élargissement angulaire total dans ce premier cas sera :

$$B_1 = 2 d \alpha = \frac{2,8 \lambda}{\pi t_1 \sin \alpha} . *$$

II. — INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DU CRISTAL COMPTÉE NORMALEMENT A LA DIRECTION DU FAISCEAU.

Le calcul de l'influence des files d'atomes normales au faisceau se ramène au calcul de la largeur des maxima de diffraction dans un réseau normal, lorsque les angles de diffraction sont très petits (*fig. 15*).

Soit α la direction d'un faisceau diffracté, toutes les ondes sont en phase dans cette direction. Dans la direction $\alpha + d \alpha$, les ondes envoyées par deux atomes consécutifs présentent une différence de marche δ et une différence de phase :

$$\psi = 2 \pi \frac{\delta}{\lambda}$$

(*) Nous signalons que les deux traités classiques de diffraction électronique donnent, pour l'influence des files d'atomes parallèles au faisceau, des formules différentes de la précédente. L'un d'eux (20) donne pour distance angulaire des deux points où l'intensité est égale à la moitié de celle du maximum compris entre ces deux points : $B = \sqrt{2,8 \frac{\lambda}{\pi t}}$

Cette largeur serait la même pour tous les anneaux.

En fait, l'expression ci-dessus représente la largeur du maximum central, et non celle d'un maximum secondaire. Nous verrons dans le calcul de l'influence des dimensions du cristal, prises normalement au faisceau, que dans ce cas la largeur des anneaux est la même pour tous et que cette largeur est égale à celle du maximum central; mais le résultat est tout différent quand la largeur est imposée par les files d'atomes parallèles au faisceau. Ces deux auteurs obtiennent avec ces formules des résultats six fois trop forts et concluent, à fortiori, comme nous-mêmes au paragraphe suivant, que la finesse des anneaux est imposée par les dimensions des cristaux, comptées normalement au faisceau.

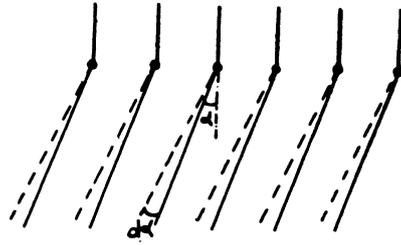


FIG. 15.

Si la file contient N atomes, l'amplitude résultante sera comme dans le cas précédent :

$$A = \frac{2a}{\varphi} \sin \frac{N\varphi}{2}$$

ce qui permet d'écrire encore :

$$\frac{A}{A_m} = \frac{\sin \frac{N\varphi}{2}}{N \frac{\varphi}{2}} \quad \text{et} \quad \frac{I}{I_m} = \frac{\sin^2 \frac{N\varphi}{2}}{\left(N \frac{\varphi}{2}\right)^2}$$

Ce dernier rapport sera égal à $\frac{1}{2}$ si :

$$\frac{N\varphi}{2} = N \pi \frac{\delta}{\lambda} = 1,4 ;$$

mais cette fois, $\delta = d [\sin (\alpha + d \alpha) - \sin \alpha] = d \cos \alpha d \alpha$
 α est toujours inférieur à $1/10$. On peut donc prendre $\cos \alpha = 1$ avec une erreur d'au plus quelques millièmes. Par suite :

$$N \pi \frac{d}{\lambda} d \alpha = 1,4$$

Nd représente l'épaisseur t_2 du cristal comptée dans une direction normale au faisceau. Nous avons donc : $d \alpha = \frac{1,4 \lambda}{\pi t_2}$,
 et l'élargissement angulaire total s'écrit :

$$B_2 = 2 d \alpha = \frac{2,8}{\pi} \frac{\lambda}{t_2} = 0,89 \frac{\lambda}{t_2}$$

Cette expression est valable pour tous les anneaux ainsi que pour le maximum central.

Si t_1 et t_2 sont égaux, il y a entre B_1 et B_2 la relation : $B_2 = B_1 \sin \alpha$.

Comme $\sin \alpha$ est toujours inférieur à $\frac{1}{10}$, on se rend compte aisément qu'avec des cristaux ayant des dimensions comparables suivant toutes les directions, ce sont les dimensions comptées normalement au faisceau qui

fixent la largeur des anneaux. Il faudrait, pour que les valeurs de B_1 et B_2 soient voisines, que les cristaux aient la forme d'aiguilles parallèles au faisceau et que les dimensions transversales soient au moins dix fois plus petites que la longueur. Cela provient du fait que la phase d'une vibration envoyée par un atome en un point du diagramme varie plus rapidement, lorsqu'on passe d'un atome au suivant le long d'une rangée perpendiculaire au faisceau que le long d'une rangée parallèle au faisceau. Cette différence tient à ce que les angles de diffraction sont petits. Si α était de l'ordre de 45° , comme cela est fréquent en radiocristallographie, B_1 et B_2 seraient sensiblement les mêmes.

La largeur angulaire d'un anneau quelconque est donc :

$$B = \frac{2,8}{\pi} \frac{\lambda}{t} = 0,89 \frac{\lambda}{t}$$

t étant la dimension des cristaux comptée normalement au faisceau.

Une remarque s'impose cependant au sujet du raisonnement utilisé dans le premier cas. Cette théorie simplifiée, dite théorie cinématique, ne tient pas compte de l'affaiblissement de l'onde incidente au cours de la pénétration dans le cristal. L'erreur ainsi commise est faible tant que l'épaisseur du cristal est inférieure à la profondeur de pénétration cohérente qui est de l'ordre de quelques centaines d'angströms et varie suivant la substance. Le calcul devient au contraire grossièrement inexact, lorsque l'épaisseur devient comparable ou supérieure à cette profondeur mais, les conclusions qualitatives du paragraphe précédent subsistent entièrement, car l'affaiblissement du faisceau entraîne, dans le premier cas, un élargissement des anneaux supérieur à la valeur B_1 que nous avons calculée.

III. — GÉNÉRALISATION DE LA FORMULE PRÉCÉDENTE.

Des formules ont été établies pour calculer la largeur des anneaux fournis par une infinité de réseaux croisés identiques, situés dans le même plan et orientés au hasard, ces réseaux croisés ayant la forme d'un rectangle, d'un parallélogramme ou d'un hexagone. Scherrer [44] a traité le cas d'un cristal du système cubique et de forme également cubique; il obtient pour la largeur angulaire de l'anneau l'expression :

$$B = \frac{0,94 \lambda}{t \cos 2\theta}$$

θ étant l'angle de Bragg. Cette formule est couramment utilisée pour les calculs de grains cristallins avec les rayons X. Dans le cas de la diffraction électronique, on peut, en pratique, prendre $\cos 2\theta = 1$ avec une erreur d'au plus quelques millièmes et la formule qui en résulte :

$$B = 0,91 \frac{\lambda}{t}$$

est très voisine de celle que nous avons établie ci-dessus pour les files d'atomes normales au faisceau :

$$B = 2 d z = 0,89 \frac{\lambda}{t}$$

Mark [32] a montré qu'avec des cristaux de dimensions différentes, les formules établies pour des cristaux identiques donnent la dimension moyenne des cristaux, pourvu que ces dimensions aient une distribution gaussienne autour de cette valeur moyenne.

Nous adoptons, pour la dimension moyenne des cristaux, l'expression :

$$t = 0,94 \frac{\lambda}{B}$$

IV. — INFLUENCE DES DIMENSIONS DU SPOT.

Nous avons vu que B s'obtient en retranchant de la largeur mesurée B' la largeur b qu'auraient les anneaux, si les cristaux avaient des dimensions infinies et si des distorsions dans le réseau ne venaient pas élargir les anneaux. En fait on calcule b à partir des dimensions prévues pour le spot central et des variations de la tension redressée; on écrit alors :

$$B = B' - b$$

bien que Thomson, Stuart et Murrison [49] aient montré que la relation $B^2 = B'^2 - b^2$ serait théoriquement plus correcte.

Dans le présent travail, n'interviendront que des anneaux dont la largeur est au moins le double de celle qui serait due uniquement au spot central, et nous emploierons la formule habituelle :

$$B = B' - b$$

V. — PRÉCISION OBTENUE DANS LES MESURES DE GRAIN CRISTALLIN PAR DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE.

La remarque précédente concernant la correction b à faire subir à la largeur mesurée de l'anneau, ainsi que l'incertitude même sur le coefficient de $\frac{\lambda}{B}$ dans la formule qui donne t , montrent que la valeur du grain moyen ainsi calculée est forcément entachée d'une erreur. Celle-ci est d'autant plus grande que les anneaux sont plus fins, c'est-à-dire que les cristaux sont plus gros.

Ce coefficient dépend de la distribution des dimensions des cristaux autour de cette valeur moyenne et de la forme des cristaux. Le calcul montre qu'avec les rayons X, le résultat obtenu pour un cristal unique est valable pour une distribution gaussienne. En diffraction électronique n'interviennent que les cristaux dont l'épaisseur, dans la direction du faisceau, est inférieure à la limite de pénétration cohérente qui varie de 100 à quelques centaines d'Angströms, suivant le métal et l'énergie des électrons. Sauf si

les cristaux ont la forme de lamelles perpendiculaires au faisceau, les valeurs calculées sont trop faibles et l'erreur, ici, est encore d'autant plus importante que les cristaux sont plus gros.

Pour fixer les idées, on peut admettre que la précision obtenue dans les mesures de grain est de l'ordre de 10 à 15 %, pour des cristaux dont la grosseur est de quelques dizaines d'angströms. Cette précision peut-être de l'ordre 30 à 40 %, pour des cristaux de 100 à 150 angströms. Quant aux préparations qui donnent une valeur calculée de 200 à 300 angströms, elles peuvent contenir des cristaux dont la grosseur moyenne est le double ou le triple de celle qui est calculée.

Lorsqu'on fait varier d'une façon continue l'épaisseur d'un dépôt ou les conditions de l'évaporation, les variations de largeur des anneaux donnent une image assez fidèle des variations du grain. Dans une telle étude, les erreurs commises sur la valeur absolue présentent moins d'importance; il suffit de se rappeler que, lorsque les anneaux sont très fins, les variations du grain cristallin sont plus importantes que ne l'accusent les anneaux.

VI. — INFLUENCE DE L'ÉMULSION ET DES CONDITIONS DE DÉVELOPPEMENT SUR LA LARGEUR DES ANNEAUX.

Lorsqu'une émulsion est exposée aux électrons, la densité optique D , en chaque point, est une fonction de la « lumination » définie par la relation $E = It$, dans laquelle I désigne le nombre d'électrons que la plaque reçoit par unité de surface (densité du courant électronique), et t la durée de l'exposition.

La caractéristique d'une émulsion exposée aux électrons : $D = f(\log. E)$, a la même allure que pour les rayons X ou la lumière (fig. 16).

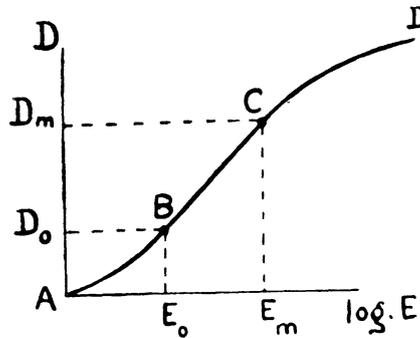


FIG. 16.

Pour de nombreuses applications on utilise la partie rectiligne BC de cette caractéristique. Elle est représentée par l'expression :

$$D = \gamma \text{ Log } E$$

γ est appelé « le facteur de contraste ». L'intervalle de densité optique

correspondant, D_0 , D_m , dépend de l'émulsion et des conditions de développement; pour des émulsions courantes et un révélateur à usage universel, D_0 est comprise entre 1 et 2 et D_m entre 3 et 4.

Au contraire, nous utilisons la partie AB de la caractéristique de l'émulsion. Dans cette région, la densité varie en fonction de $\text{Log } E$ suivant une loi exponentielle; autrement dit, *la densité optique est proportionnelle à la lamination, c'est-à-dire, pour un temps de pose donné, à la densité électronique.*

L'enregistrement microphotométrique de la courbe des densités optiques donne, alors, directement la répartition des densités électroniques sur le diagramme.

La largeur d'un anneau, définie par la distance des deux points où la densité électronique est égale à la moitié de la densité maximum, se déduit immédiatement de l'enregistrement microphotométrique. L'interprétation du résultat en est ainsi facilitée.

Les diagrammes ont été enregistrés avec un microdensitomètre Vassy, qui donne directement la densité optique par comparaison avec celle d'un coin photométrique, suivant une méthode ingénieuse, analogue à une pesée à tare constante. L'intervalle de densités que l'appareil permet d'explorer peut être déplacé dans l'échelle des densités, en agissant sur la largeur des fentes qui limitent, respectivement, le faisceau qui traverse le cliché, et le faisceau de comparaison.

Comme nous utilisons toujours de faibles densités optiques, de façon à rester dans la région AB de la caractéristique, nous avons pris sur le microphotomètre des fentes de largeur comparable, de manière que les densités optiques mesurées soient sensiblement comprises entre 0 et 2. En réalité, l'intervalle est un peu plus étroit, car la densité indiquée par l'appareil est intermédiaire entre la densité en lumière diffuse et la densité en lumière dirigée.

Nous venons d'admettre la proportionnalité de la densité optique à la lamination, pour les régions de la caractéristique que nous avons utilisée; la densité est alors comprise entre 0 et 1,7 environ.

Baker, Ramberg et Hillier [10] ont fait l'étude sensitométrique d'une certaine émulsion exposée aux électrons; ils ont constaté, d'une part, que la sensibilité de l'émulsion passe par un maximum, lorsque la tension est de l'ordre de 120 kilovolts, d'autre part, que, pour une tension donnée, la variation de la densité en fonction de la lamination suit sensiblement la même loi, quelle que soit l'énergie des électrons. La *fig. 17* montre les variations de D en fonction de $\log E$. A partir de cette courbe, nous avons tracé la courbe $D = f(E)$; cette courbe est très voisine d'une droite, sauf pour les densités de l'ordre de 1,5, où la courbure devient importante.

Examinons l'influence de cette courbure sur la mesure de la largeur des anneaux de diffraction, faite sur l'enregistrement microphotométrique, en

admettant la proportionnalité entre D et E . Nous raisonnerons sur un cas particulièrement défavorable.

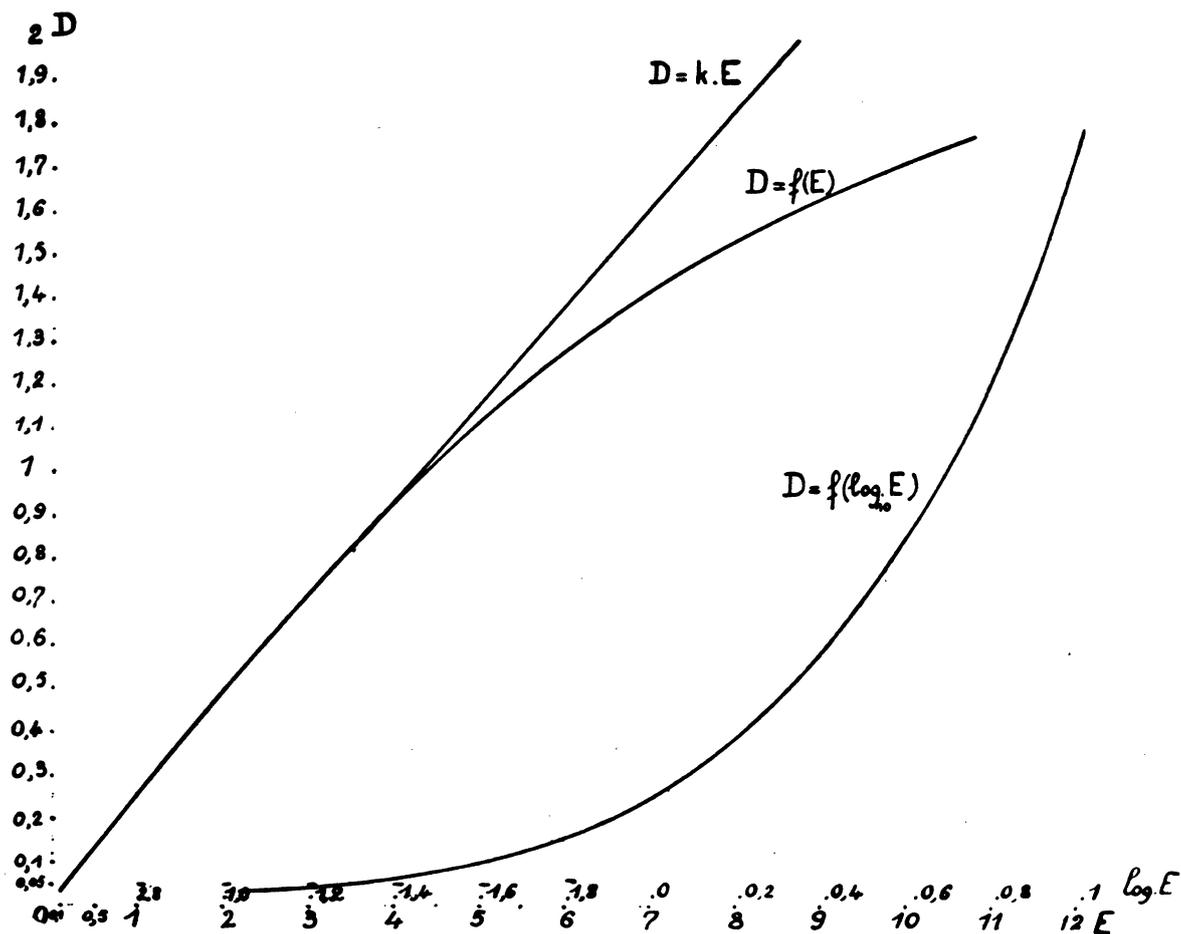


FIG. 17.

La courbe 1 (fig. 18) représente la loi de répartition des densités électroniques, normalement à un anneau du diagramme. En rapportant les densités électroniques à leur valeur maximum, au centre de l'anneau, la courbe de répartition a pour expression :

$$y = \frac{\sin^2 \psi}{\psi^2}$$

Nous avons vu précédemment que ψ est proportionnel à $d\alpha$, c'est-à-dire, à la distance du point considéré au milieu de la raie Debye Sherrer étudiée. Si la caractéristique de l'émulsion est telle que $D = k E$ (fig. 17), l'enregistrement microphotométrique, tracé à une échelle convenable, sera confondu

avec la courbe 1. La largeur de l'anneau, mesurée sur l'enregistrement, sera la largeur vraie de l'anneau de diffraction.

Si au contraire la caractéristique de l'émulsion est donnée par la courbe : $D = f(E)$ (fig. 17) conformément aux valeurs indiquées par Baker, Ramberg et Hillier, la densité maximum sera plus faible que dans le cas précédent. Considérons le cas d'un anneau intérieur intense et supposons que la densité optique de cet anneau mesurée sur la plaque varie entre 1,2 et 1,7, l'enregistrement microphotométrique rapporté à la même échelle est représenté par la courbe II (fig. 18).

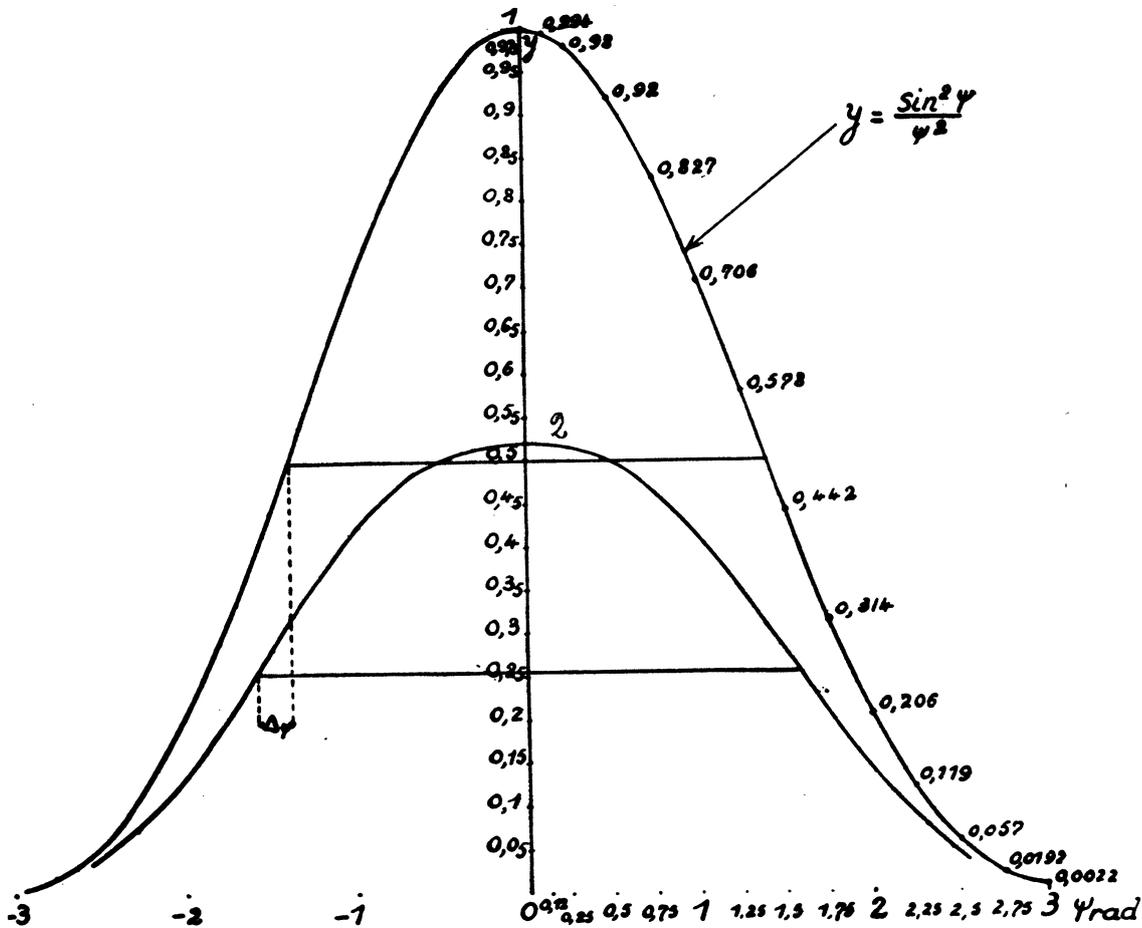


FIG. 18.

On voit que la densité maximum de l'anneau est presque réduite à la moitié de sa valeur théorique, mais cela n'entraîne qu'une erreur de 15 % sur la largeur de l'anneau. Bien entendu, cette erreur ne se produira que pour les parties les plus noires du cliché, c'est-à-dire, en général, pour les deux premiers anneaux seulement.

Pratiquement, ce changement dans la loi du noircissement, quand il sera possible de le déceler, donnera aux anneaux intérieurs une largeur légèrement supérieure à leur valeur réelle. En fait, cette cause d'erreur sera toujours très faible vis-à-vis de celles qui ont déjà été signalées et qui tiennent au principe même de la méthode.

Nous verrons que, sur presque tous les clichés, les anneaux intérieurs ont la même largeur que les anneaux suivants. Ce résultat est dû au choix de l'émulsion (plaques « Lumière » à grain fin « micro » orthochromatique) et à l'emploi d'un révélateur assez doux. Les anneaux perdent ainsi un peu de leur contraste et les plaques obtenues sont un peu moins spectaculaires; en revanche, elles donnent des enregistrements qui se prêtent à des mesures plus correctes.

Lorsque les anneaux intérieurs sont très fins et exceptionnellement intenses, leur élargissement peut provenir aussi de la diffusion du rayonnement à l'intérieur de la gélatine. Nous aurons un exemple de cette diffusion dans certains diagrammes, obtenus avec des films d'aluminium dont les anneaux ont une largeur d'environ $\frac{2}{10}$ de millimètre et une densité qui peut atteindre 5 à 6 fois celle du fond continu.

L'élargissement des anneaux dû à la diffusion doit être d'autant plus important que les plaques sont plus exposées, ce que l'on vérifie facilement sur les enregistrements. Dans les plaques les plus noires, la largeur des anneaux les plus intenses atteint presque le double de celle des autres qui est sensiblement constante.

Tous les diagrammes ont été enregistrés sur cinq plaques avec des temps de pose différents; de cette façon on est sûr d'obtenir l'exposition qui convient le mieux à l'enregistrement microphotométrique.

CHAPITRE III

TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR LE GRAIN CRISTALLIN DES FILMS MÉTALLIQUES MINCES

KIRCHNER [28] a étudié par transmission des films métalliques, obtenus par évaporation thermique sur des supports de celluloïd, et il a vérifié que ces films avaient la structure cristalline normale du métal; il a noté, toutefois, que les films les plus épais donnaient des anneaux plus fins et contenaient par conséquent des cristaux plus gros que les films plus minces.

Le premier travail d'ensemble réalisé sur ce sujet est celui qu'a publié L. H. GERMER [22] en 1939. L'auteur a étudié des films métalliques (*Au, Pd, Cu, Ni, Al, Mg, Be*) et des films de composés ioniques. D'une façon générale, les films métalliques donnent des anneaux plus larges que les films des composés ioniques et contiennent, par suite, des cristaux plus fins; GERMER a vérifié également qu'avec une même substance, les films les plus épais donnent généralement des diagrammes plus fins.

Malgré l'emploi d'une focalisation magnétique, la finesse des anneaux obtenus n'est pas très grande, à cause des dimensions transversales du spot central qui était environ quatre fois plus large que dans le présent travail. Ainsi GERMER n'a pu mettre en évidence les variations du grain cristallin avec l'épaisseur dans les films d'aluminium.

Nous verrons, d'autre part, que la structure de certains films très minces, considérée par Germer comme « partiellement amorphe », était vraisemblablement cristalline.

L'emploi des supports de formvar, utilisés par Germer (et bien d'autres auteurs), offre beaucoup plus de commodités et de sécurité que les supports de collodion extra minces que nous avons utilisés. Les pellicules de formvar sont, en effet, beaucoup plus résistantes et ne donnent généralement pas la surprise désagréable d'être toutes déchirées en fin d'évaporation, comme cela se produit souvent avec les supports de collodion. En revanche, les pellicules de formvar sont plus épaisses et donnent un diagramme propre plus intense, qui masque celui du métal dans les films les plus minces.

Ce mémoire donne des détails expérimentaux intéressants, tant sur l'évaporation que sur l'examen des préparations.

Le contrôle de l'épaisseur des films a fait l'objet d'une certaine attention. Dans tous les cas, l'évaporation a été réalisée très rapidement (5 secondes); l'auteur n'a donc pas étudié l'influence de la vitesse d'évaporation sur la dimension moyenne des grains.

CHAPITRE IV
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

La technique de l'évaporation des différents métaux a été décrite d'une façon très complète par Olsen, Smith et Crittenden [36]. Tous les films utilisés dans le présent travail ont été préparés par des méthodes indiquées dans ce mémoire fondamental et qui sont aujourd'hui courantes. Nous signalerons, à propos de chaque métal, celle d'entre elles qui a été utilisée.

La mesure de la largeur des anneaux est parfois délicate, à cause de la décroissance rapide du fond continu. En toute rigueur, il faudrait construire une nouvelle courbe point par point, en retranchant des ordonnées de l'enregistrement celles du fond continu. On obtient une précision satisfaisante dans presque tous les cas, en procédant de la façon suivante (fig. 19) :

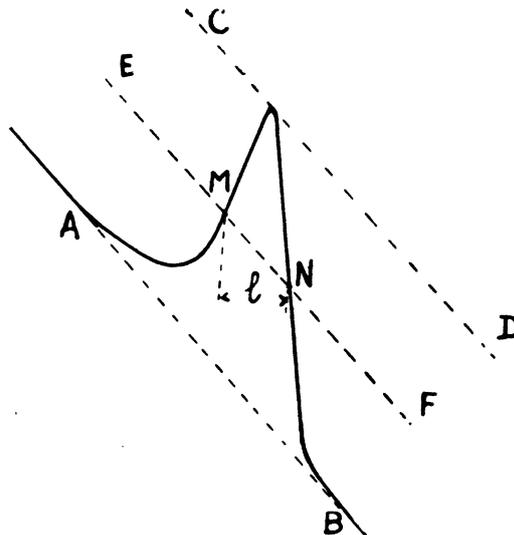


FIG. 19.

On mène une droite CD, tangente à la courbe et parallèle à la direction AB du fond continu au voisinage de l'anneau. On mène ensuite EF à égale distance de AB et CD. La largeur l de l'anneau est donnée par la distance des points M et N *comptée suivant les abscisses*. Afin de simplifier l'interprétation des résultats, tous les diagrammes ont été obtenus avec la même tension et par suite le même courant de focalisation. Cette tension, mesurée à partir d'un diagramme d'or, est environ de 45.000 volts, ce qui correspond à une longueur d'onde associée :

$$\lambda = 0,057 \text{ \AA}.$$

Nous avons évalué à $\frac{8}{100}$ de mm. l'élargissement des anneaux, dû aux dimensions transversales de l'image fournie par la lentille; les enregistrements au microdensitomètre ont été faits avec une fente dont l'image sur le cliché était de $\frac{2}{100}$ de mm.; la correction à faire subir à la largeur de l'anneau, de façon à ne conserver que la part due à la préparation, est donc, à peu près, de $\frac{1}{10}$ de mm. Par suite, si l est la largeur de l'anneau, telle que nous l'avons définie précédemment, la largeur angulaire B due à la préparation sera :

$$B = \frac{l - 0,1}{D}$$

Dans cette relation, D est la distance échantillon plaque et vaut 445. mm. La dimension moyenne des cristaux, donnée par l'expression :

$$t = 0,94 \frac{\lambda}{B}$$

devient :

$$t = \frac{24}{l - 0,1} \text{ \AA}$$

Dans chaque cas, nous calculerons la dimension moyenne des cristaux par cette formule.

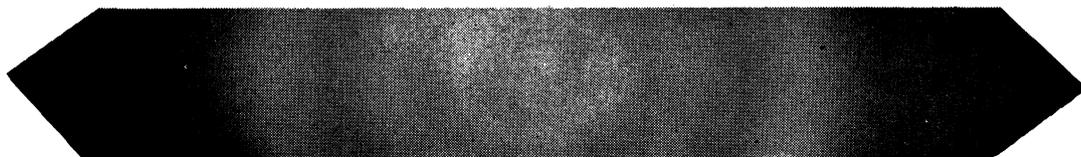
Les différents films ont été obtenus avec des supports de collodion ou de formvar. Dans certains cas, en particulier pour les préparations soumises à un recuit, le support a été éliminé par dissolution. Le formvar 1595, fourni par la Shawinigan C°, est couramment employé en microscopie et diffraction électroniques. Le collodion peut être obtenu en pellicules beaucoup plus minces, suivant la technique bien connue, qui consiste à déposer une goutte de solution au centre d'un cristalliseur contenant de l'eau distillée. Le solvant s'évapore au fur et à mesure que la goutte s'étale sur la surface libre.

Les diagrammes du collodion et du formvar ont sensiblement le même aspect; ils contiennent trois anneaux diffus dont les diamètres sont imposés par les dimensions transversales de la chaîne carbonée (*fig. 20*).

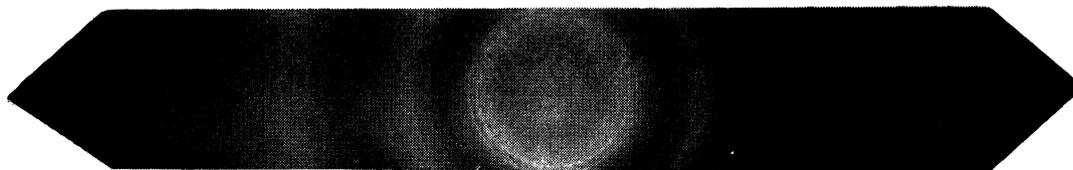
Plusieurs des diagrammes de formvar contiennent, en plus des anneaux diffus habituels, quelques anneaux fins et nets caractéristiques d'une substance très bien cristallisée; ces anneaux sont de faible diamètre et correspondent à des distances réticulaires assez élevées (4 ou 5 Å).

Nous avons d'abord attribué ces anneaux à une impureté du dioxane, utilisé comme solvant, mais le résultat a été sensiblement le même avec le chloroforme. Ce diagramme n'avait pas toujours la même intensité ni le même aspect; il nous est arrivé de l'observer sur l'écran fluorescent, puis de

le voir s'évanouir en forçant un peu l'intensité du faisceau. Nous ne pensons pas que ce diagramme soit imputable à une impureté déposée dans l'appareil, puisque nous l'avons jamais observé avec les supports de collodion.



Collodion.

Formvar.
FIG. 20.

Germer a également observé de tels anneaux sur des supports de formvar et les a attribués à l'oxyde de Nickel, dont la présence s'expliquerait par l'emploi d'un porte-objet en Nickel. Nous avons fait dissoudre dans l'acide nitrique l'une des petites cartouches de laiton qui supportent les préparations. La solution, traitée convenablement à l'ammoniaque, a donné une légère réaction à la diméthylglyoxime; il est peu probable, néanmoins, que les anneaux obtenus soient imputables à un oxyde formé aux dépens d'un des métaux du porte-objet*.

Les métaux étudiés dans le présent travail sont d'abord l'Argent et l'Aluminium, dont les dépôts obtenus par évaporation thermique ont une grande importance en optique; ensuite l'Or, le Palladium, l'alliage Or-Palladium, l'Uranium et le Chrome, à cause de leur emploi pour les ombrages de microscopie électronique.

Nous avons aussi étudié quelques films de Magnésium et de Béryllium.

Nous allons examiner successivement les résultats obtenus pour les différents métaux étudiés.

Sur la figure 12, qui représente le diagramme de l'Aluminium, nous avons précisé les indices de Miller correspondant aux différents anneaux, afin de faciliter la lecture de ce chapitre.

Comme tous les diagrammes ont la symétrie circulaire, on n'a, dans chaque cas, enregistré au microdensitomètre que la moitié du diagramme, c'est-à-dire la partie comprise entre le centre et un coin de la plaque.

* Il a été vérifié plus tard que le diagramme obtenu est l'un de ceux que peut donner la paraffine.

ARGENT

L'argent s'évapore très facilement dans un creuset de tantale, formé d'un ruban plié dans le sens de la longueur, de telle façon que sa section ait la forme d'un V.

Détermination de l'épaisseur du film. — Cette épaisseur a été déduite de la masse de métal évaporée et de la distance qui sépare le creuset du support sur lequel se forme le film.

Soit M la masse de métal évaporée, μ sa masse spécifique, d la distance du creuset à la préparation. Si on suppose que le métal se répartit régulièrement dans toutes les directions, au-dessus du creuset, dans un angle solide de 2π stéradians, l'épaisseur moyenne de la couche déposée sur un élément de sphère de rayon d a pour expression :

$$e = \frac{M}{\mu} \frac{1}{2\pi d^2} = 0,160 \frac{M}{\mu d^2} \quad (1)$$

Si, au contraire, on assimile la surface du métal fondu à une surface plane « rayonnante » et si cette évaporation suit la loi de Lambert, on obtient :

$$e = \frac{M}{\mu} \frac{1}{\pi d^2} = 0,32 \frac{M}{\mu d^2} \quad (2)$$

En réalité, les hypothèses que supposent les formules (1) ou (2) ne sont pas vérifiées et nous avons calculé l'épaisseur moyenne par l'expression :

$$e = k \frac{M}{\mu d^2}$$

la constante k a été déterminée expérimentalement de la façon suivante :

Une certaine quantité de métal est évaporée, tandis qu'on recueille le dépôt sur une plaque de laiton, située à la distance d au-dessus du creuset et disposée normalement au jet de vapeur. La plaque est pesée, avant et après l'évaporation, ce qui permet de connaître e et d'en déduire k .

Dans cette expérience, e est donnée par l'expression :

$$e = \frac{m}{\mu S}$$

m étant la masse de métal recueillie et S la surface de la plaque. Si les dimensions de la plaque ne sont pas suffisamment faibles vis-à-vis de d , on remplace, dans le calcul, S par la surface de la portion de sphère de rayon d , découpée par un cône dont le sommet se trouve au milieu du creuset et qui s'appuie sur le contour de la plaque.

Les valeurs de k obtenues varient d'une façon appréciable suivant la masse de métal évaporée, la vitesse d'évaporation et surtout la nature du métal. La moyenne des valeurs obtenues pour k est de 0,15 pour l'Aluminium, de 0,27 pour l'Argent et de 0,40 pour l'Or. Il semble donc que la valeur de cette constante augmente avec le poids atomique du métal.

Aux faibles vitesses d'évaporation, les atomes du gaz résiduel semblent jouer un rôle car on note parfois un dépôt à l'envers de la plaque de laiton.

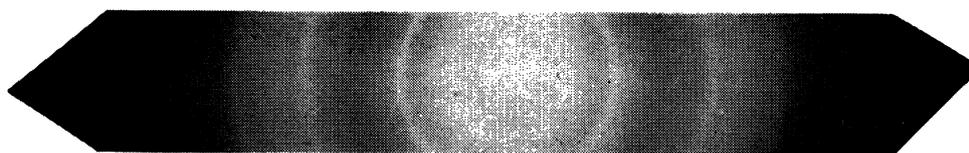
Germer a utilisé la même méthode pour mesurer la constante k de l'Or; les valeurs obtenues : 0,42 à 0,45 sont très voisines de la valeur 0,40 obtenue dans le présent travail.

Les variations de k avec l'épaisseur du dépôt sont assez faibles et sans importance. Nous verrons, en effet, que la largeur des anneaux varie assez lentement avec l'épaisseur du film, de sorte qu'il n'est pas utile de connaître cette dernière avec précision.

Pour la plupart des métaux, les films étudiés formaient une progression telle, que chacun d'eux était trois ou quatre fois plus épais que le précédent.

Dépôts étudiés. — Parmi les films d'argent examinés, nous retiendrons les suivants :

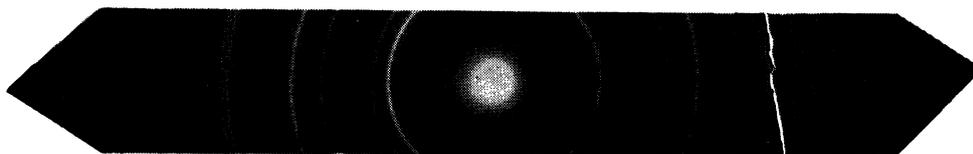
masse de métal évaporé.	0,6	2	8	32	64	mg
épaisseur moyenne du dépôt recueilli à 13 cm.	8	25	100	450	900	Å



0,6 mg. (8 Å).



2 mg. (25 Å).



32 mg. (450 Å).

FIG. 21. — Argent.

Seuls, les diagrammes des films de 8,25 et 450 Å (*fig. 21*) ont fait l'objet d'un enregistrement microphotométrique (*fig. 22.*).

Largeur des anneaux et dimensions moyenne des cristaux. — Pour les trois diagrammes enregistrés, les résultats sont les suivants :

épaisseur moyenne du film.....	8	25	450	Å
largeur des anneaux.....	1	0,75	0,6	mm
dimension moyenne des cristaux.....	25	30	40	Å

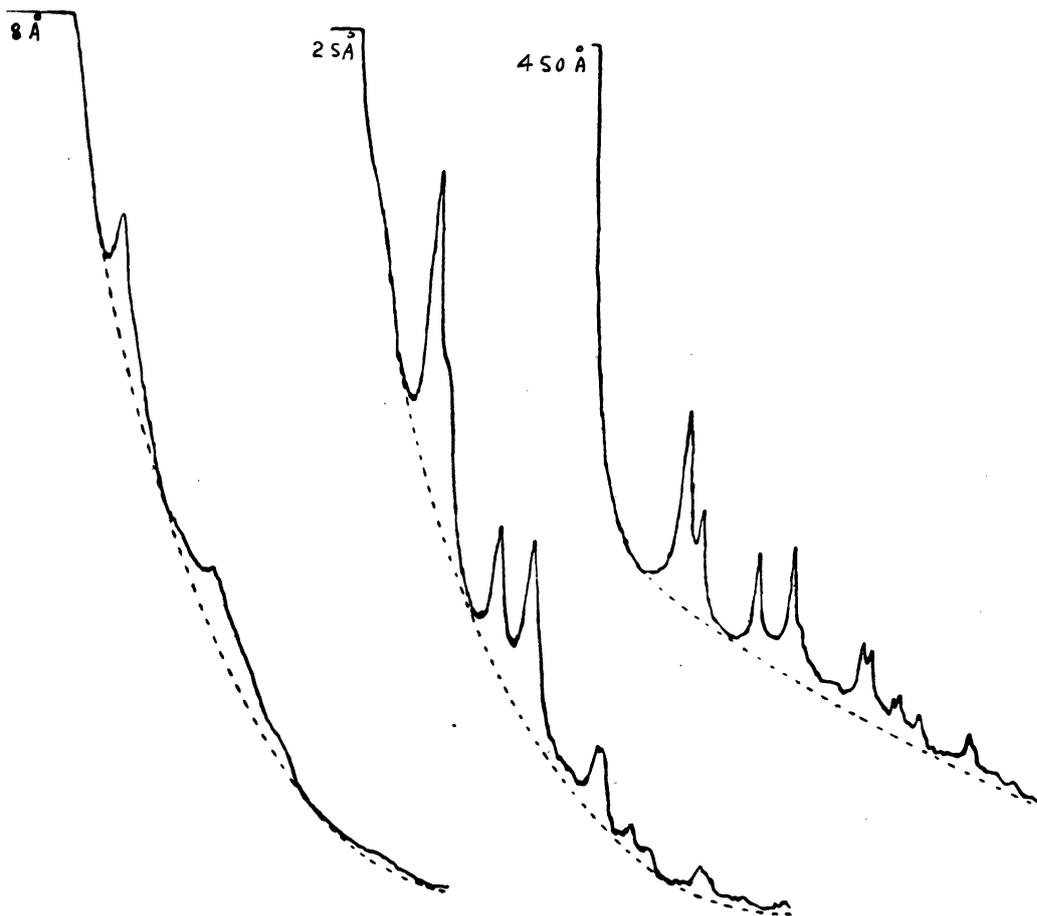


FIG. 22. — Argent.

La variation de largeur des anneaux est visible à la simple observation des plaques. Dans celle qui correspond au film le plus épais, les anneaux (531) d'une part et (600-442) d'autre part sont vus parfaitement distincts, malgré l'importance du fond continu, tandis qu'ils sont confondus dans le diagramme du film de 2 mg et, à fortiori, pour le film le plus mince.

La différence de largeur entre les anneaux fournis par les préparations de 32 mg et 2 mg est nettement visible, soit sur les courbes, soit sur les diagrammes; cette différence paraît cependant très faible, si l'on remarque que l'une de ces préparations est 16 fois plus épaisse que l'autre.

Dans les diagrammes obtenus avec les films les plus minces, l'anneau (200) est très faible ou absent. Cette particularité, que l'on observe également avec les films très minces d'autres métaux, sera discutée à propos de l'or.

Importance et signification du fond continu. — Le film le plus épais (900 Å) donne les anneaux les plus fins, noyés dans un fond continu intense, dont la densité est sensiblement la même sur toute la surface de la plaque. Ce fond continu est dû à la diffraction multiple et, pour une part aussi, à la diffusion inélastique. La tache centrale n'a que quelques millimètres de diamètre : c'est le diagramme caractéristique des préparations trop épaisses.

Le film de 450 Å présente sensiblement les mêmes caractéristiques, mais la diffraction multiple y est moins importante et les anneaux y sont plus contrastés.

Le film de 100 Å est celui qui donne le meilleur contraste; celui de 25 Å donne aussi un contraste satisfaisant. Quant à celui de 8 Å, il donne un diagramme suffisamment net pour prouver la nature cristalline du film, mais le contraste est très faible.

Notons que, si le contraste passe par une valeur optimum pour des épaisseurs du film de 30 à 100 Å, il n'est jamais très bon; tous ces diagrammes comportent un fond continu intense.

Ces résultats nous paraissent en accord avec les observations de G. Haas et W. Scott [25] au microscope électronique. Ces films contiennent certainement des cristaux relativement gros, peut-être de l'ordre de 500 Å. Ces cristaux dont l'épaisseur est très supérieure à la profondeur de pénétration cohérente, ne contribuent en rien à la formation des anneaux, mais augmentent le fond continu par diffusion inélastique et diffraction multiple à l'intérieur du même cristal. La dimension des cristaux doit présenter une grande dispersion et la valeur moyenne mesurée ne fait intervenir que les cristaux dont l'épaisseur est inférieure à la profondeur de pénétration cohérente.

Il serait intéressant de refaire cette étude avec un diffracteur ayant la même résolution et pouvant fonctionner sous des tensions variant de 30 à 180 kilovolts, par exemple. Le libre parcours moyen d'un électron, avant de subir une diffusion inélastique, varie grossièrement comme son énergie. On pourrait donc étudier comment varie avec la tension le contraste et la finesse des anneaux, ainsi que la loi de décroissance du fond continu, du centre au bord de la plaque. Jusqu'à présent, les prévisions théoriques concernant ce fond continu n'ont pas reçu de vérification expérimentale sérieuse.

ALUMINIUM

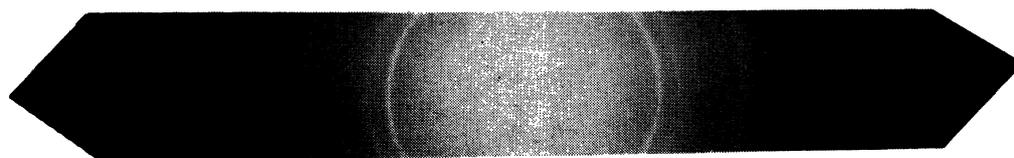
Les films d'Aluminium ont été obtenus, comme ceux d'Argent, par évaporation du métal dans un creuset de tantale.

Dépôts étudiés. — De nombreux films d'Aluminium ont été examinés afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de la pellicule. Nous retiendrons seulement les quatre préparations suivantes :

masse de métal évaporé.....	0,7	2	11	12	mg
distance du creuset au film.....	13	13	13	6,5	cm
épaisseur moyenne du film.....	25	70	400	1.500	Å

La pellicule la plus épaisse donne un diagramme qui peut être comparé à celui du film d'argent le plus épais. On discerne sur ce cliché une dizaine d'anneaux sur un fond continu très intense dont la densité paraît sensiblement la même sur toute la plaque. L'enregistrement de ce diagramme au microphotomètre serait mauvais et n'a pas été fait.

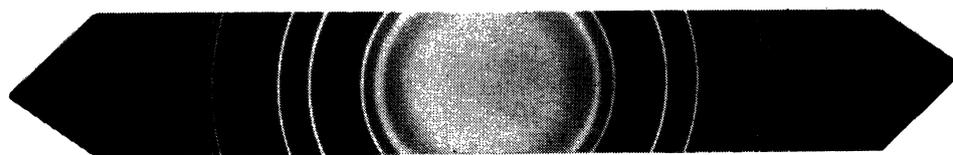
La figure 23 montre les diagrammes des trois autres films et la figure 24 les enregistrements correspondants.



0,7 mg. (25 Å).



2 mg. (70 Å).



11 mg. (400 Å).

FIG. 23. — Aluminium.

Largeur des anneaux et dimensions moyennes des cristaux. — Le tableau ci-dessous donne les résultats pour les trois diagrammes enregistrés :

épaisseur moyenne du film.	25	70	400	Å
largeur des anneaux.	0,65	0,29	0,21	mm
dimension moyenne des cristaux.	45	130	240	Å

Les films de 400 et 70 Å donnent des diagrammes excellents (*fig. 23*), remarquablement contrastés, comme l'attestent les tirages sur papier et les enregistrements microphotométriques (*fig. 24*). Tous les anneaux sont par-

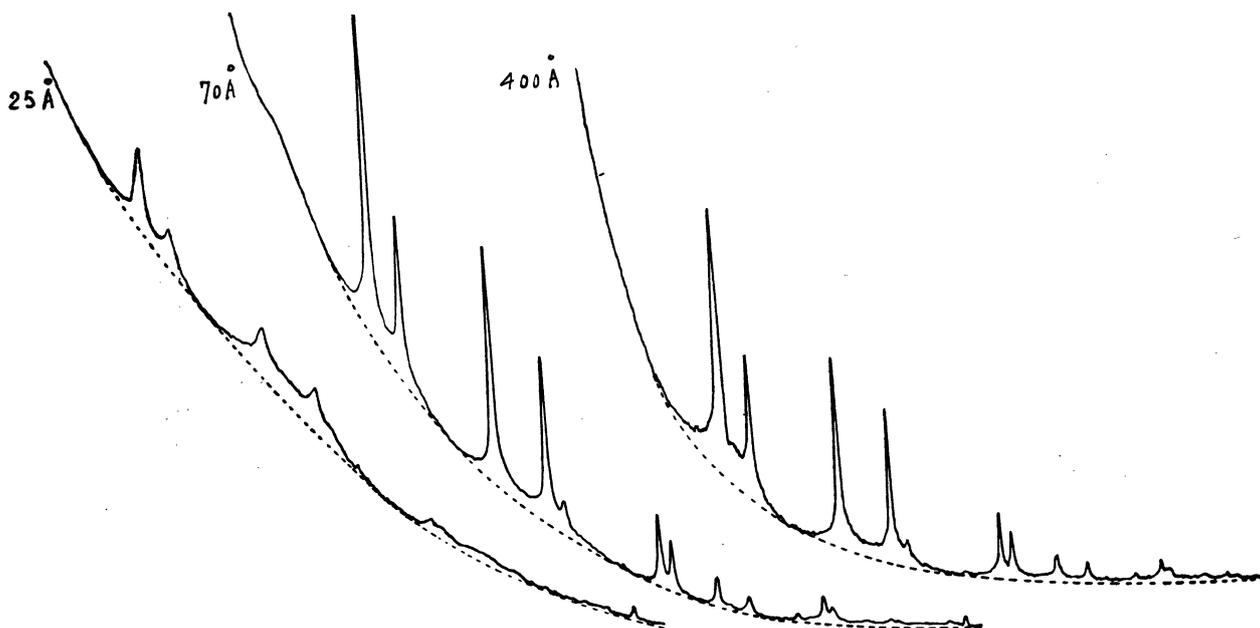


FIG. 24. — Aluminium.

faitement visibles jusqu'au 21° , à l'exception de l'anneau (444) qui est exceptionnellement faible et n'est jamais nettement visible, si les cristaux ne présentent aucune orientation. Au contraire, l'anneau (222), considéré comme faible et qui provient de la réflexion sur les mêmes plans, est très net sur ces deux diagrammes. En admettant que l'intensité des anneaux est proportionnelle à :

$$\frac{S^2 p}{\sin^2 \theta}$$

S étant le facteur de structure, p le nombre de plans équivalents et θ l'angle de Bragg, l'anneau (444) devrait avoir une intensité ou, plus exactement, une densité optique quatre fois plus faible que l'anneau (222).

A première vue, les anneaux de ces deux diagrammes paraissent avoir la même finesse; les enregistrements montrent cependant une différence très nette. Pour le film de 400 Å, l vaut de 0,2 à 0,22 mm et pour celui de 70 Å, 0,28 à 0,30 mm. On observe que la largeur des anneaux est remarquablement constante, sauf pour les deux anneaux les plus intenses; pour les autres, les écarts autour de la valeur moyenne sont de l'ordre de 10 %.

Nous avons vu que les valeurs calculées pour la dimension moyenne des cristaux sont inférieures aux valeurs réelles, l'erreur étant d'autant plus

importante que les cristaux sont plus gros. L'écart entre les valeurs réelles est donc encore plus grand que ne l'indiquent les chiffres 240 et 130 Å, par suite, les cristaux dans la préparation la plus épaisse sont, en moyenne au moins, deux fois plus gros que dans la préparation la plus mince. L'excellent contraste obtenu montre que la dispersion autour de cette valeur moyenne doit être faible.

Pour la préparation de 25 Å, seul le premier anneau permet de faire une mesure correcte. Cet anneau étant placé dans la région des fortes densités, cette mesure est donc entachée d'une légère erreur due à la courbure de la caractéristique de l'émulsion. La dimension moyenne des cristaux (45 Å) est deux fois plus grande que l'épaisseur moyenne du film (25 Å), ce qui est en accord avec la structure lacunaire admise pour les films minces. Cette conclusion s'applique également au film de 70 Å, dont les cristaux ont une grosseur moyenne d'au moins 130 Å.

Influence de la vitesse d'évaporation. — Les films précédents de 25 Å, 70 Å et 400 Å ont été obtenus avec des évaporations relativement rapides, les durées totales d'évaporation varient de 5 à 45 secondes. Des films ont été obtenus en évaporant des quantités comparables de métal avec une vitesse 10 ou 15 fois plus faible. Le diagramme obtenu est médiocre, en ce sens qu'il présente un voile très intense qui couvre toute la plaque; cependant, tous les anneaux sont visibles jusqu'au (531) et leur finesse, bien que légèrement inférieure, est comparable à celle des diagrammes déjà cités.

Un recuit dans l'air de deux heures à 300° C paraît améliorer légèrement le contraste, mais il reste encore un fond continu très intense.

Nous ne pensons pas qu'on puisse interpréter un tel diagramme en admettant que le film est partiellement amorphe. Nous pensons que les gaz adsorbés jouent un rôle essentiel dans ces évaporations lentes. Il semble logique d'admettre que l'adsorption des molécules gazeuses, par les couches successives d'atomes métalliques, est d'autant plus importante que ces dernières restent plus longtemps exposées au gaz résiduel qui subsiste dans la cloche.

Un argument, cependant, milite contre cette explication : s'il existe des gaz oclus, on doit s'attendre à un fractionnement plus grand du dépôt, donc à des cristaux plus petits; or les anneaux obtenus sont encore très fins. Il nous paraît difficile cependant d'admettre que plusieurs dizaines de couches successives d'atomes en désordre puissent être stables, en présence d'une petite proportion de grains bien cristallisés, et que ce désordre résiste à un recuit prolongé à 300° C.

Il aurait été intéressant de voir l'influence d'un dégazage sous vide sur le diagramme de ces films. Nous avons vu que les gaz adsorbés avaient une grande influence sur le pouvoir réflecteur et la résistance électrique de ces films, mais, à notre connaissance, il ne semble pas que l'on ait étudié systématiquement l'influence de la vitesse d'évaporation sur ces propriétés.

Il est probable que le manque de contraste des films les plus minces peut souvent être attribué à cette adsorption; il arrive que ces films présentent un fond continu intense, sans que ce dernier puisse être attribué au support. La vitesse d'évaporation de ces films échappe à toute détermination, mais doit être assez faible, car la substance est évaporée, avant que le creuset atteigne la température d'évaporation normale. Ainsi nous ne croyons pas qu'on puisse expliquer la très grande résistance électrique des films métalliques très minces en admettant, comme Kramer [27], qu'ils sont amorphes, ou même, comme Vodar et Mostovetch, qu'ils comportent une première couche amorphe d'atomes en contact intime avec le support.

Pour comparer les résultats concernant l'Argent et l'Aluminium, il ne suffit pas de rapprocher les valeurs numériques obtenues pour la dimension moyenne des grains dans les deux cas. La valeur obtenue pour l'Aluminium est supérieure à celle de l'Argent, ce qui s'oppose aux résultats fournis par la microscopie électronique.

Ce désaccord tient probablement à la grande dispersion de la grosseur des grains d'argent autour de la valeur moyenne, dispersion que l'on observe dans les micrographies électroniques et qui est la cause probable du fond continu relativement intense des diagrammes de diffraction. Seuls les cristaux dont la grosseur est inférieure à 200 Å, par exemple, interviennent pour former les anneaux; les autres ne contribuent qu'à la formation du fond continu.

Les films d'Aluminium, au contraire, ont une structure plus uniforme, comme l'attestent également les micrographies électroniques; d'autre part, l'Aluminium, dont le numéro atomique est beaucoup plus faible que celui de l'Argent, est beaucoup plus transparent aux électrons; ainsi des cristaux beaucoup plus gros peuvent intervenir dans la formation des anneaux qui présentent un contraste excellent.

La dimension moyenne effective des cristaux d'Argent est certainement beaucoup plus grande que la valeur calculée, il est fort probable que les films d'Argent contiennent des cristaux isolés beaucoup plus gros que les plus gros cristaux contenus dans les films d'Aluminium, et ce sont ces cristaux isolés que l'on voit au microscope électronique.

M. J. Calvet [14] a montré que les impuretés avaient une grande influence sur la dimension des grains dans l'Aluminium. L'Aluminium utilisé dans le présent travail, qui a été fourni par la maison Johnson Matthey,

était destiné à l'analyse spectrale; il contenait environ $\frac{0.1}{1.000}$ d'impuretés.

De toute façon, il serait intéressant d'étudier des films obtenus avec des échantillons différents, dont les impuretés auraient été soigneusement déterminées par analyse spectrale.

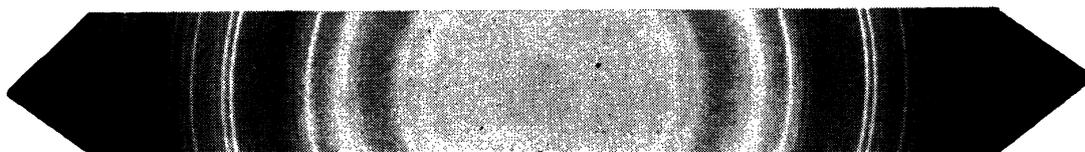
Oxydation des films d'Aluminium sous l'action d'un recuit en présence d'air. — Lorsqu'on pousse le recuit dans l'air à une température supérieure à 400° C, il se produit une oxydation des films d'autant plus rapide que

la température est plus élevée. La diffraction électronique par transmission est, d'ailleurs, une méthode excellente pour étudier la variation de la vitesse d'oxydation en fonction de la température.

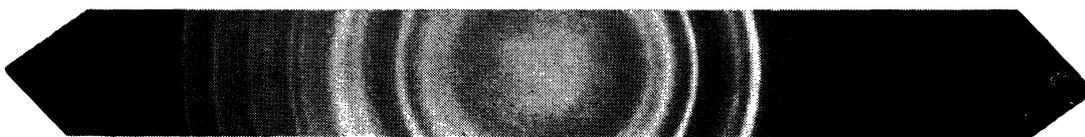
La figure 25 montre l'évolution du diagramme pour trois films identiques obtenus en évaporant 2 mg d'Aluminium à 13 cm, lorsque le film subit un recuit de deux heures successivement à 400°, 500°, 600° C.



Aluminium 2 mg. recuit pendant 2 heures à 400° C.



Aluminium 2 mg. recuit pendant 2 heures à 500° C.



Aluminium 2 mg. recuit pendant 2 h. à 600° C.

FIG. 25.

A 400°, on ne distingue aucune trace des anneaux de l'oxyde; à 500°, ces anneaux sont nettement visibles; à 600°, on ne distingue plus les anneaux du métal.

Après ce dernier recuit, la préparation a changé complètement d'aspect; elle est devenue terne, blanchâtre et fragile.

OR

L'Or s'évapore très facilement, soit dans un creuset de tantale, soit simplement en disposant de petits cavaliers sur un fil de tungstène formant une boucle (*fig. 26*).

Les films d'Or interviennent fréquemment dans les travaux de diffraction électronique; pendant longtemps, la maille de l'Or dans les films minces a été considérée comme remarquablement constante et identique à celle du

métal massif; elle était utilisée comme étalon, pour déterminer les constantes réticulaires des cristaux dans les films minces, en produisant sur la même plaque le diagramme du film à étudier et le diagramme de l'Or. D'après des travaux récents [12], la constante réticulaire de l'or diminue en même temps que l'épaisseur du film, si bien que les études faites auparavant auraient donné des résultats erronés.

Nous avons vu comment était déterminée l'épaisseur moyenne des films, lorsqu'on emploie un creuset de tantale. Une méthode semblable est employée pour les évaporations obtenues au moyen de cavaliers placés sur un fil de tungstène. Deux petites plaques de laiton p_1 et p_2 , identiques, sont disposées comme l'indique la fig. 26, à égale distance du cavalier d'Or. Les pesées ont

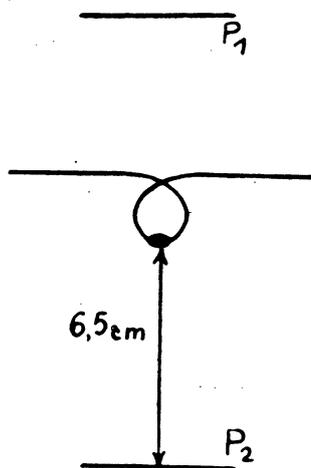


FIG. 26.

montré que la masse de métal déposé est la même sur les deux plaquettes et que cette masse est de 10 à 15 % inférieure à celle que l'on peut calculer par la formule :

$$m = \frac{M S}{4 \pi R^2}$$

M étant la masse du cavalier, m la masse du dépôt et S la surface de la plaquette. Comme les dimensions de la plaquette sont comparables à sa distance à l'échantillon, on a remplacé, dans le calcul exact, le rapport S/R^2 par l'angle solide sous lequel on voit la plaquette depuis l'échantillon.

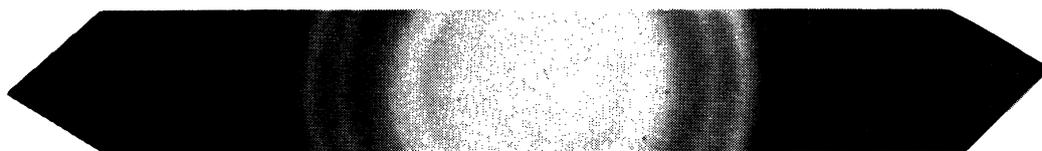
On a observé qu'une petite quantité de métal se dépose derrière les plaquettes, mais comme dans tous les cas une erreur de 30 % sur l'épaisseur est sans importance, nous admettons que l'évaporation s'effectue suivant la loi traduite par la formule précédente. La répartition spatiale du métal peut d'ailleurs, comme avec les creusets, varier avec la masse du métal évaporé

et avec la forme de la goutte obtenue. Cette goutte est cependant assez voisine d'une sphère, et la partie qui se trouve au-dessous du fil de tungstène n'est que légèrement plus importante que celle qui se trouve au-dessus.

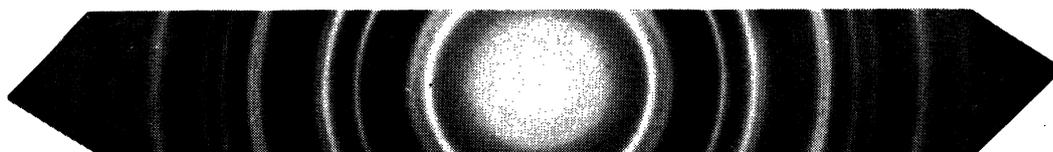
Dépôts examinés. — Cinq films couvrant toute la gamme des épaisseurs utilisables ont été examinés. La figure 27 montre les diagrammes obtenus et la figure 28 les enregistrements correspondants.



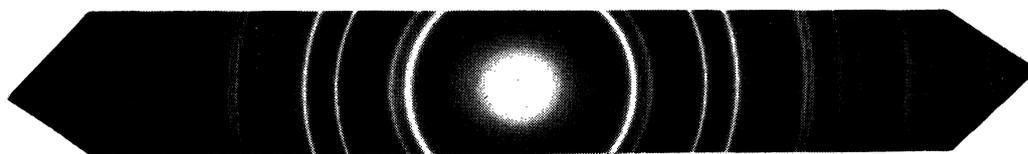
0,6 mg. (1,5 Å).



2 mg. (5 Å).



8 mg. (20 Å).



75 mg. (200 Å).



32 mg. à 6,5 cm. (350 Å).

FIG. 27. — Or.

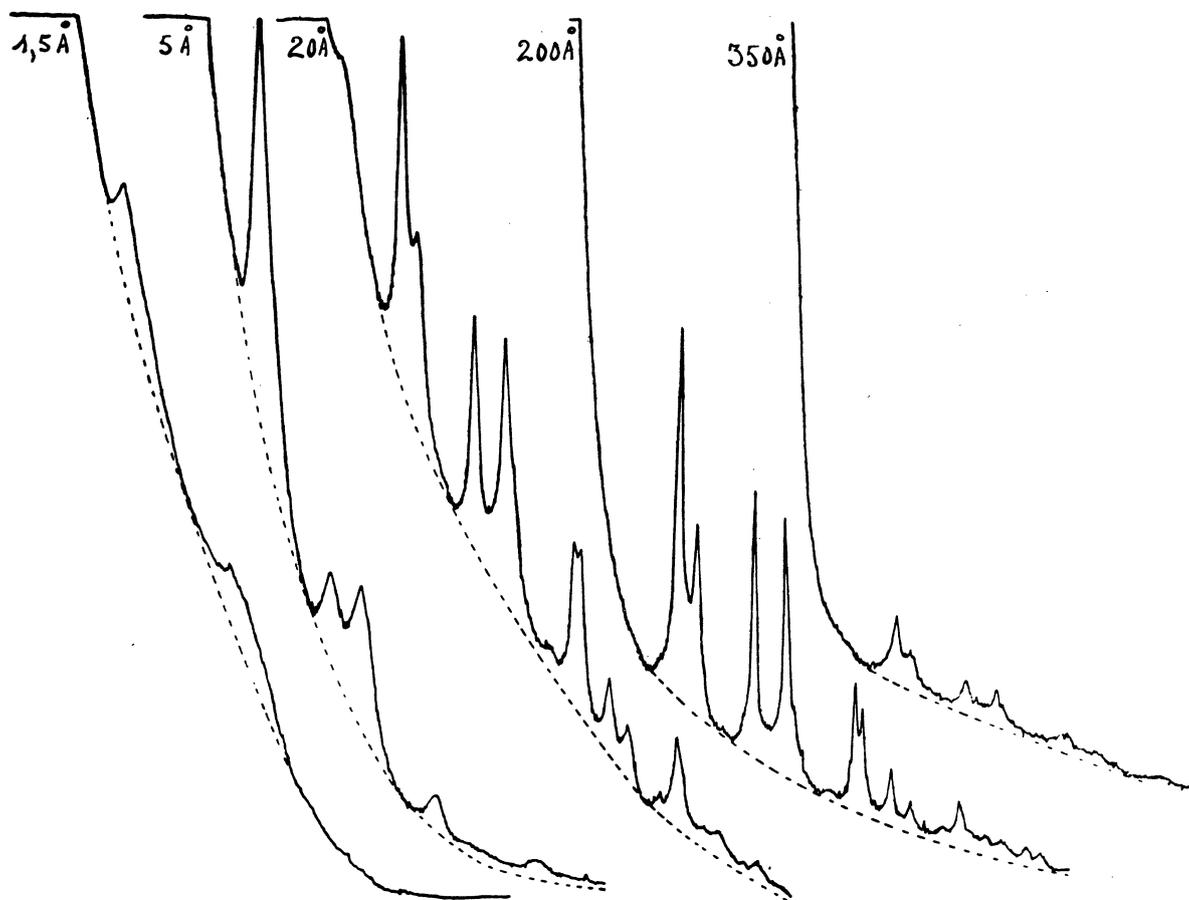


FIG. 28. — Or.

Voici les caractéristiques de ces films :

masse de métal évaporée.....	0,6	2	8	75	32	mg
distance du creuset au film.....	13	13	13	13	6,5	cm
épaisseur moyenne.	1,5	5	20	200	350	Å

Tous ces films ont été obtenus avec le même courant de chauffage du filament.

Largeur des anneaux et dimensions moyennes des cristaux. — Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

épaisseur moyenne du film.....	1,5	5	20	200	Å
largeur des anneaux.	1,7	1,4	0,8	0,4	mm
dimension moyenne des cristaux..	15	20	35	80	Å

La préparation la plus épaisse a donné un diagramme contenant une dizaine d'anneaux visibles sur un fond continu extrêmement intense. La

densité des anneaux n'était que de 10 à 20 % de celle du fond continu. La mesure correcte de la largeur des anneaux est impossible dans ces conditions et n'a pas été faite.

La variation de largeur des anneaux avec l'épaisseur de la préparation est aussi frappante sur les diagrammes eux-mêmes que sur les enregistrements correspondants. Avec la préparation de 1,5 Å, on obtient un premier anneau large et intense et deux autres diffus. La préparation de 5 Å donne un diagramme assez contrasté avec des anneaux larges; les anneaux (311) et (222) sont confondus, de même que (331) avec (420) et (531) avec (442-600). (L'anneau (200) est faible et (400) invisible, ce qui laisserait supposer une légère orientation préférentielle des cristaux.) La préparation de 20 Å donne un diagramme beaucoup plus fin et beaucoup plus contrasté, contenant une quinzaine d'anneaux visibles. Cette fois, les anneaux (311) et (222) sont parfaitement séparés de même que (331) et (420); par contre, (531) et (442-600) sont encore confondus. Enfin, dans la préparation de 200 Å, ces deux derniers anneaux sont aussi nettement séparés.

Les enregistrements conduisent exactement aux mêmes conclusions. Deux anneaux voisins donnent un maximum unique, quand ils sont confondus, et 2 maxima différents, quand ils sont nettement séparés. Il arrive cependant qu'un anneau bien visible à l'œil nu ne donne sur l'enregistrement qu'une inflexion, au lieu d'un véritable maximum.

Pour la préparation de 0,6 mg. (1,5 Å), seul le premier anneau permet de faire une mesure grossière de la largeur. La comparaison de ce diagramme avec celui des autres préparations montre, indiscutablement, qu'il est dû à l'or. Ainsi l'épaisseur moyenne de cette préparation n'est que le tiers environ de celle d'une couche monoatomique uniforme et son diagramme montre qu'elle est cristallisée. On ne reconnaît même pas sur la plaque le diagramme de la pellicule de collodion qui a servi de support. Ce résultat a été obtenu en utilisant des solutions très diluées de collodion (0,25 %) et en les plaçant sur un porte-objet percé seulement d'un trou de 0,3 mm. Dans ces conditions, les pellicules se déchirent moins facilement.

La préparation de 2 mg. (5 Å) représente à peu près l'équivalent d'une couche monoatomique d'or. Il est difficile de dire, d'après la courbe, si ces anneaux sont plus fins que ceux de la préparation de 1,5 Å, à cause de l'incertitude de la mesure sur cette dernière. Dans cet enregistrement, l'anneau (200) n'est même pas accusé, il semble donc qu'il y ait peu de faces du cube perpendiculaires au plan du film.

La préparation de 8 mg (20 Å) donne un diagramme où l'anneau (200) est légèrement accusé; cette fois, les anneaux sont beaucoup plus fins.

La préparation de 75 mg. (200 Å) donne des anneaux fins sur un fond continu dont l'intensité, relativement élevée, varie peu du centre aux bords de la plaque. On obtient la courbe aplatie des préparations épaisses qui sont le siège de diffractions multiples et de diffusion inélastique.

Le tableau ci-dessus montre que, lorsque l'épaisseur moyenne de la préparation varie dans le rapport de 1 à 100, la grosseur moyenne des cristaux varie dans le rapport de 1 à 5 ou 6.

Ces résultats sont à comparer avec ceux qui ont été obtenus récemment par Boswell [12]. Cet auteur trouve que la dimension moyenne des cristaux, dans les films d'or qu'il a étudiés, est comprise entre 15 et 35 Å. Après recuit, il a pu obtenir des cristaux de 40 Å, mais jamais davantage.

Boswell ne donne que de vagues indications sur l'épaisseur moyenne de ses films; il indique simplement que l'évaporation est lente (50 Å par minute), et que les durées de l'évaporation étaient de 2 à 3 minutes. De plus l'auteur a choisi parmi ces diagrammes ceux dont le fond continu n'était pas trop gênant, car il se propose de faire des mesures précises de distances réticulaires, pour étudier leur variation en fonction de la grosseur des grains. Le chiffre de 15 Å, que nous avons trouvé pour les films les plus minces, est exactement le même que celui de Boswell. Par contre, le chiffre de 35 Å, donné comme limite supérieure, correspond dans notre travail à un film d'épaisseur normale (20 Å).

Il est vraisemblable que Boswell n'a pas examiné de préparations d'or épaisses, car il n'aurait pas manqué d'obtenir des anneaux beaucoup plus fins. Ce sont précisément ces fortes épaisseurs qui interviennent dans les ombrages, surtout au voisinage d'un relief.

La vitesse d'évaporation pourrait aussi avoir une influence, mais la vitesse indiquée paraît du même ordre que celle que nous avons employée.

Nos résultats concernant les dimensions moyennes des cristaux paraissent en assez bon accord avec ceux de Germer, bien que ces derniers soient déjà anciens. Cet auteur a examiné des préparations aussi minces que les nôtres : 1,2 et 1 Å qui donnent un diagramme faible et 0,5 Å qui donne seulement le diagramme du support. Les supports sont en formvar, mais pour améliorer le contraste des films les plus minces, Germer évapore une couche de métal sur chaque face de la pellicule.

D'après Germer, la grosseur des cristaux, pour les films les plus minces, est considérée « comme très inférieure à 25 Å », alors que nous avons donné 15 Å, en accord avec Boswell. Pour un film de 20 Å d'épaisseur, la grosseur probable des cristaux est de 50 Å, alors que nous avons donné 35 Å. Germer n'a pas examiné de films plus épais.

La correction due aux dimensions du spot central était beaucoup plus importante que dans le présent travail, donc beaucoup plus incertaine. Le spot central, approximativement carré, avait une diagonale de 4/10 mm. environ. Les valeurs obtenues par Germer paraissent un peu fortes. Pour la correction due au spot central, la formule employée était : $B = B' - b$. La formule $B^2 = B'^2 - b^2$ conduirait à des valeurs plus faibles et plus proches de celles que nous avons obtenues.

Anomalies d'intensité. — Germer a observé également la disparition de l'anneau (200) dans les diagrammes des films les plus minces et en conclut

que ces films sont partiellement « amorphes ». L'anneau (111), correspondant à l'espacement 2,3 Å, serait dû à des atomes jointifs. La préparation contiendrait cependant quelques cristaux qui seraient responsables des quelques autres anneaux diffus observés.

Nous ne partageons pas ces conclusions : pour dire que le film est amorphe, il faut que les atomes soient répartis au hasard. Une telle répartition donnerait des anneaux diffus très larges, comme dans un diagramme de vapeur. Or nous avons trouvé, pour cet anneau (111) très intense, une largeur de 1,7 mm environ et un diamètre de 22 mm. Il faut donc admettre que ce métal se trouve sous la forme de petits paquets d'atomes, dont chacun constitue un réseau croisé normal au faisceau, la distance des atomes étant de 2,3 Å, comme dans le réseau spatial compact. Il est probable que ces paquets contiennent, en fait, plusieurs couches d'atomes plus ou moins complètes; l'ensemble ainsi constitué présenterait une certaine organisation, responsable des autres anneaux observés, qui peuvent être assez intenses comme dans le film de 5 Å.

Nous croyons donc que ces films sont cristallins. S'il y a vraiment une anomalie d'intensité, elle pourrait être due à une orientation sélective de ces petits cristaux, bien que les cas d'orientation de films déposés sur supports neutres soient exceptionnels. Cette anomalie semble exister surtout dans les films les plus minces, d'épaisseur inférieure à 20 Å. L'anneau (200) est peu accusé sur l'enregistrement du diagramme du film de 20 Å; la déviation qui lui correspond représente à peine 10 % de celle qui est provoquée par l'anneau (111). Pour la préparation de 200 Å, l'intensité de (200) représente le 1/4 de celle de (111), alors qu'en supposant les intensités proportionnelles à

$$\frac{S^2 p}{\sin^2 \theta}$$

ce rapport devrait être environ de 1/2. Cette orientation, si elle existe, diminue donc quand l'épaisseur du film augmente, et subsiste peut-être encore en partie dans les films épais.

Un calcul exact est cependant difficile, car il est impossible d'évaluer exactement, d'après la courbe, l'intensité de l'anneau (200). Les anneaux étant très larges, l'anneau (111) déborde sur son voisin et le masque en partie, surtout dans les films les plus minces. Nous avons essayé, mais sans succès, de mettre en évidence une telle orientation cristalline en examinant, sous une incidence de 45°, un film de 6 à 7 Å d'épaisseur moyenne. Le diagramme obtenu présente la symétrie circulaire.

Même pour des épaisseurs moyennes plusieurs fois inférieures à une couche monoatomique de métal, nous pensons que le film est encore cristallin, dans les conditions d'évaporation utilisées. Le fond continu intense du diagramme est dû, à notre avis, au moins pour une bonne part, aux atomes de gaz adsorbés.

PALLADIUM

L'évaporation du palladium est plus difficile que celle des métaux précédents; on la réalise au moyen de petits cavaliers disposés sur un fil de tungstène. Il est assez difficile d'obtenir des dépôts épais en une seule évaporation; les pellicules supports se déchirent plus facilement, lorsqu'on les rapproche trop du filament qui, dans ce cas, doit être porté à une température plus élevée que pour les métaux déjà examinés.

Dépôts étudiés. — Les cinq dépôts examinés présentaient les caractéristiques suivantes :

masse de métal évaporée.....	0,7	1,25	2,5	4,5	19 mg
épaisseur moyenne du film recueilli à 13 cm.	3	5	10	20	80 Å

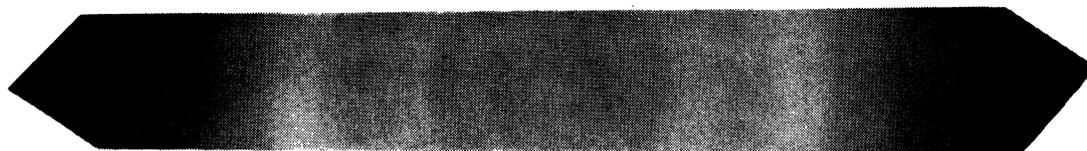
Le film de 3 Å donne un diagramme très voisin de celui de la pellicule de collodion qui lui sert de support. La figure 29 reproduit les diagrammes des quatre autres films et la figure 30, les enregistrements correspondants.

Largeur des anneaux et dimensions moyennes des cristaux. — La variation de la grosseur des grains, en fonction de l'épaisseur, est beaucoup moins importante dans les films de palladium que dans les films d'or, pourvu que la vitesse d'évaporation soit sensiblement la même pour tous. La seule observation des diagrammes, par transparence, suffit pour s'en convaincre.

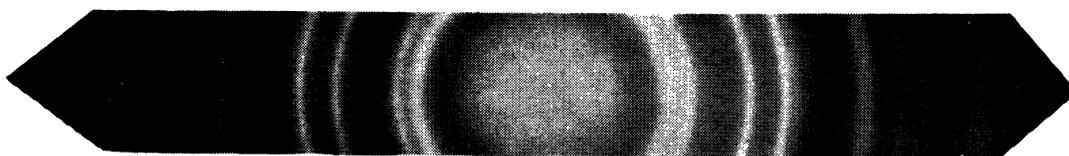
Les préparations de 10 Å et 80 Å ont été évaporées, toutes les deux, avec un courant de 26 ampères. Dans la plus mince, les anneaux (331) et (420) ne sont pas séparés, alors qu'ils le sont nettement dans la plus épaisse; mais cette séparation, pour être très nette, est néanmoins le résultat d'une diminution très faible de la largeur des anneaux. L'unique anneau large du film le plus mince est séparé en deux, dans le film le plus épais, par un anneau légèrement plus clair de $\frac{2}{10}$ de mm de largeur environ.

Le microdensitomètre n'accuse pas cette séparation. Le maximum unique, obtenu avec le film le plus mince, devrait contenir, dans le cas du film le plus épais, une crevasse d'environ 1 mm. de largeur et 2 ou 3 mm de profondeur; mais on n'obtient, en fait, qu'un aplatissement et une dissymétrie dans ce maximum. L'appareil, excellent par ailleurs, n'accuse pas les petites variations de densité, quand elles se produisent sur une largeur trop faible, et ce défaut est d'autant plus sensible que la vitesse d'enregistrement est plus grande.

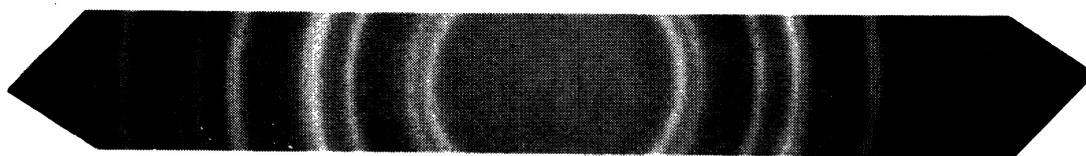
Les diagrammes obtenus avec des films d'épaisseurs différentes se distinguent évidemment par la décroissance du fond continu, lorsqu'on s'écarte du centre de la plaque. Les courbes correspondant aux films épais sont plus plates que celles des films minces et la tache centrale est beaucoup plus petite sur les plaques obtenues avec des films épais.



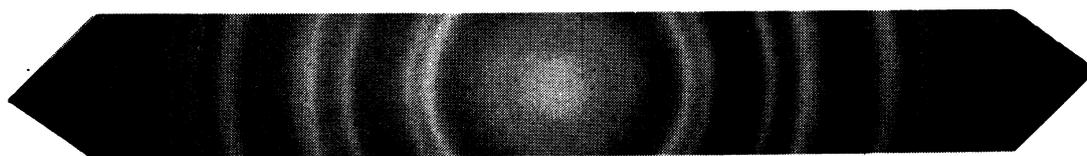
(a) 1,25 mg. (5 Å).



(b) 2,5 mg. (10 Å).



(c) 4,5 mg. (20 Å).



(d) 19 mg. (80 Å).

Fig. 29. — Palladium.

(a, b, d) : évaporations rapides.

(c) : évaporation lente.

Les enregistrements ne permettent pas de mettre en évidence une variation nette dans la largeur des anneaux, lorsqu'on passe d'un film de 10 Å à un film de 80 Å. Dans les deux cas, la largeur mesurée pour les anneaux à la moitié du maximum est de 1 mm. à $\frac{1}{10}$ de mm. près, ce qui correspond pour les cristaux à une grosseur moyenne de : $t = \frac{24}{0,9} = 25 \text{ Å}$ environ. Nous avons vu que dans un intervalle d'épaisseurs comparable 20-200 Å, la grosseur moyenne des cristaux d'or passait de 35 à 80 Å.

Ces résultats montrent pourquoi la résolution obtenue avec des ombrages au palladium est toujours supérieure à celle des ombrages à l'or.

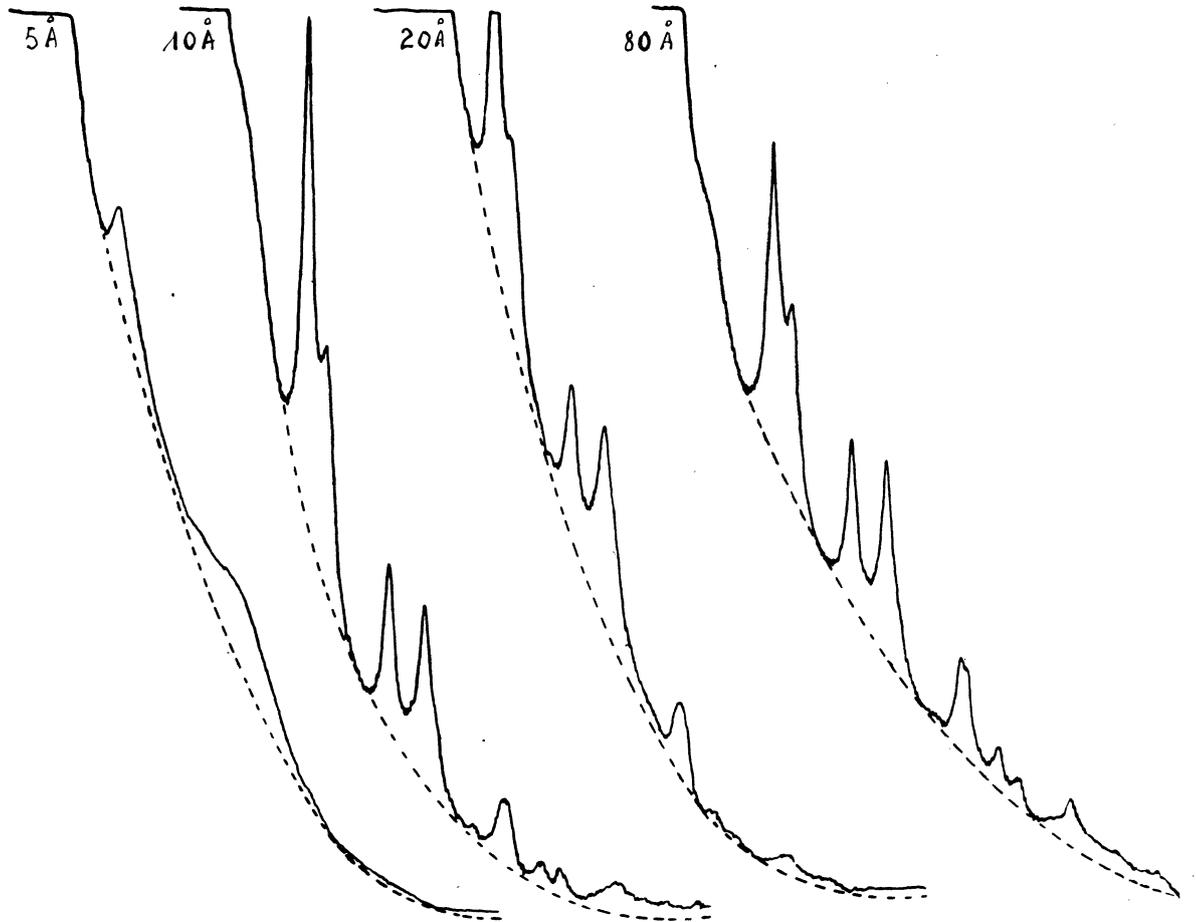


FIG. 30. — Palladium.

Les épaisseurs de métal, nécessaires pour obtenir des effets de contraste dans l'image, sont certainement de l'ordre de 50 à 100 Å, et, pour de tels dépôts, les films d'or contiennent des cristaux environ deux à trois fois plus gros que les films de palladium.

Influence de la vitesse d'évaporation. — Dans les films de Pd, la vitesse d'évaporation semble avoir une influence appréciable sur la grosseur des grains. Le film de 20 Å a été obtenu en 10 secondes et celui de 10 Å en quatre minutes. Les enregistrements donnent, pour les anneaux du plus épais, une largeur de $\frac{12}{10}$ à $\frac{13}{10}$ de millimètre, ce qui correspond à des cristaux de 20 Å de grosseur moyenne, au lieu de 25 Å pour le plus mince. L'observation des plaques par transparence montre que, dans les films de 20 Å, les anneaux (311) et (222) sont confondus, alors qu'ils sont nettement

séparés dans le film de 10 Å. Une évaporation rapide favorise donc la formation de gros cristaux.

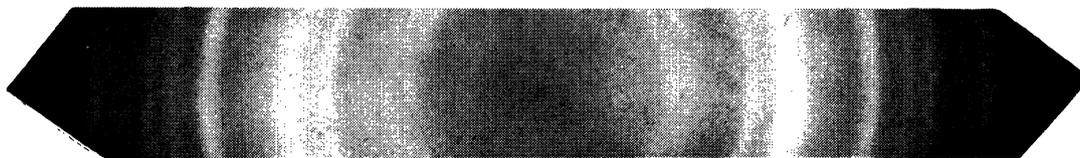
Comme dans le cas de l'or, l'anneau (200) est absent dans les diagrammes des films les plus minces (3 Å, 5 Å), plus apparent avec les films d'épaisseur moyenne (10 Å, 20 Å) et très net dans les films les plus épais (80 Å). Cet effet paraît un peu moins marqué que dans le cas de l'or et semble, comme la largeur des anneaux, affecté par la vitesse d'évaporation. Cet anneau est moins accusé dans le diagramme du film de 20 Å obtenu par évaporation lente, que dans celui du film de 10 Å obtenu par évaporation rapide.

Nous pensons que les conclusions concernant cet anneau, qui ont été énoncées dans le cas de l'or, sont encore valables dans le cas du palladium.

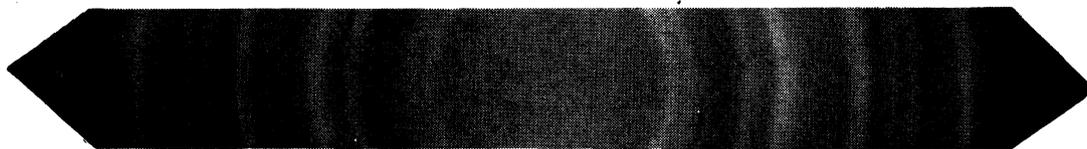
ALLIAGES OR - PALLADIUM

Les cristaux de ces deux métaux sont cubiques à faces centrées et, comme leurs constantes réticulaires sont voisines, on peut prévoir qu'ils formeront des cristaux mixtes en toutes proportions. De tels cristaux mixtes existent d'ailleurs à l'état naturel.

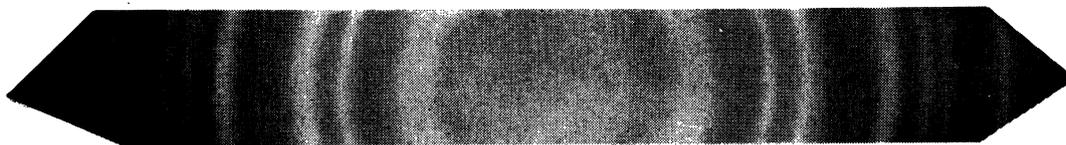
Ces diagrammes d'alliage Au-Pd (*fig. 31*) ont été obtenus, soit à partir



2,5 mg. Alliage à 60 % d'Or.



13 mg. Alliage à 60 % d'Or.



5 mg. Or
11 mg. Palladium Évaporations simultanées.

FIG. 31. — Or-Palladium.

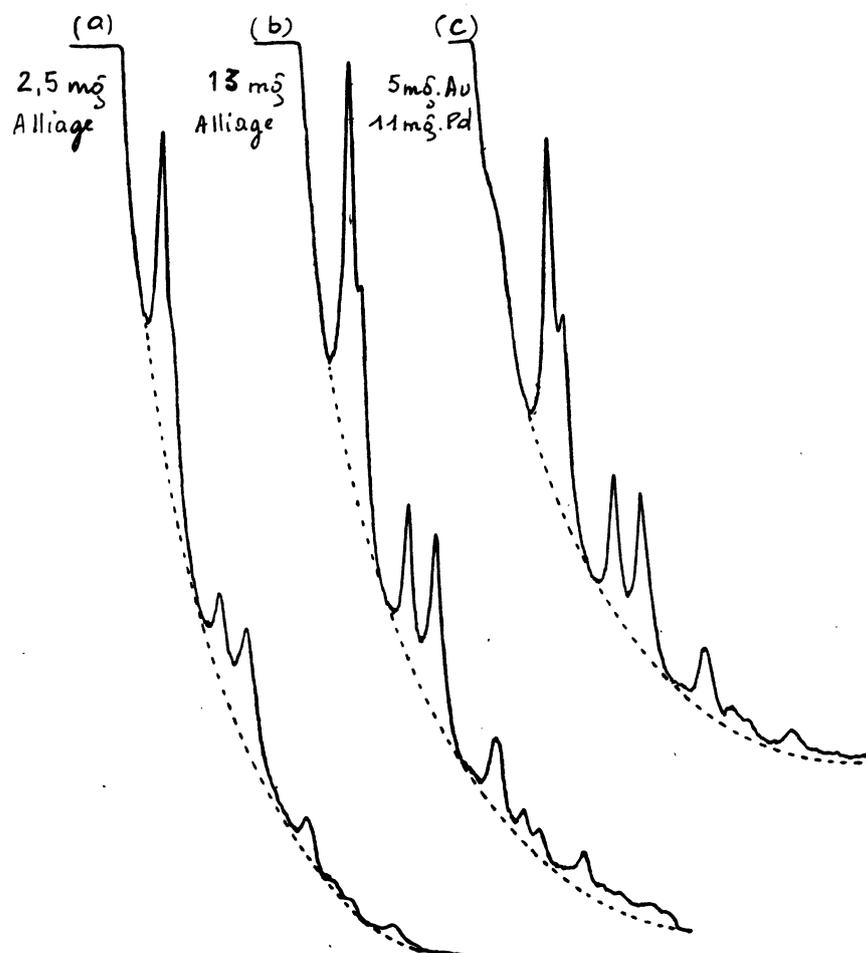


FIG. 32. — Or-Palladium.

a et *b*) Évaporations rapides.
c) Évaporations simultanées.

de l'alliage à 60 % d'or qui est fréquemment utilisé pour l'ombrage des préparations en microscopie électronique, soit en évaporant simultanément ou successivement des cavaliers d'or et de palladium, disposés sur des filaments différents. Dans tous les cas, on obtient un seul diagramme, ce qui prouve la formation de cristaux mixtes. La différence entre les constantes réticulaires des deux métaux est de 5 % ; si une préparation contenait des cristaux séparés d'or et de palladium, les premiers anneaux de ces deux diagrammes pourraient être superposés, causant ainsi un élargissement apparent de ces anneaux, mais la plupart des anneaux extérieurs seraient nettement séparés.

Quand on utilise l'alliage à 60 % d'or, il est indispensable de s'assurer que toute la substance a été évaporée, en pesant le fil de tungstène avant et après l'évaporation. Si une partie de la substance a échappé à l'évaporation, il est impossible de connaître la composition du film. L'or étant beaucoup plus volatil que le palladium, il se produit une sorte de fractionnement, au cours de l'évaporation. Les premières fractions évaporées contiennent une proportion d'or beaucoup plus forte que l'alliage utilisé et, dans les diagrammes obtenus avec ces dépôts, les anneaux sont plus fins que lorsqu'on réalise l'évaporation complète.

Nous ne considérerons que les films obtenus par évaporation complète de l'alliage et dont la composition est par suite bien définie.

Différences entre les régimes d'évaporation pour un alliage et pour un corps pur. — La vitesse d'évaporation, dans le cas de l'alliage Au-Pd, est beaucoup plus difficile à évaluer que dans le cas des métaux purs, à cause du fractionnement qui se produit pendant l'évaporation. Si l'on maintient constant le courant dans le filament, la vitesse d'évaporation est beaucoup plus grande au début qu'à la fin de l'expérience, et cette différence dépend de la masse d'alliage évaporée.

Avec les métaux purs, la vitesse d'évaporation croît au contraire du début à la fin de l'opération; cet accroissement est causé surtout par l'augmentation de la résistance électrique de la partie utile du filament, au fur et à mesure de la disparition du métal, qui mouille le filament et le shunte sur une certaine longueur. La présence du métal augmente aussi la surface de rayonnement et, par suite, le refroidissement à l'endroit considéré; au cours de l'évaporation, cette surface de rayonnement diminue, ce qui favorise l'élévation de la température; mais cette cause influe beaucoup moins sur la température du filament que la variation de la résistance électrique, surtout lorsqu'on évapore en quantité appréciable un métal fortement conducteur comme l'or. Il est facile de vérifier qu'une évaporation avec un creuset de tantale rempli d'or est très difficile, sinon impossible, alors que cette évaporation s'obtient très facilement avec deux ou trois fois moins de substance.

Les considérations précédentes sont valables dans le cas de l'évaporation d'un alliage, mais avec l'or-palladium, la goutte s'enrichit en palladium au cours de l'évaporation et, en fin de compte, la vitesse d'évaporation diminue considérablement. Pratiquement, on est conduit à augmenter le courant, pendant l'évaporation de l'alliage. Si, sur un filament de même diamètre, l'or s'évapore correctement avec un courant de 23 ampères et le palladium avec un courant de 27 ampères, on fera varier le courant à peu près entre ces deux limites, au cours de l'évaporation, ou entre deux limites légèrement plus basses, car l'alliage s'évapore tout de même plus facilement que le palladium pur.

Le régime de l'évaporation dépend, évidemment, de la courbe d'équilibre de l'alliage fondu en présence des vapeurs de ses constituants.

Largeur des anneaux et dimensions moyennes des cristaux. — Lorsque la proportion des constituants varie, on passe d'une façon continue du diagramme de l'or pur à celui du palladium pur, mais, en moyenne, la largeur des anneaux rappelle les diagrammes du palladium plutôt que ceux de l'or (*fig. 31*).

Il n'y a que peu de différence entre les diagrammes obtenus en évaporant à la même distance 16 mg de palladium, d'une part, et 13 mg d'alliage à 60 % d'or, d'autre part, et ce sont les anneaux obtenus avec l'alliage qui sont les plus larges. Les anneaux (331) et (420) sont nettement séparés dans le diagramme du palladium, alors qu'ils sont confondus dans le diagramme de l'alliage. Néanmoins, cela ne peut conduire à aucune conclusion, étant donné l'incertitude sur les vitesses d'évaporation.

Ce dernier diagramme se rapproche encore de celui qu'on obtient avec 4,5 mg de palladium évaporés lentement, mais cette fois ce sont les anneaux du palladium qui sont un peu plus larges. Les enregistrements de ces trois diagrammes (*fig. 32*) ne permettent pas de les différencier d'une façon nette, car, dans les trois cas, la largeur des anneaux est comprise entre 11 et 13/10 de mm.

Il n'est pas possible de trouver, soit sur les plaques, soit sur les enregistrements, une différence de largeur entre les anneaux de deux diagrammes d'alliage Au-Pd, obtenus avec des films dont les épaisseurs moyennes sont dans le rapport de 1 à 5.

Nous avons évaporé simultanément sur deux filaments de tungstène différents 5 mg d'or et 11 mg de palladium à une distance de 13 cm. Les deux métaux ont été évaporés en quatre minutes. Le diagramme de ce film contient des anneaux qui paraissent légèrement plus larges que ceux donnés par le film déjà cité, correspondant à 13 mg d'alliage. La largeur des anneaux mesurée sur les enregistrements est de 12/10 mm, dans le premier cas et plutôt 11/10 mm, dans l'autre; la différence n'est certainement pas supérieure à 1/10 mm, bien que la proportion de palladium soit de 40 % dans un film et de 70 % dans l'autre.

On peut donc admettre que les films, contenant au moins 40 % de palladium, sont formés de cristaux de même grosseur que les films de palladium pur. Comme l'évaporation de cet alliage est plus facile que celle du palladium pur, on comprend que son emploi se soit généralisé dans la technique des ombrages.

URANIUM

L'Uranium est de tous les métaux, étudiés dans ce travail, celui dont l'évaporation est la plus difficile. Elle est cependant relativement aisée, si l'on emploie un petit panier de tungstène, obtenu en enroulant un fil de métal sur l'extrémité d'une vis à bois. Des copeaux d'uranium, placés dans ce creuset, sont vaporisés à une température qui dépasse 2.000° : le panier de tungstène émet une lumière presque aussi éblouissante que celle du

filament d'une grosse lampe à incandescence. Il arrive assez fréquemment que le panier de tungstène soit détruit, avant qu'une quantité appréciable de substance ait été vaporisée.

Il est difficile, avec ce métal, de contrôler la vitesse d'évaporation et de la faire varier dans de larges limites, car la température n'est pas déterminée en fonction du courant, et elle varie d'un point à l'autre du panier de tungstène.

Il n'est pas possible de fabriquer deux paniers identiques et de mesurer une constante d'évaporation, comme dans les autres cas, car la répartition dans l'espace du métal évaporé dépend de la disposition même des copeaux d'uranium à l'intérieur du panier de tungstène. D'ailleurs une quantité appréciable et variable de substance s'évapore par la partie inférieure du panier et entre les spires du fil. Il est donc impossible d'apprécier l'épaisseur du dépôt.

Pour cette raison, nous n'avons examiné qu'un seul film d'uranium obtenu en évaporant, à 13 cm de la pellicule, 7,5 mg d'uranium. Le diagramme (*fig. 33*) de ce film est caractéristique de la structure cubique à

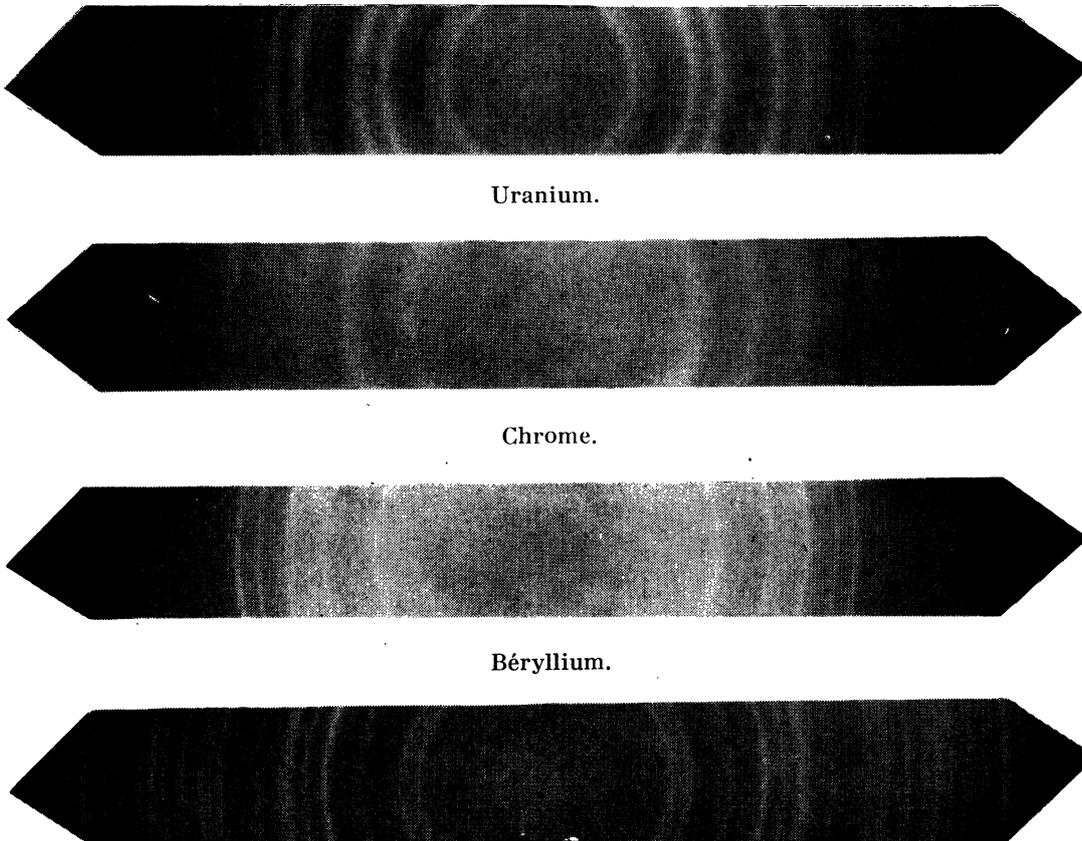


Fig. 33. Béryllium recuit pendant 2 heures à 400° C.

faces centrées, comme avec les métaux précédents, mais les anneaux ont un diamètre beaucoup plus petit.

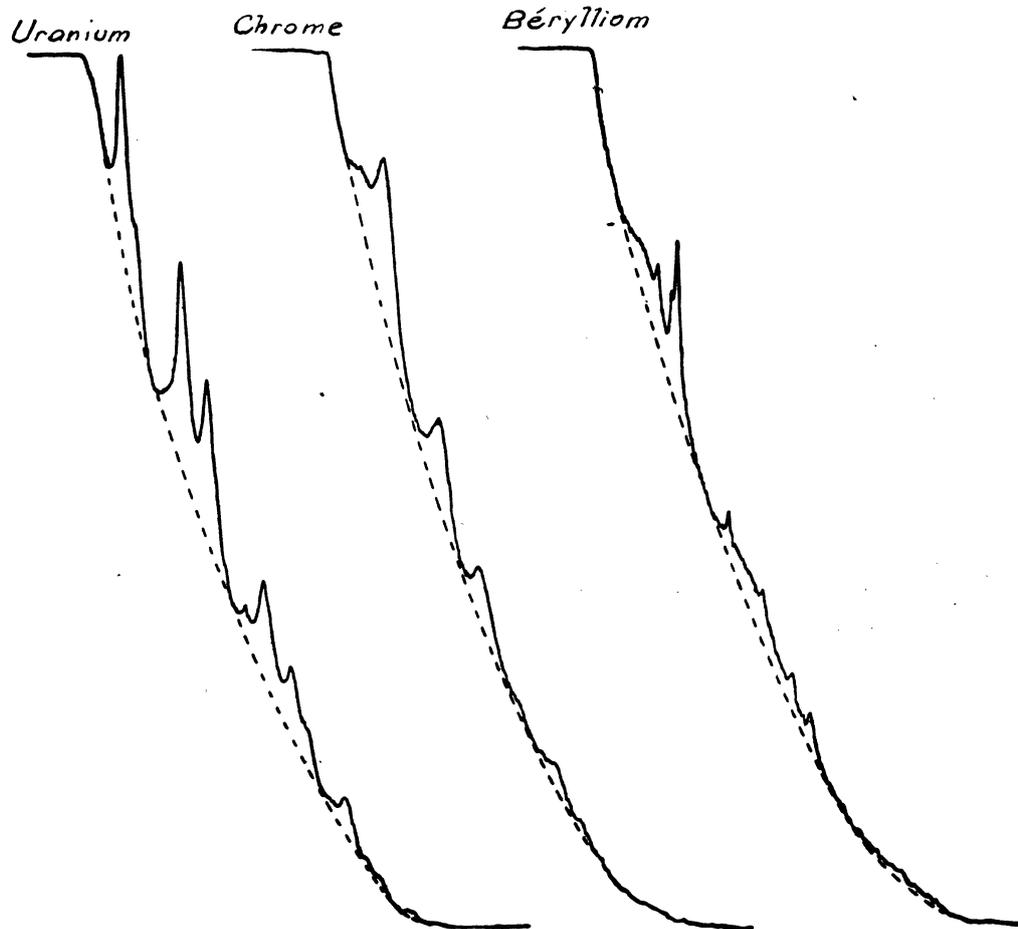


FIG. 34.

La constante réticulaire correspondante serait comprise entre 5,47 et 5,55 Å. Cette structure n'a aucun rapport avec ce que nous savons de l'Uranium. En réalité, le diagramme obtenu est celui de l'oxyde UO_2 .

D'après les études réalisées au moyen des rayons X, les atomes d'Uranium forment, dans les cristaux de cet oxyde, un réseau cubique à faces centrées de constante $a = 5,47$ Å, qui s'accorde très bien avec les valeurs calculées d'après nos diagrammes de diffraction électronique. Les atomes d'oxygène, dont le numéro atomique est beaucoup plus faible que celui de l'Uranium, ont un facteur de diffusion atomique négligeable par rapport à celui du métal; le diagramme obtenu est celui d'un réseau d'atomes d'Uranium ayant une maille cubique à faces centrées de constante $a = 5,47$ Å.

La largeur des anneaux paraît légèrement inférieure à celle que nous avons trouvée dans les diagrammes de palladium. La dimension moyenne des cristaux est de 25 Å et sensiblement la même dans les films de palladium et d'oxyde d'uranium, mais il faudrait une étude plus complète, pour conclure d'une manière définitive.

CHROME

Ce métal a une maille cubique centrée, tandis que tous les métaux considérés précédemment ont la structure cubique à faces centrées.

Le chrome a été vaporisé, comme l'uranium, au moyen de paniers confec-tionnés avec du fil de tungstène, suivant la méthode déjà décrite. Les remarques formulées à propos de la vaporisation de l'uranium sont encore valables dans le cas du chrome; il ne sera donc pas possible de contrôler, même grossièrement, l'épaisseur du dépôt et la vitesse d'évaporation.

Le film, obtenu en évaporant 1,75 mg de substance à 13 cm, donne un diagramme (*fig. 33*) peu contrasté et formé d'anneaux très larges; ces anneaux paraissent plus larges que tous ceux qui ont été obtenus avec les métaux précédents, ce qui serait en accord avec la bonne résolution que permettent les ombrages au chrome. L'enregistrement de ce diagramme peu contrasté ne permet pas de faire une bonne mesure de largeur des anneaux. On peut évaluer cette largeur à 1,6 mm environ, ce qui donnerait 15 Å pour la grosseur moyenne des cristaux.

Un film, obtenu en évaporant 8 mg de substance, a donné un diagramme dont le contraste est plus mauvais que pour le précédent et dont les anneaux paraissent avoir la même largeur.

Un diagramme tout différent, beaucoup plus contrasté, avec des anneaux beaucoup moins larges, a été obtenu en évaporant 6 mg de chrome dans un panier ayant déjà servi pour l'évaporation précédente.

Les spires de ce panier avaient déjà été mouillées par le chrome, au cours de l'évaporation antérieure, et les intervalles plus ou moins bouchés; il est donc probable que l'épaisseur du film obtenu dans cette évaporation était beaucoup plus grande et qu'il en a résulté des anneaux plus fins.

BERYLLIUM

Comme les deux précédents, ce métal a été évaporé dans des paniers en fil de tungstène; les évaporations de beryllium, qui portent sur des masses de métal de 6 à 8 mg, ont été réalisées en 2 ou 3 minutes, donc à faible vitesse et les diagrammes obtenus (*fig. 33*) rappellent ceux des films d'aluminium préparés par évaporation lente. Les anneaux sont caractéristiques de la structure hexagonale du métal, mais ils sont peu contrastés et leur finesse est comparable à celle des anneaux de l'aluminium. D'après les enregistrements (*fig. 34*), cette largeur est de 0,3 à 0,4 mm, ce qui correspond à des cristaux d'une grosseur moyenne de 100 à 120 Å.

Comme dans le cas de l'aluminium, la diffraction électronique par transmission permet de suivre très facilement l'altération des films, lorsqu'on les recuit en présence d'air. La figure 36 donne les diagrammes d'un film de beryllium non recuit et d'un film recuit pendant deux heures à 400° C.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

A. — STRUCTURE CRISTALLINE DES DÉPÔTS.

Les diagrammes obtenus ont montré que, dans tous les cas, la structure cristalline des films métalliques est la même que celle du métal massif.

B. — STRUCTURE LACUNAIRE DES FILMS MINCES MÉTALLIQUES.

Pour les métaux examinés, les films dont l'épaisseur moyenne est inférieure à une limite qui varie de 20 à 100 Å suivant les cas, sont formés de cristaux dont la grosseur moyenne est largement supérieure à l'épaisseur du film. Ce résultat confirme la structure lacunaire de ces dépôts.

C. — INFLUENCE DE LA VITESSE D'ÉVAPORATION.

Dans le cas du palladium, une faible vitesse d'évaporation provoque une légère augmentation de la dimension moyenne des cristaux. Avec l'aluminium également, les films obtenus par évaporation lente donnent des anneaux un peu plus larges, mais l'étude quantitative est difficile avec ce dernier métal, à cause de la finesse des anneaux et du fond continu qui voile les diagrammes.

Les études au microscope électronique [25] ont montré aussi que, dans les films d'aluminium, la grosseur des grains augmente avec la vitesse d'évaporation.

D. — INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DU FILM SUR LA GROSSEUR DES CRISTAUX.

La grosseur des cristaux augmente, en général, avec l'épaisseur du film; nos observations ont montré que cette influence était très grande dans le cas de l'or, très nette dans le cas de l'argent ou de l'aluminium et insignifiante dans le cas du palladium ou de l'alliage or-palladium.

E. — RÉOLUTION QUE PERMETTENT LES OMBRAGES.

Pour des dépôts d'une épaisseur moyenne de l'ordre de 50 ou 100 angströms, la grosseur moyenne des cristaux est de l'ordre de 80 Å pour l'or et de 25 à 30 Å pour le palladium ou l'alliage or-palladium. Les films d'uranium et de chrome examinés donnent le même résultat que ceux de palladium. On doit donc s'attendre, avec l'or, à une résolution plus faible qu'avec les autres métaux considérés. Ce résultat a été maintes fois confirmé en microscopie électronique.

Les chiffres ci-dessus ne représentent pas d'une façon rigoureuse la résolution obtenue dans les ombrages avec chacun de ces métaux. D'autres facteurs entrent en jeu, qui varient d'une préparation à l'autre. La forme des cristaux, la façon dont ils « mouillent » le support et la préparation jouent évidemment un certain rôle.

Il paraît même arbitraire de prendre la dimension moyenne des cristaux comme mesure de la résolution que permet d'atteindre la méthode. Cette simplification serait justifiée, si tous les cristaux avaient la même taille, ce qui n'est pas le cas.

On peut, néanmoins, convenir d'une résolution moyenne et il semble évident que le chiffre qui la représente est au moins égal à la dimension moyenne des cristaux. Les valeurs obtenues pour les dimensions des cristaux, dans les différents cas, sont donc nécessairement un peu faibles, pour représenter la résolution chiffrée de chaque méthode; pourtant, si l'on essaie d'apprécier à l'œil la finesse des détails que fait ressortir la micrographie d'une bonne préparation ombrée à l'or-palladium, on trouve bien une valeur de 30 ou 40 angströms comme prévu.

La plupart des préparations de microscopie électronique utilisent, comme support, le collodion ou le formvar que nous avons employés également dans ce travail. La résolution de ces dépôts a donc été étudiée dans les conditions habituelles de leur emploi.

D'autres paramètres influent, peut-être, sur la dimension moyenne des grains et méritent d'être étudiés. La direction du jet de vapeur par rapport au plan de la pellicule, la distance de la pellicule au filament ou au creuset peuvent avoir une influence. Il nous est arrivé de faire varier cette distance du simple au double, sans constater de modification sensible du diagramme. Cette distance pourrait cependant intervenir dans les évaporations lentes dont la durée est de 4 ou 5 minutes; l'échauffement de la préparation aux faibles distances risque alors d'être important et il n'est pas impossible que l'on puisse observer des recristallisations.

Nous avons signalé qu'il serait intéressant, dans certains cas, de pouvoir utiliser un appareil de diffraction électronique, dont la résolution serait encore meilleure que celle de l'appareil décrit dans le présent travail et qui permettrait de travailler sous des tensions de 150 à 180 kilovolts.

La réalisation d'un tel appareil devrait être particulièrement soignée car la formule :

$$t = 0,94 \frac{\lambda}{B} \text{ entraîne } \frac{\Delta t}{t} = \frac{\Delta B}{B}$$

l'erreur sur λ étant absolument négligeable.

Pour obtenir une précision donnée sur t , il faut donc atteindre la même précision sur B . $\frac{\Delta B}{B}$ doit donc rester constant lorsque la tension s'élève. B , qui est proportionnel à λ , varie comme $\frac{1}{\sqrt{V}}$; ΔB doit donc suivre

la même loi et diminuer quand la tension augmente. La définition du diagramme doit donc être d'autant meilleure que la tension est plus élevée.

L'avantage des tensions élevées réside dans l'augmentation de la profondeur de pénétration cohérente, qui est grossièrement proportionnelle à la tension. Quand la préparation contient une forte proportion de cristaux, de dimensions supérieures à la profondeur de pénétration cohérente, un accroissement de la tension favorise la participation des gros cristaux et les anneaux obtenus sont plus fins qu'ils ne le seraient en l'absence de cette participation.

En résumé, si la préparation est formée de cristaux de grosseur inférieure à la profondeur de pénétration cohérente pour toutes les tensions employées, la valeur obtenue pour t doit être la même, quelle que soit la tension. Dans le cas contraire, les valeurs obtenues pour t devraient augmenter avec la tension.

Il faut noter également que la gamme des épaisseurs utilisables augmente avec la pénétration des électrons, c'est-à-dire avec la tension d'accélération.

F. — RAPPORT DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET ÉLECTRIQUES
DES FILMS MINCES MÉTALLIQUES AVEC LEUR STRUCTURE
ET LEUR TEXTURE CRISTALLINE.

Il est inutile d'attribuer aux films minces métalliques une structure amorphe, pour expliquer leur résistance électrique extrêmement élevée; leur structure lacunaire, qui ne fait pas de doute aujourd'hui, suffit pour rendre compte de cette propriété.

Au contraire, l'interprétation théorique de leurs propriétés semi-conductrices conduit à imaginer l'existence d'une première couche amorphe, constituée d'atomes solidement liés au support. D'après les diagrammes obtenus, il ne semble pas qu'il existe une telle couche suffisamment dense pour être responsable de la conductivité électrique de ces films. Nous avons vu que des films, dont l'épaisseur moyenne est plusieurs fois inférieure à une couche monoatomique, contiennent déjà des cristaux du métal; il semble peu probable que de nouveaux atomes puissent venir se fixer sur ce film déjà cristallin, sous une forme désordonnée. Il est vraisemblable que ces films, d'épaisseur inférieure à une couche monoatomique, sont déjà formés uniquement de cristaux du métal. Le fond continu des diagrammes est dû, à notre avis, à la pellicule support et aux gaz absorbés.

Nous ne croyons pas non plus qu'on puisse invoquer, en faveur de cette couche, l'intensité exceptionnelle de l'anneau (111) dans presque tous les diagrammes de films très minces. Dans tous les cas, la largeur finie de cet anneau montre qu'il est dû à des atomes juxtaposés et plus ou moins ordonnés.

On peut admettre que les atomes commencent par se réunir et s'organiser dans le plan du film, avant de former de nouvelles couches et avant de s'aligner suivant trois directions. Si une telle hypothèse était justifiée, on devrait obtenir une certaine dissymétrie dans la largeur des anneaux, lorsqu'on examine les films les plus minces avec un faisceau incliné à 45°

sur le plan du film. Jusqu'à présent, nous n'avons pas pu mettre en évidence une telle dissymétrie.

Nous avons dit plus haut qu'il serait intéressant à ce sujet de faire des études de grain cristallin sur d'autres supports, tels que l'Alumine, le Quartz ou le Verre, que l'on pourrait chauffer énergiquement, sous vide, avant l'évaporation. Certains auteurs pensent que ce chauffage préalable joue un rôle important*.

De nombreux travaux sont encore nécessaires, avant qu'une explication satisfaisante de ces propriétés puisse être obtenue. Il semble que, jusqu'à présent, les conditions même de l'évaporation ont été fort mal définies. On ne pourra étudier correctement un dépôt métallique que si les conditions de préparation sont suffisamment bien établies, pour qu'on puisse le reproduire exactement avec toutes ses propriétés : pouvoir réflecteur, absorption, résistance électrique, etc... Parmi les conditions à préciser nous trouvons : la nature et la préparation du support, la pureté du métal évaporé, la vitesse d'évaporation et l'épaisseur du dépôt, la distance de l'échantillon et, peut-être aussi, la nature du gaz résiduel, surtout pour les dépôts les plus minces ; peut-être faudra-t-il travailler en atmosphère contrôlée.

(*) Postérieurement à la soutenance de cette thèse, M. P. Larroque a étudié le grain cristallin des films d'Aluminium, d'Or et de Palladium, déposés sur des pellicules amorphes d'alumine ou de silice. Quand le dépôt est de faible épaisseur, le diagramme est voilé par un fond continu intense, dû au support amorphe; quand le film métallique est plus épais, les diagrammes obtenus sont presque identiques à ceux que l'on obtient avec le collodion ou le formvar. Il semble donc que les conclusions tirées du présent travail soient valables quel que soit le support amorphe sur lequel on dépose le métal.

BIBLIOGRAPHIE

OUVRAGES GÉNÉRAUX.

- [1]. R. BEECHING : *Electron Diffraction*, Methuen (Londres).
- [2]. L. DE BROGLIE : *Matière et Lumière*, Albin-Michel (Paris).
- [3]. G. DUPOUY : *Éléments d'Optique Électronique*, 1952, Armand-Colin (Paris).
- [4]. J. KRAMER : *Der Metallische Zustand Vandenhack et Ruprecht*, 1950 Göttingen).
- [5]. N. F. MOTT et JONES : *The theory of the properties of Metals and Alloys*, 1936 (Londres).
- [6]. G. P. THOMSON et W. COCHRANE : *Theory and Practice of Electron Diffraction*, 1939, Macmillan (Londres).
- [7]. F. SEITZ : *The Modern theory of Solids*, 1940, Mc Craw-Hill (New-York et Londres).
- [8]. J. STRONG : *Procedures of experimental physics*, 1943 Prentice Hall (New York).
- [9]. TRILLAT : *Les preuves expérimentales de la mécanique ondulatoire. La diffraction des électrons et des particules matérielles. Actualités Scientifiques et Industrielles 110* (Paris), Herman, 1934.

RÉFÉRENCES PARTICULIÈRES.

- [10]. BAKER, RAMBERG, HILLIER : *J. Appl. Phys.*, 1942, 13, n° 7, 450.
- [11]. J. H. DE BOER et H. H. KRAAK : *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1936, 55, 941.
- [12]. F. W. C. BOSWEL : *Proc. Phys. Soc. Sect. A G. B.*, 1951, 64, n° 5, 465.
- [13]. L. DE BROGLIE : *Thèse*, 1924 (Paris).
- [14]. J. CALVET : *CR*, 1935, 66.
- [15]. COURTEL : *Métaux Corros. Fr.*, 1950, 25, n°s 299-300, 188-99 et 26, n° 298, 145-155.
- [16]. W. C. CALDWELL : *J. Appl. Phys.* 1941, 32, 779.
- [17]. E. DARMOIS, N. MOSTOVETCH et B. VODAR : *C. R.*, 1949, 228, 992.
- [18]. C. DAVISSON et L. H. GERMER : *Phys. Rev.*, 1927, 30, 707.
- [19]. W. ELSASSER : *Naturwiss.* 1925, 13, 711.
- [20]. G. I. FINCH et H. WILMAN : *Ergebnisse der Exackt, Naturwiss.* 1937, 16, 353.
- [21]. G. I. FINCH et S. FORDHAM : *Proc. Phys. Soc.*, 1936, 48, 85.
- [22]. L. H. GERMER : *Bell Laboratories* (New-York), 1939.
- [23]. L. H. GERMER : *ZEITS f. Krist.*, 1938, 100, 277.
- [24]. L. HAMBURGER et W. REINDERS : *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1931, 50, 441 et *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1931, 50, 331. *Ann. Phys. Leipzig*, 1931, 10, 649.
- [25]. G. HASS et N. W. SCOTT : *J. de Phys.*, 1950, 11, 394.
- [26]. J. HILLIER, R. F. BAKER : *J. App. Phys.*, 1946, 17, 12.
- [27]. J. KRAMER : *Ann. Phys.*, 1934, 19, 37. — *Z. Phys.*, 1938, 111, 409. — *Z. Phys.*, 1949, 125, 739.
- [28]. KIRCHNER : *Z. f. Phys.*, 1932, 76, 576.
- [29]. KIRCHNER : *Z. Phys.*, 1930, 30, 1025.
- [30]. G. KRAUTKRAMER : *Ann. Phys.*, 1938, 32, 537.
- [31]. L. LAFOURCADE et R. DARGENT : *J. de Phys.*, 1952, 13, 274. (
- [32]. H. MARK : *Trans. Faraday Soc.*, 1929, 25, 387.
- [33]. N. MOSTOVETCH et B. VODAR : *Semi conducting Materials*, 1951, 260.
- [34]. N. MOSTOVETCH et B. VODAR et T. DUHAUTOIS : 1952, 234, 305.
- [35]. N. MOSTOVETCH et B. VODAR : *C. R.*, 1950, 230, 934. — *C. R.*, 1948, 226, 167. — *C. R.*, 1950, 230, 2008.
- [36]. L. O. OLSEN, C. S. SMITH, E. C. CRITTENDEN : *J. Appl. Phys.*, 1946, 16, 425.
- [37]. E. PICKUP : *Nature*, 1936, 137, 1072.
- [38]. PONTE : *C. R.*, 1929, 188, 244, 909. — *Ann. Phys.*, 1930, 13, 279.
- [39]. A. G. QUARREL : *Proc. Phys. Soc.*, 1937, 49, 279.
- [40]. P. ROUARD : *J. Phys. Rad. Fr.*, 1940, 11, 619.
- [41]. P. ROUARD : *J. Phys.*, 1950, 11, 390.
- [42]. J. E. RUEDY : *J. Appl. Phys.*, 1940, 16, 292.

- [43]. T. B. RYMER, C. C. BUTLER : *Phil. Mag.*, 1945, 36, 821. — 1945, 36, 515.
 - [44]. P. SCHERRER : *Nachr. Götting Ges.*, 1918, 98.
 - [45]. H. SHINOHARA : *J. Phys. Soc. Jap.*, 1949, 4, n° 3, 144.
 - [46]. G. I. SIMARD, C. L. BURTON et R. B. BARNES : *J. Appl. Phys.*, 1940, 16, 832.
 - [47]. P. T. SMITH : *Phys. Phys. Rev.*, 1930, 36, 1293.
 - [48]. SUHRMANN et G. BATH : *Phys. Z.*, 1934, 35, 971.
 - [49]. G. P. THOMSON et A. REID : *Nature*, 119, 890.
 - [50]. G. P. THOMSON : *Proc. Roy. Soc.*, 1929, 125, 352.
 - [51]. G. P. THOMSON, N. STUART et C. A. MURISON : *Proc. Phys. Soc.*, 1933, 45, 381 (Londres).
 - [52]. E. VASSY : *Sc. et Ind. Photog.*, 19, n° 2, 56.
 - [53]. A. C. VAN DORSTEN : *Rev. Techn. Philips, Pays-Bas*, 1950, 12, n° 2, 33.
 - [54]. P. G. WILKINSON, L. S. BIRKS : *J. Appl. Phys.*, 1950, 21, 60.
-

TABLE DES MATIÈRES DU MEMOIRE

INTRODUCTION.	143
La longueur d'onde associée à l'électron.	143
Premières expériences de diffraction électronique.	144
But du présent travail.	146

PREMIÈRE PARTIE.

Construction du diffracteur électronique à focalisation magnétique.

CHAPITRE I

Le générateur de haute tension continue :

Conditions de stabilisation.	149
Le stabilisateur de tension primaire.	149
Le doubleur de tension à redresseurs secs.	152

CHAPITRE II

Groupe de vide.

Le groupe de vide.	158
----------------------------	-----

CHAPITRE III

Le diffracteur.

Le canon à électrons.	160
La chambre d'objet.	160
La chambre photographique.	162
Le tableau de commande.	167

DEUXIÈME PARTIE.

Étude de la structure de films minces métalliques par diffraction électronique.

CHAPITRE I

Résolution obtenue dans l'ombrage des préparations de microscopie électronique suivant le métal ou l'alliage utilisé.	175
Influence du grain cristallin sur les propriétés optiques et électriques des films minces métalliques.	176
Variation de la résistance des films avec la température.	177
Influence du champ électrique.	178
Influence des gaz adsorbés sur les propriétés et la structure des films minces métalliques.	179

CHAPITRE II

Principe de la détermination du grain cristallin par diffraction électronique :

Influence de l'épaisseur du cristal comptée dans la direction du faisceau.	180
Influence des files d'atomes normales au faisceau.	183
Influence des dimensions du spot.	185
Précision obtenue dans les mesures de grains cristallins par diffraction électronique.	185
Influence de l'émulsion et des conditions de développement sur la largeur des anneaux.	186

CHAPITRE III

Travaux antérieurs sur le grain cristallin des films métalliques minces.	191
--	-----

CHAPITRE IV

<i>Résultats expérimentaux.</i>	192
Argent.	195
Aluminium.	198
Or.	203
Palladium.	210
Alliages Or-Palladium.	213
Uranium.	216
Chrome.	219
Béryllium.	219

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Structure cristalline des dépôts.	221
Structure lacunaire des films minces métalliques.	221
Influence de la vitesse d'évaporation.	221
Influence de l'épaisseur du film sur la grosseur des cristaux.	221
Résolution que permettent les ombrages.	221
Rapport des propriétés optiques et électriques des films minces métalliques avec leur structure et leur texture cristalline.	223
