

**ABAISSEMENT
DE LA TEMPÉRATURE DE FUSION
DE PETITS CRISTAUX D'OR
PAR EFFET DE TAILLE THERMODYNAMIQUE**

THÈSE N° 252 (1976)

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE,

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

PHILIPPE-ANDRÉ BUFFAT

**Ingénieur-physicien EPUL
originaire de Vuarrens (VD)**

acceptée sur proposition du jury :

Prof. J.-P. Borel, rapporteur

Prof. R. Niedermayer, corapporteur

Prof. S. Steinemann, corapporteur

Prof. B. Vittoz, corapporteur

Lausanne EPFL

1976

A V E R T I S S E M E N T

Nous avons rédigé ce mémoire dans l'idée que des lecteurs diversement motivés pourraient s'y intéresser. Cela nous a conduit à le diviser en trois chapitres principaux.

Le premier constitue une présentation condensée du travail effectué et de sa place dans le contexte des recherches faites en ce domaine. Il représente une traduction libre et parfois complétée de la publication citée sous ⁽⁴⁶⁾.

Le second montre comment les mesures brutes ont été exploitées. Il précise quelles hypothèses ont été nécessaires aux diverses analyses. Le lecteur y trouvera, en outre, une discussion sur la dépendance du facteur de Debye-Waller avec la taille des cristaux.

Le dernier chapitre contient des informations plus techniques, spécifiques aux conditions expérimentales, et le calcul d'erreur. Nous terminons par une liste des valeurs numériques utilisées pour les constantes physiques de l'or.

Cette division nous a amené à choisir: entre de fréquents renvois ou certaines répétitions, nous avons finalement préféré la fluidité de lecture à la concision la plus stricte.

TABLE DES MATIERES

page

CHAPITRE 1

Présentation d'ensemble de l'effet de taille sur le
point de fusion et des mesures effectuées

§	I.	Introduction	1
	II.	Méthodes d'observation du point de fusion des petites particules	6
	.1.	Disparition de l'état ordonné du solide	6
	.2.	Modification de la vitesse d'évapo- ration des particules au point de fusion	9
	.3.	Modification de la forme de la parti- cule au point de fusion	10
	III.	Phénoménologie	12
	IV.	Montage expérimental	20
	V.	Déroulement de l'expérience	26

	<u>page</u>
§ VI. Traitement des mesures	29
VII. Résultats expérimentaux	35
.1. Comparaison des résultats avec le premier modèle phénoménologique	36
.2. Comparaison des résultats avec le second modèle phénoménologique	39
VIII. Discussion	42

CHAPITRE 2

Présentation détaillée de l'analyse des résultats

§ IX. Analyse des résultats expérimentaux dans le sens du premier modèle phénoménologique	48
.1. Première analyse	50
.2. Deuxième analyse	57
.3. Comparaison des résultats des deux premières analyses	62
X. Analyse des résultats expérimentaux dans le sens du deuxième modèle phénoménologique	66
XI. Facteur de Debye-Waller	70

CHAPITRE 3

Annexes

§ XII.	Distribution de tailles et de masses des particules	85
XIII.	Schéma bloc de l'installation utilisée	95
XIV.	Mesure de l'intensité diffractée	103
XV.	Mesure de la température de l'échantillon	113
	.1. Incertitude due à l'instrument de mesure	114
	.2. Incertitude sur l'égalité des températures régnant dans le four	116
	.3. Synthèse des incertitudes sur la mesure de la température	126
XVI.	Incertitudes entachant les résultats finaux	129
	.1. Incertitude sur la détermination des diamètres $D_f(T)$	130
	.2. Incertitudes sur les valeurs de la tension superficielle γ_s et de sa dépendance en température $\partial\gamma_s/\partial T$	133

	<u>page</u>
§ XVII. Choix des grilles-supports	140
XVIII. Pureté des échantillons d'or	142
XIX. Valeurs numériques des constantes physiques de l'or	146
Bibliographie	148
Remerciements	155

I. INTRODUCTION

Entre le domaine atomique et celui de la matière de dimensions infinies, il existe un intervalle de tailles où la matière condensée possède des propriétés remarquables. Ces modifications des propriétés de la matière en fonction de la dimension sont appelées "effets de taille".

Ainsi, par exemple, dans les petits cristaux métalliques, les conditions aux limites entraînent une séparation des niveaux d'énergie des électrons de conduction qui peut devenir supérieure à certaines énergies caractéristiques, telles que les énergies d'agitation thermique ou de séparation des niveaux Zeemann. Un tel effet de taille, appelé "quantique", se manifeste notamment sur la résonance paramagnétique des électrons de conduction (1, 2, 3). Les propriétés optiques des petites particules sont aussi modifiées (4, 5): éclairons des petits cristaux métalliques, d'un diamètre plus pe-

tit que la longueur d'onde du rayonnement utilisé, et qui sont dispersés dans une matrice isolante. Nous constatons la présence d'une raie d'absorption dont la position et la largeur dépendent de la taille des cristaux, ainsi qu'une absence de diffusion.

Les propriétés physico-chimiques sont aussi influencées par la taille des systèmes considérés. L'effet de taille thermodynamique de petites particules solides métalliques a déjà été étudié sur diverses grandeurs physiques. Parmi elles, citons:

- la dépendance de la pression de vapeur (6-11)
- l'abaissement de la température de fusion (12-24)
- la modification du paramètre de maille cristalline (25-27).

Dans notre travail, nous nous sommes intéressé plus spécialement aux deux derniers effets de taille thermodynamique mentionnés ci-dessus. Bien qu'ils aient été déjà partiellement étudiés, il nous a paru utile de les approfondir. En effet, les mesures de la modification du paramètre de maille qui ont été publiées sont encore assez fragmentaires, et les interprétations qui en sont données sont parfois réfutées

par des auteurs. En outre, elles nous paraissent incomplètes ou insatisfaisantes sur certains points. Ce travail fait l'objet d'une publication séparée (28).

En ce qui concerne l'abaissement du point de fusion, quelques recherches expérimentales ont été faites sur différentes substances dans le domaine des tailles supérieures à 50 Å.

Les résultats sont en plus ou moins bon accord avec les modèles phénoménologiques proposés pour expliquer ce phénomène. Nous avons cherché à confirmer ces résultats et à les prolonger dans un domaine de tailles inférieures à 50 Å. Ce but justifie l'utilisation d'une méthode de diffraction électronique qui s'applique convenablement jusqu'à des diamètres de l'ordre de 20 Å. Lorsque la dimension des particules est inférieure à 20 Å environ, il n'est plus possible d'utiliser la même technique expérimentale ni, d'ailleurs, la même approche phénoménologique pour étudier un éventuel point de fusion de si petites particules. En effet, dans ce cas, la structure de celles-ci s'écarte de plus en plus des formes cristallines de Curie-Wulff ou multi-maclées qui caractérisent les petites particules métalliques pour tendre vers les formes spécifiques des "clusters" (29, 30). Nous avons choisi

d'étudier l'or à cause de sa faible affinité avec l'oxygène et pour sa pression de vapeur relativement basse au point de fusion, ce qui évite un changement de dimensions trop important par évaporation pendant la manipulation.

Il peut paraître curieux d'étudier le point de fusion de petites particules alors que cette notion n'est comprise d'un point de vue théorique qu'en limite thermodynamique (c'est-à-dire pour des systèmes dont les dimensions sont infinies). Néanmoins, pour l'expérimentateur, la température de fusion d'un petit système est définie en ce sens qu'il lui est possible de la mesurer. Dans cette détermination, trois critères de fusion peuvent être essentiellement utilisés:

- a) la disparition de l'état ordonné du solide
- b) la brusque variation de certaines propriétés physiques (pression de vapeur, susceptibilité magnétique, etc.)
- c) la brusque modification de la forme

Des observations de l'abaissement du point de fusion des très petites particules ont été faites selon ces critères, elles feront l'objet d'une description au paragraphe II.

Au paragraphe III, le problème de la fusion sera discuté du point de vue de la phénoménologie et une extension d'un modèle existant sera proposée. Finalement, nous décrirons la technique expérimentale utilisée et nous discuterons les résultats obtenus à la lumière des prévisions déduites des modèles phénoménologiques.



II. METHODES D'OBSERVATION DU POINT DE FUSION DES PETITES PARTICULES

Différentes méthodes d'observation du point de fusion des petites particules ont été décrites dans la littérature. Nous présentons ci-dessous les plus importantes d'entre elles.

II.1. Disparition de l'état ordonné du solide

La diffraction d'électrons de haute énergie par des poudres cristallines donne des diagrammes formés d'anneaux caractéristiques de l'état solide et relativement fins par rapport à ceux diffus produits par les liquides.

En utilisant un porte-échantillon chauffant (ou refroidi) dans un microscope électronique ou un diffractographe électronique, on peut observer, en fonction de la température, de tels diagrammes obtenus sur des échantillons constitués de très petits cristaux, et repérer la température où le changement de morphologie des anneaux se produit. Cette

technique permet l'étude de cristaux de diamètres décroissants jusqu'à quelque 20 Å. Malheureusement, on n'observe qu'un passage progressif d'un diagramme à l'autre, en raison de la dispersion de taille des cristaux constituant l'échantillon. On ne peut donc que définir un domaine de fusion pour un ensemble de tailles, et cette méthode ne s'appliquerait idéalement qu'à un échantillon formé de particules ayant le même diamètre. Cependant, nous montrons par ce travail qu'il est possible, en réalité, de l'utiliser en tenant compte de la distribution de tailles dans le dépouillement des résultats. Pour cela, le changement de morphologie des anneaux doit être étudié quantitativement.

La méthode de diffraction a été utilisée tout d'abord par Takagi ⁽¹²⁾ sur l'étain, le plomb et le bismuth. Ensuite, Blackman et al. ⁽¹³⁾ et Wronski ⁽¹⁴⁾ l'ont employée pour étudier l'étain, puis Coombes ⁽¹⁵⁾ pour le plomb, l'indium et le bismuth. Cette technique a encore été appliquée à l'argent, au cuivre, à l'aluminium et au germanium par Gladkich et al. ⁽¹⁶⁾, ainsi qu'à l'indium par Boiko et al. ⁽¹⁷⁾.

Pocza et al. ⁽¹⁸⁾ ont tenté d'améliorer cette technique en n'utilisant qu'une aire restreinte de l'échantillon pour la

diffraction dans un microscope électronique. Lors du chauffage de la préparation d'indium, ils ont assimilé la température à laquelle le dernier faisceau diffracté caractéristique du solide disparaît à la température de fusion du plus gros cristal dans le champ d'observation. Suivant une démarche proche, Berman et al. ⁽¹⁹⁾ ont étudié des cristaux d'indium par microscopie électronique en fond noir. Ainsi, seuls ceux qui diffractent en direction du diaphragme d'objectif sont observés. En élevant la température, la fusion provoque la disparition de leur image. Les auteurs font l'hypothèse implicite que lorsque la température varie, l'orientation des cristaux par rapport au faisceau ne change pas sous l'effet de réarrangements cristallins ou de déformations du substrat, par exemple. Cette méthode offre l'intérêt de permettre des mesures sur des particules individuelles, mais présente un risque d'erreur dû à l'échauffement de l'échantillon par le faisceau électronique. En effet, la densité du courant utilisé peut être supérieure de plusieurs puissances de 10 à celle nécessaire pour la diffraction électronique. Remarquons en outre que, dans de nombreux microscopes (Philips EM 300, par ex.) l'échantillon est chauffé principalement par conduction et non par rayonnement. Ceci limite l'application de cette technique aux températures relativement voisines de la tempé-

rature ambiante, si l'on veut éviter une trop grande incertitude sur la température réelle des particules.

Des mesures ont aussi été faites par diffraction RX sur des particules Pb, Bi, Ag, etc., disposées dans un vernis par Petrov (20).

II.2. Modification de la vitesse d'évaporation des particules au point de fusion

En observant au microscope électronique l'évolution de petits cristaux d'or à une température constante, un peu inférieure à la température de fusion du métal massif, Sambles (21) a remarqué que leur vitesse d'évaporation s'accroissait brusquement. Il a attribué ce changement à la modification du coefficient d'évaporation lors de la fusion des cristaux amenés au point de fusion par évaporation. L'échauffement produit par le faisceau électronique et les pertes thermiques par rayonnement créent une incertitude sur la relation entre la température mesurée du four et la température réelle des cristaux étudiés. Pour cette raison, Sambles a calculé cette température à partir de la vitesse

d'évaporation du liquide en s'appuyant sur ses travaux antérieurs concernant la loi de Kelvin (effet de taille sur la pression de vapeur du liquide) ⁽⁹⁾. Cette méthode est bien adaptée aux métaux ayant une pression de vapeur de l'ordre de 10^{-5} Torr au point de fusion, donc une vitesse d'évaporation convenable. Cependant, elle est limitée aux particules relativement grosses (100 \AA et plus) puisqu'elle nécessite une mesure précise de la variation de la taille au cours du temps.

II.3. Modification de la forme de la particule au point de fusion

Des échantillons de bismuth et de plomb ont été étudiés par Peppiatt⁽²²⁾ et Blackman et al.⁽²³⁾. Le passage à la forme sphérique de cristaux polyédriques est attribué, selon ces auteurs, à la fusion. Leur méthode consiste à alterner, dans un microscope électronique, des recuits isothermes sans faisceau électronique et des observations à une température un peu inférieure à celle du dernier recuit. Ils admettent que les particules fondues lors des recuits le restent lors de l'observation à cause de la surfusion, et ils évitent ainsi l'effet de l'échauffement dû à l'irradiation par le faisceau électronique. Cependant, cette méthode ne se prête

qu'à l'étude de cristaux qui ont une forme polyédrique bien marquée et bien observable, donc de l'ordre de 200 Å et plus. Elle a toutefois l'avantage de permettre des observations sur des particules individuelles.

Une méthode semblable a été utilisée par Sundquist (31) pour mettre en évidence un éventuel phénomène de rugosité superficielle et d'égalisation des tensions superficielles des différentes faces cristallines. Malheureusement, on sait que l'adsorption favorise le développement des faces cristallines, ce qui rend la méthode délicate (32, 33).

III. PHENOMENOLOGIE

On peut chercher à appliquer une méthode de thermodynamique phénoménologique à des systèmes de taille finie en introduisant, par exemple, le modèle de Gibbs pour tenir compte de l'existence de la surface. Pour un cristal obéissant à la relation de Curie-Wulff $\frac{\gamma_i}{h_i} = \text{cte}$ (où γ_i est la tension superficielle de la face (i), et h_i la distance de cette face à un point donné) on trouve, dans une première approximation, que le potentiel chimique est modifié par un terme additif $2\gamma_i/\rho h_i$ (où ρ est la masse spécifique) (34). Cette variation du potentiel chimique entraîne une modification des propriétés physico-chimiques de la matière. En particulier, la tension de vapeur est passablement plus grande, pour des particules métalliques de l'ordre de 100 \AA , que pour un corps de grandes dimensions (7-11): On doit s'attendre également à un déplacement du point de fusion en fonction de la taille. Plusieurs auteurs ont cherché à calculer ce déplacement dans une approche thermodynamique. Pour cela, deux types de modèles ont été principalement proposés:

- 1) On considère l'existence simultanée d'une particule solide, d'une particule liquide de même masse et d'une phase vapeur. On décrit alors les conditions d'équilibre de ce système (35-37).
- 2) On considère une particule solide entourée d'une mince couche fondue baignant dans la phase vapeur et l'on décrit le comportement de cet objet. L'épaisseur de la couche liquide apparaît comme un paramètre ouvert dont la valeur peut être ajustée selon les résultats expérimentaux (14, 15, 38).

Dans une première approximation, Pawlow a montré que le premier modèle conduit à une relation linéaire entre l'abaissement relatif de température de fusion et la courbure de la surface des particules (35). Le second modèle s'adapte mieux aux résultats expérimentaux par le fait qu'il contient des termes non linéaires en courbure. La figure 1 montre les prévisions déduites de ces deux modèles phénoménologiques à partir des constantes physiques de l'or, tirées de la littérature et citées au paragraphe XIX.

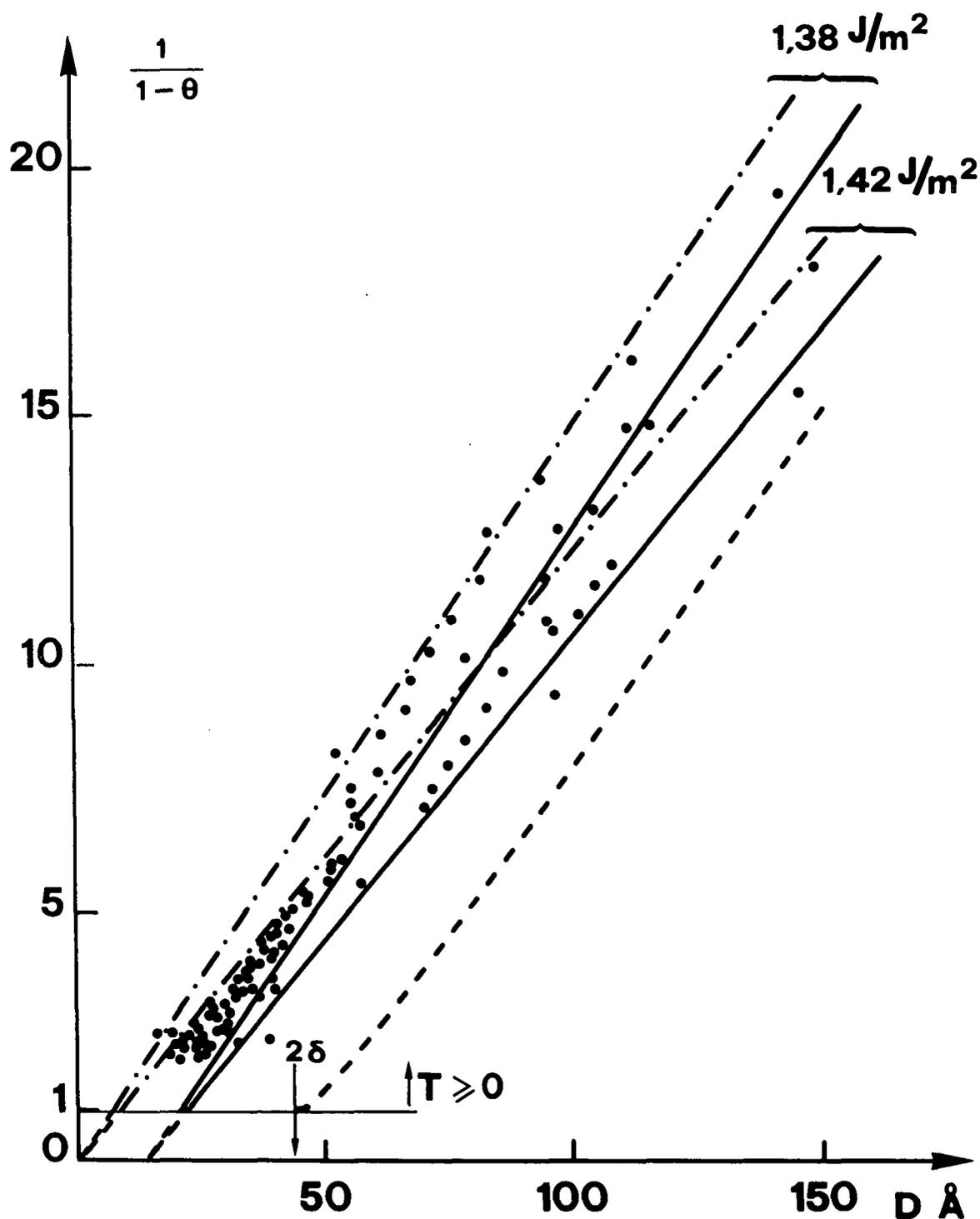


FIG. 1. Valeurs expérimentales et théoriques de $(1-\theta)^{-1}$ en fonction du diamètre des particules. Les courbes ont été calculées avec les valeurs numériques connues dans la littérature (par. XIX) et avec $\gamma_s = 1,38 \text{ Jm}^{-2}$ (Buttner ⁽⁴⁵⁾), ainsi que $\gamma_s = 1,42 \text{ Jm}^{-2}$ (Sambles ⁽²¹⁾).

--- : premier modèle, expression au 1^{er} ordre; — : premier modèle, expression au 2^{ème} ordre;

--- : second modèle; • : valeurs expérimentales selon notre première analyse.

Pour permettre une meilleure comparaison entre les deux modèles, nous avons cherché ici à étendre les résultats de Pawlow en les poussant à un ordre d'approximation plus élevé.

En reprenant un mode de calcul déjà décrit (37), exprimons le potentiel chimique du solide ou du liquide dans le volume de la particule par une série de puissance du type:

$$\begin{aligned} \mu(T,P) = & \mu(T_0, P_0) + \frac{\partial \mu}{\partial T} (T-T_0) + \frac{\partial \mu}{\partial P} (P-P_0) + \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \frac{(T-T_0)^2}{2} + \\ & + \frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} \frac{(P-P_0)^2}{2} + \frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T} (P-P_0) (T-T_0) + \dots \end{aligned} \quad (\text{III.1})$$

Par la suite, nous nous limiterons aux termes du deuxième ordre. L'équation de Gibbs-Duhem

$$- V dp + S dT + m d\mu = 0 \quad (\text{III.2})$$

permet de calculer les coefficients de ce développement.

$$\text{On a:} \quad \frac{\partial \mu}{\partial T} = - \frac{S}{m} = - s \quad (\text{III.3})$$

où s est l'entropie par unité de masse,

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} \quad (\text{III.4})$$

où ρ est la masse spécifique,

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} = - \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial P} = - \frac{\chi}{\rho} \quad (\text{III.5})$$

où χ est le facteur de compressibilité isotherme,

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} = - \frac{\partial s}{\partial T} = - \frac{C_p}{T} \quad (\text{III.6})$$

où C_p est la chaleur spécifique à pression constante,

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T} = - \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial T} \cong \frac{3\alpha}{\rho} \quad (\text{III.7})$$

où α est le coefficient de dilatation linéaire.

Ainsi, l'équation d'équilibre $\mu_\ell = \mu_s$ devient (où ℓ est un indice désignant le liquide et s le solide):

$$\begin{aligned} 0 = & \mu_\ell (T_0, P_0) - \mu_s (T_0, P_0) + (s_\ell - s_s) (T - T_0) + \frac{(P_\ell - P_0)}{\rho_\ell} - \\ & - \frac{(P_s - P_0)}{\rho_s} - \frac{C_{p\ell} - C_{ps}}{2 T_0} (T - T_0)^2 - \frac{\chi_\ell}{2 \rho_\ell} (P_\ell - P_0)^2 + \frac{\chi_s}{2 \rho_s} (P_s - P_0)^2 + \\ & + 3 \left[\frac{\alpha_\ell}{\rho_\ell} (P_\ell - P_0) - \frac{\alpha_s}{\rho_s} (P_s - P_0) \right] (T - T_0) \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

Les grandeurs s , ρ , α , C_p et χ sont prises à la température T_0 et à la pression P_0 . En choisissant pour T_0 et P_0 la tempé-

rature et la pression caractéristiques du point triple des phases de grandes dimensions, on a $\mu_\ell(T_0, P_0) = \mu_s(T_0, P_0)$ et l'équation d'équilibre permet de calculer la grandeur $1-\theta = \frac{T_0 - T}{T_0}$ qui mesure la température relative de fusion.

La pression P_ℓ dans une goutte est donnée par la loi de Laplace

$$P_\ell = P_{\text{ext}} + \frac{2\gamma_\ell}{r_\ell} \quad (\text{III.9})$$

où r_ℓ est le rayon de la goutte et P_{ext} est la pression de la phase gazeuse. Pour les petits systèmes, on peut négliger le terme P_{ext} , car on a $P_\ell \gg P_{\text{ext}}$.

La pression P_ℓ peut également s'exprimer en fonction de $\frac{\gamma_\ell}{r_\ell}$ à la température T_0 .

$$\text{On a} \quad \left. \frac{\gamma_\ell}{r_\ell} \right|_T \cong \left. \frac{\gamma_\ell}{r_\ell} \right|_{T_0} \cdot [1 - (\eta_\ell + \alpha_\ell)(T - T_0)] \quad (\text{III.10})$$

où $\eta_\ell = - \frac{1}{\gamma_\ell} \cdot \frac{\partial \gamma_\ell}{\partial T}$ est la pente relative de la droite

d'Eötvös.

Dans le cas d'un cristal de Curie-Wulff, Defay ⁽³⁴⁾ a montré

qu'il est possible, d'un point de vue purement formel, d'introduire une pression équivalente P_s donnée par la relation:

$$P_s = P_{\text{ext}} + \frac{2\gamma_i}{h_i} \quad (\text{III.11})$$

Avec ces relations, nous allons écrire la condition d'équilibre en tenant compte de l'équation $L = (s_\ell - s_s) T_o$ qui définit la chaleur latente de fusion, ainsi que la relation géométrique

$$r_s = \left(\frac{\rho_\ell}{\rho_s} \right)^{1/3} \cdot r_\ell \quad (\text{III.12})$$

qui est valable pour des petites particules de forme sphérique. Dans ce cas, nous appellerons γ_s la tension superficielle du solide. Le problème de la forme des particules et de la valeur de γ_s sera discuté plus loin. Ainsi l'équation d'équilibre $\mu_\ell = \mu_s$ devient:

$$\begin{aligned} 0 = & L(1-\theta) - \frac{2}{\rho_s r_s} \left[\gamma_s - \gamma_\ell \cdot \left(\frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right)^{2/3} \right] + \frac{C_{ps} - C_{p\ell}}{2} \cdot T_o (1-\theta)^2 - \\ & - \frac{2}{\rho_s r_s} \left[\gamma_s (\eta_s - 2\alpha_s) - \gamma_\ell (\eta_\ell - 2\alpha_\ell) \left(\frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right)^{2/3} \right] \cdot T_o (1-\theta) + \\ & + \frac{2}{\rho_s r_s^2} \left[\chi_s \gamma_s^2 - \chi_\ell \gamma_\ell^2 \left(\frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right)^{1/3} \right] \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

En négligeant les termes de deuxième ordre du développement en série, on retrouve l'équation connue (36):

$$(1-\theta) = \frac{2}{\rho_s L r_s} \left[\gamma_s - \gamma_\ell \left(\frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right)^{2/3} \right] \quad (\text{III.14})$$

Ces deux approximations seront comparées plus loin aux résultats expérimentaux (fig. 5 à 7).

La seconde équation d'équilibre $\mu_s = \mu_g$ permet d'exprimer la pression de la phase gazeuse (pression de vapeur saturante). Au premier ordre, on retrouve bien entendu l'équation de Gibbs-Thomson^(8, 39).

Remarquons encore qu'on rencontre quelques fois dans la littérature la fonction $\ln \theta$ à la place du terme $(\theta-1)$. Dans notre démarche, nous pourrions aussi obtenir cette dépendance logarithmique en utilisant la relation de Clapeyron

$$\frac{dL}{dT} = \frac{L}{T} + C_\ell - C_s \quad (\text{III.15})$$

à la place de la dérivée partielle

$$\left. \frac{\partial L}{\partial T} \right|_p = C_\ell - C_s \quad (\text{III.16})$$

ce qui ne serait pas tout à fait correct.

En développant le 2^{ème} modèle phénoménologique, Wronski (14) et Coombes (15) ont établi la relation suivante:

$$1-\theta = \frac{2}{\rho_s L} \left[\frac{\gamma_{s\ell}}{r-\delta} + \frac{\gamma_\ell}{r} \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right) \right] \quad (\text{III.17})$$

où δ est l'épaisseur de la couche liquide, $\gamma_{s\ell}$ la tension interfaciale solide-liquide et r le rayon total de la particule à une température voisine de son point de fusion. Sambles (40) en a déduit l'expression suivante:

$$\ln \theta = - \frac{2}{\rho_s L} \left(\frac{\rho_\ell}{\rho_s} \right)^{1/3} \cdot \frac{1}{r_s^*} \left\{ \gamma_\ell \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right) + \gamma_{s\ell} \left[1 - \frac{\delta}{r_s^*} \left(\frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right)^{1/3} \right]^{-1} \right\} \quad (\text{III.18})$$

où r_s^* est le rayon qu'aurait la particule à sa température de fusion si elle était entièrement solide. Il est naturel que ces expressions ne contiennent pas la tension superficielle de la phase solide.



IV. MONTAGE EXPERIMENTAL

Nous avons utilisé un diffractographe électronique Balzers KD4 que nous avons spécialement modifié pour ce travail. Le vide est assuré par deux pompes à diffusion à huile avec baffles à azote liquide qui permettent de maintenir, tout au cours de l'expérience, une pression inférieure à $2 \cdot 10^{-6}$ Torr, mesurée au voisinage de l'échantillon par une jauge à ionisation à cathode chaude. De plus, le porte-échantillon est entouré d'une cage en cuivre refroidie par de l'azote liquide.

L'échantillon est formé par condensation de vapeur d'or sur un film de carbone mince monté sur une grille, elle-même en or, comme on en utilise pour la microscopie électronique (les grilles initialement choisies, en tungstène, provoquent la formation de cristaux de W_2C sur le film).

Le porte-échantillon supporte un four (fig. 2) que nous avons réalisé en graphite de pureté spectroscopique.

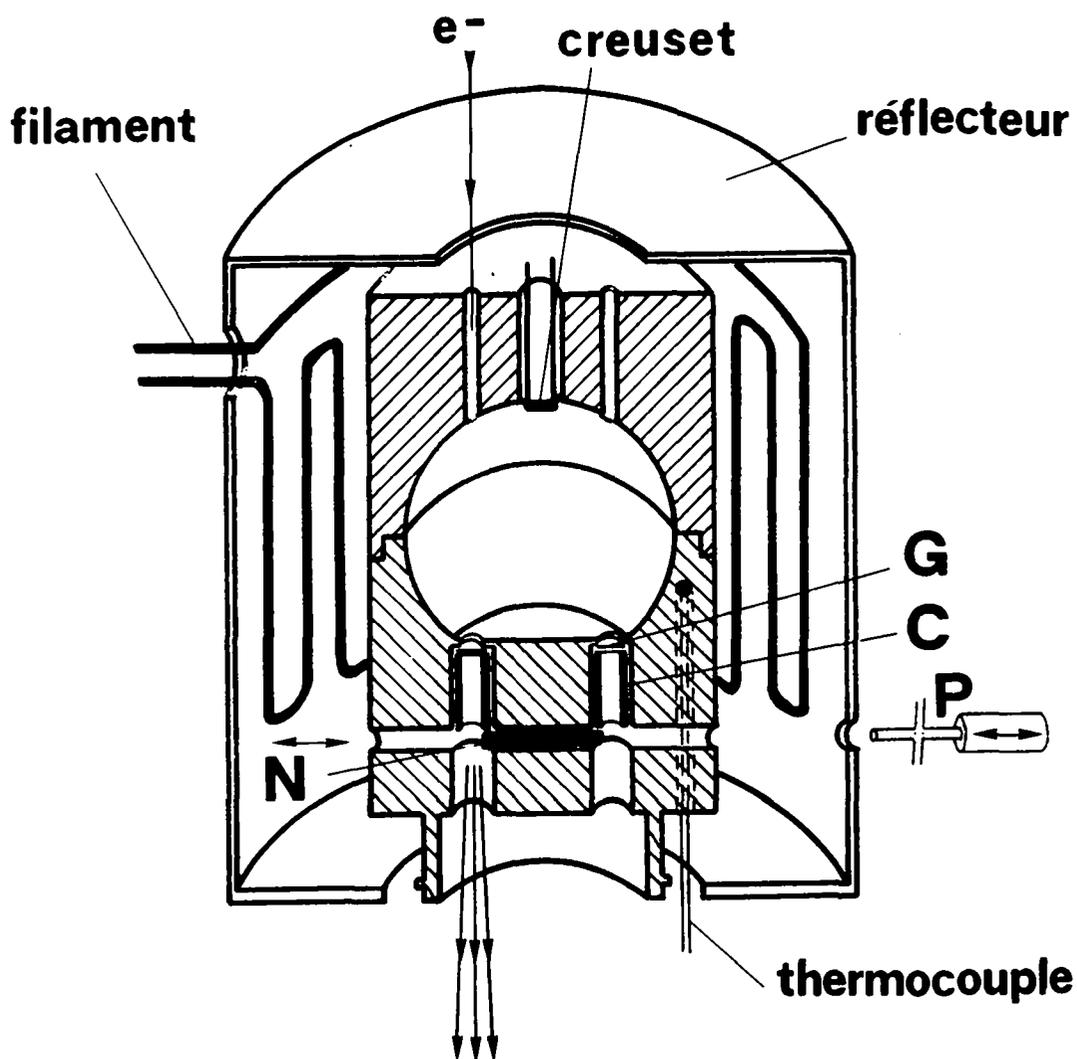


FIG. 2. Schéma du four. Le chauffage est réalisé par bombardement électronique et le réflecteur est au même potentiel que le filament. G : grilles-échantillons; C : cylindres; N : navette bloquant les cylindres C; P : poussoir commandé de l'extérieur.

Le choix de ce matériau est lié à sa faible affinité avec l'or et sa facilité d'usinage par rapport aux métaux réfractaires. De plus, sa microstructure prévient le grippage des pièces mobiles, même après un étuvage à plus de 1400°K sous vide. Pour éviter que des champs magnétiques variables, liés à la puissance de chauffage, ne créent des déviations intempestives du faisceau électronique, nous avons utilisé le bombardement électronique pour chauffer notre four. La cathode est un fil de tantale porté à haute température par un courant constant. Il est bobiné autour du corps central du four, de façon à minimiser le champ magnétique induit. La puissance de chauffage est adaptée aux besoins en faisant varier la tension d'accélération entre le four et le filament de 0 - 1000 volts.

La mesure de la température se fait à l'aide d'un thermocouple Pt-PtRh 10 % dont les fils ont un diamètre de 0,1 mm. Comme il nous semblait illusoire d'assurer un bon contact thermique entre les parois du four et la soudure du couple, nous avons donné à celle-ci la forme d'un disque de 2 mm de diamètre et de 0,2 mm d'épaisseur pour obtenir un rapport surface / volume aussi favorable que possible à une mise en équilibre thermique par rayonnement. De cette manière,

avec une vitesse de chauffage maximale de $0,7^{\circ}\text{K}/\text{seconde}$, l'écart de température entre la jonction du thermocouple et celle des parois reste de l'ordre de 4°K . Finalement, nous mesurons dans ce four une température de fusion de l'or massif comprise entre 1335°K et 1341°K .

Nous utilisons un faisceau de quelque $5 \cdot 10^{-10}\text{A}$ sous une tension d'accélération de 50 kV. Le diamètre du faisceau est de 0,3 mm sur l'échantillon, ce qui donne une densité de courant de $7 \cdot 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$. En admettant que l'équilibre thermique entre les particules et l'enceinte se réalise essentiellement par rayonnement et que le coefficient d'émissivité totale à 800°K soit 0,03 pour l'or ⁽⁴¹⁾, nous avons calculé qu'à cette température une absorption de 1 % de la puissance du faisceau ne conduirait qu'à un échauffement de $0,25^{\circ}\text{K}$ de l'échantillon.

La source pour l'évaporation de l'or est constituée d'un fil de molybdène de 0,8 mm de diamètre, plié en forme de U dont la section inférieure a été écrasée pour représenter approximativement une source plane. En disposant cette surface plane tangentiellement à la cavité sphérique du four et en supposant que le flux d'or évaporé varie avec le $\cos i$

nus de l'angle par rapport à la normale du creuset ⁽⁴²⁾, on peut admettre que les parois internes du four sont couvertes de cristaux de tailles proches de celles de l'échantillon. Celui-ci ne voit l'extérieur du four que sous un angle solide de $4\pi \cdot 10^{-2}$ stéradians, il est ainsi raisonnable de considérer que les particules évoluent sensiblement en équilibre avec leur vapeur.

Afin de pouvoir juger d'éventuelles modifications de la distribution des tailles des particules en cours de manipulation, le four contient deux échantillons à priori équivalents qui peuvent être extraits en cours de manipulation sans casser le vide. Les grilles-suppôts sont tenues dans deux cylindres C retenus par la navette N (fig.2). Un poussoir P, normalement hors du four et sans contact avec celui-ci, peut être manoeuvré de l'extérieur du diffractographe pour chasser la navette et entraîner ainsi la chute d'un échantillon dans une nacelle escamotable, disposée dans la colonne de l'instrument.

La figure de diffraction peut être analysée en divers endroits à l'aide de deux détecteurs, chacun constitué d'une fente d'analyse, d'un scintillateur plastique, sensible au rayonnement β de basse énergie et d'un photomultiplicateur. Nous

avons choisi de mesurer les intensités diffractées autour de la réflexion (220) parce qu'elle est la plus intense qui ne se superpose pas à un des anneaux du liquide, et parce que la théorie cinématique s'y applique mieux que pour les réflexions d'indices inférieurs. Un des détecteurs possède une fente rectangulaire et mobile permettant d'effectuer des mesures en différents points de la figure de diffraction. L'autre est muni d'une fente en arc-de-cercle qui permet une plus haute sensibilité, mais restreint son emploi à la mesure des intensités de l'anneau (220).

Les signaux délivrés par les photomultiplicateurs sont mesurés au moyen d'une technique de détection de phase synchrone ("lock-in amplifier"). Pour moduler le signal, un condensateur plan a été monté entre le canon à électrons et les condensateurs du système d'illumination. Il est alimenté par une tension de forme carrée qui permet de hacher le faisceau à la fréquence de référence. Un second condensateur plan est monté immédiatement sous le four pour dévier les faisceaux diffractés. Attaqué par une tension en dents de scie, il permet une analyse séquentielle de la distribution radiale de l'intensité diffractée dans un domaine angulaire de 6.10^{-3} radians. Un système digital d'acquisition et de trai-

tement de données calcule directement l'intensité $I^r(T)$ du fond continu de référence et l'intensité totale $I^t(T)$ (diffusée et diffractée) de l'anneau (220) et de son fond continu (voir plus loin fig. 3). Ces valeurs et celle de la température correspondante sont perforées à chaque balayage sur une bande pour une analyse ultérieure.

La sensibilité de notre système de détection nous permet de suivre l'évolution de $I^t(T)$ pour des échantillons d'un diamètre aussi petit que 25 Å.

V. DEROULEMENT DE L' EXPERIENCE

Pour éliminer les traces de la manipulation précédente, nous effectuons un chauffage préliminaire du four jusqu'à 1400°K. Après refroidissement, le vide est cassé et deux grilles sont montées dans leur support. Dès que le vide atteint 2.10^{-6} Torr, elles sont chauffées à des températures comprises entre 450°K et 700°K, ce qui permet de contrôler le nombre de centres de nucléation. L'évaporation destinée à déposer l'or sur le substrat dure 5 secondes environ. Pendant cette opération, la température du substrat est choisie entre 300°K et 450°K. Elle joue un rôle important sur la coalescence des particules lors du recuit de formation à 500°K qui suit l'évaporation. Si, lors du recuit, l'intensité de la figure de diffraction apparaît insuffisante pour être mesurée (masse évaporée trop faible) nous procédons à une nouvelle évaporation dès que le substrat atteint sa température initiale.

L'échantillon est amené, une première fois, un peu au-dessus de la température de fusion des plus gros cristaux le constituant, ce qui a pour effet de rendre la distribution des tailles sensiblement invariante vis-à-vis des recuits de fusion ultérieure. La vitesse de refroidissement (7 minutes de 1100°K à 700°K) est suffisamment lente pour que l'échantillon reste dans une situation d'équilibre compte tenu de la taille des particules. Après cette première fusion, un des deux échantillons est largué. Il permettra une analyse de la distribution de tailles initiale. Pour la mesure proprement dite, une seconde fusion est atteinte avec une vitesse de chauffage inférieure à $0,7^{\circ}\text{K/s}^{-1}$. La température et l'intensité totale $I^{\text{t}}(T)$ de l'anneau (220), ainsi que celle du fond continu de référence $I^{\text{r}}(T)$ autour de cette position, sont mesurées séquentiellement. Elles sont enregistrées analogiquement, d'une part, et numériquement par le système d'acquisition de données, d'autre part. La température est augmentée jusqu'à ce qu'il soit impossible de distinguer l'anneau (220) sur l'enregistrement analogique. Nous considérons alors la fusion comme complète et le chauffage du four est interrompu. Parfois, à titre de vérification, nous avons procédé à la répétition de l'expérience avec des résultats reproductibles (compte tenu d'une légère évaporation).

Après solidification des particules et refroidissement jusqu'à la température ambiante, l'échantillon est transporté dans un microscope électronique à haute résolution (Philips EM 300 S) étalonné à partir de la réplique d'un réseau gravé (Fullam, 2160 lignes/mm). Les clichés sont pris en respectant toujours le même cycle de manipulation de l'instrument pour que les effets de rémanence des lentilles magnétiques restent inchangés. La distribution de tailles des particules est déterminée à partir des clichés à l'aide d'un analyseur quantitatif d'images (Quantimet 720, Metals Research) sur 5'000 à 20'000 particules selon leur taille et leur densité sur les micrographies.



VI. TRAITEMENT DES MESURES

Comme nous l'avons exposé, nous mesurons dans un diffractographe électronique à balayage la décroissance de l'intensité diffractée au cours d'un recuit destiné à amener progressivement toutes les particules au-dessus du point de fusion. Au cours du chauffage et de la fusion, le fond continu change d'intensité. Nous avons tenu compte de ce fait dans le dépouillement des résultats. Pour cela, nous avons fait l'hypothèse que seule l'amplitude du fond continu est modifiée, la distribution angulaire restant inchangée (fig. 3). Le domaine angulaire analysé ($\Delta\theta = \pm 0,16 \theta_{(220)}$) est suffisamment petit pour que cette hypothèse soit raisonnable.

Appelons:

- $I^r(T)$ l'intensité du fond continu de référence hors de l'anneau (entre θ_1 et θ_2)
 $I^f(T)$ l'intensité du fond continu entre θ_2 et θ_3

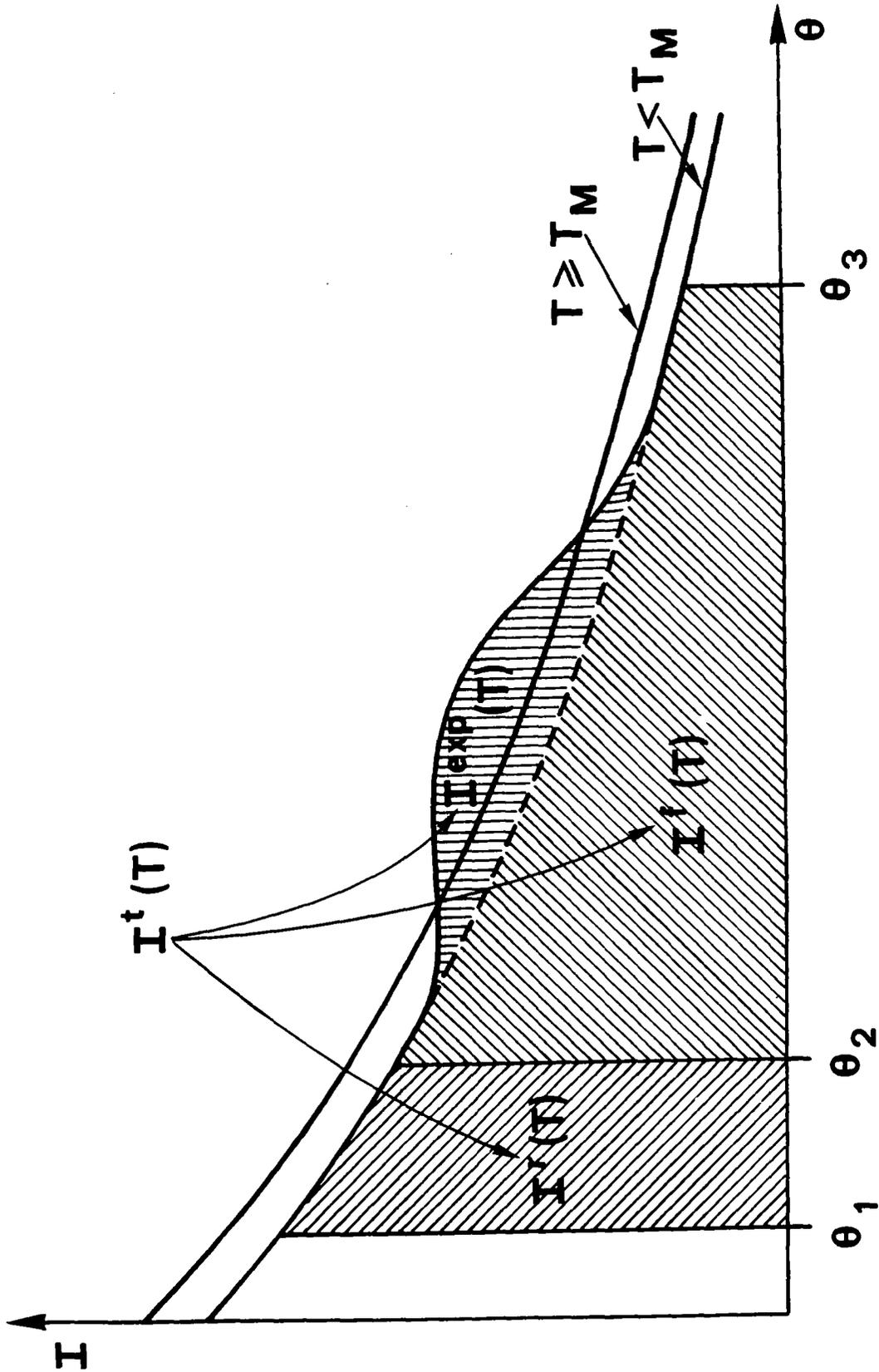


FIG. 3. Définition géométrique des intensités intégrées au voisinage de l'anneau (220). $I^r(T)$ et $I^f(T)$ sont les intensités du fond continu, respectivement entre θ_1 et θ_2 , entre θ_2 et θ_3 . $I^{\text{exp}}(T)$ est l'intensité diffractée par la réflexion (220). $I^t(T)$ est l'intensité intégrée totale entre θ_1 et θ_3 .

- $I^t(T)$ l'intensité totale diffusée et diffractée,
mesurée entre θ_1 et θ_3
- $I^{\text{exp}}(T)$ l'intensité intégrée diffractée, déduite de la
mesure des précédentes
- T_M la température maximale atteinte et à laquelle
l'anneau (220) a complètement disparu.

Puisque $I^{\text{exp}}(T_M) = 0$, nous aurons:

$$I^f(T) = \frac{\left(I^t(T_M) - I^r(T_M) \right) \cdot I^r(T)}{I^r(T_M)} \quad (\text{VI.1})$$

d'où

$$I^{\text{exp}}(T) = I^t(T) - I^t(T_M) \frac{I^r(T)}{I^r(T_M)} \quad (\text{VI.2})$$

On peut prévoir l'évolution de $I^{\text{exp}}(T)$ avec la température lorsque cette dernière est inférieure à la température de fusion la plus basse rencontrée dans l'échantillon. En effet, l'intensité intégrée diffractée par une famille de plans décroît lorsque la température T augmente par accroissement de l'amplitude de vibrations atomiques u , selon une loi du type (43):

$$I^*(T) = I_0 \exp(-2M) = I_0 \exp\left(-16 \pi^2 \langle u^2 \rangle \frac{\sin^2 \theta_B}{\lambda^2}\right) \quad (\text{VI.3})$$

où $\frac{I^*(T)}{I_0}$ est le facteur de Debye-Waller

θ_B - l'angle de Bragg

λ - la longueur d'onde des électrons

I_0 - l'intensité à $T = 0^\circ\text{K}$

Dans un modèle de Debye, lorsque θ_D/T est inférieur à 1, on peut exprimer $\langle u^2 \rangle$ en fonction de T

$$\langle u^2 \rangle \cong \frac{3 h^2}{4 \pi^2 k m} \frac{T}{\theta_D^2} \quad (\text{VI.4})$$

où θ_D est la température de Debye

h - la constante de Planck

k - la constante de Boltzmann

m - la masse d'un atome

Dans ce cas, la quantité $\alpha = -2 \frac{M}{\exp}$ est une constante. La figure 4 montre l'évolution de $I(T)$ avec la température. On y trouve bien une décroissance exponentielle correspondant à un terme d'agitation thermique avec un facteur Debye-Waller unique et une décroissance plus brutale que nous attribuons à la fusion de l'échantillon.

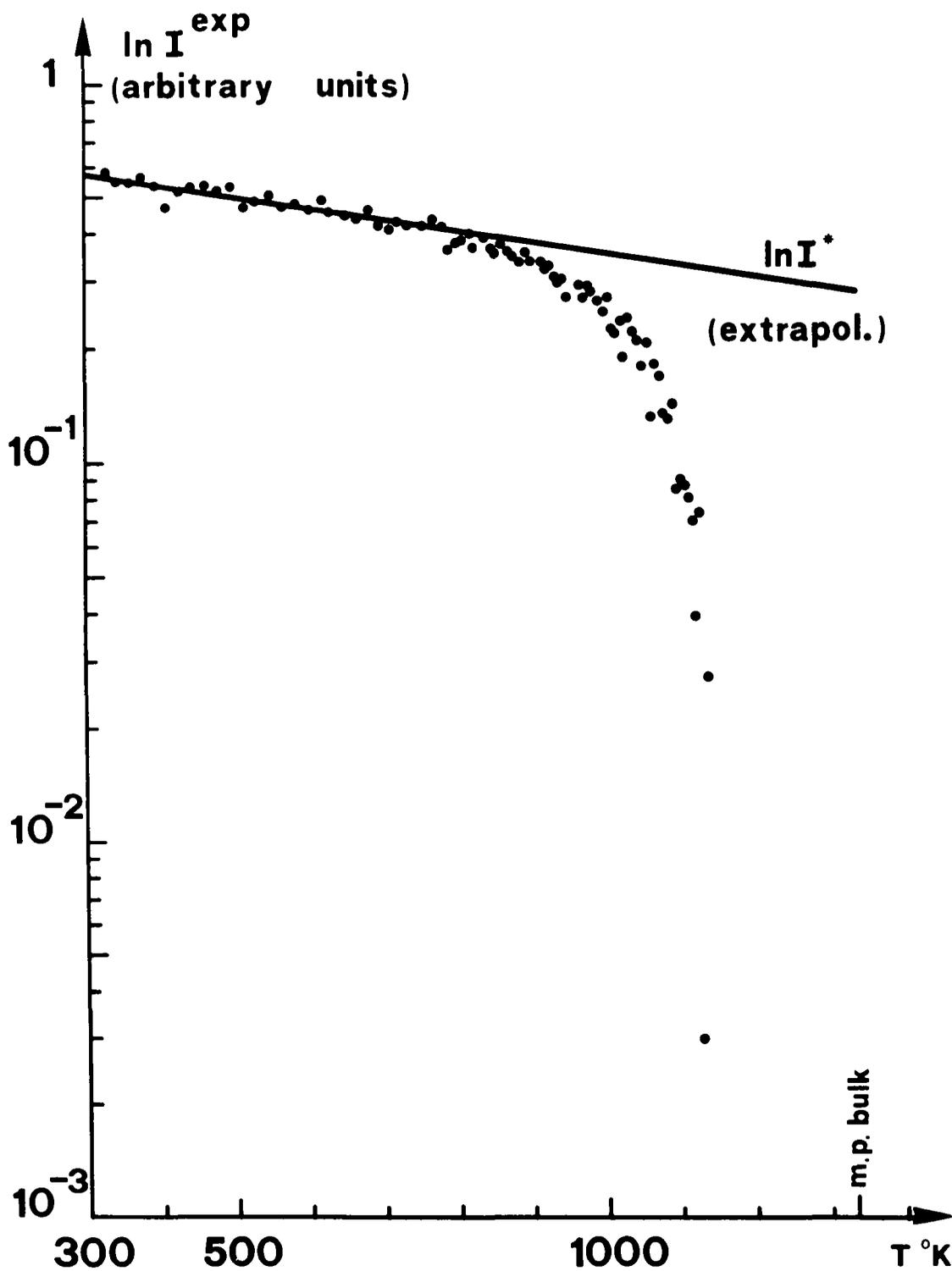


FIG. 4. Dépendance de l'intensité intégrée diffractée $I^{\text{exp}}(T)$ de la réflexion (220) en fonction de la température. $I^*(T)$ est déduite, par extrapolation, des valeurs de $I^{\text{exp}}(T)$ non influencées par la fusion de l'échantillon et représente le terme de Debye-Waller.

La petite taille des particules étudiées nous autorise à utiliser la théorie cinématique de la diffraction électronique⁽⁴⁴⁾. En particulier, l'intensité intégrée diffractée par une famille de plans est proportionnelle à la masse de l'échantillon placé sous le faisceau. Nous pouvons donc écrire:

$$\frac{I^{\text{exp}}(T)}{I^*(T)} = \frac{M^{\text{sol}}(T)}{M^{\text{tot}}} \quad (\text{VI.5})$$

où $I^*(T)$ est ici l'intensité intégrée extrapolée comme s'il n'y avait pas de fusion de l'échantillon à la température T

$M^{\text{sol}}(T)$ est la masse de tous les cristaux encore solides sous le faisceau

M^{tot} est la masse de toutes les particules sous le faisceau

L'analyse quantitative faite sur les clichés de microscopie électronique permet de déterminer la répartition massique de l'échantillon en fonction de la taille des particules. Ces dernières apparaissent comme quasi-sphériques; nous calculons leur distribution intégrale de masse en fonction de leur

diamètre à l'aide de la relation suivante:

$$M(D) = \rho_s \cdot \int_0^D \frac{\pi}{6} D^3 dN(D) \quad (\text{VI.6})$$

où $dN(D)$ est le nombre de particules de diamètre D calculé par interpolation linéaire de la distribution de tailles (déterminée à l'aide du Quantimet) et où ρ_s est le poids spécifique de l'or massif (sa variation par contraction de maille pouvant être négligée (25-28)).

Nous en tirons la masse d'échantillon solide à la température T :

$$M(T)_{\text{sol}} = \rho_s \cdot \int_{D_f(T)}^{D_{\text{max}}} \frac{\pi}{6} D^3 dN(D) \quad (\text{VI.7})$$

où D_{max} est le diamètre de cristal le plus gros rencontré sur les micrographies; $D_f(T)$ est un diamètre au-dessous duquel toutes les particules sont liquides et au-dessus duquel toutes sont encore solides à la température T . Nous calculons de même M^{tot} en faisant porter l'intégration entre les bornes D_{min} et D_{max} (où D_{min} est le plus petit cristal rencontré).

Précisons que nous appelons "diamètre" ou "taille" d'un échantillon le diamètre qui rend maximale la distribution massique $\frac{dM}{dD}$. Nous avons choisi cette définition en remarquant que ce diamètre est celui des cristaux qui apportent la plus forte contribution à la figure de diffraction (avant le début de la fusion).

Ainsi, l'extrapolation de la partie linéaire $\ln I(T)^{\text{exp}}$ dans la zone de fusion conduit aux valeurs de $I^*(T)$ pour l'équation VI.5, d'où la distribution intégrale relative de masse

$\frac{M^{\text{sol}}(T)}{M^{\text{tot}}}$ qui fournit le diamètre $D_f(T)$ des cristaux juste au point de fusion à la température T . Ainsi, en faisant l'hypothèse qu'il n'existe qu'une seule température de fusion pour chaque taille (à d'éventuelles fluctuations statistiques près) on peut déterminer pour chaque température T un diamètre D_f au-dessous duquel toutes les particules sont déjà liquides et au-dessus duquel toutes sont solides. Cette température est appelée température de fusion des cristaux de taille D_f .

VII. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons calculé à partir des intensités diffractées mesurées $I^r(T)$ et $I^t(T)$ les intensités intégrées $I(T)$ ^{exp} en fonction de la température de l'échantillon selon la méthode exposée au chapitre précédent.

Nous avons obtenu des courbes semblables à celles de la figure 4 pour chacun des 25 échantillons observés. Les courbes $\ln I(T)$ ^{exp} présentent une partie sensiblement linéaire vers les basses températures que nous interprétons comme étant la variation de l'intensité intégrée due à l'agitation thermique. Cette linéarité permet de penser que le facteur Debye-Waller est peu dépendant du diamètre des cristaux dans le domaine de tailles rencontrées dans un échantillon.



VII.1. Comparaison des résultats avec le premier
modèle phénoménologique

Nous avons obtenu les paramètres de la droite $\ln I^*(T)$ correspondant à la zone linéaire par un calcul de moindres carrés. Pour cela, nous avons considéré toutes les valeurs de $I(T)_{\text{exp}}$ pour des températures inférieures à une limite T_L estimée pour chaque échantillon. Pour chaque température T de mesure, la relation VI.5 permet dès lors de calculer la proportion de particules encore solides et la taille $D_f(T)$ de celles qui sont juste au point de fusion. Nous avons considéré comme significatifs les points où au moins 10 % et au plus 85 % de la masse totale de l'échantillon ont fondu. Hors de ces valeurs, les incertitudes sur la pente de $\ln I^*(T)$ ou sur l'estimation de la correction du fond continu ou, encore, sur les queues des distributions de tailles, peuvent conduire à des erreurs substantielles de $D_f(T)$.

La figure 5 montre comment la température de fusion dépend du diamètre des cristaux pour des échantillons représentatifs de l'ensemble, ainsi que la courbe obtenue en ajustant par moindres carrés la relation au deuxième ordre III.13 sur tous les points expérimentaux. Les paramètres d'ajustage

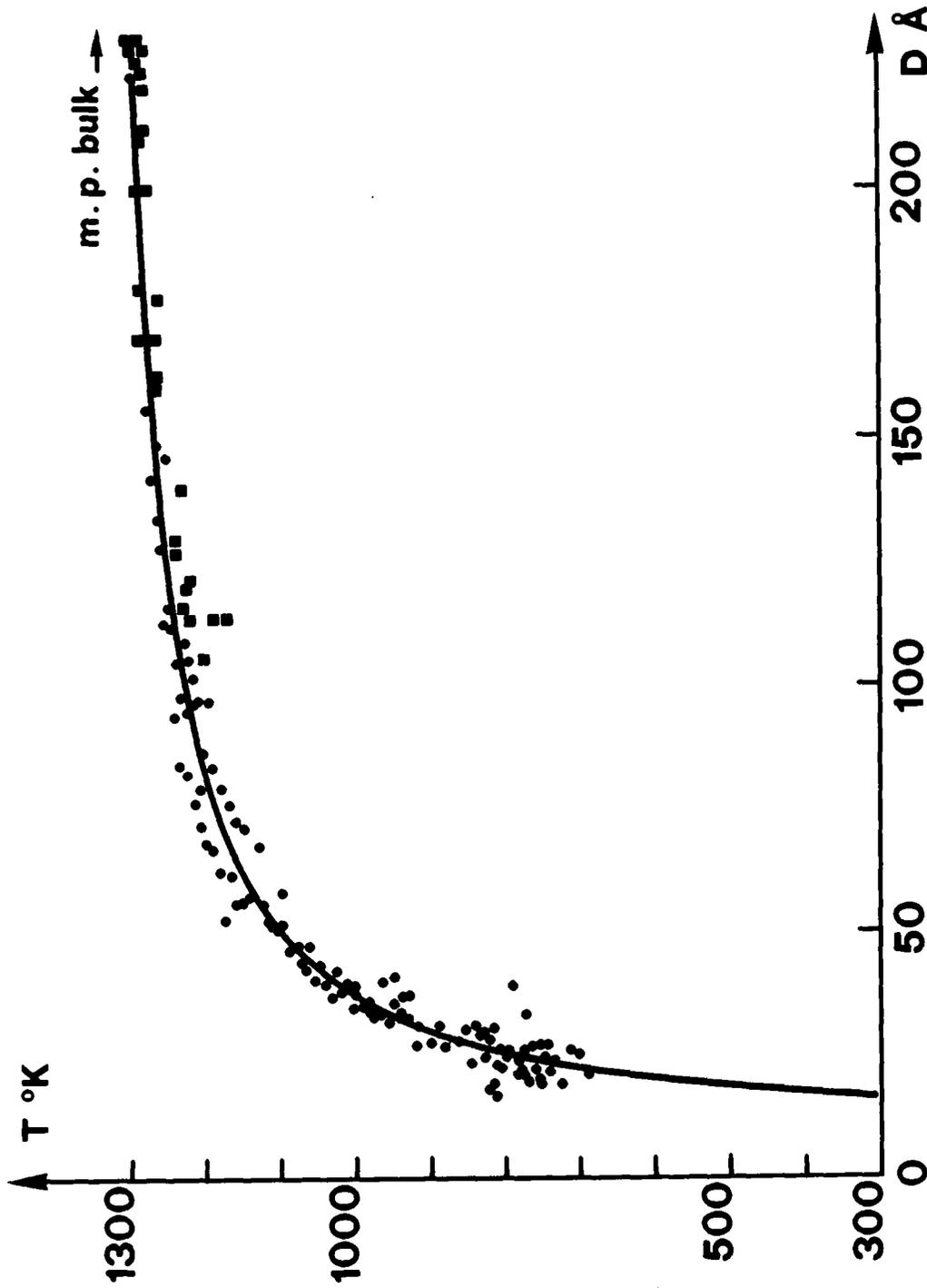


FIG. 5. Température de fusion des particules en fonction de leur diamètre:

- : valeurs expérimentales obtenues en première analyse de nos mesures
- : valeurs expérimentales de Sambles (40)

La courbe représente la relation III.13 (1^{er} modèle au second ordre) ajustée sur toutes nos valeurs expérimentales.

sont des fonctions de γ_s et de $\frac{\partial \gamma_s}{\partial T}$. Si l'on utilise les valeurs numériques citées au paragraphe XIX pour les autres grandeurs physiques, ces mêmes paramètres permettent de calculer les valeurs suivantes de la tension superficielle de l'or solide:

$$\gamma_s = 1,409 \pm 0,04 \text{ Jm}^{-2}$$

et sa variation avec la température

$$\frac{\partial \gamma_s}{\partial T} = (-2,64 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ Jm}^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

Ces valeurs sont à comparer à celles de Buttner et al. (45) extrapolées à la température de fusion:

$$\gamma_s = 1,38 \pm 0,07 \text{ Jm}^{-2} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \gamma_s}{\partial T} = -4,4 \cdot 10^{-4} \text{ Jm}^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

ainsi qu'avec celles de la droite d'Eötvös (45)

$$\frac{\partial \gamma_s}{\partial T} = -3,5 \cdot 10^{-4} \text{ Jm}^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

Notons que le calcul thermodynamique au deuxième ordre, utilisant nos valeurs de γ_s et de $\frac{\partial \gamma_s}{\partial T}$, prévoit la fusion de particules de 20 Å vers 600°K. Bien que ce calcul n'ait pas la prétention de s'appliquer exactement à des températures aussi différentes de la température de fusion du métal massif,

on peut se demander si l'estimation de la température-limite T_L et, partant, du facteur Debye-Waller, n'est pas affectée par la fusion des plus petits cristaux contenus dans l'échantillon. Pour cette raison, nous avons fait en 2^{ème} analyse un autre type de dépouillement des résultats en calculant la variation de l'intensité intégrée à partir de la distribution de masse de l'échantillon et en admettant que l'expression au 2e ordre III.13 est encore applicable jusqu'à 350^oK. A cet effet, nous résolvons cette équation par rapport au diamètre des particules et nous utilisons une expression analytique de la distribution de masse pour calculer $M(T)^{sol} / M^{tot}$. On trouve alors que le meilleur ajustage des prévisions théoriques sur les résultats expérimentaux (fig. 6) se fait pour les valeurs suivantes de la tension superficielle et de son coefficient de température:

$$\gamma_s = 1,378 \text{ Jm}^{-2} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \gamma_s}{\partial T} = - 4,407 \cdot 10^{-4} \text{ Jm}^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

ce qui est en bon accord avec les valeurs de Buttner.

Il faut remarquer que les valeurs du facteur de Debye-Waller, obtenues dans ce dépouillement, dépendent plus faiblement du diamètre des particules que précédemment. Au vu de leur dis-

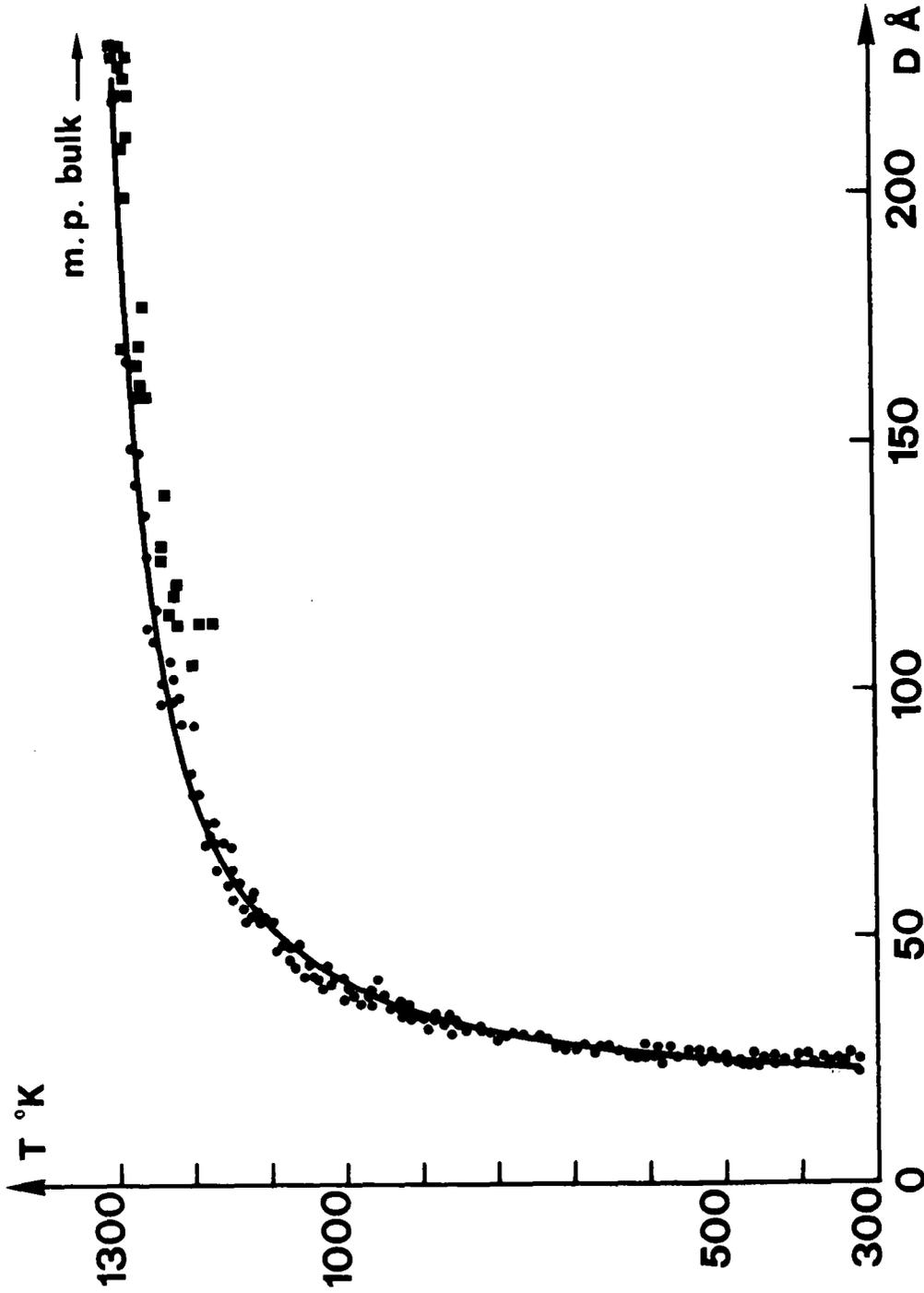


FIG. 6. Température de fusion des particules en fonction de leur diamètre:

● : valeurs expérimentales obtenues en seconde analyse de nos mesures

■ : valeurs expérimentales de Samhles (40)

La courbe représente la relation III.13 (1^{er} modèle au second ordre) ajustée sur toutes nos valeurs expérimentales.

persion autour de la valeur du métal massif, nous avons tout d'abord estimé ⁽⁴⁶⁾ que ce facteur était indépendant de la taille des cristaux, à l'incertitude expérimentale près. Un examen plus détaillé, présenté au paragraphe XI, nous oblige à revoir cette position et à conclure que la moyenne quadratique des vibrations atomiques $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ croît lorsque la taille diminue.

VII.2. Comparaison des résultats avec le second modèle phénoménologique

Nous avons également comparé nos résultats expérimentaux au modèle phénoménologique de la couche liquide (2^{ème} modèle) mentionné au paragraphe III. Il faut noter que l'équation III.18 qui décrit l'équilibre de ce système est, pour l'essentiel, analytiquement semblable à l'équation III.13 découlant du premier modèle, bien que les constantes n'aient pas toutes le même sens physique. En effet, dans le cas des particules d'or, ces relations conduisent respectivement aux expressions suivantes:

$$r_s^2 \ln \theta + r_s \left[1,69 \cdot 10^{-9} \gamma_{sl} - 1,25 \cdot 10^{-10} - 0,979 \delta \ln \theta \right] + 1,22 \cdot 10^{-10} \delta = 0 \quad (\text{VII.1})$$

et

$$r_s^2 (\theta - 1) + r_s \left[3,41 \cdot 10^{-10} - 7,01 \cdot 10^{-10} (\theta - 1) \right] + 2,9 \cdot 10^{-21} = 0 \quad (\text{VII.2})$$

où le rayon r_s de la particule et δ l'épaisseur de la couche sont exprimés en mètres et la tension interfaciale en Jm^{-2} .

Ces deux équations sont donc très semblables, d'autant que $\ln \theta \cong \theta - 1$ pour T proche de T_0 .

Comme le modèle de la couche liquide contient l'épaisseur de la couche δ et la tension interfaciale γ_{sl} comme paramètres libres, il est naturellement possible d'en trouver des valeurs qui fournissent une bonne concordance avec les expériences. Pour tenir compte, dans le dépouillement des résultats, de l'existence d'une couche fondue, nous avons utilisé une méthode semblable à la deuxième analyse du paragraphe précédent. Précisons cependant qu'en plus du remplacement de

l'équation III.13 par l'équation III.18, il est nécessaire d'employer une nouvelle expression de la masse solide $M(T)$ ^{sol} qui tienne compte de la présence permanente d'une couche liquide autour des particules "solides". Dans notre cas, le meilleur ajustage de la théorie sur les résultats expérimentaux conduit aux valeurs: $\delta = 6,2 \text{ \AA}$ et $\gamma_{s\ell} = 0,266 \text{ Jm}^{-2}$. La figure 7 permet de comparer les résultats obtenus à l'aide des deux modèles phénoménologiques décrits.

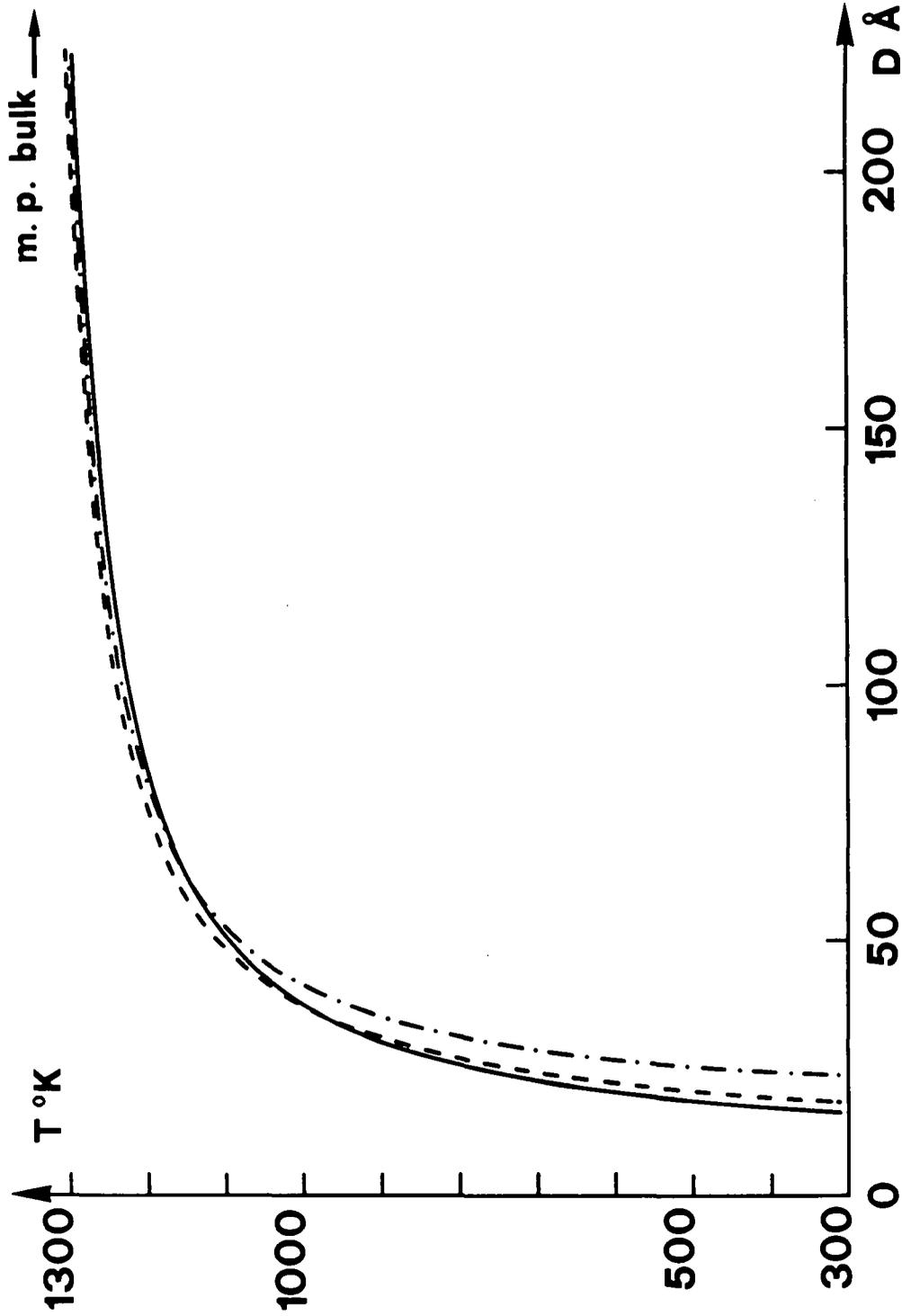


FIG. 7. Comparaison des résultats expérimentaux obtenus dans ce travail, à partir des premier et second modèles.

—: 1^{er} modèle au second ordre (équ. III.15), 1^{ère} analyse; - - -: 1^{er} modèle au second ordre (équ. III.13), 2^{ème} analyse; ····: 2^{ème} modèle (équ. III.18) avec les valeurs du facteur Debye-Waller utilisées pour la première analyse.

VIII. DISCUSSION

Pour discuter nos résultats, il faut introduire quelques remarques sur la structure des petites particules. On sait que la forme d'équilibre d'un cristal parfait est donnée par l'équation de Curie-Wulff $\gamma_i/h_i = \text{cte}$, ce qui conduit à la construction bien connue du "γ - plot" (47, 48). Certains auteurs ont montré que, dans le cas de très petits cristaux, la présence de macles multiples peut produire des agrégats dont l'énergie est inférieure à celle d'un cristal de Curie-Wulff (49). Ces agrégats sont nommés "particules multi-maclées" (Multiple Twinned Particles ou MTP). Pour des structures cfc, les formes prévues de cette manière sont des décaèdres ou des icosaèdres, ce qui représente sensiblement un arrangement de 5 tétraèdres ayant une arête commune ou de 20 tétraèdres ayant un sommet commun. Dans ces deux cas, les faces extérieures de la particule sont des surfaces compactes (111) qui ont une tension superficielle minimale. Au microscope électronique, la forme de telles particules apparaît comme pratiquement sphérique pour un domaine de tailles

comprises entre 10 et 100 Å. Néanmoins, le contraste de diffraction fait apparaître en fond clair et en fond noir la présence des macles multiples dans les particules de divers métaux, tels que l'or et l'argent par exemple. Ainsi, dans les calculs phénoménologiques, il est raisonnable de remplacer la grandeur γ_i/h_i par un terme γ_s/r_s où γ_s est la tension superficielle des surfaces (111) et r_s le rayon de la particule solide. Pour être plus exact, il faudrait tenir compte encore de l'énergie des macles et de l'énergie de déformation due à la présence de celles-ci (ce qui pourrait avoir pour effet de modifier un peu la chaleur latente de fusion et, partant, la température de fusion).

Par conséquent, pour que la notion de température critique de fusion ait encore un sens, il faut au moins admettre que la microstructure des particules est bien définie et invariante. En étudiant isolément au microscope électronique des particules choisies dans une famille de particules à peu près semblables, Sambles^(21,40) a déterminé une température de fusion unique pour chaque taille, à l'erreur expérimentale près. Ce fait est en accord avec les observations de Ino⁽⁴⁹⁾ et Ogawa⁽⁵⁰⁾, Solliard et al.⁽⁵¹⁾ qui montrent la stabilité des formes MTP dans le domaine des tailles étudiées.

Inversément, Peppiatt ⁽²²⁾ qui a observé des cristaux de plomb de taille supérieure à 200 Å, a trouvé différentes températures de fusion pour une taille donnée. On peut attribuer cet effet à des défauts dans les cristaux, et ses micrographies montrent en effet qu'ils contiennent des macles ou des fautes d'empilement. Cependant, Peppiatt ne précise pas si ces défauts appartiennent à des structures MTP bien définies. Il faut noter encore que son étude se limite nécessairement à une classe de cristaux dont les faces sont bien développées.

Il n'est pas exclu que des imperfections de la structure MTP puissent provoquer un phénomène semblable dans nos expériences, mais on peut raisonnablement affirmer qu'il n'affecte pas la température de fusion au-delà de l'erreur expérimentale.

En définitive, l'accord de nos résultats expérimentaux avec le premier modèle phénoménologique est très satisfaisant si l'on prend, pour les constantes physiques de l'or, les valeurs déjà connues pour le métal massif et pour la tension superficielle de la phase solide la valeur obtenue par Buttner⁽⁴⁵⁾. On peut remarquer que cette valeur a été mesurée

sur la surface cylindrique d'un fil étiré et non sur des faces compactes; toutefois, ceci n'a pas une très grande importance du fait que la tension superficielle varie peu avec l'indice des faces et que les plans de plus bas indices sont les plus développés.

Le désaccord signalé par quelques auteurs, qui existe entre les résultats expérimentaux et le calcul au premier ordre selon le premier modèle, disparaît lorsqu'on pousse les calculs à un ordre supérieur d'approximation.

L'accord de nos résultats est également satisfaisant avec le second modèle phénoménologique à condition de donner au paramètre δ la valeur de $6,2 \text{ \AA}$ environ, et à la tension interfaciale $\gamma_{s\ell}$ une valeur de $0,266 \text{ Jm}^{-2}$. Ainsi, à elles seules, nos mesures ne permettent-elles pas de conclure en faveur de l'un des modèles; l'élément décisif serait l'observation, par une expérience indépendante, de l'existence ou de la non-existence d'une couche liquide de cette épaisseur dans le cas de l'or. Quelques auteurs ont cherché à mettre en évidence une fusion ou une rugosité de surface en-dessous de la température de fusion du métal massif; citons:

- Goodman et Somorjai ⁽⁵²⁾ qui ont observé, par la technique de la diffraction des électrons lents (LEED), la fusion

des faces à bas indice de Miller de monocristaux massifs de plomb, bismuth et étain. Ils trouvent que la température de fusion de la surface est égale à celle du volume. Il faut bien distinguer cette observation de fusion des faces d'un solide massif, des expériences montrant la fusion complète d'une couche très mince sur un substrat étranger (53).

- Sundquist⁽³¹⁾ a mis en évidence, dans le cas de l'argent, une température critique où la tension superficielle devient isotrope. Il l'attribue à une rugosité de surface au sens de Burton, Cabrera et Frank (54). Toutefois, ce phénomène n'apparaît pas comparable à la formation d'une véritable couche liquide de quelque 10 \AA d'épaisseur et serait mieux décrit par le modèle de la couche superficielle de Van der Waals jr et de Backer. Defay (55, 56) a montré l'équivalence thermodynamique à l'équilibre, entre ce dernier modèle et celui de la surface de Gibbs que nous avons utilisé.

Ainsi, à notre connaissance, la littérature ne contient pas de mesures directes établissant l'existence, au-dessous du point de fusion, d'une couche liquide ayant les propriétés admises dans le second modèle phénoménologique. Malgré cette

circonstance qui n'est pas favorable au modèle de la couche liquide, on pourrait envisager que l'existence même de cette couche soit due à un effet de taille. Mais, dans ce cas, il n'apparaît pas vraisemblable que son épaisseur soit indépendante de la taille et de la température.

IX. ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DANS
LE SENS DU PREMIER MODELE PHENOMENOLOGIQUE

Nous allons présenter dans ce paragraphe trois méthodes d'interprétation des mesures utilisées pour obtenir la relation liant la température de fusion des cristaux à leur diamètre.

Les interprétations diffèrent par certaines hypothèses faites, mais elles admettent en commun que:

1. pour des cristaux semblables, les fluctuations de température de fusion sont négligeables vis-à-vis de l'effet de taille;
2. la température de fusion d'un cristal est d'autant plus basse qu'il est petit;
3. l'intensité intégrée diffractée est proportionnelle à la masse de matière diffractante $I(T) \sim M(T)$;

4. l'agitation thermique des atomes dans le réseau cristallin provoque une décroissance exponentielle de l'intensité intégrée diffractée lorsque la température augmente (terme Debye-Waller où α est un paramètre indépendant de la température et peu dépendant de la taille des cristaux):

$$I^*(T) = I_0 e^{-\alpha T} \quad (\text{IX.1})$$

5. la distribution angulaire du fond continu au voisinage de l'anneau (220) est indépendante de la température dans l'intervalle analysé.

L'ensemble de ces conditions est bien vérifié pour des cristaux de l'ordre de 100 Å et moins. On peut donc appliquer sans autre les relations VI.2:

$$\frac{\text{exp}}{I(T)} = \frac{\text{t}}{I(T)} - \frac{\text{r}}{I(T)} \frac{I(T_M)}{I(T_M)}$$

et VI.5

$$\frac{\text{exp}}{I^*(T)} = \frac{\text{sol}}{M^{\text{tot}}}$$

Par contre, au-dessus de 200 Å, les prévisions de la théorie

cinématique de la diffraction doivent impérieusement être remplacées par celles de la théorie dynamique. Ainsi, il serait vain de tenter d'appliquer cette méthode à des cristaux plus gros.

Enfin, il faut remarquer que le terme Debye-Waller change peu pendant la fusion, car nos distributions sont suffisamment étroites pour que la fusion de 80 % de la masse de l'échantillon ait lieu dans un domaine restreint de température. Ainsi, les incertitudes entachant les valeurs de α ne se reportent qu'atténuées sur la détermination de la température de fusion.

IX.1. Première analyse

Pour chaque échantillon, nous avons obtenu un diagramme équivalent à la figure 4 qui montre la dépendance de $\ln I(T)^{\text{exp}}$ avec la température. Ces diagrammes présentent une partie linéaire aux basses températures que nous attribuons à la décroissance de l'intensité diffractée par agitation thermique. Il faut cependant remarquer que, pour les échantillons contenant les plus petits cristaux, les limites de cette région linéaire sont difficiles à établir (fig. 8).

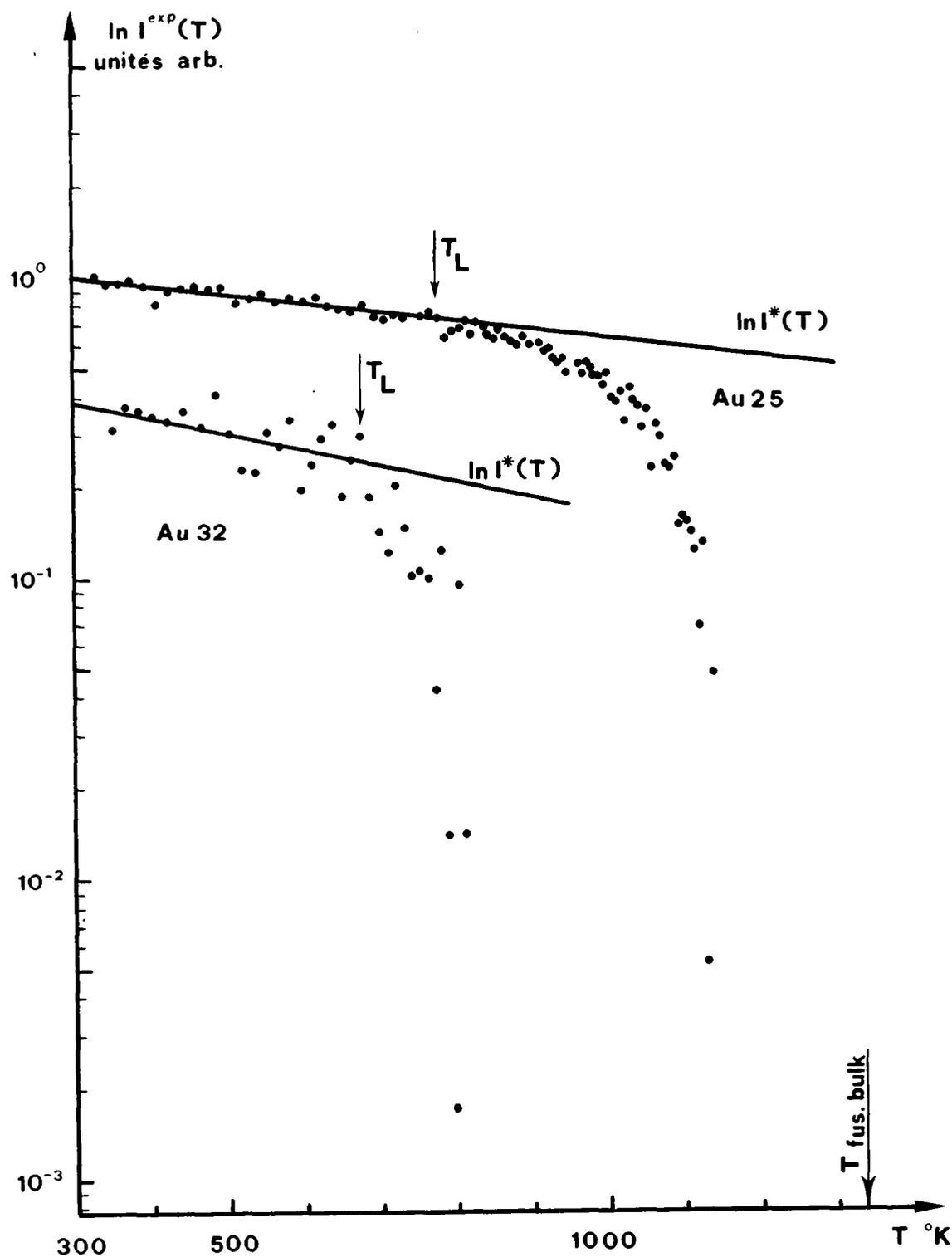


FIG. 8. Dépendance de l'intensité intégrée diffractée $I^{\text{exp}}(T)$ en fonction de la température. Cette figure illustre la difficulté rencontrée pour définir correctement la température-limite T_L , utilisée dans la première analyse, lorsque la taille des échantillons est petite (Au 25 = 45 Å; Au 32 = 26 Å).

En effet, d'une part, la fusion de l'échantillon débute entre 400 - 500^oK déjà et, d'autre part, la masse diffractante est si petite que la dispersion des mesures devient importante. De plus, il se peut que α change avec la taille des cristaux. Cependant, ces figures nous permettent d'affirmer que α est indépendant de la température et faiblement dépendant des tailles rencontrées au sein d'un échantillon dans le domaine étudié. L'hypothèse 4 peut donc être utilisée.

Ce fait nous permet de déterminer I_0 et α en estimant visuellement la température-limite T_L où la partie linéaire semble se terminer, et en calculant par moindres carrés la droite

$$\ln I^* = \ln I_0 - \alpha T \quad (\text{IX.2})$$

pour tous les points expérimentaux à basse température ($300^{\circ}\text{K} \leq T \leq T_L$).

Pour cette première analyse, nous ajoutons une sixième hypothèse aux cinq précédentes:

6. une particule est soit entièrement solide, soit entièrement liquide.

Cette affirmation fixe déjà quelques conditions sur la

manière dont un cristal fond puisqu'elle élimine les pré-fusions superficielles ou locales, telles que le 2^{ème} modèle l'admet par exemple, et qu'elle implique un passage rapide, à l'échelle de l'expérience, de l'état solide à l'état liquide. Ceci nous permet de décrire la masse relative de solide au cours de la fusion à partir de la distribution expérimentale de tailles. Nous montrerons, au paragraphe XII, que nous pouvons l'exprimer par la relation suivante:

$$\frac{M(T)_{\text{sol}}}{M_{\text{tot}}} = \frac{\int_{D_f(T)}^{D_{\text{max}}} D^3 dN(D)}{\int_{D_{\text{min}}}^{D_{\text{max}}} D^3 dN(D)} = \left(1 - p(T)^{1/m}\right)^n \quad (\text{IX.3})$$

avec

$$0 \leq p(T) = \frac{D_f(T) - D_{\text{min}}}{D_{\text{max}} - D_{\text{min}}} \leq 1$$

et où $D_f(T)$ est le diamètre des cristaux fondant à la température T , D_{min} et D_{max} sont respectivement les diamètres des plus petits et des plus grands cristaux présents dans l'échantillon, m et n sont deux paramètres déterminés par la forme expérimentale de la distribution de volume. Ainsi, nous pouvons relier l'intensité intégrée diffractée $I(T)_{\text{exp}}$ obtenue lors de chaque balayage, au diamètre $D_f(T)$ des

cristaux fondant à la température T:

$$D_f(T) = (D_{\max} - D_{\min}) \left[1 - \left(\frac{\exp \left(\frac{I(T)}{I_0} \right) e^{-\alpha T}}{I_0} \right)^{1/n} \right]^m + D_{\min} \quad (\text{IX.4})$$

Nous avons appliqué cette relation à tous nos points expérimentaux qui satisfont la condition suivante:

$$10 \% \leq \frac{\text{sol}}{\text{tot}} \leq 85 \% \\ M$$

En dehors de cet intervalle, les erreurs sur les intensités diffractées ou l'estimation de α et I_0 entraînent une incertitude sur le résultat que nous avons jugée trop importante. La figure 9 montre la dépendance $T_f(D)$ de la température de fusion en fonction des diamètres pour toutes les valeurs expérimentales, ainsi que les mesures de Sables à titre de comparaison. La figure 5 en était extraite.

Remarquons que les hypothèses faites pour cette analyse sont compatibles avec le premier modèle. Par conséquent, nous pouvons comparer les prédictions de celui-ci à nos résultats expérimentaux. Cependant, nous n'avons pas cherché à confronter nos résultats à l'expression au 1^{er} ordre (Pawlow). En effet, nous avons pu vérifier qu'elle omet des termes importants, ce qui est finalement assez logique puisqu'elle consti-

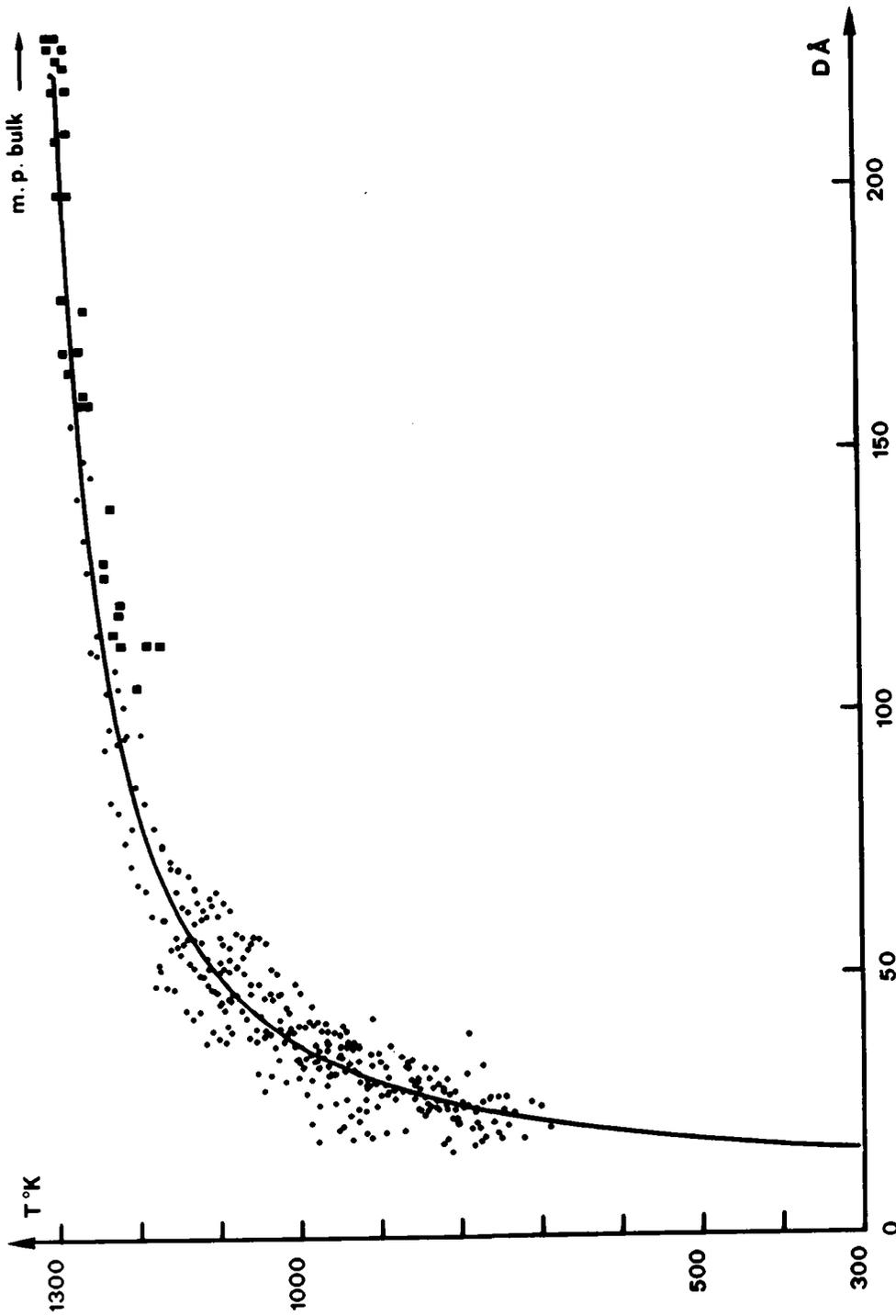


FIG. 9. Température de fusion des particules en fonction de leur diamètre:

- : ensemble des valeurs expérimentales obtenues en première analyse de nos mesures
- : valeurs expérimentales de Sambles (40)

La courbe représente la relation III.13 (1^{er} modèle au second ordre) ajustée sur toutes nos valeurs expérimentales.

tue une approximation de l'expression au second ordre III.13. Réécrivons cette dernière équation sous une forme plus condensée pour faciliter les discussions ultérieures:

$$(1-\theta) + \frac{A}{r} + B(1-\theta)^2 + \frac{C(1-\theta)}{r} + \frac{F}{r^2} = 0 \quad (\text{IX.5})$$

$$\text{où } A = - \frac{2}{\rho_s L} \left[\gamma_s - \gamma_\ell \left(\frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right)^{2/3} \right]$$

$$B = \frac{C_{ps} - C_{p\ell}}{2L} \cdot T_o$$

$$C = - \frac{2}{\rho_s L} \left[\gamma_s (\eta_s - 2\alpha_s) - \gamma_\ell (\eta_\ell - 2\alpha_\ell) \left(\frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right)^{2/3} \right] T_o$$

$$F = \frac{2}{\rho_s L} \left[\chi_s \gamma_s^2 - \chi_\ell \gamma_\ell^2 \left(\frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right)^{1/3} \right]$$

$$\text{et } \theta = \frac{T}{T_o}$$

Utilisant les valeurs citées au paragraphe XIX, nous constatons que, pour l'or, $B = 0$. Le terme F est mal connu, car nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, de valeur pour la compressibilité χ_ℓ de l'or liquide. Par analogie avec d'autres métaux, nous avons estimé χ_ℓ/χ_s , et l'on voit que F joue un rôle très modeste dans la gamme de tailles étudiées ici (voir le calcul d'erreur au paragraphe XVI).

En définitive, nous avons ajusté par moindres carrés la relation IX.1 écrite ci-dessus en prenant $B = 0$, $F = -3.10^{-21} \text{m}^2$ et en considérant A et C comme des paramètres ouverts. La courbe continue des figures 5 et 9 illustre le résultat de cette opération et les valeurs de A et C ainsi trouvées conduisent à

$$\left[\gamma_s - \gamma_l \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{2/3} \right] = 0,255 \text{ Jm}^{-2}$$

et

$$\left[\gamma_s (\eta_s - 2\alpha_s) - \gamma_l (\eta_l - 2\alpha_l) \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{2/3} \right] =$$

$$= - 1,325 \cdot 10^{-4} \text{ Jm}^{-2} \text{ o}_K^{-1}$$

En utilisant les valeurs trouvées dans la littérature, en particulier:

$$\gamma_l = 1,135 \text{ Jm}^{-2} \quad (21)$$

et

$$\frac{\partial \gamma_l}{\partial T} = - 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ Jm}^{-2} \text{ o}_K^{-1} \quad (57)$$

nous en tirons les valeurs suivantes, valables au point de fusion de l'or massif:

$$\gamma_s = 1,409 \text{ Jm}^{-2}$$

et

$$\frac{\partial \gamma_s}{\partial T} = - 2,64 \cdot 10^{-4} \text{ Jm}^{-2} \text{ o}_K^{-1}$$

Comme nous l'avons déjà indiqué (paragraphe VII) la courbe $T_f(D)$ des températures de fusion en fonction de la taille telle qu'elle a été établie, montre qu'une partie de l'échantillon serait déjà fondue à la température-limite T_L . Rappelons que nous avons défini cette température comme la fin de la zone linéaire ou, ce qui est équivalent, comme le début de la fusion de l'échantillon. Ainsi, la masse fondue à la température T_L pourrait atteindre 20 % de la masse totale dans quelques cas d'échantillons de très petite taille.

Donc, si la relation au second ordre (équation III.13) s'applique encore bien à des températures de l'ordre de 600°K , alors l'accord entre la méthode de dépouillement et les résultats n'est pas absolument parfait. Ceci pourrait s'expliquer en admettant que le coefficient α a été surestimé dans le cas des plus petites tailles. La figure 10 montre le comportement de ce coefficient en fonction du diamètre des échantillons. Nous y voyons que, partant d'une valeur proche de celle que la théorie de Debye permet de prévoir pour le métal massif, α augmente lorsque la taille décroît.

Nous pouvons attribuer ce comportement soit à des erreurs

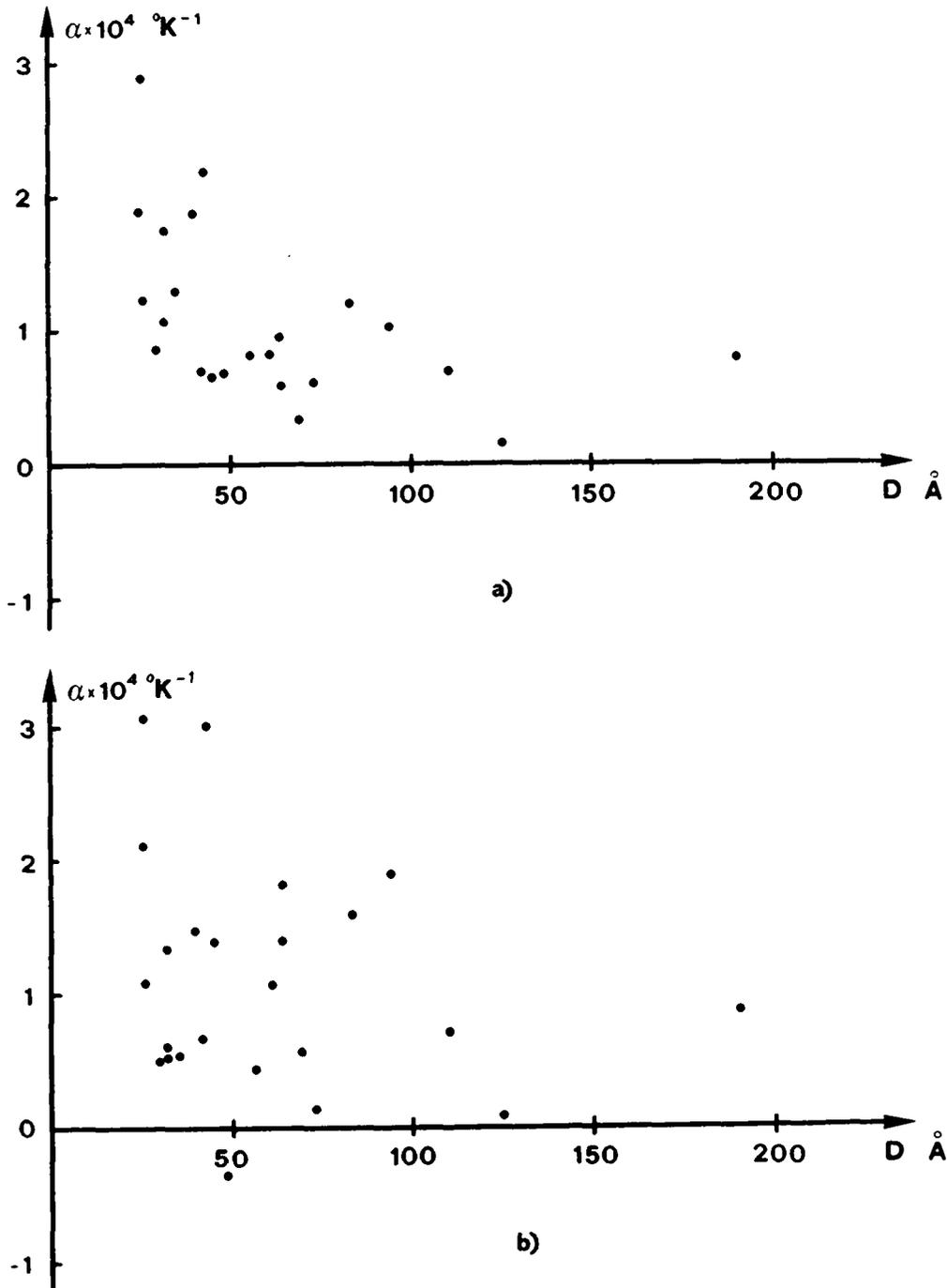


FIG. 10. Valeurs de l'exposant α du coefficient de Debye-Waller $I^*(T) / I_0 = \exp(-\alpha T)$ en fonction de la taille des échantillons: a) valeurs obtenues et employées dans la 1^{ère} analyse; b) valeurs obtenues et employées dans la 2^{ème} analyse.

dans la détermination de α liées à la taille des échantillons, soit à la modification des modes vibratoires, par exemple: apparition de nouveaux modes dans les particules les plus petites.

IX.2. Deuxième analyse

Nous venons de voir, au paragraphe précédent, que l'incertitude sur la détermination de α pouvait être une source d'erreur. Pour tenter d'en évaluer l'importance, nous introduisons une 7^{ème} hypothèse que nous utiliserons uniquement pour calculer ce coefficient:

7. l'expression III.13 de l'effet de taille calculé au deuxième ordre dans le cas du premier modèle permet de décrire les résultats expérimentaux.

Cette hypothèse nous autorise à exprimer $D_f(T)$, en fonction de la température et de constantes uniquement, en résolvant IX.5 par rapport à $D_f(T) = 2r$:

$$D_f(T) = \frac{-[A + C(1-\theta)] + \sqrt{[A + C(1-\theta)]^2 - 4F \cdot [(1-\theta) + B(1-\theta)^2]}}{(1-\theta) + B(1-\theta)^2}$$

(IX.6)

En remplaçant $D_f(T)$ dans IX.4 et en résolvant par rapport à $I(T)$, nous obtenons une expression qui ne lie plus que l'intensité intégrée expérimentale à la température:

$$I(T) = I_0 e^{-\alpha T} \left\{ 1 - \frac{1}{D_{\max} - D_{\min}} \times \left[\frac{-[A + C(1-\theta)] + \sqrt{[A + C(1-\theta)]^2 - 4F [(1-\theta) + B(1-\theta)^2]}}{(1-\theta) + B(1-\theta)^2} - D_{\min} \right] \right\}^{1/m} \quad (IX.7)$$

Cette expression a été ajustée sur les valeurs expérimentales de l'intensité intégrée par un calcul des moindres carrés en considérant α et I_0 comme paramètres ouverts, en utilisant les valeurs de m , n , D_{\min} et D_{\max} fournies par les distributions de tailles de chaque échantillon, et en calculant les paramètres A , B , C et F avec les valeurs citées au paragraphe XIX, sauf pour γ_s auquel nous avons donné successivement les valeurs:

$$\gamma_s = 1,38 \text{ Jm}^{-2} \quad (\text{Buttner}) \quad (45)$$

$$\gamma_s = 1,40 \text{ Jm}^{-2}$$

$$\gamma_s = 1,42 \text{ Jm}^{-2} \quad (\text{Sambles}) \quad (21)$$

L'ajustage a été réalisé pour chaque manipulation de fusion et toutes les valeurs expérimentales où $\frac{M_{\text{sol}}(T)}{M^{\text{tot}}} \geq 10 \%$ ont été prises en considération.

La figure 11 permet d'apprécier le résultat de cet ajustage dans le cas de la manipulation qui a déjà servi à la figure 4. Nous constatons que le meilleur accord entre la théorie et l'expérience a lieu, pour la plupart des cas, avec $\gamma_s = 1,38 \text{ Jm}^{-2}$ et, pour quelques-uns, avec $\gamma_s = 1,40 \text{ Jm}^{-2}$.

Cette dispersion des valeurs γ_s provient vraisemblablement de l'incertitude sur la calibration du grossissement, lors de la mesure de la distribution de tailles, qui apparaît comme une erreur systématique pour un échantillon donné.

Nous avons considéré que ce calcul ne constituait qu'un premier pas destiné à évaluer au mieux α et I_0 pour effectuer la correction Debye-Waller et, à partir de ces valeurs, nous avons procédé comme lors de la première analyse pour calculer les diamètres des cristaux fondant aux températures mesurées expérimentalement. Ceci nous a conduit aux résultats présentés à la figure 12. La courbe qui y est tracée représente un ajustage de l'expression au second ordre

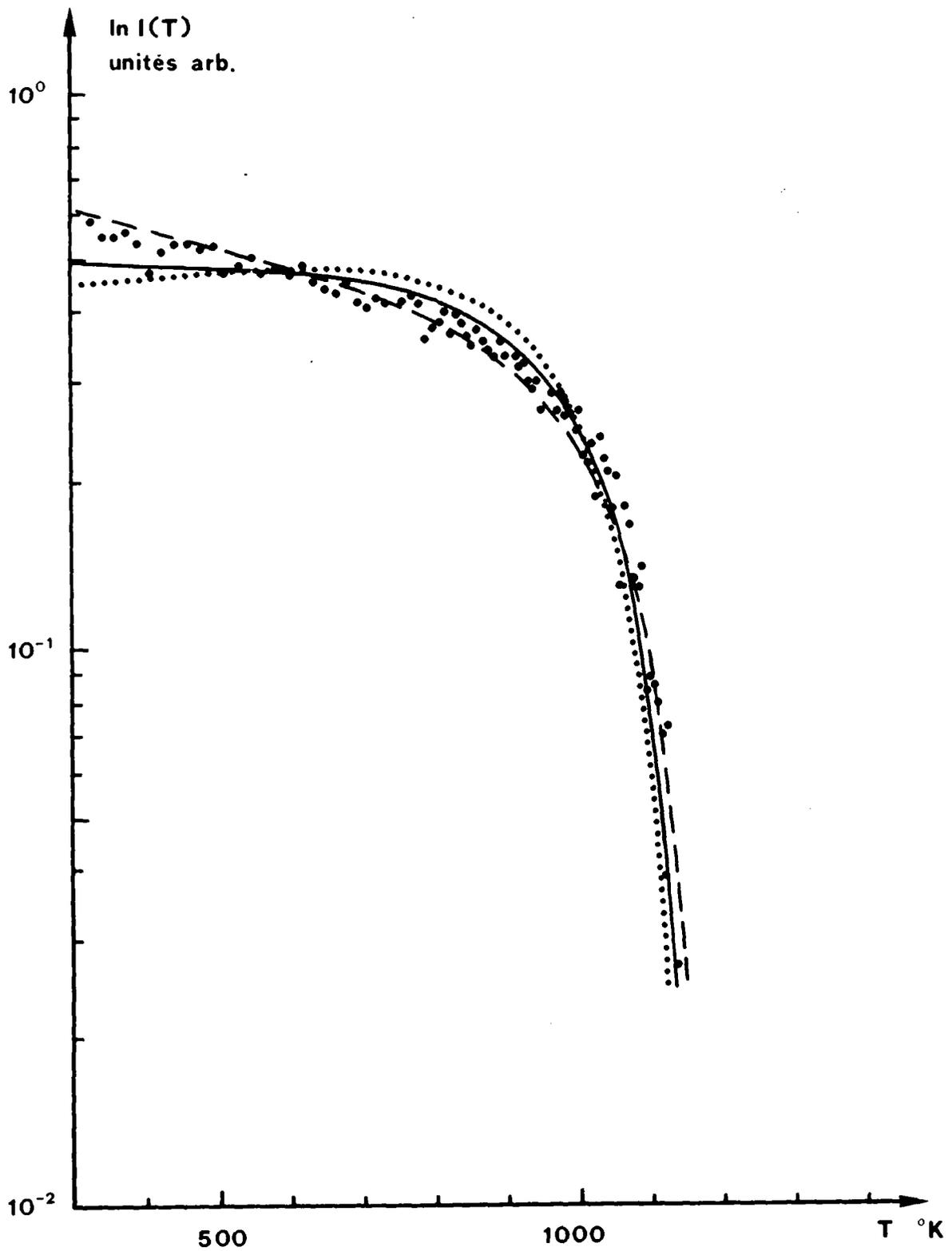


FIG. 11. Comparaison des valeurs expérimentales de l'intensité intégrée diffractée $I^{\text{exp}}(T)$ et des valeurs calculées dans la 2^{ème} analyse des résultats expérimentaux, en supposant valables les prévisions du 1^{er} modèle phénoménologique au second ordre (équ. III.13).

---: $\gamma_S = 1,38 \text{ Jm}^{-2}$; —: $\gamma_S = 1,40 \text{ Jm}^{-2}$;: $\gamma_S = 1,42 \text{ Jm}^{-2}$

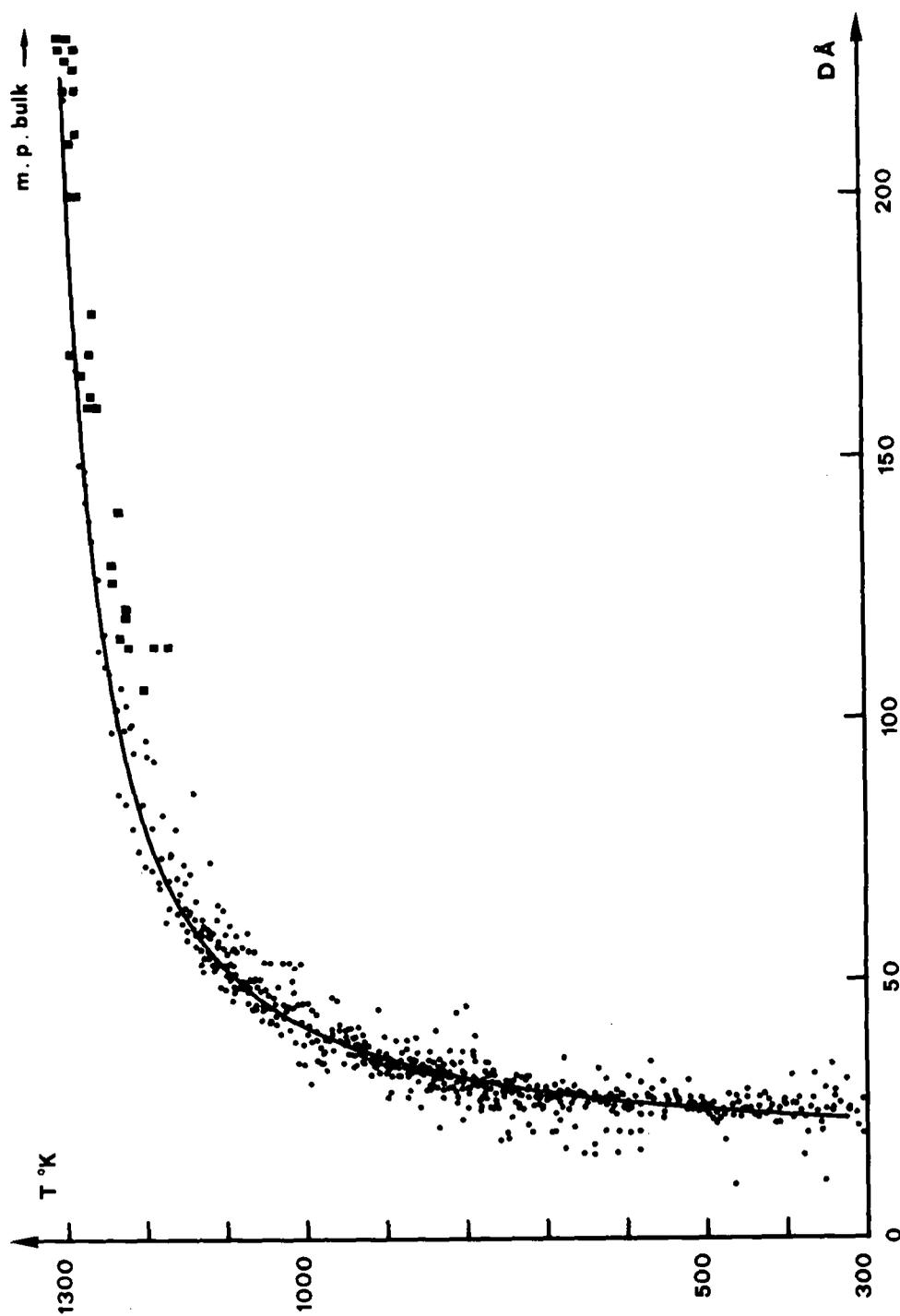


FIG. 12. Température de fusion des particules en fonction de leur diamètre:

• : ensemble des valeurs expérimentales obtenues en 2^{ème} analyse de nos mesures
 ■ : valeurs expérimentales de Samblès (40)

La courbe représente la relation III.13 (1^{er} modèle au second ordre) ajustée sur toutes nos valeurs expérimentales.

sur les points expérimentaux $T_f(D)$ en considérant à nouveau A et C comme paramètres ouverts. Ils entraîneraient alors les valeurs:

$$\gamma_s = 1,378 \text{ Jm}^{-2}$$

et

$$\frac{\partial \gamma_s}{\partial T} = - 4,407 \cdot 10^{-4} \text{ Jm}^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

ce qui est bien en accord avec les hypothèses faites. La figure 6 était issue d'une partie des résultats de la figure 12.

Il faut cependant se rappeler que la relation III.13 résulte d'un développement limité au deuxième ordre autour de la température de fusion de l'or massif. On peut donc objecter à cette façon de procéder qu'elle nécessite l'emploi d'une expression au-delà de son domaine strict de validité. Nous pouvons éviter cet écueil en abandonnant les valeurs expérimentales mesurées au-dessous du seuil de température T_s où l'on considère que l'expression III.13 ne s'applique plus très bien. Comme nous ne disposons pas de critère objectif pour fixer T_s (il faudrait pousser le calcul de III.13 à un ordre supérieur ou disposer de mesures par d'autres expériences) nous avons répété l'analyse pour des

valeurs de T_s croissantes. Ainsi trouvons-nous:

T_s ($^{\circ}\text{K}$)	γ_s (Jm^{-2})	$\frac{\partial \gamma_s}{\partial T}$ ($\text{Jm}^{-2} \text{ } ^{\circ}\text{K}^{-1}$)
300	1,378	- 4,407 . 10^{-4}
500	1,389	- 4,113 . 10^{-4}
700	1,396	- 3,914 . 10^{-4}
900	1,390	- 4,169 . 10^{-4}
1000	1,379	- 4,752 . 10^{-4}

Remarquons qu'avec $T_s = 1000^{\circ}\text{K}$, plus de 70 % des mesures ont été éliminées. Plus on choisit une valeur élevée pour T_s , plus on est assuré de l'exactitude des résultats. Néanmoins, il faut réaliser un compromis entre le nombre de points expérimentaux restants et la 7^{ème} hypothèse. Nous avons estimé ce compromis à $T_s = 900^{\circ}\text{K}$.

Les valeurs de α trouvées au cours de cette analyse ont été reportées sur la figure 10, en fonction de la taille des échantillons. Nous y constatons que ce coefficient est, à première vue, sensiblement constant, sauf peut-être pour de

très petites tailles. La dispersion des valeurs est relativement grande. Nous attribuons ce fait à notre connaissance approximative des distributions de tailles au-dessous d'un diamètre de 20 Å. De plus, nous verrons que les mesures pour $M(T) / M^{\text{sol}} / M^{\text{tot}} > 0,85$ sont assez peu précises, car la détermination du fond continu y joue un rôle important.

IX.3. Comparaison des résultats des deux premières analyses

Bien que la première analyse puisse s'appliquer à des modèles plus généraux que la seconde, ses résultats ont aussi été interprétés dans le sens du premier modèle décrit au paragraphe III.

La figure 13 permet de comparer les deux analyses faites aux résultats de Sambles. En outre, nous y avons fait apparaître le diamètre critique correspondant à $\theta = 0$.

Il nous paraît utile de confronter dès maintenant les valeurs de γ_s et $\partial\gamma_s/\partial T$, citées dans la littérature, à celles déduites de nos mesures:

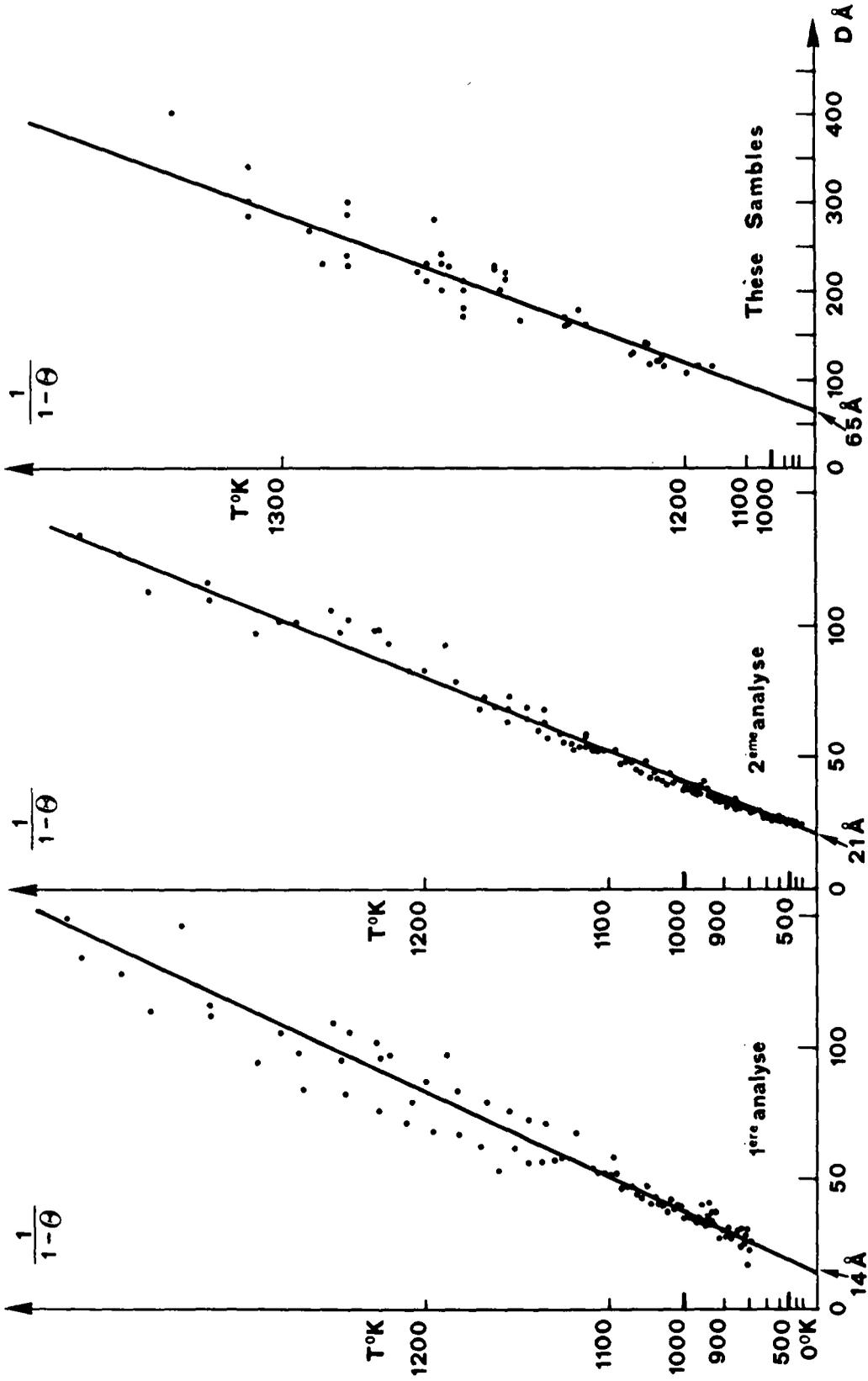


FIG. 13. Comparaison de nos résultats et de ceux obtenus par Sambles (40). Chaque droite est ajustée sur les points expérimentaux correspondants.

	Environnement	γ_s (Jm^{-2})	$\frac{\partial \gamma_s}{\partial T}$ ($\text{Jm}^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$)
Alexander et al. (58)	air	$1,41 \pm 0,2$	--
Buttner et al. (45)	hélium	$1,38 \pm 0,07$	$-4,33 \cdot 10^{-4}$
Hondros et Gladmann (59)	air	$1,41 \pm 0,08$	--
idem	air	$1,29 \pm 0,08$	--
Tammann & Boehme (60)	air	$1,32 \pm 0,1$	$-2 \cdot 10^{-4}$
Sambles (21)	vide	$1,42 \pm 0,08$	--
Eötvös (calculée) (45)	--	--	$-3,54 \cdot 10^{-4}$
1 ^{ère} analyse	vide	$1,41 \pm 0,04$	$(-2,64 \pm 1) \cdot 10^{-4}$
2 ^{ème} analyse ($T_s = 300^\circ\text{K}$)	vide	$1,38 \pm 0,04$	$(-4,4 \pm 1) \cdot 10^{-4}$
2 ^{ème} analyse ($T_s = 900^\circ\text{K}$)	vide	$1,39 \pm 0,04$	$(-4,2 \pm 1) \cdot 10^{-4}$

Précisons que les valeurs de γ_s s'entendent au point de fusion de l'or massif et que les valeurs originales ont été corrigées en utilisant le coefficient de Buttner

$$\frac{\partial \gamma_s}{\partial T} = - 4,33 \cdot 10^{-4} \text{ Jm}^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

sauf pour Tammann et Boehme qui ont leur propre mesure.

Nous constatons donc que les valeurs de γ_s que nous avons trouvées sont compatibles entre elles et sont en bon accord avec celles de la littérature. Par contre, les valeurs de

$\frac{\partial \gamma_s}{\partial T}$ se recouvrent moins bien.

Nous expliquons ce fait en remarquant, d'une part, que, dans l'équation IX.5, le terme A/r est prépondérant à haute température, c'est-à-dire dans le domaine de pleine validité de cette expression. Or, γ_s provient précisément de A . Par contre, $\partial \gamma_s / \partial T$ provient du coefficient C qui apparaît sous la forme $\frac{C(1-\theta)}{r}$ dans l'équation. Ce terme n'intervient donc que si $\theta \ll 1$, soit à basse température là où les analyses ont pu conduire à des valeurs erronées de α . En définitive, nous retiendrons les valeurs

$$\gamma_s = 1,39 \pm 0,04 \text{ Jm}^{-2} \text{ et } \frac{\partial \gamma_s}{\partial T} = (4,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-4} \text{ Jm}^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

La bonne concordance entre les résultats de la 2^{ème} analyse, avec une température-seuil $T_s = 300^\circ\text{K}$ et ceux avec $T_s = 900^\circ\text{K}$, pourrait être interprétée comme le fait que les termes d'ordre supérieur à deux jouent un rôle négligeable et que la relation III.13 s'applique encore bien à 300°K . Une telle affirmation serait en fait exagérée, car elle conduirait à prévoir la fusion de cristaux de quelque 23 \AA de diamètre à 300°K . Or, nous avons observé par microscopie électronique (fig.14) en fond clair et fond noir à température ambiante, que des cristaux de $14-15 \text{ \AA}$ de diamètre diffractent encore

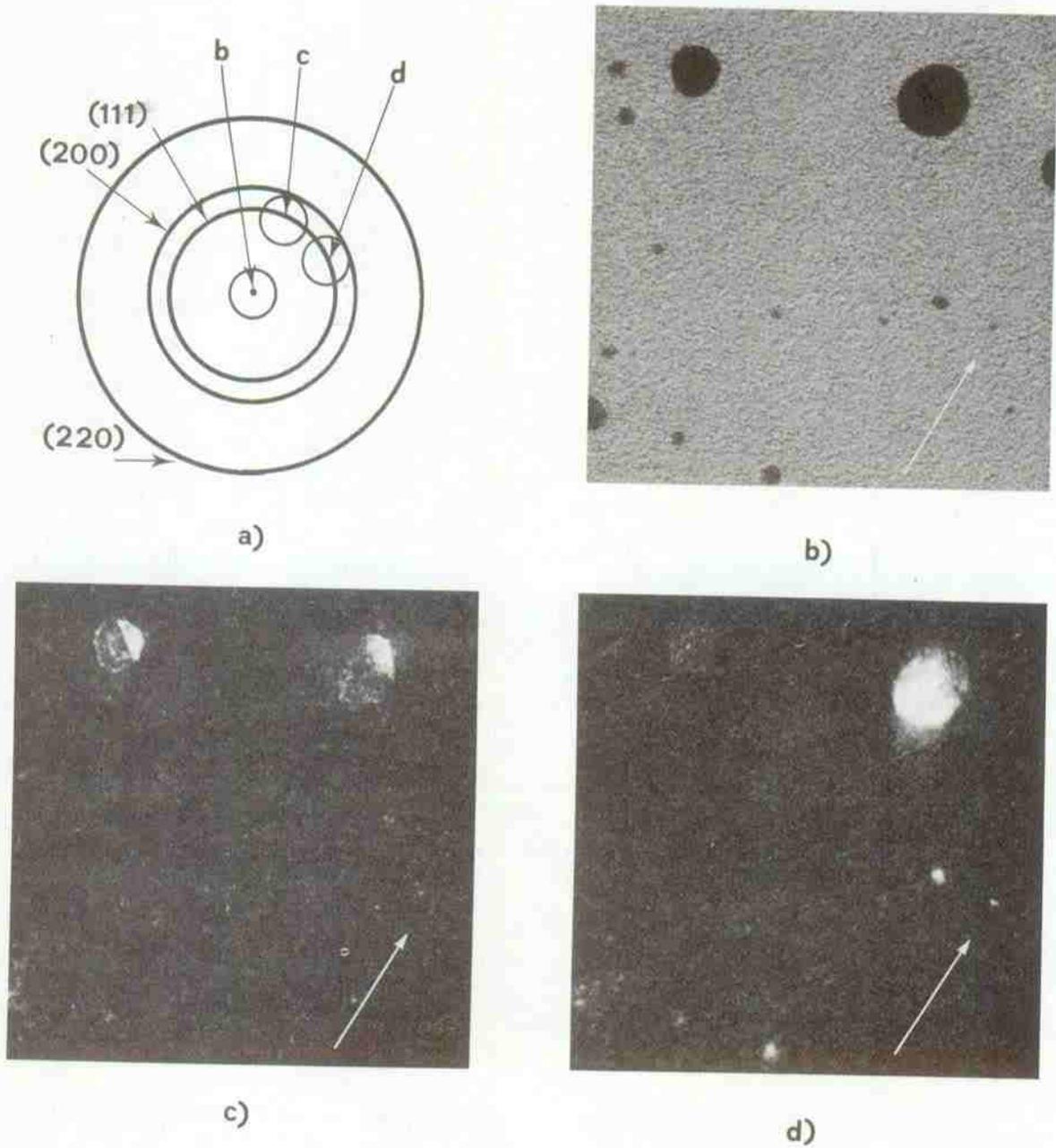


FIG. 14. Comparaison des images de petits cristaux d'or, obtenues par microscopie électronique en fond clair et en fond noir. Grandissement total 1.10^6 fois.

a) figure de diffraction schématisée, avec les positions successives du diaphragme d'objectif; b) fond clair; c) fond sombre (1^{ère} position; d) fond sombre (2^{ème} position)

dans des directions spécifiques. Nous en concluons qu'ils sont encore solides à 300⁰K au moins. En ce sens, l'extrapolation des résultats de la première analyse est plus satisfaisante puisqu'elle conduit à prévoir la fusion de cristaux de 16 Å à la température ambiante.



X. ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DANS
LE SENS DU DEUXIEME MODELE PHENOMENOLOGIQUE

Pour comparer les deux modèles existants, nous avons aussi analysé les intensités diffractées en supposant l'existence d'une couche liquide enrobant les cristaux.

Soient δ l'épaisseur de la couche liquide et D^* le diamètre qu'aurait une particule de diamètre D si elle était entièrement solide. Ecrivons le bilan de masse pour une telle particule:

$$\rho_s D^{*3} = \rho_s (D-2\delta)^3 + \rho_l [D^3 - (D-2\delta)^3]$$

d'où

$$\frac{D^{*3} - D^3}{D^3} = \left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_s}\right) \left[\left(1 - \frac{2\delta}{D}\right)^3 - 1\right]$$

Or $\rho_l/\rho_s \cong 1$, nous pouvons donc considérer que $D^* \cong D$ et nous les confondrons par la suite.

Cependant, l'équation IX.3 n'est plus applicable puisqu'une partie de la particule "solide" est déjà liquide; il faut donc la remplacer par

$$\frac{\overline{M}^{sol}(T)}{\overline{M}^{tot}} = \frac{\int_{D_f(T)}^{D_{max}} (D-2\delta)^3 dN(D)}{\int_{D_{min}}^{D_{max}} (D-2\delta)^3 dN(D)} \quad (X.1)$$

Nous pouvons exprimer $dN(D) / dD$ à partir de la forme analytique de la distribution de tailles du volume des particules:

$$\frac{dN(D)}{dD} = \frac{6 N_0 n}{\rho_s \pi D^3 m (D_{max} - D_{min})} \left(1 - p^{1/m}\right)^{n-1} p^{(1/m)-1} \quad (X.2)$$

où N_0 est un facteur de normalisation.

Ainsi

$$\frac{\overline{M}^{sol}(T)}{\overline{M}^{tot}} = \frac{\int_{D_f(T)}^{D_{max}} \frac{(D-2\delta)^3}{D} \left(1 - p^{1/m}\right)^{n-1} p^{(1/m)-1} dD}{\int_{D_{min}}^{D_{max}} \frac{(D-2\delta)^3}{D} \left(1 - p^{1/m}\right)^{n-1} p^{(1/m)-1} dD} \quad (X.3)$$

Cette expression n'a pas pu être intégrée analytiquement.

Afin de comparer néanmoins les prédictions de ce modèle avec l'expérience, nous avons décidé de calculer, à l'aide d'une intégration numérique à l'ordinateur, l'intensité intégrée diffractée $I(T)_{\text{calc}}$ pour chaque température où a lieu une mesure:

$$I^{\text{calc}} = I_0 e^{-\alpha T} \frac{\int_{D_f(T)}^{D_{\text{max}}} \frac{(D-2\delta)}{D} \left(1-p^{1/m}\right)^{n-1} p^{(1/m)-1} dD}{\int_{D_{\text{min}}}^{D_{\text{max}}} \frac{(D-2\delta)}{D} \left(1-p^{1/m}\right)^{n-1} p^{(1/m)-1} dD} \quad (\text{X.4})$$

Pour cela, nous avons adopté les valeurs I_0 et α déjà utilisées dans la première analyse, puisque celles-ci ne sont pas liées au type de modèle envisagé. Le diamètre des cristaux fondant à une température donnée expérimentalement a été calculé à partir de l'équation III.18, où $\ln\theta$ a été remplacé par $(\theta-1)$, en supposant différentes valeurs du couple de paramètres ouverts $\gamma_{s\ell}$ et δ . Nous avons décidé que les meilleures valeurs de $\gamma_{s\ell}$ et δ seraient celles qui conduisent à

$$\frac{\ln I(T)_{\text{calc}}}{\ln I(T)_{\text{exp}}} = 1, \text{ quelle que soit la température.}$$

Nous avons donc ajusté par moindres carrés ce rapport sur la droite

$$\frac{\ln I(T)_{\text{calc}}}{\ln I(T)_{\text{exp}}} = b_0 + b_1 T$$

et nous avons cherché pour quelles valeurs de $\gamma_{s\ell}$ et δ nous obtenions $b_0 = 1$ et $b_1 = 0$.

La figure 15 montre comment b_0 et b_1 dépendent de $\gamma_{s\ell}$ et δ (certains points pour les grandes valeurs de $\gamma_{s\ell}$ sont entachés d'une forte erreur d'arrondi, ce qui explique leur dispersion). On constate que le meilleur calcul de ce rapport a lieu pour $\delta = 6,2 \text{ \AA}$ et $\gamma_{s\ell} = 0,266 \text{ Jm}^{-2}$, et il conduit à la courbe $T_f(D)$ tracée à la figure 7.

Ces valeurs peuvent être comparées à celles trouvées par Sambles:

$$\delta = 22 \pm 5 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \gamma_{s\ell} = 0,270 \pm 0,01 \text{ Jm}^{-2}$$

Nous constatons un désaccord important sur l'épaisseur de la couche liquide. De plus, notre résultat est en contradiction avec l'hypothèse faite d'un liquide de surface ayant les propriétés d'un liquide infini.

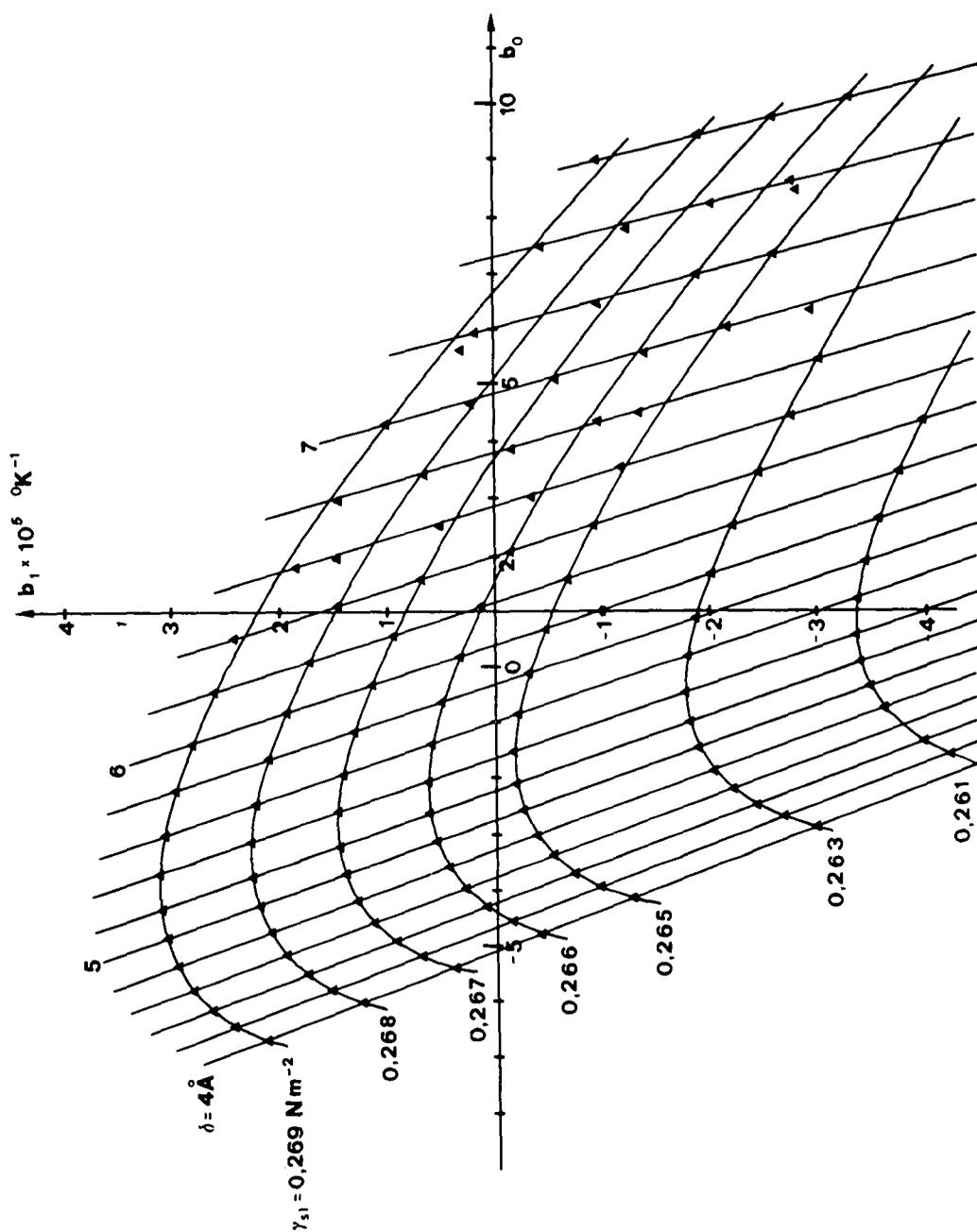


FIG. 15. Régression du rapport $\ln I_{\text{calc}}(T) / \ln I_{\text{exp}}(T) = b_0 + b_1 T$, utilisé pour comparer les intensités calculées et expérimentales dans l'analyse des résultats, selon le 2^{ème} modèle phénoménologique. La figure montre comment les coefficients b_0 et b_1 varient en fonction des paramètres δ (Å) et $\gamma_{s\ell}$ (Jm^{-2}).



XI. FACTEUR DE DEBYE - WALLER

L'agitation thermique des atomes dans le cristal provoque une diminution de l'intensité intégrée diffractée lorsque la température augmente. Cet effet est lié à l'écart u existant entre la position instantanée d'un atome et son site sur le réseau cristallin. Il est généralement décrit à l'aide du facteur Debye-Waller:

$$\frac{I^*(T)}{I_0} = e^{-2M} \quad (\text{XI.1})$$

où

$$M = 8 \pi^2 \langle u^2 \rangle \frac{\sin^2 \theta_B}{\lambda^2} \quad (\text{XI.2})$$

et où θ_B est l'angle de Bragg, λ est la longueur d'onde du rayonnement diffracté.

La théorie de Debye prévoit pour le métal massif que:

$$\langle u^2 \rangle \cong \frac{3 h^2 T}{4 \pi^2 k m \theta_D^2} \quad (\text{XI.3})$$

où h est la constante de Planck, k la constante de Boltzmann, m la masse d'un atome et θ_D la température de Debye. L'approximation est meilleure que 3 % si $T \geq \theta_D$.

Par analogie, nous avons supposé que $\langle u^2 \rangle$ était encore proportionnel à la température dans le cas de nos petits cristaux et nos expériences nous l'ont bien confirmé. Ainsi, nous pouvons définir le coefficient

$$\alpha = \frac{2 M}{T}$$

qui est constant pour un angle de Bragg, une longueur d'onde et une taille de cristaux donnés.

On trouve dans la littérature quelques résultats d'expériences mettant en évidence une variation du facteur de Debye-Waller ou de $\langle u^2 \rangle$, lorsque la taille des cristaux décroît. Des mesures ont été faites par effet Mössbauer sur des petites particules de tungstène (61), d'or (62, 63) et d'étain (64, 65, 66). Le spectre de phonons de petits cristaux d'oxyde de magnésium a été observé par diffusion inélastique des neutrons (67). Novotny et al. (68) ont utilisé la diffraction des neutrons pour mesurer la moyenne quadratique des déplacements atomiques de particules de plomb dispersées dans du verre. Enfin, mentionnons la mesure du facteur Debye-Waller, faite par Petrov (69) en employant la diffraction des rayons X, sur des cristaux d'or et de cuivre.

Toutes ces observations, sauf une (62,63), montrent que l'exposant α du facteur de Debye-Waller (ou $\langle u^2 \rangle$) croît lorsque la taille diminue. Ce fait est généralement interprété comme lié à des modifications des modes vibratoires du réseau cristallin, en particulier l'apparition de nouveaux modes mous au voisinage de la surface des cristaux. Une telle interprétation rejoint les conclusions obtenues par Novotny et al. (70), lors de leur mesure de la chaleur spécifique de petits cristaux de plomb et indium, ainsi que celles de Matsuo et al. (71) qui constatent une élévation de la température de transition supraconductrice pour des petits cristaux d'aluminium et d'indium. Cependant, toutes ces expériences ont nécessité des échantillons d'une épaisseur supérieure à la taille d'une particule. Ainsi les cristaux sont soit en contact les uns avec les autres, soit enrobés dans un milieu étranger, tel que: couche d'oxyde, gélatine, vernis ou verre.

Par des mesures comparatives, Epikhin et al. (65) ont montré, en étudiant des échantillons d'étain, que la température de Debye déduite d'une expérience par effet Mössbauer dépend fortement du milieu choisi pour supporter les cristaux et que l'écart de cette température à la valeur du métal massif peut varier d'un facteur 100 % selon le substrat utilisé.

Notre expérience ⁽⁷²⁾ conduit aussi à une détermination du coefficient α en fonction de la taille et présente l'avantage de porter sur des cristaux qui sont faiblement en contact avec le substrat (moins de 20 % de leur surface totale). Cependant, deux difficultés apparaissent:

- notre détermination de α lors de chaque manipulation porte sur des cristaux couvrant un intervalle fini de taille et une déconvolution des résultats est en principe nécessaire;
- notre manipulation a été conçue pour mesurer aussi exactement que possible les points de fusion. Ainsi, les conditions expérimentales ne sont pas idéales pour une détermination de α .

Pour cette dernière raison, nous renonçons à effectuer une étude quantitative détaillée du coefficient α et nous nous bornerons ici à essayer d'en définir semi-quantitativement le comportement avec la taille des cristaux.

Nous pouvons déduire le coefficient α à partir des valeurs de $I^*(T)$ obtenues au cours d'un recuit:

$$I^*(T) = I(T) \frac{\exp \frac{M_{\text{tot}}}{M(T)}}{M(T)} \quad (\text{XI.4})$$

Dans la première analyse des résultats expérimentaux, nous nous sommes placé, pour ce calcul de α , au-dessous d'une température $T_{L\text{sol}}$ telle que nous pouvions raisonnablement estimer $M^{\text{tot}} / M(T) = 1$. Cela nous a conduit à constater que α augmente sensiblement lorsque la taille diminue (fig. 10). Cependant, nous devons rappeler que cette température $T_{L\text{exp}}$, estimée sur la base des diagrammes $\ln I(T)$ (fig. 4 et 8), est parfois supérieure à la température de fusion déduite de nos résultats $T_f(D)$ pour les plus petits cristaux contenus dans cet échantillon. Ainsi, pour les échantillons contenant de très petits cristaux, il apparaît plausible que la pente de la partie linéaire ait été légèrement surestimée lors de son évaluation. Par conséquent, l'augmentation de α constatée lorsque la taille des échantillons décroît, doit être attribuée, en partie au moins, à une diminution de l'intensité intégrée diffractée, due au début de fusion. Il est important, cependant, de noter que ces valeurs de α ont été obtenues sans faire appel aux prédictions quantitatives d'un modèle de l'effet de taille sur le point de fusion. Nous pouvons donc affirmer que le comportement de α mesuré de cette façon constitue une limite supérieure à son éventuelle dépendance de la taille.

Pour tenter de mieux préciser les valeurs de α , introduisons les prévisions d'un modèle liant la température de fusion au diamètre des cristaux. Pour une intensité $I(T)^{\text{exp}}$ et une température T données, nous pouvons ainsi calculer le diamètre $D_f(T)$ des cristaux qui sont juste à leur température de fusion. Puis nous en déduisons $M^{\text{sol}} / M(T)$ à l'aide de la distribution massique et, finalement, $I^*(T)$ par la relation XI.4. Cette démarche présente cependant deux inconvénients:

- dans la gamme de température où la diminution de $I(T)^{\text{exp}}$ est essentiellement due à la fusion des cristaux, les incertitudes sur le grandissement du microscope se reportent directement sur les valeurs de α .
- les températures où le terme Debye-Waller est comparable ou supérieur au terme de fusion $M^{\text{sol}} / M^{\text{tot}}$ sont relativement basses. Par conséquent, une bonne précision des résultats implique que l'expression mathématique, dérivée du modèle, s'applique convenablement loin de la température de fusion du métal massif.

Cette méthode est en fait analogue à la première étape de la deuxième analyse de nos résultats. Elle conduit dans ce

cas aux valeurs de α déjà reportées à la figure 10 et appelle les trois remarques suivantes:

- l'observation de cristaux de moins de 15 \AA , solides à la température ambiante, montre que l'abaissement du point de fusion a été un peu surestimé au voisinage de cette température, donc que la relation III.13 ne s'applique plus correctement vers 300°K sans adjonction de termes d'ordre supérieur;
- nous constatons une assez bonne concordance entre les résultats obtenus en faisant porter la seconde analyse sur l'ensemble des mesures et les résultats obtenus, en ne considérant que les mesures faites au-dessus de 900°K . Comme nous venons de voir qu'il n'est pas possible de négliger les termes d'ordre élevé aux basses températures, nous devons admettre que le coefficient α a été un peu sousestimé pour les échantillons de petite taille;
- en faisant porter l'analyse uniquement sur les mesures obtenues au-dessus de 900°K , nous trouvons une valeur de $\gamma_s \cong 1,39 \text{ Jm}^{-2}$, donc plus élevée que la valeur ($\gamma_s = 1,38 \text{ Jm}^{-2}$) utilisée pour estimer α dans la première étape de ce calcul. Ainsi, l'abaissement du point de fusion aurait été légèrement sousestimé pour les plus

grandes particules lors de la détermination de α . Ceci nous aurait conduit à attribuer à ce coefficient des valeurs un peu trop fortes dans ce domaine des tailles.

Enfin, nous avons effectué une troisième approche des valeurs de α en tentant de nous libérer de la nécessité d'appliquer les prévisions d'un modèle phénoménologique jusqu'à la température ambiante. La démarche suivie est semblable à celle utilisée lors de la première analyse, mais comporte un terme correctif. Tout d'abord, nous déterminons les coefficients de la droite $\ln I^*(T) = \ln I^*(300^\circ\text{K}) - \alpha (T-300^\circ\text{K})$ par un ajustage aux moindres carrés portant sur toutes les valeurs de $I^{\text{exp}}(T)$ avec $T \leq 600^\circ\text{K}$. Pour certains échantillons, la température T_L du début de fusion étant inférieure à 600°K , nous corrigeons $I^*(600^\circ\text{K})$ en calculant

$$I^{*c}(600^\circ\text{K}) = I^*(600^\circ\text{K}) \frac{M_{\text{sol}}^{\text{tot}}}{M(600^\circ\text{K})}$$

et en tirant $M_{\text{sol}}(600^\circ\text{K})$ des résultats de l'expérience d'abaissement du point de fusion. En supposant cette correction linéaire entre 300°K et 600°K , nous déduisons une valeur corrigée de α :

$$\alpha_{600}^c = \frac{\ln I^*(300^\circ\text{K}) - \ln I^{*c}(600^\circ\text{K})}{(600^\circ\text{K} - 300^\circ\text{K})}$$

Le même travail a été fait en considérant tous les points $I_{\text{exp}}(T)$ avec $T \leq 700^\circ\text{K}$, pour vérifier que le choix de ces températures-limites ne joue pas un rôle capital.

Cette démarche nous a paru intéressante en tant que vérification des valeurs de α trouvées lors de la deuxième analyse. En effet, la température T_L du début de fusion est supérieure à 300°K pour tous nos échantillons. Par conséquent, la correction que nous effectuons est en fait un peu trop grande et les valeurs α_{600}^c devraient être légèrement inférieures aux valeurs de α issues de la deuxième analyse, puisque ces dernières ont été considérées précédemment comme des minima. De même, celles de α_{700}^c , faisant l'objet des corrections les plus fortes, devraient être les plus basses de toutes.

La figure 16^a rappelle les valeurs du coefficient α obtenues et utilisées lors des précédentes analyses des résultats de fusion. Il est important de noter qu'en général l'écart entre les valeurs de α obtenues pour un même échantillon (même taille moyenne) est inférieur à la dispersion des résultats. Ceci tend à prouver que les incertitudes provenant du proces-

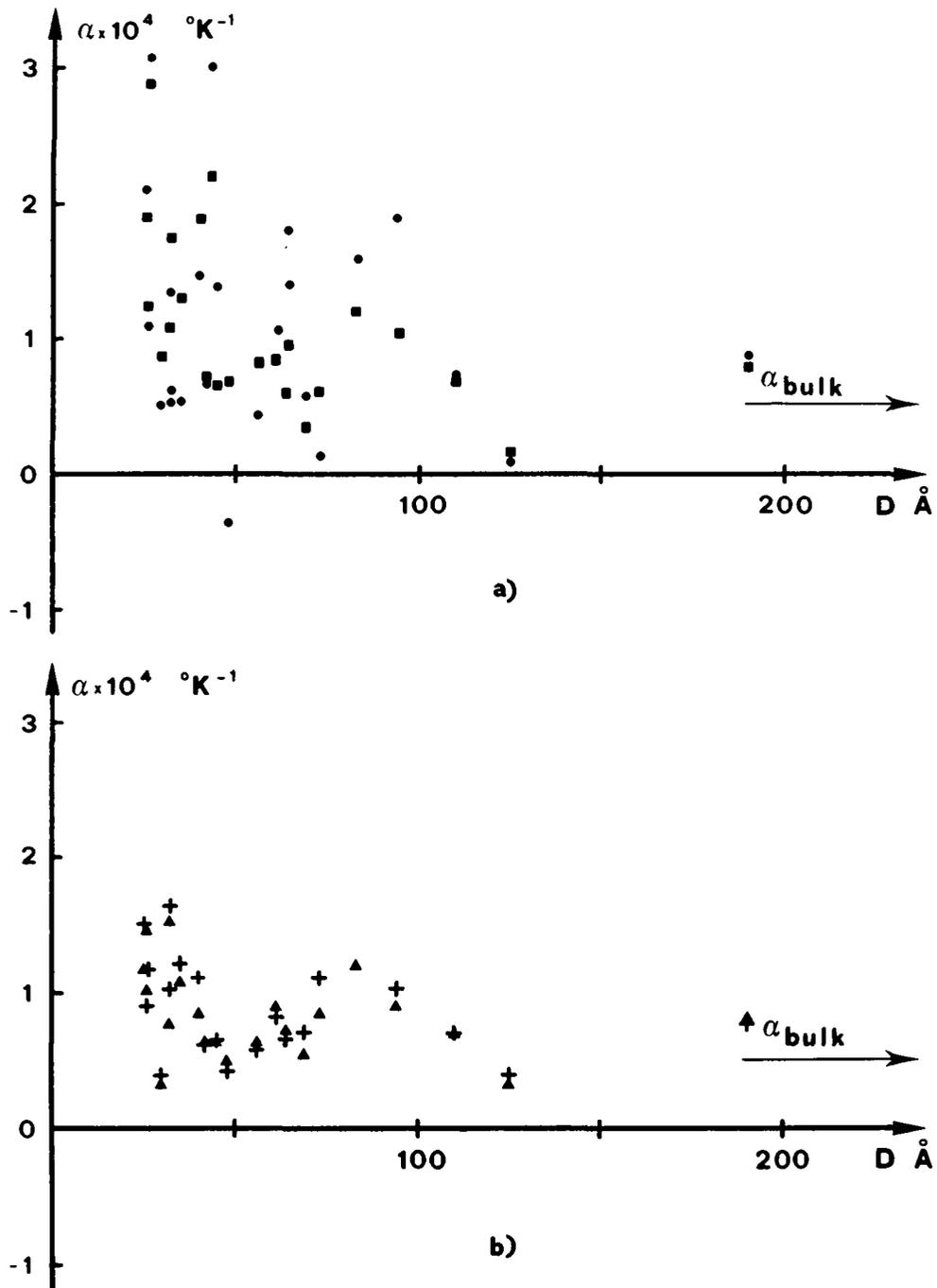


FIG. 16. Comparaison des valeurs de α obtenues avec et sans correction de fusion.
 a) valeurs obtenues et utilisées dans la 1^{ère} analyse (\blacksquare) et la seconde analyse (\bullet) des résultats expérimentaux; b) \blacktriangle : α_{600}^C ; $+$: α_{700}^C

sus expérimental sont plus importantes que celles introduites par la méthode de dépouillement utilisée. Nous avons reporté les valeurs de α_{600}^c et α_{700}^c sur la figure 16^b. Nous y vérifions que ces valeurs dépendent peu de la température-limite choisie pour leur calcul.

L'allure de ces deux graphiques montre que α tend à augmenter de plus en plus rapidement vers les petites tailles. D'un point de vue purement phénoménologique et en première approximation, on peut imaginer que, par analogie avec le rapport surface/volume d'une petite particule, α varie inversement proportionnellement avec la taille de l'échantillon. A titre d'exemple, nous avons reporté les valeurs de α_{700}^c en fonction de l'inverse du diamètre D (fig. 17^a). La droite représente un ajustage par moindres carrés de l'expression $\alpha = a + b/D$ sur les points expérimentaux. Nous constatons que l'hypothèse précédente représente une approximation raisonnable. Ce calcul a été répété pour les différentes interprétations faites ci-dessus. Nous en présentons les résultats à la figure 17^b, et le tableau qui suit les résume:

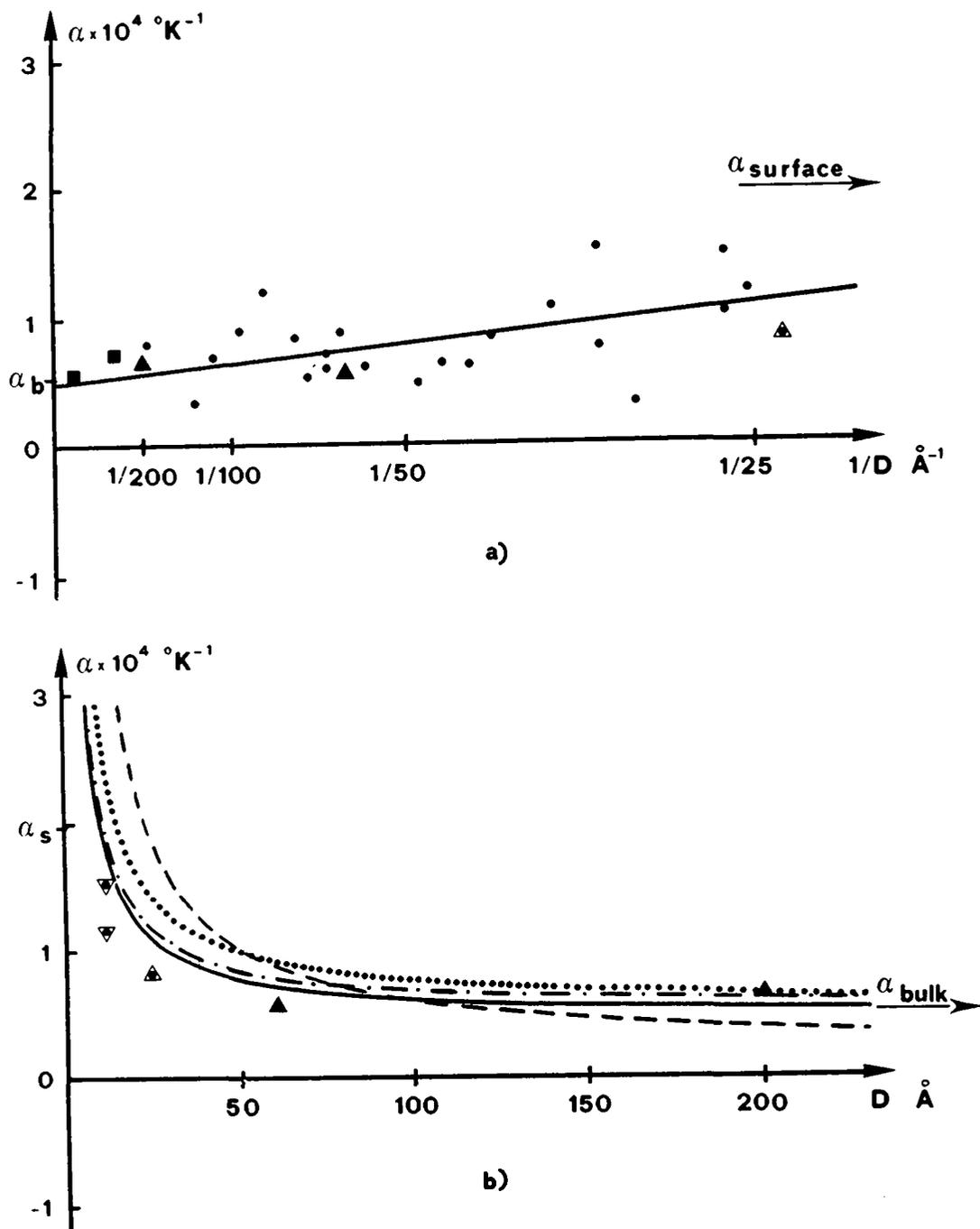


FIG. 17. Dépendance de α avec l'inverse du diamètre des cristaux. Les courbes représentent la fonction $\alpha = a + b/D$ ajustée sur nos valeurs expérimentales

■ : Petrov; ▲ : Marshall et Wilenzick; ▲ : cluster de 249 atomes;
 ▼ : cluster de 55 atomes

a) • représentation de α_{700}^c en fonction de $1/D$; b) comparaison des résultats obtenus à partir des diverses démarches

--- : 1^{ère} analyse; : 2^{ème} analyse; -.-.- : α_{600}^c ; — : α_{700}^c

$$a = \alpha_{\text{Au massif}} \text{ (}^{\circ}\text{K}^{-1}\text{)} \quad b = \frac{d\alpha}{d(1/D)} \text{ (}^{\circ}\text{K}^{-1}\text{)}$$

1^{ère} analyse: toutes les valeurs de $I(T)_{\text{exp}}$ pour $T \leq T_L$

estimée, sans correction $2,0 \cdot 10^{-4}$ $3,9 \cdot 10^{-2}$

1^{ère} analyse: toutes les valeurs de $I(T)_{\text{exp}}$ pour $T \leq 600^{\circ}\text{K}$,

avec correction linéaire $5,6 \cdot 10^{-4}$ $1,5 \cdot 10^{-2}$

1^{ère} analyse: idem, mais

$T \leq 700^{\circ}\text{K}$ $4,8 \cdot 10^{-4}$ $1,5 \cdot 10^{-2}$

2^{ème} analyse: ajustage

($\gamma_s = 1,38 \text{ Jm}^{-2}$) selon 1^{er}

modèle, sur toutes les valeurs de $I(T)_{\text{exp}}$

$5,6 \cdot 10^{-4}$ $2,1 \cdot 10^{-2}$

Nous voyons effectivement que, pour les petites tailles, la première analyse conduit à des valeurs de α plus élevées que la seconde analyse. Ce fait nous confirme dans l'idée que, à basse température, l'effet de taille sur la température de fusion a été un peu sousestimé dans le premier cas et surestimé dans le second. Le fait que les courbes α_{600}^c et α_{700}^c

montrent encore l'existence d'un effet de taille, bien que la correction faite soit un peu trop grande, nous permet d'être certain que α croît lorsque la taille diminue. Compte tenu des remarques précédentes, on peut juger que les meilleures valeurs de α sont entre celles issues de la première analyse avec correction et celles issues de la seconde analyse. Nous estimons ainsi:

$$a = (5,3 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1} \quad \text{et} \quad b = (1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \text{ \AA } ^\circ\text{K}^{-1}$$

A titre de comparaison, les valeurs du facteur de Debye-Waller pour l'or massif, obtenue par diffraction des RX par Owen et al. (73, 74), conduisent, pour l'anneau (220) à $\alpha_m = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$. Si nous calculons α_m par la théorie de Debye, nous trouvons pour $\theta_D = 162^\circ\text{K}$ (75) une valeur $\alpha_m = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$, et pour $\theta_D = 175^\circ\text{K}$ (76) celle de $\alpha_m = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$. Nous pouvons donc considérer que nos valeurs de α extrapolées vers les grandes tailles sont en assez bon accord avec celles déduites de la littérature.

Kostelitz et al. (75) ont mesuré le facteur de Debye-Waller de surfaces d'or par la technique de diffraction des électrons lents (LEED). Ces auteurs montrent que le rapport des températures de Debye du métal massif et de la surface est

de 1,96 (faces (111) et (110)). Ainsi, si nous utilisons la valeur $\alpha_m = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ pour l'or massif, nous aurions $\alpha_s = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$.

Petrov ⁽⁶⁹⁾ obtient un accroissement de α de 25 % lorsque la taille de ses échantillons d'or passe de 950 Å à 234 Å. A l'opposé, Marshall et al. ^(62, 63) ont mesuré une augmentation de 10°K de la température de Debye, d'où une diminution de α lorsque la taille de leurs cristaux d'or, enrobés dans la gélatine, passe de 200 Å à 60 Å.

Les propriétés phononiques des petits agglomérats ("cluster") de quelques centaines d'atomes ont été étudiées du point de vue théorique par Dickey et al. ⁽⁷⁷⁾ en particulier. Ils utilisent une méthode de calcul de dynamique moléculaire et ils trouvent que le passage du cristal massif à une particule pseudo-sphérique de 429 atomes (environ 24 Å de diamètre) provoque l'apparition de nouveaux modes de basse fréquence, localisés vers la surface, et d'une forte relaxation des atomes de surface. Leur calcul les conduit à conclure à une augmentation de la moyenne quadratique des amplitudes de vibrations d'un facteur $\sqrt{1,6}$ par rapport à la matière massive. En utilisant la valeur $\alpha_m = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$, nous aurions ainsi $\alpha_{24 \text{ Å}} = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$.

De même, Briant ⁽⁷⁸⁾ et Burton ⁽⁷⁹⁾ ont calculé les amplitudes moyennes de vibrations atomiques pour un agrégat de 55 atomes (environ 11 Å de diamètre). Ces amplitudes sont plus élevées pour les atomes de la surface que pour ceux du volume et elles nous conduiraient respectivement à

$$\alpha_s = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1} \quad \text{et} \quad \alpha_v = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

Il faut cependant relever que ces valeurs ont été obtenues par des calculs de dynamique moléculaire en employant des potentiels du type de Lennard - Jones, donc plutôt adaptés aux calculs des propriétés des gaz rares. Cependant, Kristensen et al. ⁽⁸⁰⁾, par exemple, estiment que la technique de dynamique moléculaire n'est pas très sensible à la forme du potentiel utilisé et que les résultats obtenus peuvent assez bien être appliqués à d'autres substances.

En conclusion, nous avons mis en évidence une augmentation du coefficient α lorsque les tailles diminuent. En première approximation, nous pouvons l'exprimer à l'aide de la relation

$$\alpha = (5,3 \pm 1) \cdot 10^{-4} + (1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}/D$$

où D est exprimé en Å et α en $^\circ\text{K}^{-1}$. Cette augmentation de α doit vraisemblablement s'interpréter comme un accroissement

de la moyenne quadratique des amplitudes de vibration atomique due à l'apparition de phonons mous près de la surface des particules. Une mesure semblable à la nôtre, réalisée dans une gamme de température plus basse, permettrait de s'affranchir des corrections liées à la fusion partielle de l'échantillon et, par conséquent, d'améliorer la précision des résultats.

XII. DISTRIBUTION DE TAILLES ET DE MASSES
 DES PARTICULES

La distribution intégrale de volume des particules dans un échantillon, en fonction de leur taille, est nécessaire pour interpréter quantitativement la diminution progressive de l'intensité diffractée lors de la fusion. Cette distribution a été obtenue expérimentalement en étudiant, à l'aide d'un analyseur quantitatif d'images (Quantimet) les micrographies des cristaux faites par microscopie électronique à haute résolution. Les particules de chaque échantillon ont été ainsi réparties en 29 classes de tailles, la plus grande étant généralement supérieure d'environ 10 % au diamètre du plus gros cristal (fig. 18).

Nous utilisons le terme "diamètre" pour caractériser un cristal, car nous avons constaté que les faces des particules sont peu visibles dans la gamme des tailles étudiées (fig. 19). De plus, les images des cristaux ne montrent pas

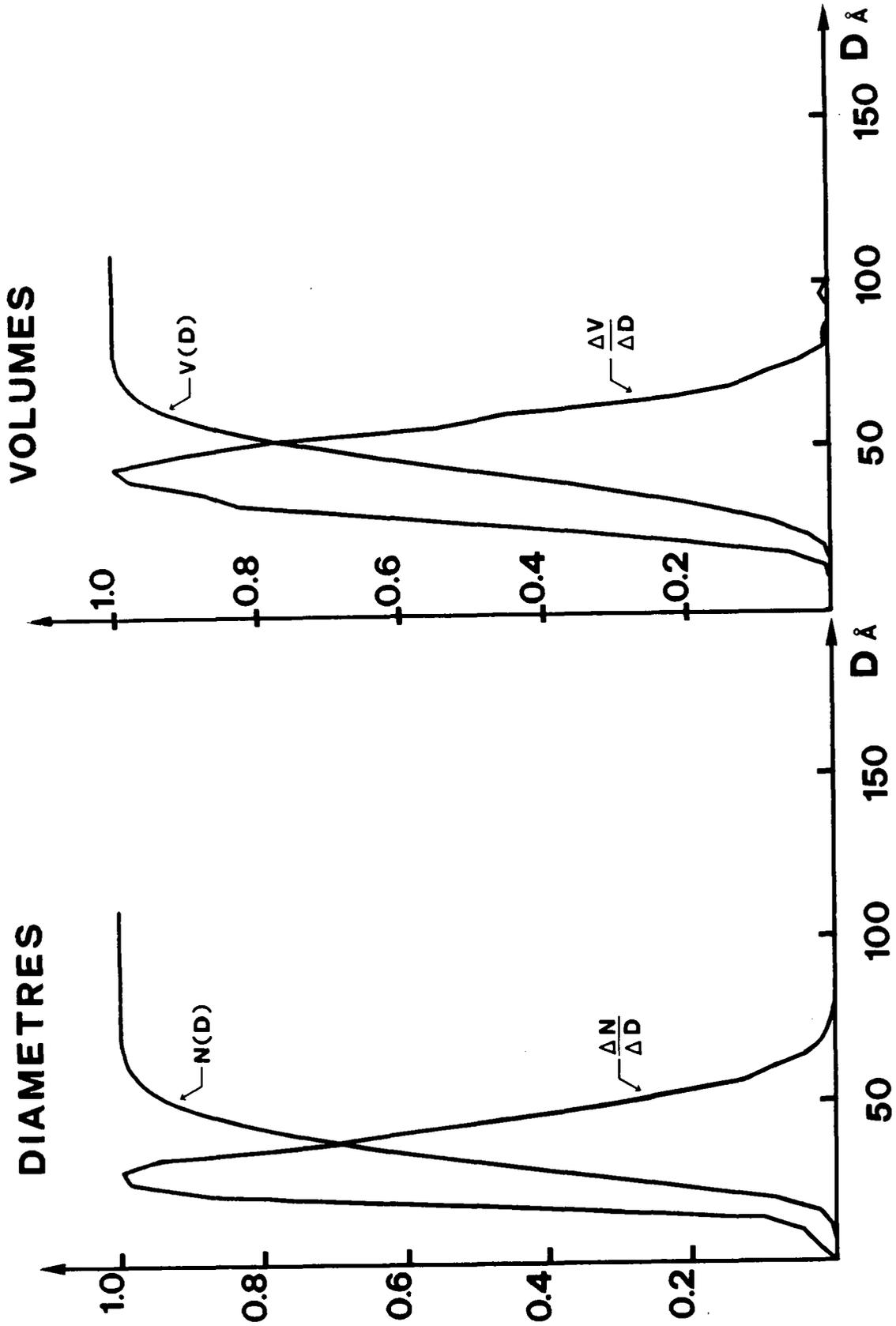


FIG. 18. Exemple d'analyse de distribution de tailles des cristaux dans un échantillon.

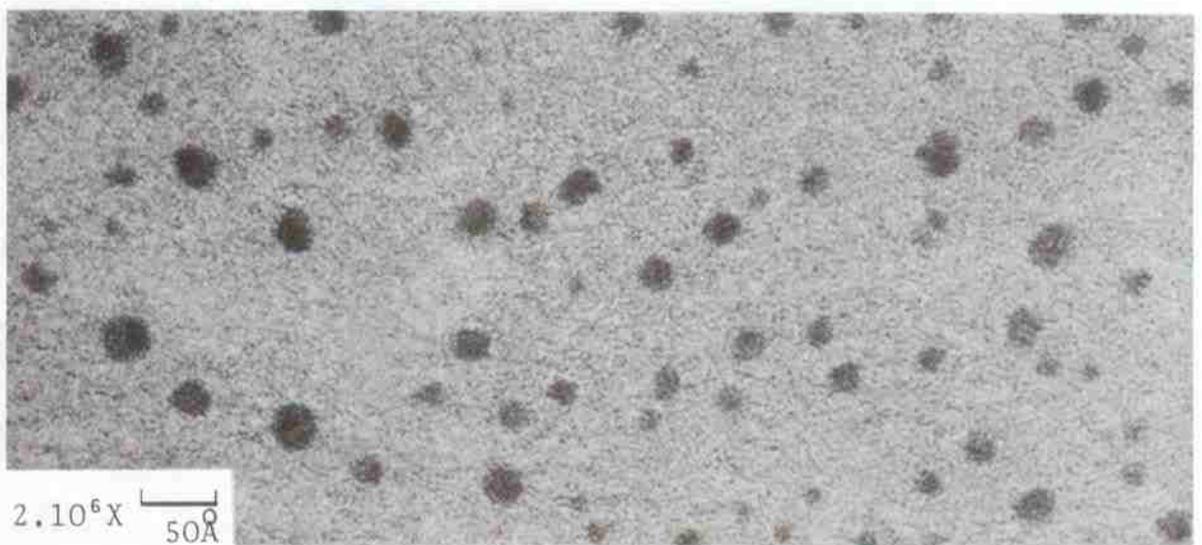
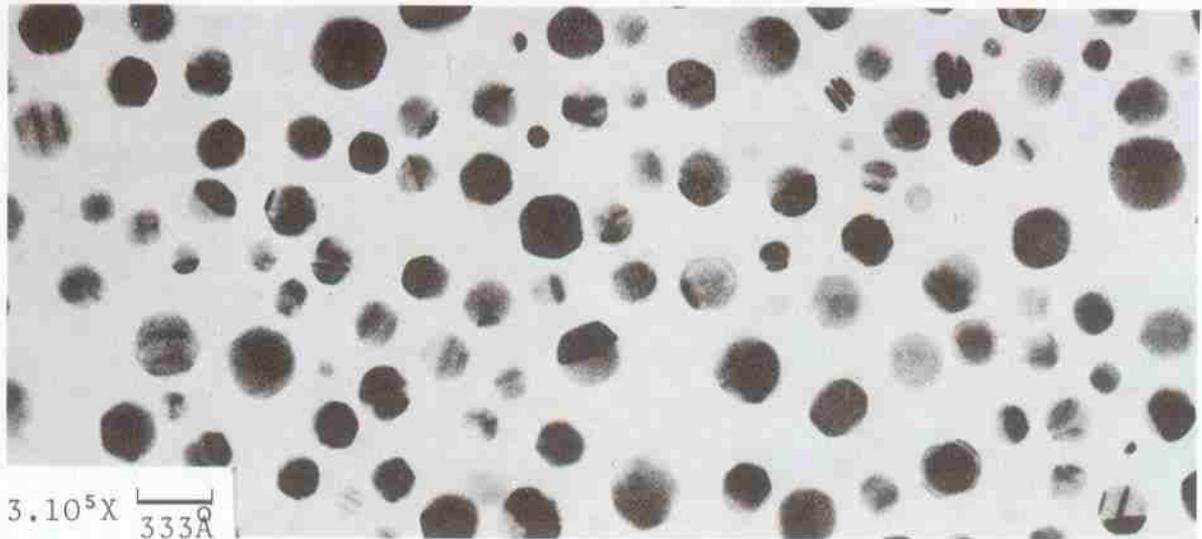


FIG.19. Micrographies électroniques de cristaux dans différents échantillons. Seules les plus grosses particules présentent des faces bien développées. La structure MTP se manifeste par des contrastes à l'intérieur des cristaux.

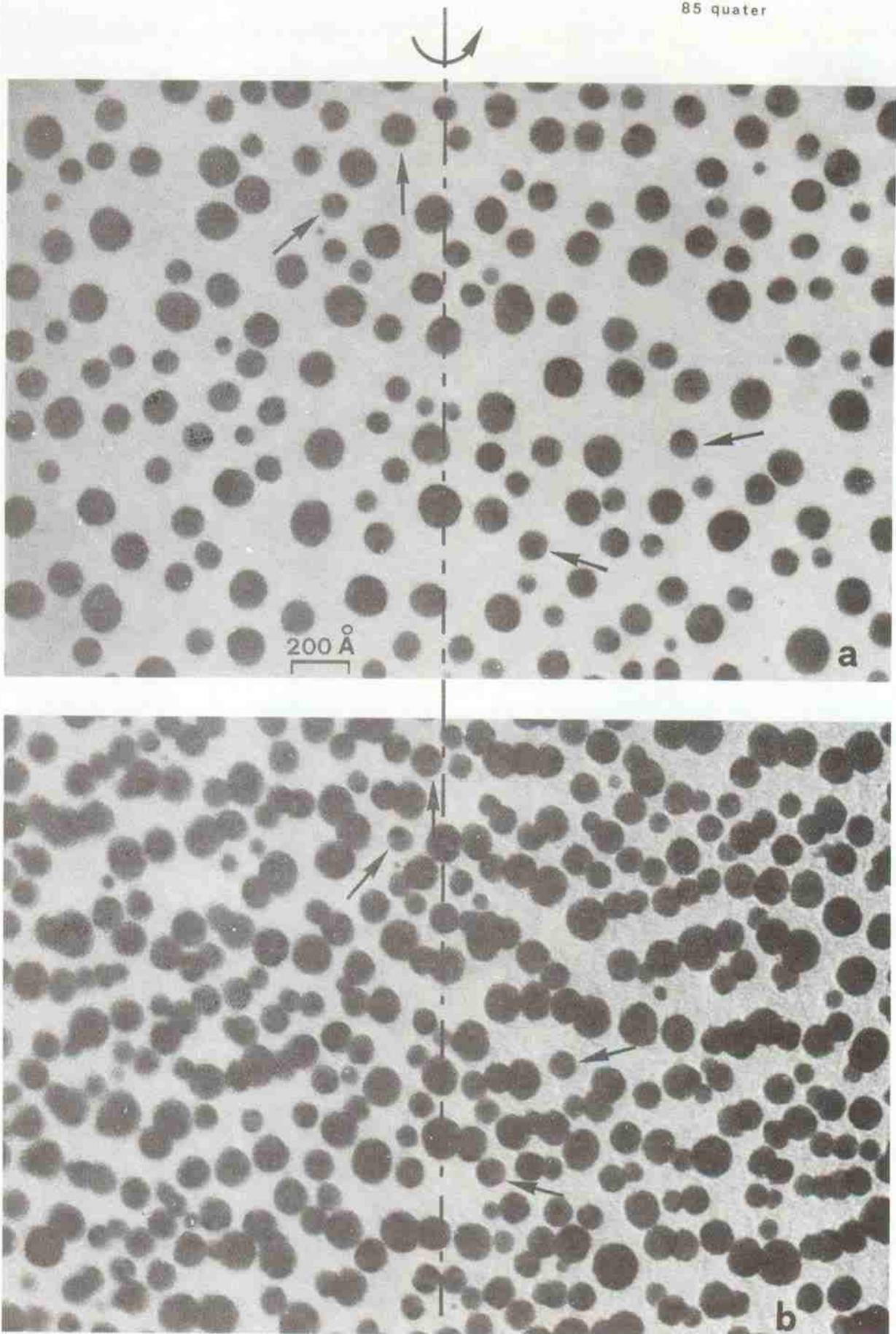
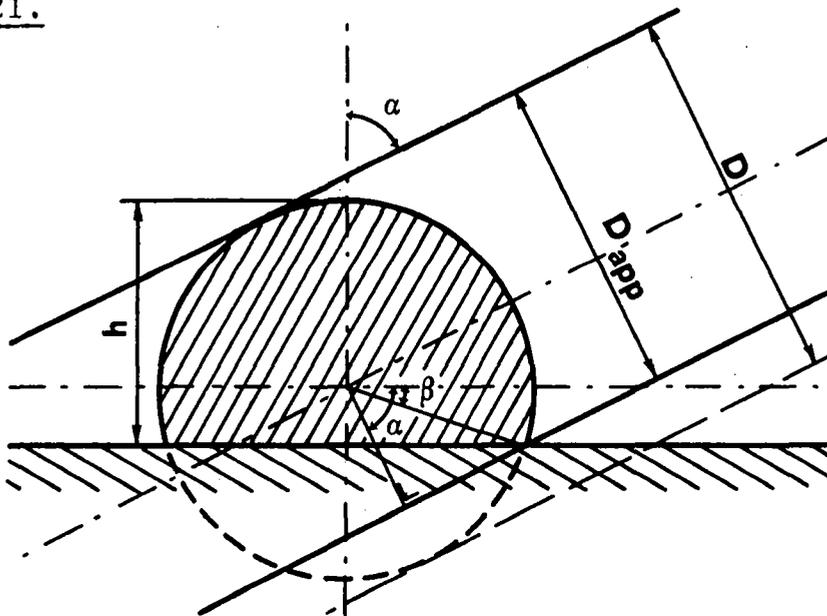


FIG. 20. Mise en évidence de la forme "quasi-sphérique" des cristaux.
a) substrat horizontal; b) substrat incliné à 60° par rapport à un axe normal au faisceau électronique

de modifications sensibles de leur forme lorsqu'on incline l'échantillon de $\pm 60^\circ$ selon un axe perpendiculaire au faisceau électronique (fig. 20). Nous en concluons qu'ils sont sensiblement sphériques.

Nous allons montrer que l'erreur apportée dans notre calcul des résultats par cette incertitude sur la forme peut être négligée.

FIG. 21.



Nous pouvons calculer le plus petit "diamètre" apparent pour une inclinaison donnée:

$$D_{\text{app}} = \frac{D}{2} [1 + \cos(\alpha - \beta)] \quad \text{avec} \quad \sin \beta = \frac{2(h - D)}{D}$$

Admettons que l'on peut remarquer un défaut de sphéricité si $D_{app} \leq 90 \% D$, soit $\frac{h}{D} \leq 0,7$. Comme un tel défaut n'a pas été observé, nous concluons que $h/D \geq 0,7$ et que, par conséquent, l'erreur commise en calculant le volume de la sphère complète au lieu de celui de la calotte, serait:

$$\frac{V^{sph} - V^{cal}}{V^{sph}} = 1 - \frac{h^2 (3D - 2h)}{D^3} \leq 20 \% \quad (XII.1)$$

De plus, il faut relever que si le rapport h/D est constant pour tous les cristaux d'un échantillon, la distribution relative de volume reste la même pour des sphères que pour des calottes. Or, physiquement, l'angle de contact du cristal sur le substrat est fixé par les tensions interfaciales entre cristal, substrat et milieu ambiant. Ces grandeurs ne dépendent pas ou peu de la taille. On peut donc conclure que la forme des particules n'entraîne pas d'erreur sensible dans la détermination de la distribution relative de volume.

La distribution des volumes $\frac{\Delta V_i}{\Delta D}$ a été calculée à partir de la distribution numérique $\frac{dN}{dD}$ en écrivant pour chacune des classes:

$$\frac{dN_i}{dD} = \frac{N_i - N_{i-1}}{\Delta D} \quad (XII.2)$$

où ΔD est la largeur d'une classe d'analyse et où N_i est le nombre des cristaux de diamètre inférieur ou égal à D_i ; ainsi:

$$\frac{\Delta V_i}{\Delta D} = \frac{1}{\Delta D} \int_{D_i - \Delta D}^{D_i} \frac{\pi}{6} D^3 \left(\frac{dN_i}{dD} \right) dD \quad (\text{XII.3})$$

et nous en déduisons la distribution intégrale relative de volumes:

$$\frac{V_i}{V^{\text{tot}}} = \frac{\sum_{j=1}^{j=i} \Delta V_j}{\sum_{j=1}^{j=28} \Delta V_j}$$

Pour faciliter le traitement des données, en particulier dans le cas de la deuxième analyse, nous avons cherché à exprimer $\Delta V_i / \Delta D$ à l'aide d'une fonction analytique continue dV/dD .

Les critères de ce choix ont été:

- distribution s'annulant aux bornes d'un domaine fini de tailles
- distribution asymétrique par rapport à son maximum
- forme analytique simple

Nous avons trouvé que la fonction

$$f(p) = \left(1 - p^{1/m}\right)^{n-1} p^{(1/m)-1}$$

avec
$$p = \frac{D - D_{\min}}{D_{\max} - D_{\min}} \text{ et } 0 \leq p \leq 1$$

représente bien nos distribution de volume $\Delta V_i / \Delta D$, à une constante de normalisation près. La figure 22 illustre les possibilités de cette fonction lorsqu'on fait varier les paramètres m et n .

Par intégration de 0 à D , nous avons dès lors:

$$\frac{V}{V^{\text{tot}}} = 1 - \left(1 - p^{1/m}\right)^n$$

D_{\max} et D_{\min} sont obtenus par régression des moindres carrés sur les distributions intégrales relatives V_i / V^{tot} , m et n le sont par approximations successives. La figure 23 permet de comparer une distribution expérimentale à la fonction utilisée pour la représenter.

Nous employons à plusieurs reprises la notion de "diamètre ou taille d'un échantillon". Précisons ici qu'il s'agit du diamètre qui correspond au maximum de la distribution de volume $\frac{dV}{dD}$ de l'échantillon. Nous avons choisi cette définition

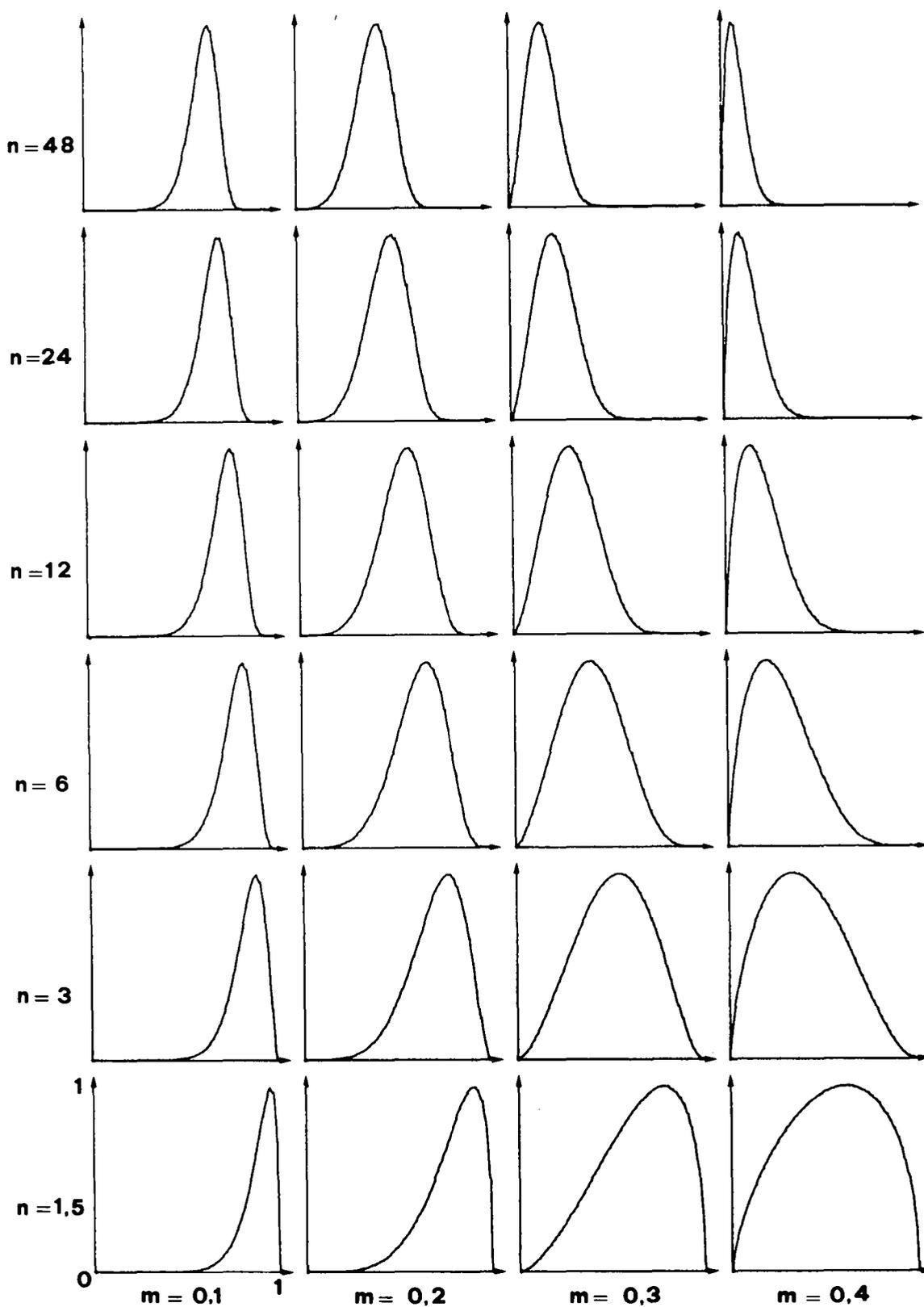


FIG. 22. Allures de la fonction $f(p) = (1 - p^{1/m})^{n-1} p^{(1/m)-1}$ pour différentes valeurs de m et n dans l'intervalle $0 \leq p \leq 1$.

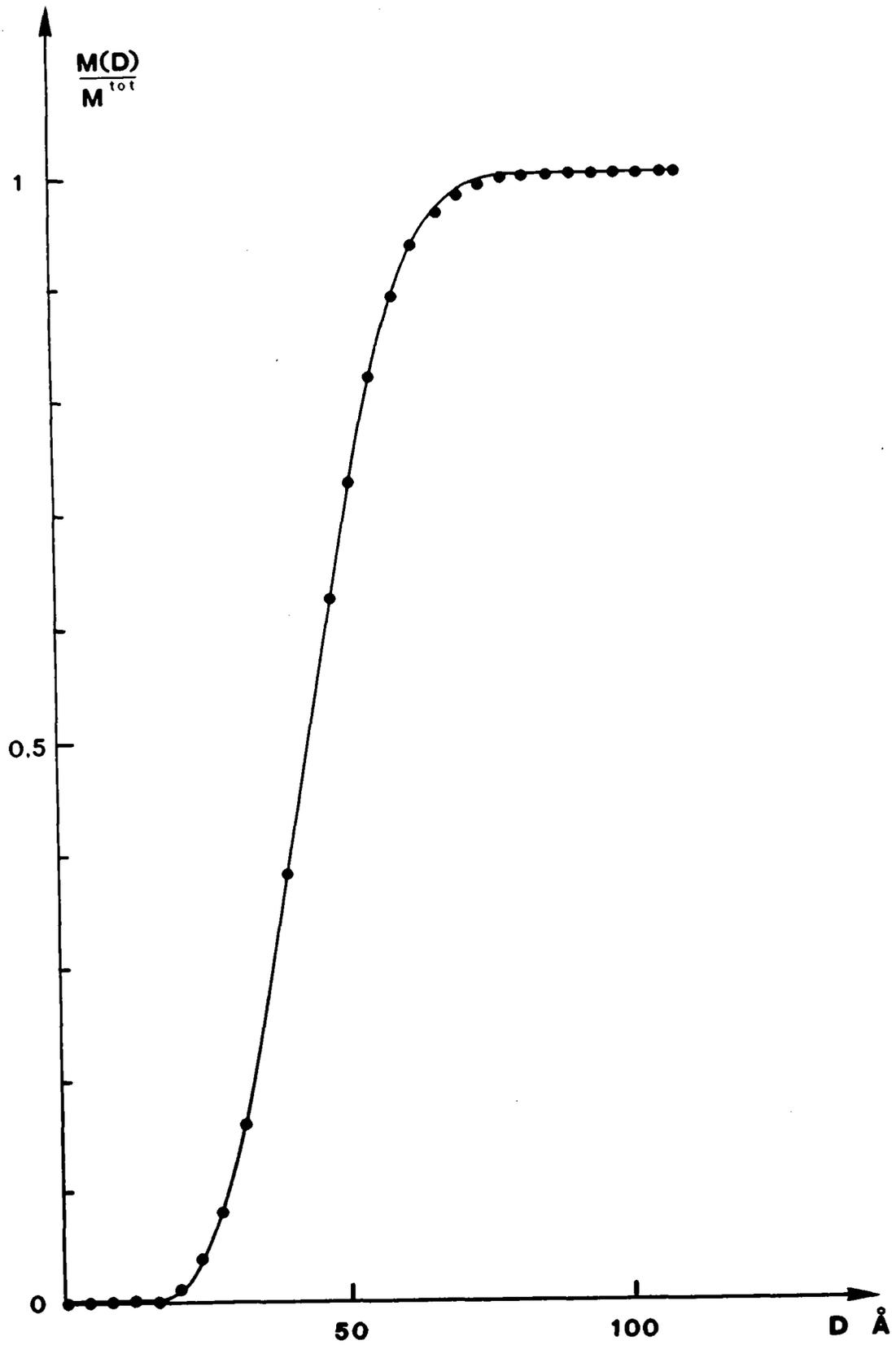


FIG. 23. Comparaison entre la distribution de masse expérimentale (•) et celle (—) obtenue par ajustage de la fonction $(1-p^{1/m})^n$

parce qu'à ce diamètre correspondent les cristaux qui contribuent le plus fortement à la figure de diffraction (lorsque l'échantillon est entièrement solide). En effet, en accord avec la théorie cinématique de la diffraction, l'intensité est proportionnelle au volume diffractant.

L'incertitude sur la détermination de la distribution de volume des cristaux provient des incertitudes sur le grandissement du microscope électronique et sur la mesure des tailles à l'aide du Quantimet.

L'erreur sur le grandissement du microscope peut être estimée à 5 %. Elle résulte, d'une part, de la précision limitée de l'étalon utilisé (réseau Fullam 2160 lignes/mm).

D'autre part, elle provient de l'altération du grandissement, lorsqu'on change la longueur focale de la lentille-objectif pour mettre au point l'image, et de l'effet de rémanence dans les lentilles magnétiques, bien qu'une séquence fixe d'opérations ait été adoptée pour le rendre aussi constant que possible. La déformation du matériau photographique reste négligeable par rapport aux incertitudes des précédentes (en particulier parce que le processus de développement et la sécheuse sont statiques).

La précision du dépouillement des micrographies au Quantimet est essentiellement tributaire de l'importance et de l'homogénéité de leurs contrastes. Rappelons que cet appareil fait appel à un système de télévision (tube Vidicon) pour traduire l'image (optique) en signaux électriques susceptibles d'être traités par un système de logique.

Au cours d'un balayage, chaque point du champ étudié est transformé en une tension U plus ou moins élevée, selon la densité optique à cet endroit. Cette tension est comparée à une tension-seuil U_s (seuil de gris) que l'opérateur fixe à volonté pour définir la frontière séparant l'objet de son milieu environnant. De part et d'autre de ce seuil, l'instrument considère que l'image est soit entièrement blanche et qu'elle appartient à la phase blanche, soit entièrement noire et qu'elle appartient à la phase noire. Remarquons que ce critère implique que les gammes de densités optiques de l'objet et du milieu l'environnant ne se recoupent pas. De plus, le choix du seuil de gris par l'opérateur influe sur la dimension apparente de l'objet si la transition entre les deux phases se fait progressivement par une suite de gris (fig.24).

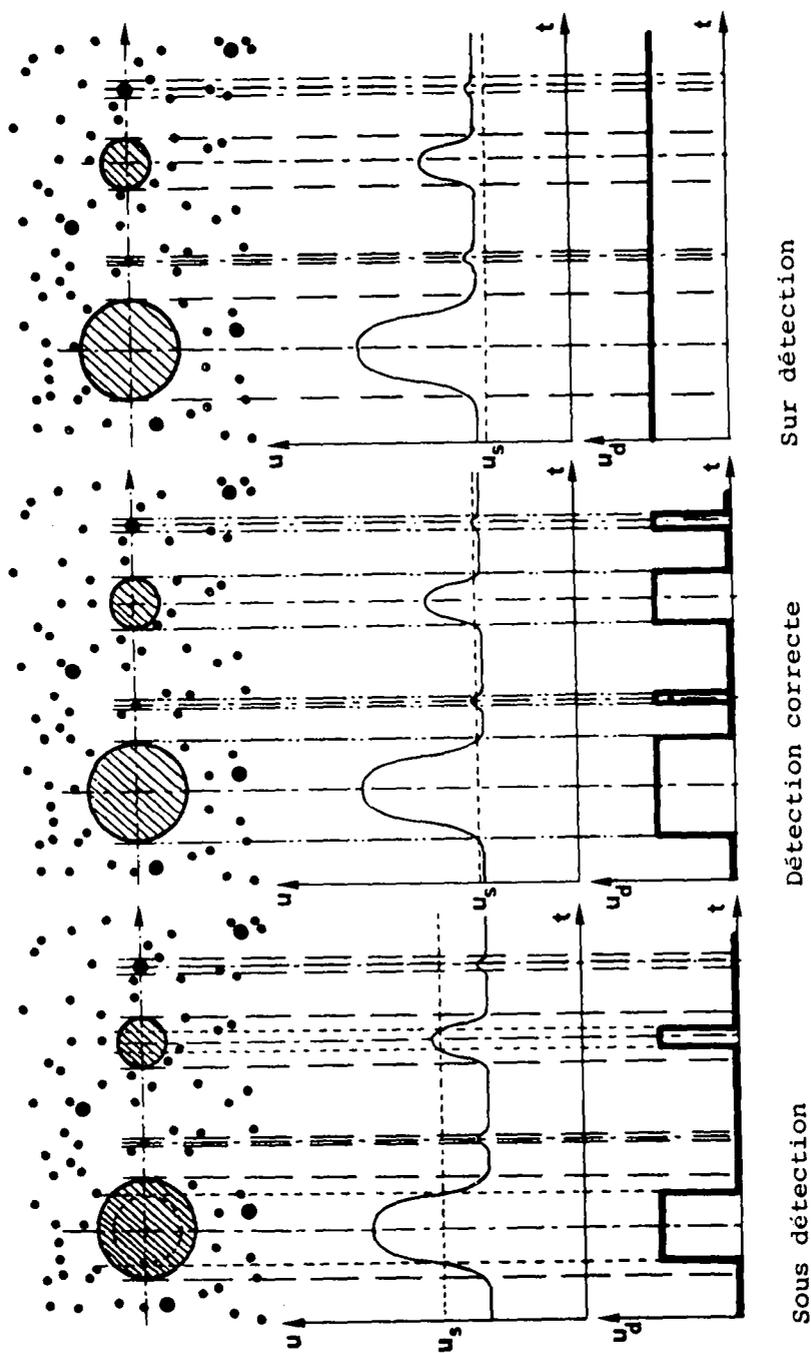


FIG.24. Choix du seuil de gris sur le Quantimet

haut : image sur l'écran TV

milieu : signal vidéo U correspondant

bas : signal vidéo discriminé

De nombreux utilisateurs limitent l'aspect arbitraire du choix du seuil de gris en utilisant des clichés photographiques tirés sur papier à très fort contraste, voire sur du papier au trait pour arts graphiques. Ainsi, dans notre cas, les images des cristaux seraient bien noires sur fond absolument blanc. La transition étant alors franche, le choix de ce seuil aurait perdu de son importance. Cette méthode, esthétique et rassurante, est cependant dangereuse, car elle revient, en fait, à confier au processus photographique (exposition et durée de développement) le soin de placer la frontière entre l'objet et le milieu environnant. Compte tenu des possibilités d'amplification du signal électrique dans le système de télévision, il nous paraît préférable de conserver toute l'information contenue dans l'image en utilisant un papier de gradation moyenne et de l'exposer de façon à rendre visible la structure "granulaire" du substrat (ici, le film de carbone amorphe). Nous pouvons alors choisir un seuil de gris de façon telle que les grains les plus foncés de ce substrat soient juste détectés. Un critère de taille permet ensuite de les distinguer des cristaux et de les éliminer de l'analyse. Ainsi, nous rejetons tous les objets de taille inférieure à une ou deux classes d'analyse, ce qui correspond, selon les jeux de

grossissement utilisés, à fixer cette limite entre 5 Å et 8 Å. Cette méthode apparaît comme étant bien reproductible et précise dans la mesure où l'image est parfaitement mise au point dans le microscope électronique lors de l'exposition des micrographies. Dans ces conditions, en effet, la "granularité" du substrat apparaît la plus fine, ce qui nous assure que la limite de rejet est supérieure aux dimensions des plus gros grains détectés.

Remarquons que cette façon de procéder nous conduit à ne pas prendre en considération les éventuelles particules dont la taille serait inférieure à la limite de rejet choisie. Cependant, cette restriction est sans conséquence dans notre travail, car la contribution des agrégats d'un diamètre plus petit que 10 Å reste toujours inférieure à 1 % du volume total de l'échantillon.

Le fait que l'on attribue au bord d'un cristal une densité optique à peine plus élevée que celle du substrat correspond bien à la nature d'un contraste par absorption d'une sphère. Ce n'est que pour les plus petits cristaux observés que des erreurs pourraient se produire, les phénomènes de diffraction aux petits angles par la particule entière

commençant à prendre de l'importance (81, 82). Cependant, comme nous venons de le voir, ces particules jouent ici un rôle négligeable.

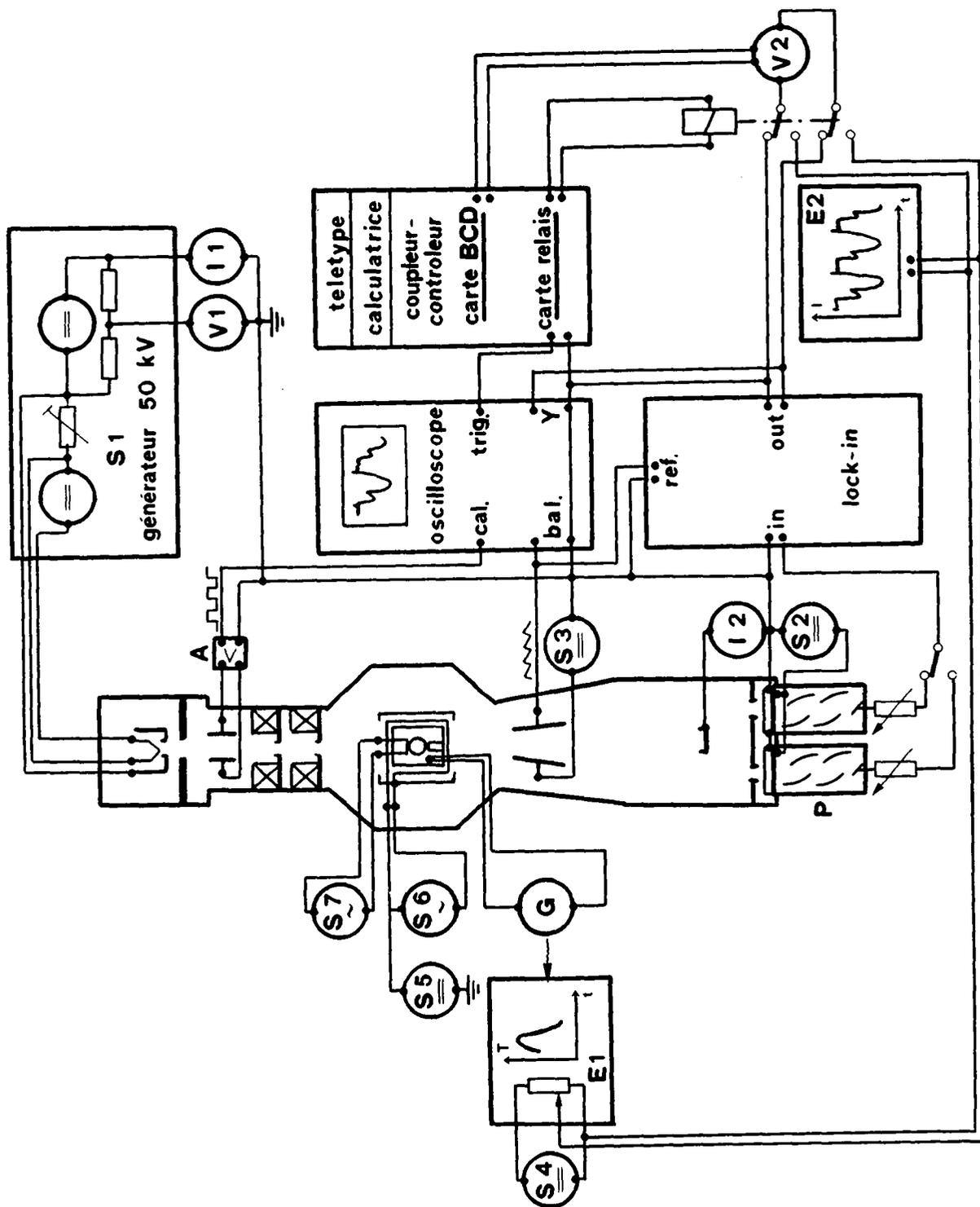
En définitive, la précision du dépouillement au Quantimet est estimée à 5 %, soit une erreur totale (systématique pour un échantillon) de 10 % sur la mesure des diamètres des cristaux.

XIII. SCHEMA BLOC DE L'INSTALLATION UTILISEE

Nous présentons ici, très succinctement, le montage expérimental réalisé. Le schéma de la page suivante montre les éléments utilisés les plus importants. Afin de ne pas alourdir le dessin, nous n'avons pas fait figurer ici les interfaces construits au laboratoire pour adapter les caractéristiques du coupleur-contrôleur aux instruments qui y sont liés, ni les ponts d'alimentation des dynodes des photomultiplicateurs.

Pendant l'expérience proprement dite, le calculateur pilote le déroulement des mesures selon un cycle programmé:

- mesure de la température
- déclenchement du balayage (trigger)
- enregistrement des 90 valeurs successives de l'intensité électronique
- mesure de la température
- calcul et impression de $I^r(T)$, $I^t(T)$ et T
- retour en début de cycle



Simultanément, l'expérimentateur adapte la puissance de chauffage du four en modifiant la tension d'accélération (S 5) du système de bombardement électronique.

CARACTERISTIQUES DES PRINCIPAUX INSTRUMENTS

Diffractographe électronique

Type KD4 Balzers (prototype Trüb-Täuber)

- Canon à électrons du type "triode" à filament chaud
- Double condenseur magnétique
- Vide assuré par deux pompes à diffusion à huile, avec pièges à azote
- Enceinte refroidie à -120°C autour de l'échantillon
- Pression inférieure à 2.10^{-6} Torr, mesurée avec une jauge à ionisation à cathode chaude au niveau de l'échantillon

Modifications ou adjonctions faites au laboratoire:

- Système de pompage primaire intermittent pour la suppression des perturbations mécaniques, phoniques et électromagnétiques provenant des pompes à palettes

- Alimentation automatique des pièges à azote liquide
- Système d'évaporation avec sas, utilisé en particulier pour l'évaporation du chlorure de thallium (TlCl) lors des mesures précises du paramètre de maille cristalline
- Cassette photo assurant une longueur de camera reproductible à $2/100^e$ de millimètre près, utilisée pour la mesure de paramètres de maille cristalline
- Système d'analyse directe de la figure de diffraction en deux points, constitué par des ensembles "fente d'analyse-scintillateur-photomultiplicateur (type RCA 6199)"
- Déviateur électrostatique du faisceau sous l'échantillon
- Obturateur électrostatique ("beam blanking")
- Cage de Faraday pour la mesure du courant du faisceau électronique au niveau de l'échantillon
- Construction d'une nouvelle tête de porte-échantillon: four amagnétique de type "corps noir" avec 2 échantillons (amovibles sans casser le vide)

- Remplacement du générateur haute tension 120 kV d'origine, non stabilisé, par un générateur 50 kV stabilisé, indispensable pour les mesures de paramètres de maille

S 1 Alimentation haute tension "Brandenburg" MR 50, modèle 853

- Tension d'accélération 5-60 kV, 0-1 mA, stabilité meilleure que 1.10^{-4}
- Autopolarisation du Wehnelt 3 M Ω - 47 M Ω
- Chauffage du filament 6 V, de 1 - 3 A, porté à 1-4 A par une modification faite au laboratoire

S 2 Alimentation des photomultiplicateurs Oltronix LS 524

Tension continue 200-1750 V, 10 mA (DC)

S 3 Alimentations Philips PE 4818

& Tension continue 0-35 V, 0-150 mA (DC), stabilité

S 4 3 $^{\circ}$ /oo pour 10 % de variation du réseau, ondulation résiduelle 1,5 mVeff.

S 5 Alimentation pour le bombardement électronique Regatron 222 A

Tension continue 0-1000 V, 0-500 mA (DC)

S 6 Alimentation de chauffage du filament pour bombardement électronique

Montage fait par le laboratoire comprenant: un auto-transformateur de 0-260 V et un transformateur de découplage primaire 220 V, secondaire 75 V, 2 A (AC)

S 7 Alimentation du creuset d'évaporation

Montage fait au laboratoire: 10 V, 100 A (AC)

A Amplificateur large bande Hewlett-Packard

Modèle 450 A, gain 40 dB et 80 dB

E 1 Enregistreur suiveur de spot Sefram

Photodyne

avec potentiomètre Y de retransmission (9500 Ω , lin. 5 %, étalonné à 1 $^{\circ}$ /100)

E 2 Enregistreur potentiométrique Sefram

G Galvanomètre Sefram Verispot

Gamme 15 mV, impédance 50 k Ω

V 1 Voltmètre digital Solartron LM 1867

pour le contrôle de la tension d'accélération pendant les mesures de paramètres de maille cristalline (échelles 1-1000 V (DC), 5 digit 1/2, impédance d'entrée > 10 M Ω)

V 2 Voltmètre digital Solartron LM 1867, équipé

d'une sortie B C D, utilisé comme convertisseur analogue-digital pour le transfert dans le calculateur des mesures de température et d'intensités électroniques (échelles 1-1000 V (DC), 5 digit.1/2, impédance d'entrée > 10 M Ω , "1" logique = -12 V)

I 1 Multimètre digital Weston 1240

pour le contrôle du courant émis par le canon à électrons (en raison de l'autopolarisation du Wehnelt, ce courant doit être constant si l'on veut garder la tension d'accélération fixe)

I 2 Multimètre-électromètre Keithley 610A

employé sur la gamme 10^{-10} A pour la mesure du courant du faisceau d'électrons.

Lock-in Princeton Applied Research

modèle 126 avec préamplificateur mod. 116

- Sensibilité d'entrée 1 μ V-5 mV
- Impédance d'entrée 100 M Ω , 30 pF
- Bande passante du préamplificateur 0,2 Hz - 210 kHz
- Filtres "passe-haut" et "passe-bas" ajustables (6 dB/octave)
- Synchronisation automatique du générateur de référence sur le signal de modulation
- Filtre de sortie à 6 ou dB/octave
- Constante de temps 1 ms - 300 s

Oscilloscope Tektronix type 555

Le balayage est déclenché à partir du coupleur-contrôleur (Trigger extérieur). La sortie "sweep" (balayage) fournit une tension en dents de scie de 150 V environ, utilisée pour la déflexion électrostatique des faisceaux diffractés. La sortie de calibration délivre la tension carrée (1 kHz, 1,5 V càc) utilisée pour le hachage du faisceau incident.

Systeme d'acquisition de données

- Coupleur-contrôleur Hewlett-Packard 2570 A, avec:
 - carte d'entrée de données (code BCD), "1" logique = + 5 V
 - carte à 16 relais Reed pour la commande d'instruments extérieurs
 - carte interface "télétype"
 - carte interface "calculatrice 9810"

- Calculatrice Hewlett-Packard 9810 A
 - 500 pas de programme, 110 registres numériques

- Télétype ASR

XIV. MESURE DE L ' INTENSITE DIFFRACTEE

Nous allons décrire la conception globale de la chaîne utilisée pour la mesure des intensités diffractées et estimer l'erreur commise dans la détermination de l'intensité intégrée diffractée par les plans (220).

Nous avons mentionné précédemment que la méthode de diffraction a été préférée à la microscopie électronique parce qu'elle permet une mesure de l'ordre atomique sur un échantillon très mince, sans échauffement appréciable de celui-ci par le faisceau électronique. Pour être certain que cet effet soit négligeable, nous avons toléré une densité de courant du faisceau électronique sur l'échantillon de $7 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ au maximum. La densité de courant électronique au niveau des détecteurs et au voisinage de l'anneau (220) est alors de l'ordre de $3 \cdot 10^{-13} \text{ A cm}^{-2}$ pour les particules étudiées ici. Cette intensité est la somme de l'intensité diffractée (diffusion cohérente) et de l'intensité diffusée

(diffusion incohérente) par les cristaux et le substrat. La figure 25 montre des séquences d'un enregistrement analogique de l'intensité à différentes températures pour un échantillon de 45 \AA de diamètre.

La fente d'analyse devant conserver une résolution spatiale suffisante, nous avons dû restreindre sa surface à $3,2 \text{ mm}^2$, et nous devons donc mesurer des courants de l'ordre de 10^{-14} A .

D'une part, pour éviter des transformations sensibles de la distribution de tailles des cristaux à haute température, nous devons réaliser l'ensemble de la fusion dans un laps de temps aussi court que possible. En particulier, il est exclu de procéder par paliers successifs de température. Aussi l'expérience est-elle conduite dynamiquement, avec une vitesse de chauffage comprise entre $0,3$ et $0,7^\circ \text{K s}^{-1}$. D'autre part, pour calculer l'intensité intégrée diffractée $I^{\text{exp}}(T)$, nous devons disposer de valeurs aussi précises que possible de l'intensité de référence $I^{\text{r}}(T)$ et de l'intensité totale $I^{\text{t}}(T)$. Enfin, l'enregistrement analogique de l'intensité doit être suffisamment précis pour permettre la détermination de la température T_M où l'échantillon est

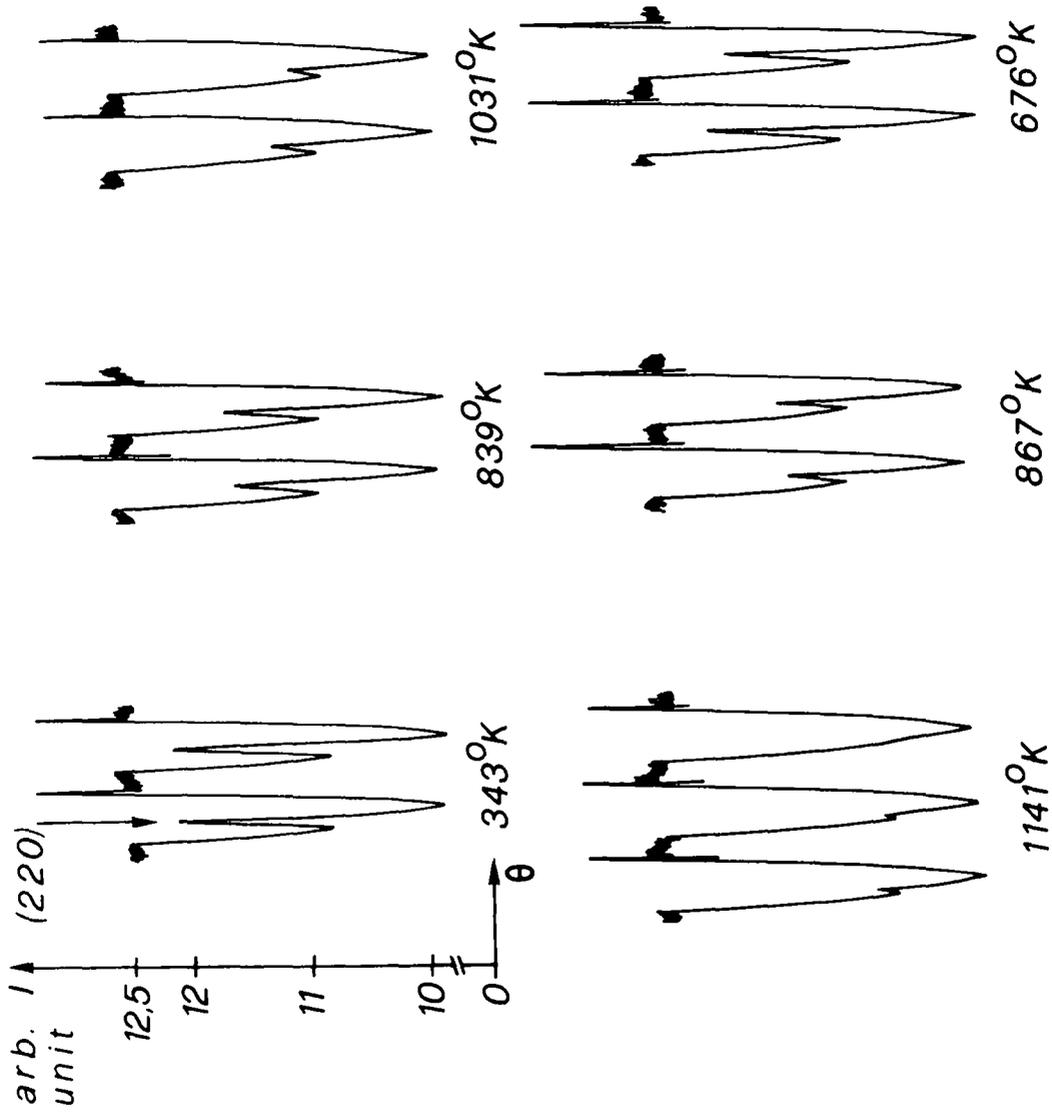


FIG. 25. Enregistrement analogique séquentiel des intensités diffusées et diffractées autour de la réflexion (220) à diverses températures.

entièrement fondu. Compte tenu des performances de notre système d'acquisition de données, nous avons choisi de mesurer l'intensité de la figure de diffraction en 90 points équidistants le long d'un de ses diamètres, entre les angles θ_1 et θ_3 situés de part et d'autre de l'anneau (220), (fig. 3, paragraphe VI). Un balayage dure 9 secondes et représente un bon compromis entre la définition de la température de l'échantillon et la précision des intensités enregistrées.

Ainsi, en chaque point de mesure, la charge électronique reçue correspond à 10^{-15} Cb, soit environ 10^4 électrons. Or, il faut noter que l'épaisseur équivalente de l'échantillon est de l'ordre de 2 \AA et que celle du substrat est de quelque 200 \AA . Dans ces conditions, l'intensité intégrée diffractée I^{exp} ne représente que quelques % de l'intensité totale I^{t} et de l'intensité du fond continu ($I^{\text{r}} + I^{\text{f}}$) à partir desquelles elle est calculée par différence. On comprendra donc que la mesure de cette charge doit être particulièrement soignée.

La première méthode qui vient à l'esprit et qui a été largement utilisée par le passé consiste à utiliser une cage de

Faraday et un ampèremètre à courant continu (femto-ampère-mètre ou électromètre). Cette solution a dû être rejetée en raison de son temps de réponse prohibitif. Remarquons encore que ce moyen de mesure exploite mal l'information transportée par le faisceau électronique puisqu'elle ne permet pas de distinguer le courant créé par l'impact d'un électron de 50 KeV de celui d'un électron secondaire ou photo-électrique, cela bien qu'ils transportent des énergies fort différentes.

Ceci suggère qu'une technique mesurant l'énergie reçue par le détecteur doit être plus avantageuse du point de vue du rapport signal/bruit. Dans cet esprit, nous nous sommes tourné vers les techniques de comptage utilisées en physique nucléaire pour le rayonnement β^- de basse énergie utilisant des détecteurs solides semi-conducteurs ou des couples scintillateurs photomultiplicateurs. Nous avons retenu ce dernier type de détecteur parce qu'il est de faible coût et facile à régénérer en cas de contamination accidentelle.

Par contre, nous avons renoncé à utiliser une chaîne de comptage pour la mesure des impulsions issues du détecteur. Il nous a paru profitable, en effet, de pouvoir observer aussi

les intensités au voisinage du centre de la figure de diffraction, notamment sur l'anneau (111). Nous avons donc dû fixer à 10^6 électrons s^{-1} le flux maximum à mesurer. Il est clair qu'il existe des chaînes de comptage qui peuvent réaliser de telles performances grâce à une électronique rapide. Cependant, plutôt que d'acquérir ce matériel, nous avons préféré recourir à une technique de "détection synchrone en phase" ("lock-in amplifier" ou "phase sensitive detector") qui nous était déjà bien familière.

Rappelons brièvement que cette méthode s'applique à la mesure des tensions faibles alternatives. Le signal détecté, entaché de "bruit", est comparé à une tension de référence de même fréquence et de même phase que le signal pur escompté. Idéalement, le bruit à la sortie du détecteur est réduit à sa composante synchrone avec la tension de référence. Pour pouvoir appliquer cette technique, nous devons donc moduler le flux d'électrons reçu par le détecteur. Pour cette raison, nous hachons le faisceau au-dessus des condenseurs à l'aide d'un condensateur plan, alimenté par la tension carrée de référence amplifiée (50 V càc, 1 KHz environ).

Nous ne présenterons pas en détail les caractéristiques des

détecteurs utilisés dans ce montage; l'essentiel de celui-ci a été réalisé par J.C. Lecomte ⁽⁸³⁾, lors de son travail pratique de diplôme, et a déjà été décrit dans son rapport, à quelques modifications près. Nous préciserons simplement que le bruit propre du système de détection est négligeable vis-à-vis des fluctuations statistiques du flux électronique reçu.

Deux détecteurs ont été montés dans la colonne du diffractographe, à une distance de 767 mm de l'objet. L'un, pourvu d'une petite fente mobile, permet de mesurer l'intensité en différents points de la figure de diffraction. L'autre est fixe et possède une fente en arc-de-cercle d'un rayon de 28,5 mm, d'une largeur de 0,4 mm et d'une surface de 3,2 mm². Il n'est adapté qu'à la mesure de l'intensité de l'anneau (220), mais sa surface, 16 fois plus grande que celle de la fente mobile, permet un gain d'un facteur 4 sur le rapport signal/bruit.

Ainsi, nous avons pu vérifier sur les enregistrements analogiques que les anneaux (111) et (220) disparaissent simultanément, bien que le fond continu sous l'anneau (111) se transforme considérablement lorsque celui du liquide apparaît.

Pour mesurer la distribution radiale de l'intensité au voisinage de l'anneau (220), nous avons construit un condensateur de déviation du faisceau électronique, placé sous le porte-échantillon. Il est alimenté par une tension continue ajustable (± 20 V) et une tension en dents de scie de 150 V crête à crête. La première permet de centrer le pic (220) sur le détecteur fixe, et la seconde d'effectuer au cours du temps les balayages radiaux. Le centrage de la figure de diffraction est réalisé de telle sorte que les 25 premiers points de chaque balayage soient certainement hors de l'anneau étudié, donc représentatifs du fond continu. La somme de ces 25 intensités fournit la valeur de l'intensité intégrée de référence $I^r(T)$. La somme des intensités des 90 points constitue l'intensité intégrée totale $I^t(T)$. La température de l'échantillon, associée à chaque balayage, est définie comme la moyenne des températures mesurées au début et à la fin de celui-ci.

Les signaux délivrés par le "lock-in" sont enregistrés analogiquement, en général en fonction du temps et parfois de la température, et numériquement par le système d'acquisition de données qui les transfère au rythme de 10 par seconde dans le ordinateur.

Dans une première série de mesures, la totalité de l'information était stockée. Cette opération entraînait un temps mort de quelque 20 secondes entre les balayages. Cette première étape nous a permis de nous convaincre de la validité des hypothèses faites sur la forme du fond continu. Par la suite, nous nous sommes contenté de ne mémoriser que les valeurs successives des intensités $I^r(T)$ et $I^t(T)$, ainsi que celles de la température. Dans ces conditions, les balayages ne sont séparés que par un temps mort de l'ordre de 2 secondes, ce qui est particulièrement intéressant dans la phase de fusion de l'échantillon, puisque l'intensité y évolue rapidement.

Pour terminer, nous allons estimer l'incertitude commise sur $I^{\text{exp}}(T)$ provenant de ce processus de mesure. Nous prendrons les conditions correspondantes de la manipulation utilisée pour les figures présentées dans ce rapport, manipulation qui représente un cas moyen quant à la taille des cristaux, l'échantillon ayant un diamètre de 45 \AA . Ainsi, nous aurons $I^{\text{exp}}(T) \cong 4 \% I^t(T)$ avant que la fusion ne débute. Au niveau d'une estimation d'erreur, nous pouvons admettre que

$$I^t(T) \cong I^t(T_M) \cong \frac{90}{25} I^r(T) \cong \frac{90}{25} I^r(T_M)$$

L'émission thermionique est un phénomène poissonien et la mesure locale d'une intensité porte sur environ $N \approx 10^4$ électrons, donc l'écart quadratique sur cette mesure sera $\sqrt{N} = 100$ électrons, et l'erreur probable (définie comme intervalle autour de la moyenne dans lequel il y a 50 % de chances de trouver le résultat de la mesure) est:
 $\epsilon = 0,67\sqrt{N} \approx 67$ électrons.

Les mesures successives étant admises indépendantes, nous aurons donc:

$$\frac{\Delta I^r(T)}{I^r(T)} = \frac{\sqrt{25}}{25} \frac{67}{10^4} = 1,3 \text{ ‰}$$

et

$$\frac{\Delta I^t}{I^t} = \frac{\sqrt{90}}{90} \frac{67}{10^4} = 0,7 \text{ ‰}$$

nous calculons $I^{\text{exp}}(T)$ à l'aide de la relation VI.2.:

$$I^{\text{exp}}(T) = I^t(T) - \frac{I^t(T_M) \cdot I^r(T)}{I^r(T_M)}$$

D'où $\Delta I^{\text{exp}}(T) = \Delta I^t(T) +$

$$+ \frac{\Delta I^t(T_M) I^r(T) I^r(T_M) + \Delta I^r(T) I^t(T_M) I^r(T_M) + \Delta I^r(T_M) I^t(T_M) I^r(T)}{I^r(T_M)^2}$$

$$\approx \Delta I^t(T) + \Delta I^t(T_M) + 3,6 \Delta I^r(T) + 3,6 \Delta I^r(T_M) \quad (\text{XIV.1})$$

Il faut distinguer l'incertitude sur $I(T)^{\text{exp}}$, provenant des mesures faites à la température T , de celle provenant de la mesure du fond continu faite à la température T_M . En effet, au sein d'une expérience, la première apparaît comme aléatoire, tandis que la seconde est systématique et conduit à un décalage de tous les résultats par rapport à la valeur correcte. On obtient alors, pour 100 % de cristaux solides:

$$\frac{\Delta I(T)^{\text{exp}}}{I(T)^{\text{exp}}} = \underbrace{5\%}_{\text{aléatoire}} + \underbrace{5\%}_{\substack{\text{systématique} \\ \text{au sein d'une} \\ \text{manipulation}}}$$

Nous remarquons que ce résultat est en bon accord avec la dispersion des points des figures 4 et 8.



XV. MESURE DE LA TEMPERATURE DE L'ECHANTILLON

Nous avons utilisé un thermocouple Pt-PtRh 10 % pour mesurer la température en un point du four. Pour éviter tout risque de jonction parasite, les conducteurs Pt et PtRh sont continus jusqu'à l'extérieur du diffractographe où nous avons placé la jonction de référence dans la glace fondante. La liaison à l'instrument de mesure est faite par du fil de compensation. Nous mesurons la différence de potentiel entre les deux jonctions à l'aide d'un galvanomètre.

Un enregistreur suiveur de spot permet d'enregistrer analogiquement la température au cours du temps. Cet appareil est muni d'un potentiomètre de retransmission que nous attaquons par une source à tension constante. Entre une de ses extrémités et le curseur, nous mesurons ainsi une tension proportionnelle à la déviation du galvanomètre qui est transmise à l'ensemble d'acquisition de données par un voltmètre digital. Ce montage a été rendu nécessaire parce que le couplage

du voltmètre digital au système d'acquisition de données met à la terre une des bornes d'entrée. Par conséquent, un branchement direct du voltmètre au thermocouple aurait nécessité d'isoler électriquement la jonction dans le four (qui est déjà lui-même à la terre). Une telle isolation ne pouvant se faire qu'au détriment du contact thermique entre ces éléments, nous avons préféré y renoncer et utiliser la méthode exposée ci-dessus après un étalonnage soigné de la chaîne galvanomètre-enregistreur-potentiomètre de retransmission.

Nous allons discuter en détail les deux causes importantes d'incertitude de la température réelle de l'échantillon:

- étalonnage du voltmètre digital
- écart entre la température de la jonction dans le four et celle des particules.

XV.1. Incertainitude due à l'instrument de mesure

Pour les mesures d'étalonnage de température (point de fusion de l'or massif et étalonnage de la chaîne galvanomètre-

enregistreur-potentiomètre de retransmission) nous avons utilisé le voltmètre digital non branché sur le système d'acquisition de données. Dans ce cas, la mesure directe de la différence de potentiel entre les jonctions du thermocouple est possible. Selon le fabricant, les incertitudes sur la mesure absolue de la tension sont (Solartron LM 1867):

- erreur due au bruit interne $10 \mu V$ = $1.10^{-5} V$
- erreur de calibration
 - + 3.10^{-5} de la valeur lue, soit
 - pour $100 mV$ = $3.10^{-7} V$
 - 1.10^{-5} de la valeur à pleine échelle = $1.10^{-5} V$
- coefficient de température $1 ppm/^{\circ}C$, d'où
 - à $25^{\circ}C$ par rapport à $20^{\circ}C$ = $5.10^{-6} V$
- erreur de la pile Weston interne, utilisée pour la calibration = $2.10^{-5} V$
- coefficient de température de la pile
 - $2 ppm/^{\circ}C$, d'où à $25^{\circ}C$ = $1.10^{-5} V$
- vieillissement de la pile-étalon $10 ppm/an$
 - âge du voltmètre: 3 ans = $3.10^{-5} V$
- vieillissement des circuits de mesure
 - 1^{ère} année: $30 ppm$ = $3.10^{-5} V$
 - années suivantes: négligeable en comparaison

Parmi ces erreurs, seules les deux premières sont aléatoires ($\pm 10,3 \mu V$), les autres étant constantes puisque nous

avons travaillé avec une température ambiante constante et que les mesures se sont étalées sur moins d'un an.

Le thermocouple a une sensibilité de $9,4 \cdot 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{K}/\mu\text{V}$ (à 1000°K en toute rigueur) et la précision de la chaîne galvanomètre-enregistreur-potentiomètre de retransmission a été amenée à $\pm 1 \text{ }^{\circ}/\text{oo}$ par un étalonnage mV par mV. Nous pouvons alors affirmer que la mesure de la température est entachée d'une incertitude aléatoire de l'ordre de 2°K et d'une erreur systématique de l'ordre de 10°K .

XV.2. Incertainitude sur l'égalité des températures
 régnant dans le four

Nous allons calculer l'écart maximum de température qui peut exister entre la jonction du thermocouple et une particule.

En effet, l'expérience étant conduite en régime dynamique ($\partial T/\partial t < 0,7^{\circ}\text{Ks}^{-1}$), il est nécessaire de comparer l'importance des échanges thermiques four-thermocouple et four-échantillon à l'inertie thermique de ces éléments. Les estimations

présentées dans ce paragraphe ont été calculées à partir des trois relations suivantes:

- puissance échangée par conduction dans un milieu homogène:

$$W^C = \lambda S^C \text{ grad } T$$

où λ est le coefficient de conductibilité thermique, S^C est la section conductrice

- puissance échangée par rayonnement:

$$W^R = \epsilon \sigma S^R (T_f^4 - T^4)$$

où ϵ est l'émissivité totale de l'objet

σ - la constante de Boltzmann

S^R - la surface extérieure de l'objet

T_f - la température des parois de la cavité du four

- puissance emmagasinée par un objet de masse m et de chaleur spécifique c :

$$W^e = m c \frac{\partial T}{\partial t}$$

Comme ces calculs sont une estimation et que la vitesse de chauffage est relativement faible, nous pouvons considérer que les grandeurs physiques ϵ , λ , S^C , S^R et c sont indépendantes de la température.

Il est difficile d'imaginer un contact thermique parfait entre la jonction du thermocouple et le four en graphite. D'une part, il n'est probablement pas possible de réaliser une liaison équivalente à une soudure. D'autre part, tout contact mécanique par serrage est susceptible de se modifier lors du chauffage sous l'effet des dilatations relatives des différents éléments. C'est pourquoi nous nous sommes résolu à n'utiliser que le poids du thermocouple et de son isolant céramique pour plaquer la jonction sur un barreau de graphite traversant la cavité contenant cette jonction. Pour profiter au maximum du terme de rayonnement thermique, nous avons réalisé une jonction de surface aussi grande et de masse aussi petite que possible sous la forme d'un disque de 2 mm. de diamètre et d'une épaisseur de 0,2 mm. Nous avons utilisé des fils de 0,1 mm. de diamètre pour minimiser leur masse et les pertes par conduction.

L'absence de fluctuations intempestives de la température mesurée montre bien que l'échange thermique est stable. Ce fait indique que, soit le contact thermique est négligeable, soit qu'il joue un rôle, mais alors constant. En admettant la première hypothèse, qui est la plus défavorable, nous pouvons estimer la différence maximale de température entre la

paroi de la cavité et celle de la jonction en écrivant $W^r = W_{\text{jonction}}^e$ (nous négligeons ici la conduction par les fils, étant donné leur diamètre et le fait qu'ils sont eux-mêmes directement exposés au rayonnement du four). En utilisant les constantes du platine:

$$\epsilon = 0,096 \text{ à } 800^\circ\text{K et } 0,152 \text{ à } 1300^\circ\text{K} \quad (41)$$

$$\rho = 21,5 \cdot 10^3 \text{ Kg m}^{-3} \quad (84)$$

$$c = 125 \text{ JKg}^{-1}$$

nous trouvons un risque de sousestimer la température de

$$14^\circ\text{K} \text{ à } 800^\circ\text{K}$$

$$6^\circ\text{K} \text{ à } 1000^\circ\text{K}$$

$$2^\circ\text{K} \text{ à } 1300^\circ\text{K}$$

Le même problème de mise en équilibre se pose pour les particules d'or sur leur grille. Celles-ci échangent de l'énergie par conduction avec la grille-support, par l'intermédiaire du film de carbone. Il peut y avoir contact thermique valable ou non entre la grille et son logement (appui par gravité) et nous ignorons si le film de carbone est transparent ou opaque au rayonnement infrarouge. Par contre, un calcul analogue à celui de l'inhomogénéité de la température dans le four - que nous développerons plus loin - permet d'affirmer que les particules et la grille en or ont la même

température ($\Delta T \ll 1^\circ\text{K}$) grâce à la conduction du film-support. Dans le cas le plus défavorable (pas de contact thermique et film transparent aux I.R.) le bilan thermique s'écrit:

$$W_{\text{grille}}^e + W_{\text{particule}}^e + W_{\text{film}}^e = W_{\text{grille}}^r + W_{\text{particule}}^r$$

Cependant, $W_{\text{particule}}^e$, W_{film}^e et $W_{\text{particule}}^r$ peuvent être négligés vis-à-vis des autres termes.

Ainsi en utilisant les valeurs pour l'or

$$\varepsilon = 0,03 \text{ à } 800^\circ\text{K} \quad (41)$$

$$\rho = 18,4 \cdot 10^3 \text{ Kg m}^{-3} \quad (84)$$

$$c = 169,2 \text{ JKg}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$$

et l'épaisseur de la grille étant $15 \mu\text{m}$, on obtiendrait une différence maximale de température entre la grille et le four de:

$$(T_f - T_{\text{grille}}) = (T_f - T_{\text{particule}}) = 14^\circ\text{K à } 800^\circ\text{K}$$

Si l'on admet que le film de graphite a un coefficient d'émissivité de l'ordre de celui de l'or, la différence de ces températures à 800°K se réduit à 5°K , compte tenu du fait que le coefficient de transparence de la grille en or est de 65 %. Si, enfin, le film de carbone se comporte

sensiblement comme le corps noir, alors:

$$T_f - T_{\text{particule}} \ll 1^\circ\text{K}$$

Nous n'avons pas tenu compte ici de l'effet des ouvertures du four vers l'extérieur, lesquelles entraînent un refroidissement des échantillons par rayonnement. En fait, l'angle solide de pertes étant inférieur à $4\pi \cdot 10^{-2}$ stéradians, il conduit à un effet négligeable.

Enfin, il nous faut aborder la question de l'homogénéité de la température dans les parois du four. Nous ne connaissons malheureusement pas la répartition exacte du flux électronique chauffant la surface extérieure du four, en particulier au voisinage des extrémités. De plus, la structure de ce four (cavité sphérique dans un cylindre de longueur approximativement double de son diamètre) conduirait à un calcul peu aisé. Notre intention étant d'estimer l'erreur qui pourrait entacher nos mesures, nous simplifierons le problème en considérant, en première approximation, que dans chaque section droite du cylindre on peut décrire le bilan thermique comme celui d'un cylindre creux infiniment long.

Les équations citées plus haut conduisent à l'équation de

la chaleur" exprimant que l'énergie thermique emmagasinée dans un élément de volume est soustraite du flux le traversant:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \nabla^2 T$$

Cette expression s'écrit en coordonnée polaire:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$

puisque, dans notre situation simplifiée, nous négligeons la dépendance de T le long de l'axe et que la symétrie du four ne fait pas intervenir de terme angulaire.

On peut se convaincre semi-intuitivement que si le thermocouple mesure un accroissement de température constant au cours du temps, il doit en être de même en tout point (état quasi-stationnaire). On a alors, par intégration sur t:

$$T(r,t) = \mu t + \tau(r)$$

et par intégration sur r:

$$\tau(r) = \frac{\mu r^2}{4} \cdot \frac{\rho c}{\lambda} + A \ln r + B$$

où A et B sont des constantes d'intégration.

Les conditions aux limites sont:

- température donnée en un point à un instant donné
- $\frac{\partial T}{\partial t}(r_{th}) = \mu = 0,7^\circ Ks^{-1}$ où r_{th} est la distance de l'axe du four à la jonction du thermocouple
- flux nul sur la paroi intérieure du cylindre, distante de r_i de l'axe:

$$\text{grad } T(r_i) = \frac{\partial T(r_i)}{\partial r} = 0$$

Le fait que la solution proposée ci-dessus satisfasse aux conditions aux limites permet d'affirmer que l'hypothèse faite sur l'état quasi-stationnaire est valable. La différence de température entre deux points situés à des distances r_1 et r_2 de l'axe du cylindre s'exprime alors par:

$$\Delta T_{12} = T(r_1, t) - T(r_2, t) = \frac{\mu}{2} \frac{\rho c}{\lambda} \left[\frac{r_1^2 - r_2^2}{2} - r_i^2 (\ln r_1 - \ln r_2) \right]$$

On trouve dans les tables:

$$\lambda = 5 \text{ Wm}^{-1} \text{ } ^\circ K^{-1} \text{ pour le graphite fritté (85)}$$

("molded" en anglais)

$$\rho = 2,25 \cdot 10^3 \text{ Kgm}^{-3} \text{ pour le graphite naturel (86)}$$

$$c = 4,74 \text{ cal mole}^{-1} \text{ idem (87)}$$

Notre graphite a une densité de $1,75 \cdot 10^3 \text{Kgm}^{-3}$. On peut donc s'attendre à ce que, proportionnellement, sa chaleur spécifique soit $c \cong 1300 \text{JKg}^{-1}$. En utilisant ces valeurs et $\partial T/\partial t = 0,7^\circ \text{Ks}^{-1}$, on obtient:

$$\Delta T_{12} = 1,6 \cdot 10^5 \left[\frac{r_1^2 - r_2^2}{2} - r_i^2 (\ln r_1 - \ln r_2) \right]$$

Alors, nous trouvons que la différence de température entre la surface et la paroi intérieure vaut:

- paroi la plus mince:

$$r_1 = 10^{-2} \text{m}, \quad r_2 = r_i = 9 \cdot 10^{-3} \text{m} \quad : \quad \Delta T_{12} = 0,15^\circ \text{K}$$

- paroi la plus épaisse:

$$r_1 = 10^{-2} \text{m}, \quad r_2 = r_i = 0 \quad : \quad \Delta T_{12} = 8^\circ \text{K}$$

- au niveau de la cavité contenant le thermocouple:

$$r_1 = 10^{-2} \text{m}, \quad r_2 = r_i = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{m} \quad : \quad \Delta T_{12} = 3,8^\circ \text{K}$$

De même, la différence de température entre la paroi extérieure et le thermocouple:

$$\begin{aligned} r_1 &= 10 \cdot 10^{-3} \text{m}, & r_2 &= r_{th} = 5,5 \cdot 10^{-3}, \\ r_i &= 4,5 \cdot 10^{-3} \text{m} & & : \quad \Delta T_{12} = 3,6^\circ \text{K} \end{aligned}$$

Ces résultats montrent qu'il existe, en fait, un flux thermique non radial qui réduirait ces écarts de température.

Pour les mêmes raisons, la condition aux limites grad $T(r_i)=0$ n'est pas exactement satisfaite. Cependant, le terme de rayonnement entre les différentes portions de la surface intérieure du four apparaît négligeable vis-à-vis des termes de conduction. Nous admettrons donc, en première approximation, que la température de la paroi intérieure du four peut différer de $\pm 4^{\circ}\text{K}$ de celle de la paroi de la cavité contenant le thermocouple.

La présence du faisceau électronique de mesure peut constituer un moyen involontaire de chauffage des cristaux. Nous avons choisi de travailler avec un faisceau de 0,3 mm de diamètre (au détriment de la résolution angulaire de la figure de diffraction) et la sensibilité de nos détecteurs nous permet d'abaisser l'intensité du faisceau électronique de $5 \cdot 10^{-10}\text{A}$, soit une densité de courant de $7 \cdot 10^{-7}\text{Acm}^{-2}$ sur l'échantillon. Il est raisonnable d'affirmer que moins de 1 % de l'énergie du faisceau est absorbée par les particules. La puissance alors dégagée dans celles-ci conduirait à une élévation de température inférieure à $0,3^{\circ}\text{K}$ à 800°K , même si le seul rayonnement permettait le refroidissement. Cette erreur est donc négligeable et sera omise par la suite.



XV.3. Synthèse des incertitudes sur la mesure
de la température

Nous avons été conduit, par divers calculs appliqués à des situations simplifiées (toujours dans un sens pessimiste) à admettre les incertitudes suivantes entre la température lue sur le thermocouple et celle des échantillons:

erreurs systématiques indépendantes de la température

- étalonnage de l'instrument de mesure $\pm 10^{\circ}\text{K}$
- inhomogénéité des températures dans le four $\pm 4^{\circ}\text{K}$

erreurs systématiques dépendantes de la température

- sousestimation de la température de la cavité contenant le thermocouple si le contact thermique avec la jonction est nul:

14°K à 800°K , 6°K à 1000°K , 2°K à 1300°K

- sousestimation de la température des particules par rapport à la température de la paroi intérieure du four:

14°K à 800°K si le film de carbone est transparent, 5°K s'il est opaque.

Donc, l'erreur systématique dépendante de la température est soit nulle, soit une sousestimation de 9°K à 800°K de la température des particules, et certainement négligeable à la température de fusion de l'or massif.

- erreur aléatoire sur la mesure de la température,
due à la chaîne de mesure $\pm 2^{\circ}\text{K}$

A titre de vérification, une manipulation a été faite pour mesurer la température de fusion de l'or massif. Pour cela, nous avons monté une feuille d'or de 10 μm environ d'épaisseur à la place de l'échantillon, de façon que la moitié de l'ouverture du cylindre porte-échantillon soit couverte. Puis nous avons positionné le porte-échantillon de façon à intercepter 50 % du faisceau électronique. La partie du faisceau transmise a été mesurée à l'aide du détecteur à fente mobile lors d'un recuit de fusion. Une première petite augmentation de l'intensité détectée a été mesurée à 1335°K , suivie d'un accroissement brutal d'environ 100 % à 1341°K . Nous interprétons la première variation comme une déformation de l'échantillon, et la seconde comme sa fusion.

Une expérience semblable a été faite en utilisant l'ombre portée d'un barreau de grille en or. Nous avons observé sa "fusion" entre 1332°K et 1343°K . Puisque nous avons vu qu'à ces températures les incertitudes dépendantes de la température sont négligeables, nous pouvons, en définitive, conclure que l'erreur systématique indépendante de la température

revient à surestimer la température de fusion de 6°K au maximum

$$T_{\text{fus}} = T_{\text{mes}} - 6^{\circ}\text{K} \pm 2^{\circ}\text{K}$$

Lorsque la température de fusion décroît jusqu'à 800°K , l'erreur systématique dépendante de la température peut compenser partiellement la précédente et même conduire éventuellement à une sousestimation de 3°K de la température réelle des particules:

$$T_{\text{mes}} - 6^{\circ}\text{K} \pm 2^{\circ}\text{K} \leq T_{\text{fus}} \leq T_{\text{mes}} + 3^{\circ}\text{K} \pm 2^{\circ}\text{K}$$

XVI. INCERTITUDES ENTACHANT LES RESULTATS
 FINAUX

Dans les pages précédentes, nous avons estimé les différentes incertitudes entachant les mesures:

- de la température des particules dans le four
- des intensités diffractées et diffusées
- de la taille des particules

Nous avons fait la différence entre erreurs aléatoires et erreurs systématiques au sein d'une série de mesures portant sur l'ensemble de la fusion d'un échantillon. Nous allons maintenant effectuer la synthèse de ces différentes incertitudes pour en déduire celle entachant le diamètre $D_f(T)$ des cristaux ayant une température de fusion T . Puis nous estimerons l'erreur expérimentale sur γ_s et $\partial\gamma_s/\partial T$.

Nous considérons dans notre démarche que les séries de mesures portant sur une fusion complète sont indépendantes les

unes des autres et que les valeurs γ_s et $\partial\gamma_s/\partial T$ - que nous pouvons déduire pour chaque série - suivent une distribution de Gauss. Cette hypothèse s'appuie sur le fait qu'à chaque série nous avons étalonné le microscope électronique et estimé un nouveau fond continu du diagramme de diffraction. Par conséquent, nous admettons que les incertitudes finales déduites des 25 séries de mesures sont

$\sqrt{25}$ fois plus faibles que si une seule série avait eu lieu. Seule l'erreur systématique sur la mesure de température subsiste en tant que telle.

XVI. 1. Incertitude sur la détermination des diamètres $D_f(T)$

Nous avons établi dans la première analyse des résultats de la relation IX.4 qui lie le diamètre $D_f(T)$ des particules au point de fusion à l'intensité intégrée diffractée:

$$D_f(T) = (D_{\max} - D_{\min}) \left[1 - \left(\frac{\exp \left(\frac{I(T)}{I_0 e^{-\alpha T}} \right)^{1/n}} \right)^m \right] + D_{\min}$$

Nous considérons que les incertitudes sur la distribution de masse proviennent de D_{\max} et D_{\min} uniquement et que celles sur m et n peuvent être négligées. En effet, la comparaison de la courbe expérimentale et de la courbe ajustée (fig. 23) montre une bonne concordance. Donc, l'incertitude porte essentiellement sur l'échelle des abscisses de cette figure et non sur la forme analytique de la distribution.

En différenciant totalement l'expression précédente et en posant $\psi = \frac{I(T)}{I_0 e^{-\alpha T}}$, il vient:

$$dD = \left[d \left(D_{\max} - D_{\min} \right) \right] \left(1 - \psi^{1/n} \right)^m - \left(D_{\max} - D_{\min} \right) \left(1 - \psi^{1/n} \right)^{m-1} \psi^{(1/n)-1} \frac{m}{n} d\psi + dD_{\min}$$

avec
$$d\psi = \frac{dI^{\exp}}{I_0 e^{-\alpha T}} - \frac{I^{\exp}}{I_0^2} \frac{dI_0}{e^{-\alpha T}} + \frac{I^{\exp}}{I_0 e^{-\alpha T}} (\alpha dT + T d\alpha)$$

Dans le cas de la manipulation Au 25, déjà utilisée pour illustrer ce travail, nous avons les valeurs suivantes:

$$D_{\min} = 15 \pm 1,5 \text{ (syst) } \text{\AA}$$

$$(D_{\max} - D_{\min}) = 88 \pm 8,8 \text{ (syst) } \text{\AA}$$

$$T \cong 1000 \pm 4 \text{ (syst)} \pm 2 \text{ (aléat)} \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$\alpha = \left(7 \pm 1 \text{ (syst)} \right) \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

$$\frac{\Delta I_o}{I_o} = 5 \% \text{ (estimé sur la figure 4)}$$

$$\frac{\Delta I^{\text{exp}}}{I^{\text{exp}}} = 5 \% \text{ (syst)} + 5 \% \text{ (aléat)} \text{ avant que la}$$

fusion commence.

En fait ΔI^{exp} est sensiblement constant, nous écrivons donc:

$$\frac{\Delta I^{\text{exp}}}{I_o e^{-\alpha T}} \cong 5 \% \text{ (aléat)} + 5 \% \text{ (syst)}$$

pour toutes les températures. Dès lors:

$$\Delta \Psi = 0,05 \text{ (aléat)} + (0,05 + 0,15 \Psi) \text{ (syst)}$$

En définitive, nous trouvons:

$\frac{I(T)^{\text{exp}}}{I_o e^{-\alpha T}}$	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
$\Delta D \text{ } \text{\AA}$ syst	10,6	8,6	8,4	9,1	13,5
$\Delta D \text{ } \text{\AA}$ aléat	3,5	1,9	1,6	1,7	2,9
$D \text{ } \text{\AA}$	60,2	50,5	43,8	37,2	28,7

Nous avons considéré comme significatives les mesures faites dans l'intervalle:

$$0,10 \leq \frac{\exp I(T)}{I_0 e^{-\alpha T}} \leq 0,85$$

Nous aurons donc

$$\Delta D_{\text{syst}} \leq 11 \text{ \AA}$$

$$\Delta D_{\text{aléat}} \leq 3,5 \text{ \AA}$$

Nous avons répété ce calcul pour divers échantillons et nous avons obtenu des résultats comparables. Par la suite, nous utiliserons ces valeurs comme valeurs standard. Nous avons représenté à la figure 26 les résultats de quelques séries de mesures. En reliant les points issus d'une même série de mesures, nous y mettons en évidence les effets propres aux incertitudes systématiques et aux incertitudes aléatoires.

XVI.2. Incertainces sur les valeurs de la tension superficielle γ_s et de sa dépendance en température $\partial\gamma_s/\partial T$

Les valeurs de la tension superficielle γ_s et sa dépendance

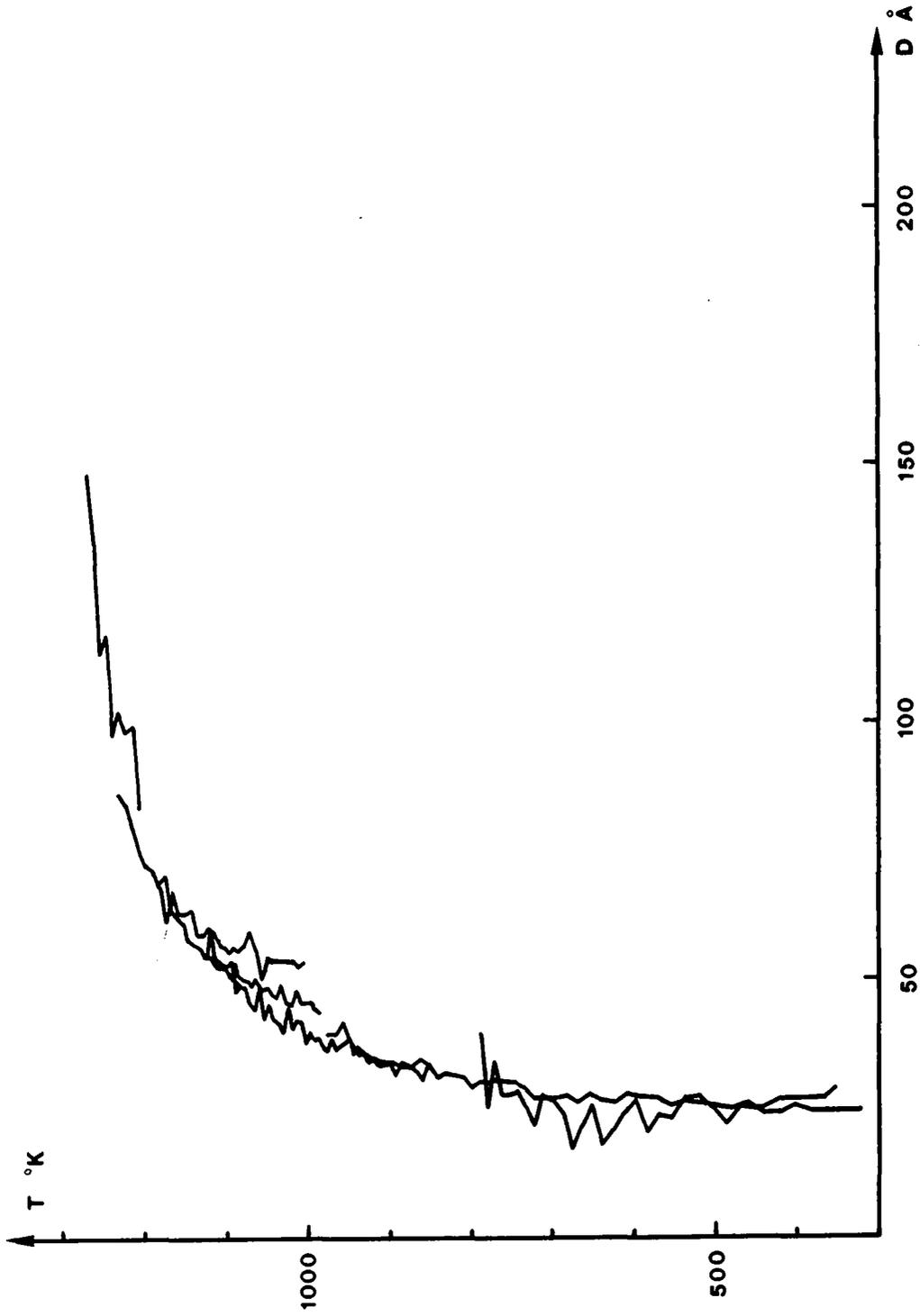


FIG. 26. Températures de fusion mesurées pour quelques échantillons. Les résultats issus d'une même expérience sont reliés entre eux pour montrer les effets respectifs des incertitudes systématiques et des incertitudes aléatoires.

en température $\partial\gamma_s / \partial T$ ont été obtenues à partir de l'équation III.13, tirée du premier modèle phénoménologique. Nous avons réécrit cette équation sous la forme condensée IX.5:

$$(1-\theta) + \frac{A}{r} + B(1-\theta)^2 + C\frac{(1-\theta)}{r} + \frac{F}{r^2} = 0$$

Avec les valeurs numériques de la littérature, citées au paragraphe XIX, les coefficients A, B, C et F prennent les valeurs suivantes:

$$A = - 3,406 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$B = 0$$

$$C = - 7,012 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Pour F, on aurait:

$$F \cong - 3 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$$

si on suppose que $\chi_s / \chi_\ell \cong 0,6$, ce qui semble être de l'ordre de grandeur pour divers métaux (88).

Pour les plus petits cristaux étudiés ($r = 10 \text{ \AA}$), l'équation devient:

$$(1-\theta) - 0,34 - (1-\theta) 0,70 - 0,003 = 0$$

On voit donc que le terme $\frac{F}{r^2}$ a finalement peu d'importance dans la gamme des tailles étudiées et que l'incertitude sur F n'entraînera pas d'erreur substantielle. En définitive, nous avons admis que $F = -3.10^{-21} \text{m}^2$ et nous avons calculé les coefficients A et C par régression des moindres carrés. En toute rigueur, le calcul statistique pourrait aussi nous fournir l'erreur probable sur la détermination de ces coefficients à partir des incertitudes sur T et D. Cependant, la longueur du calcul n'est pas en rapport avec l'estimation d'une incertitude et c'est pourquoi nous avons préféré considérer que l'on peut calculer A et C à l'aide de deux mesures 1 et 2, faites au cours d'une même fusion en résolvant le système:

$$\left\{ \begin{array}{l} r_1^2 (1-\theta_1) + r_1 A_1 + r_1 C (1-\theta_1) + F = 0 \\ r_2^2 (1-\theta_2) + r_2 A_2 + r_2 C (1-\theta_2) + F = 0 \end{array} \right.$$

On peut ainsi obtenir des expressions de A et C, et en les différenciant totalement:

$$\begin{aligned}
 dA = & \frac{(1-\theta_1)(1-\theta_2)}{(\theta_1-\theta_2)} \left[dr_2 \left(1 - \frac{F}{r_2^2(1-\theta_2)} \right) - dr_1 \left(1 - \frac{F}{r_1^2(1-\theta_1)} \right) + \right. \\
 & + dF \left(\frac{1}{r_2(1-\theta_2)} - \frac{1}{r_1(1-\theta_1)} \right) \left. \right] - d\theta_1 \frac{(1-\theta_2)}{(\theta_1-\theta_2)} \left\{ \frac{F}{r_1(1-\theta_1)} + \left[(r_1-r_2) + \right. \right. \\
 & + F \left(\frac{1}{r_2(1-\theta_2)} - \frac{1}{r_1(1-\theta_1)} \right) \left. \left. \frac{(1-\theta_2)}{(\theta_1-\theta_2)} \right\} + d\theta_2 \frac{(1-\theta_1)}{(\theta_1-\theta_2)} \left\{ \frac{F}{r_2(1-\theta_2)} + \right. \\
 & \left. \left. \left[(r_1-r_2) + F \left(\frac{1}{r_2(1-\theta_2)} - \frac{1}{r_1(1-\theta_1)} \right) \right] \frac{(1-\theta_1)}{(\theta_1-\theta_2)} \right\}
 \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
 dC = & \frac{1}{(\theta_2-\theta_1)^2} \left\{ dr_2 (\theta_2-\theta_1) \left(1-\theta_2 - \frac{F}{r_2^2} \right) - dr_1 (\theta_2-\theta_1) \left(1-\theta_1 - \frac{F}{r_1^2} \right) + \right. \\
 & + dF \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) (\theta_2-\theta_1) - d\theta_2 \left[(1-\theta_1)(r_2-r_1) + F \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \right] + \\
 & \left. + d\theta_1 \left[(1-\theta_2)(r_2-r_1) + F \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \right] \right\}
 \end{aligned}$$

A titre d'exemple, nous pouvons prendre les valeurs suivantes pour les différents paramètres:

$$\begin{aligned}
 \theta_1 &= 0,45 \pm 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ (aléat)} \pm 3 \cdot 10^{-3} \text{ (syst)} \\
 \theta_2 &= 0,82 \pm 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ (aléat)} \pm 3 \cdot 10^{-3} \text{ (syst)} \\
 r_1 &= 10 \pm 1,7 \text{ (aléat)} \pm 5,5 \text{ (syst)} \text{ \AA} \\
 r_2 &= 50 \pm 1,7 \text{ (aléat)} \pm 5,5 \text{ (syst)} \text{ \AA} \\
 F &= -0,3 \pm 0,3 \text{ \AA}^2
 \end{aligned}$$

Nous avons tenu compte séparément des diverses erreurs systématiques et aléatoires, et nous trouvons:

$$\frac{\Delta A}{A} = 94 \% \text{ (systématique)} + 32 \% \text{ (aléatoire)}$$

et
$$\frac{\Delta C}{C} = 170 \% \text{ (systématique)} + 56 \% \text{ (aléatoire)}$$

Comme ce calcul ne considère que deux points expérimentaux, nous pouvons affirmer que pour la totalité de ceux-ci, soit 350 points, l'erreur aléatoire est divisée par un facteur $\sqrt{350}$. De même, puisque nous avons effectué 25 manipulations indépendantes, les erreurs systématiques sont abaissées d'un facteur $\sqrt{25}$ pour l'ensemble de ce travail (seule une partie de l'incertitude sur la température est systématique, mais celle-ci apparaît comme négligeable dans le calcul).

En définitive, nous admettons les incertitudes suivantes:

$$\frac{\Delta A}{A} = 21 \% \quad \text{et} \quad \frac{\Delta C}{C} = 37 \%$$

A partir de ces valeurs, nous calculons les incertitudes entachant nos valeurs expérimentales de γ_s et $\frac{\partial \gamma_s}{\partial T}$. Pour cela, nous différencions totalement les expressions de

$$A = A (\rho_s, \rho_\ell, L, \gamma_s, \gamma_\ell) \text{ et}$$

$$C = C (\rho_s, \rho_\ell, L, T_o, \frac{\partial \gamma_s}{\partial T}, \frac{\partial \gamma_\ell}{\partial T}, \alpha_s, \alpha_\ell)$$

Et en passant aux accroissements finis, nous obtenons:

$$\Delta \gamma_s = \left(\frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta L}{L} \right) \left| \frac{A \rho_s L}{2} \right| + \frac{\Delta \rho_s}{\rho_s} \left| \frac{2 \gamma_\ell \left(\frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right)^{2/3} A \rho_s L}{2} \right| +$$

$$+ \Delta \gamma_\ell \left(\frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right)^{2/3} + \frac{\Delta \rho_\ell}{\rho_\ell} \frac{2}{3} \left(\frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right)^{2/3} \gamma_\ell$$

et

$$\Delta \left(\frac{\partial \gamma_s}{\partial T} \right) = \left(\frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta C}{C} \right) \left| \frac{\rho_s L C}{2 T_o} \right| + \frac{\Delta \rho_s}{\rho_s} \left[\frac{\rho_s L C}{2 T_o} + \left(\frac{\partial \gamma_\ell}{\partial T} + \right. \right.$$

$$\left. \left. + 2 \alpha_\ell \gamma_\ell \right) \frac{2}{3} \left(\frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right)^{2/3} \right] + 2 \Delta \alpha_s \gamma_s + 2 \alpha_s \Delta \gamma_s + \left[\Delta \left(\frac{\partial \gamma_\ell}{\partial T} \right) + 2 \Delta \alpha_\ell \gamma_\ell + \right.$$

$$\left. + 2 \alpha_\ell \Delta \gamma_\ell \right] \left(\frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right)^{2/3} + \frac{\Delta \rho_\ell}{\rho_\ell} \left(\frac{\partial \gamma_\ell}{\partial T} + 2 \alpha_\ell \gamma_\ell \right) \frac{2}{3} \left(\frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right)^{2/3}$$

Les contributions de $\frac{\Delta A}{A}$, $\frac{\Delta C}{C}$ et $\Delta \gamma_s$ à ces incertitudes sont strictement liées à notre expérience. Les autres termes proviennent des incertitudes entachant les valeurs des grandeurs physiques issues de la littérature.

Nous trouvons ainsi:

$$\Delta\gamma_s \text{ exp} = 0,04 \text{ Jm}^{-2} \quad \text{et} \quad \Delta\gamma_s \text{ litt} = 0,11 \text{ Jm}^{-2}$$

De même:

$$\Delta\left(\frac{\partial\gamma_s}{\partial T}\right) \text{ exp} = 1.10^{-4} \text{ Jm}^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

et

$$\Delta\left(\frac{\partial\gamma_s}{\partial T}\right) \text{ litt} = 3.10^{-5} \text{ Jm}^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1} + \Delta\left(\frac{\partial\gamma_\ell}{\partial T}\right)$$

($\Delta\left(\frac{\partial\gamma_\ell}{\partial T}\right)$ ne peut pas être raisonnablement estimé, cette valeur provenant d'un calcul.)

XVII. CHOIX DES GRILLES - SUPPORTS

Le choix de l'or comme matériau pour les grilles-supports peut paraître surprenant puisque nous étudions la température de fusion de ce même élément. En fait, nous avons fixé les conditions suivantes:

- faible tension de vapeur à 1400⁰K ($< 10^{-9}$ Torr)
- bonne résistance mécanique
- faible réactivité avec l'or

Ainsi, nous avons conclu que des grilles en tungstène pouvaient convenir. L'expérience a montré, d'une part, que le film de carbone déposé sur ces grilles avait tendance à réagir avec le tungstène pour former un carbure ayant pour effet d'entraîner la rupture du film. D'autre part, à partir de 1050-1100⁰K, nous voyons apparaître un diagramme de diffraction différent de celui de l'or.

La mesure des diamètres des anneaux de ce diagramme et la comparaison avec les données du fichier "ASTM Diffraction

Powder File" permettent de conclure qu'il s'agit de la phase α du carbure de tungstène W_2C .

Une tentative d'isolation du tungstène sous un film épais d'or n'a conduit qu'à retarder l'apparition de ce carbure.

En définitive, nous avons adopté des grilles en or, compte tenu du fait que nous n'allions étudier que de très petits cristaux pour lesquels la fusion a lieu $50^{\circ}K$ au moins au-dessous du point de fusion du métal massif.

Ce choix s'est avéré finalement judicieux puisqu'il a permis d'effectuer les manipulations prévues et a constitué, de plus, un étalon pour la vérification de la température de fusion de l'or massif.

XVIII. PURETE DES ECHANTILLONS D ' OR

Comme dans toute mesure de température de fusion, on pouvait craindre que la mesure soit perturbée par les impuretés.

Nous avons utilisé de l'or à 99,9995 % de pureté, fourni par la firme Fluka sous forme de "nodules poreux" ("Schwamm" en allemand, ou "pellet" en anglais). L'analyse du fabricant établit la présence des éléments étrangers suivants:

Ag	<	0,1	ppm
Cu	<	0,1	ppm
Fe	<	0,2	ppm
Ni	<	0,9	ppm
Pb	<	0,05	ppm
Zn	<	0,05	ppm

Le four, construit en graphite spectroscopique, a été étuvé à 1450°K pendant plusieurs heures avant le début de nos expériences. De plus, il n'a jamais été utilisé pour des manipu-

lations sur d'autres corps que l'or. On peut donc penser qu'il n'est pas une source de contamination.

Il nous a semblé que le seul risque d'impureté pouvait être le creuset en molybdène utilisé pour l'évaporation de l'or. En effet, d'une part, les tables mentionnent ce matériau comme convenant à ce but, mais, d'autre part, on remarque communément une certaine "attaque" du creuset par l'or qui conduit à sa rupture, bien que le mécanisme de cet effet ne semble pas être connu. Le phénomène nous a poussé à faire procéder à une analyse de nos dépôts d'or sur la micro-sonde RX de Castaing, à l'Université de Lausanne:

- Une analyse globale avec un spectromètre RX dispersif en énergie nous permet d'affirmer qu'il n'y a pas d'impuretés ($Z \geq 11$) avec une concentration atomique supérieure à 10^{-4} .
- Une analyse fine avec deux spectromètres RX dispersifs de longueur d'onde, calés respectivement sur les raies $L\alpha_1$ du molybdène et $M\alpha_1$ de l'or a été faite pour deux échantillons.

Le premier de ces échantillons est identique à ceux utilisés

pour la mesure des points de fusion, hormis son épaisseur qui est de l'ordre de 1000-2000 Å. Le second a été fabriqué selon la même technique, mais l'évaporation a été poursuivie jusqu'à épuisement de l'or sur le filament, lequel a été ensuite "nettoyé" en le surchauffant.

Nous avons obtenu les résultats suivants (sonde 20 kV, 200 nA, incertitude = écart-type sur 20 mesures):

Echantillon	raie Mo $L\alpha_1$	raie Au $M\alpha_1$
témoin Mo pur:	503735 ± 937	- -
témoin Au pur: (fond)	1068,8 ± 26,1	384282 ± 836
échantillon 1	1041,1 ± 30,1	379095 ± 595
échantillon 2	903,9 ± 28,3	307442 ± 681

Il faut remarquer que l'on ne trouve pas la même intensité pour Au $M\alpha_1$ entre le témoin d'or pur et les échantillons, bien qu'aucun autre élément ne soit apparu. Ce fait est à attribuer à l'épaisseur de la couche. L'intensité d'une raie variant avec l'épaisseur de l'échantillon, nous avons adopté un point de vue pessimiste en normalisant toutes les valeurs à une intensité constante pour l'or. En tenant compte

des densités et masses atomiques de l'or et du molybdène,
nous trouvons les concentrations atomiques suivantes:

$$\text{échantillon 1} \quad C_{\text{at}}^{\text{Mo/Au}} < - 0,3 \pm 1,2 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{échantillon 2} \quad C_{\text{at}}^{\text{Mo/Au}} < 1,3 \pm 1,3 \cdot 10^{-4}$$

Nous pouvons donc conclure que la contamination de nos
échantillons n'est pas mesurable par cette méthode et que
la teneur en molybdène est certainement inférieure à 100 ppm.

XIX. VALEURS NUMERIQUES DES CONSTANTES
 PHYSIQUES DE L ' OR

Sauf mention contraire, nous avons utilisé dans ce travail
les valeurs suivantes pour les différentes constantes
physiques de l'or:

solide liquide

Densité	ρ	Kgm^{-3}	18'400 (21)	17'280 (21)
Tension interfaciale entre les phases condensées	γ	Jm^{-2}	1,38 (45)	1,135 (21)
Dépendance thermique de γ	$\frac{\partial \gamma}{\partial T}$	$\text{Jm}^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	-4,33.10 ⁻⁴ (45)	-1,0.10 ⁻⁴ (57)
Coefficient linéaire de dilatation thermique	α	$^\circ\text{K}^{-1}$	2,87.10 ⁻⁵ (89)	2,25.10 ⁻⁵ (90)
Coefficient de compressibilité isotherme	χ	$\text{m}^2 \text{ N}^{-1}$	-5,99.10 ⁻¹² (26)	- - -
Chaleur spécifique à pression constante	C_p	$\text{JKg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	169,2 (91)	169,2 (91)
Chaleur latente de fusion	L	JKg^{-1}	6,27.10 ⁴	(21)
Température de fusion de l'or massif	T_0	$^\circ\text{K}$	1336	(21)
Tension interfaciale entre les phases liquide et solide	γ_{sl}	Jm^{-2}	0,270	(21)
Epaisseur de la couche liquide	δ	Å	22	(21)

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

1. R. Monot, C. Narbel et J.P. Borel, *Il Nuovo Cimento*
19 B, 253 (1974)
2. J.P. Borel, C. Borel-Narbel et R. Monot, *Helv. Phys.*
Acta 47, 537 (1974)
3. J.L. Millet et R. Monot. *Coll. Ampère XVIII*, 319 (1974)
4. M.A. Smithard et M.Q. Tran, *Helv. Phys. Acta* 46, 870
(1974)
5. J.D. Ganière, R. Rechsteiner et M.A. Smithard, *Sol.*
State Comm. 16, 113 (1975)
6. R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans and D.H. Everett,
Surface tension and adsorption (Longmans, Green, Lon-
don) (1966)
7. F. Piuz, Thèse, Ecole Polytechnique, Lausanne (1968)
8. F. Piuz et J.P. Borel, *Phys.Stat.Sol. A* 14, 129 (1972)
9. J.R. Sambles, L.M. Skinner and M.D. Lisgarten, *Proc.*
Roy.Soc.Lond. A. 318, 507 (1970)
10. N.D. Lisgarten, J.R. Sambles and L.M. Skinner, *Contemp.*
Phys. 12, 575 (1971)
11. V.K. La Mer and R. Gruen, *Trans.Faraday Soc.* 48, 410
(1952)
12. M. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan* 9, 359 (1954)

13. M. Blackman and A.E. Curzon, Structure and Properties of thin films (John Wiley, New-York, London) (1959)
p. 217
14. C.R.M. Wronski, Brit. J. Appl. Phys. 18, 1731 (1967)
15. C.J. Coombes, J. Phys. F. 2, 441 (1972)
16. N.T. Gladkich, R. Nidermayer and K. Spiegel, Phys.Stat. Sol. 15, 181 (1966)
17. B.T. Boiko, A.T. Pugachev and V.M. Bratsykhin, Sov. Phys.Solid State 10, 2832 (1969)
18. J.F. Pocza, A. Barna and P.B. Barna, J. Vac. Sci. Technol. 6, 472 (1969)
19. R.P. Berman and A.E. Curzon, Canad. J. Phys. 52, 923 (1974)
20. Yu.I. Petrov and V.A. Kotel'nikov, Phys. Stat. Sol. 34, K123 (1969)
21. J.R. Sambles, Proc. R. Soc. Lond. A 324, 339 (1971)
22. S.J. Peppiatt, Proc. R. Soc. Lond. A. 345, 387 and 401 (1975)
23. M. Blackman, S.J. Peppiatt and J.R. Sambles, Nature (Phys.Sci.) 239, 61 (1972)
24. Ph. Buffat, Thin Sol.Films 32, 283 (1975)
25. T. de Planta, R. Ghez et F. Piuz, Helv. Phys. Acta 37, 74 (1964)
26. C.W. Mays, J.S. Vermaak and D. Kuhlmann-Wilsdorf, Surface Sci. 12, 134 (1968)
27. D.C. Smart, F.W. Bosswell and J.M. Corbett, J. Appl. Phys. 43, 4461 (1972)

28. C. Solliard et Ph. Buffat, Int. Meeting on the Small Particles and Inorganic Clusters, Lyon (sept. 1976); Ph. Buffat et C. Solliard, à paraître
29. M.R. Hoare and P. Pal, J. Crystal Growth 17, 77 (1972); Advances in Physics, 24, 645 (1975)
30. J.G. Allpress and J.V. Sanders, Aust. J. Phys. 23, 23 (1970)
31. B.E. Sundquist, Acta Met. 12, 585 (1964)
32. B.E. Sundquist, Acta met. 12, 67 (1964)
33. H.M. Kennett, A.E. Lee and J.M. Wilson, Proc. R. Soc. Lond. A. 331, 429 (1972)
34. R. Defay et al., loc. cit., p. 286
35. P. Pawlow, Z. Phys. Chem. 65, 1 et 545 (1909)
36. K.L. Hanszen, Z. Phys. 157, 523 (1960)
37. J.P. Borel, C.R. Acad. Sci. 227 C, 1275 (1973)
38. H. Reiss et I.B. Wilson, J. Colloid.Sci. 3, 551 (1948)
39. R. Defay et al., loc. cit., p. 313
40. J.R. Sambles, Ph. D. Thesis Univ. Lond. London (1970)
41. Handbook of Chemistry and Physics. Chemical Rubber Publishing Co. 52nd edition (1971) p. E-207
42. L. Holland, Vacuum Deposition of Thin Films (Chapman et Hall, London) (1956) p. 143
43. B.K. Vainshstein, Structure Analysis by Electron Diffraction (Pergamon Press)(1964) p. 141
44. T.B. Rymer, Electron Diffraction (Methuen , London) (1970) p. 106

45. H. Buttner, H. Udin and J. Wulff, J. Metals Trans.AIME 4,401 (1952); *ibid* 3,1205 (1951)
46. Ph. Buffat et J.P. Borel, Phys. Rev. A 13, 2287 (1976)
47. C. Herring, Structure and properties of solids surfaces (The Univ. of Chicago Press) (1952) p. 24
48. W.W. Mullins, Metal Surfaces (Am. Soc. for Metals) (1962) p. 28
49. Ino and S. Ogawa, J. Phys. Soc. Japan 22, 1365 (1967)
50. S. Ogawa and S. Ino, J. Vacuum Sc. Technol. 6, 527 (1969)
51. C. Solliard, Ph. Buffat et F. Faes, J. Cryst. Growth 32 (1976)
52. R.M. Goodman and G.A. Somorjai, J. Chem. Phys. 52, 6325 (1970)
53. J. Henrion and G.E. Rhead, Surface Sci. 29, 20 (1972)
54. W.K. Burton, N. Cabrera and F.C. Frank, Phil. Trans. Roy. Soc. A 243, 299 (1951)
55. R. Defay, *loc. cit.*, p. 21
56. R. Defay, *loc. cit.*, p. 386
57. V.K. Semenchenko, Surface Phenomena in Metals and Alloys (Pergamon Press) (1961) p. 403
58. B.H. Alexander, M.H. Dawson and H.P. Kling, J. Appl. Phys. 22, 439 (1951)
59. E.D. Hondros and D. Gladman, Surf. Sci. 9, 471 (1968)
60. G. Tammann et W. Boehme, Ann. Phys. 12, 820 (1932)

61. S. Roth et E.M. Hörl, Phys. Letters 25 A, 299 (1967)
62. S.W. Marshall and R.M. Wilenzick, Phys. Rev. Lett. 16, 219 (1966)
63. D. Schroeer, R.F. Marzke, D.J. Erikson, S.W. Marshall and R.M. Wilenzick, Phys. Rev. B2, 4414 (1970)
64. S. Akselrod, M. Pasternak and S. Bukshpan, Phys. Rev. B 11, 1040 (1975)
65. V.M. Epikhin and I.N. Nikolaev, Soc. Phys. Sol. State 16, 2017 (1975)
66. I.P. Suzdalev, M. Ya. Gen, V.I. Gol'danskii and E.F. Marakov, Sov. Phys. JETP 24, 79 (1967)
67. K.H. Rieder and E.M. Hörl, Phys. Rev. Lett. 20, 209 (1968)
68. V. Novotny, T.M. Holden and G. Dolling, Can. J. Phys. 52, 748 (1974)
69. Yu.I. Petrov and V.A. Kotel'nikov, Sov. Phys. Sol. State 13, 255 (1971)
70. V. Novotny et P.P.M. Meincke, Phys. Rev. B 8, 4186 (1973)
71. S. Matsuo, H. Sugiura et S. Noguchi, J. Low Temp. Phys. 15, 481 (1974)
72. Ph. Buffat, à paraître
73. E.A. Owen and R.W. William, Proc. R. Soc. London A 188, 509 (1947)
74. A. Swaroop and L.M. Tiwari, Sol. State Comm. 13, 77 (1973)

75. M. Kostelitz et J.L. Domange, So. State Comm. 13, 241 (1973)
76. J. Sevely, Thèse, Fac. Sci. Univ. Toulouse (1969)
77. J.M. Dickey and A. Paskin, Phys. Rev. B 1, 851 (1970)
78. C.L. Briant et J.J. Burton, Nature (Phys. Sci.) 243, 100 (1973)
79. J.J. Burton, Catal. Rev. 9, 209 (1974)
80. W. Damgaard Kristensen, E.J. Jensen, R.M. Cotterill, J. Chem. Phys. 60, 4161 (1974)
81. C.R. Hall, Electron Microscopy in Material Science (éd. U. Valdré, Academic Press, 1971) p. 665
82. R.L. Hines and C.R. Hall, Congrès de Microscopie Electronique de Grenoble (éd. P. Favard, Soc. Fr. Micr. Electr.) (1970) p. 33
83. J.C. Lecomte, Travail pratique de diplôme Ecole Polytechnique Lausanne (jan. 1973)
84. American Institute of Physics Handbook, 3^{ème} édition (éd. E. Gray, McGraw-Hill) (1972) p. 2-19
85. American Institute of Physics Handbook, loc. cit., 3^{ème} éd. (1972) p. 4-156
86. Handbook of Chemistry and Physics, loc. cit., 53^{ème} édition (1972-1973) p. B-79
87. Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, American Soc. for Metals (éd. E. Hultgren) (1973) p. 91
88. Zahlenwerte und Funktionen (Landolt et Bornstein, éd. Springer Verlag, Berlin) (1971) II. Band, I. Teil

89. American Institute of Physics Handbook, loc. cit.,
3^{ème} éd. (1972 p. 4-124
90. Handbook of Chemistry and Physics, loc. cit., 53^{ème}
éd. (1972-1973) p. B-235
91. Selected Values of the Thermodynamic Properties of
the Elements, loc. cit., p. 50



R E M E R C I E M E N T S

Au terme d'un tel travail, il est d'usage de remercier ceux qui y ont apporté une contribution majeure, quelque injustice qui puisse naître d'une énumération forcément limitée.

Je prie le Professeur Jean-Pierre Borel de recevoir toute ma gratitude pour la part directe qu'il a prise à ce travail en développant le nouveau calcul thermodynamique issu du premier modèle phénoménologique, ainsi que pour la confiance témoignée sans réserve, notamment en mettant à ma disposition tous les instruments requis et en acceptant que j'entreprenne cette étude malgré mon transfert à l'Institut Interdépartemental de Métallurgie (I²M) qui reléguait ma candidature au doctorat en second plan de mes activités professionnelles.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance aux Professeurs Bernard Vittoz et Wilfried Kurz, présidents successifs de l'I²M, qui m'ont encouragé à différer certaines tâches de

l'Institut pour mener ce travail plus rapidement à son terme.

Les mesures étayant les résultats présentés ici n'auraient pas été rendues possibles sans la compétence des collaborateurs techniques de Laboratoire de Physique Expérimentale; je les remercie vivement de leur assistance, tout particulièrement André Guisolan, mécanicien, véritable artisan des constructions réalisées en l'occurrence.

Je tiens à rappeler que Jean-Claude Lecomte a débuté dans cette voie lors de son travail pratique de diplôme et que les résultats encourageants obtenus m'ont incité à pousser plus avant. Enfin, je remercie Christian Solliard qui s'est chargé de poursuivre le travail entrepris sur la modification de paramètre de maille cristalline par effet de taille, en s'attaquant au dépouillement des figures de diffraction enregistrées à la fin de chaque expérience de fusion.

Cette étude a bénéficié de l'aide financière du Fonds national suisse de la recherche scientifique (crédits 2.1940.74 et 2.8860.73). Les travaux de microscopie électronique et d'analyse quantitative d'images ont été réalisés sur les instruments de l'I²M.

C U R R I C U L U M - V I T A E

BUFFAT Philippe-André

né le 7 janvier 1942 à Lausanne

fils d'André et de Madelaine, née Stauffer
originaire de Vuarrens (VD)

marié le 8 avril 1965 à Francine, née Durand

- 1949 - 1953 Ecole primaire à Lausanne
- 1953 - 1959 Etudes secondaires (Collège scientifique,
Lausanne)
Certificat d'études secondaires
- 1959 - 1961 Gymnase scientifique cantonal, Lausanne
Baccalauréat ès-sciences
- 1961 - 1966 Ecole Polytechnique de l'Université de
Lausanne, section de physique
Diplôme d'ingénieur-physicien EPUL,
direction physique générale, en janvier 1967
- 1966 - 1971 Assistant au Laboratoire de Physique Expé-
rimentale, chaire du professeur J.P. Borel
- depuis 1971 Assistant à l'Institut Interdépartemental
de Métallurgie, responsable de l'organisation
des travaux de microscopie électronique et
d'analyse quantitative d'images, chargé du
développement de ces méthodes.
1^{er} assistant depuis janvier 1974.

