Classification
Physics Abstracts
61.40 — 33.40

Les matériaux amorphes : que peut apporter la spectrométrie Mössbauer

Première partie. — Généralités

Chr. Janot

Laboratoire de Physique du Solide (L.A. 155), Faculté des Sciences, C.O. n° 140, 54037 Nancy Cedex, France

(Reçu le 14 novembre 1979, révisé le 18 février 1980, accepté le 25 février 1980)

Résumé. — Dans cet article sont présentées les différentes propriétés caractéristiques des matériaux amorphes (métastabilité, ordre à courte distance et modèles de structure, propriétés électroniques et magnétiques, propriétés macroscopiques...) ainsi que les méthodes d'études usuellement employées. L'accent est mis sur l'apport original de la spectrométrie Mössbauer en insistant également sur les limitations de la technique et les dangers à l'employer seule.

Abstract. — In this paper the typical properties of amorphous material are reported (metastability, short range order and structural models, electronic and magnetic properties, macroscopic properties...) and usual investigation methods are critically described. Original contributions from Mössbauer spectroscopy are emphasized though with a special attention to limits and dangers of using it alone.

Historiquement, les premiers matériaux amorphes obtenus sont certainement les verres qui résultent d'un refroidissement continu du liquide dans l'état surfondu. A la température T_g , dite de vitrification, la viscosité *diverge* et le matériau devient solide, sans qu'aucune organisation cristallographique à longue distance puisse être mise en évidence.

Toute une classe de matériaux, les amorphes, peuvent maintenant être préparés et possèdent les caractéristiques d'un verre. Ils se situent par maints aspects, à mi-distance du solide cristallisé et de l'état liquide. Ils appartiennent aux classes d'éléments les plus diverses : métaux purs, alliages de métaux, alliages complexes, semi-conducteurs, oxydes, corps ioniques... Leur nombre croît sans cesse ; Dietz [1] en 1977 citait déjà 60 alliages différents, extraits de 131 références, rien que pour la catégorie des matériaux amorphes obtenus par trempe rapide (liquide ou vapeur) et possédant des propriétés ferromagnétiques.

Deux aspects, essentiellement, permettent de mieux caractériser « l'état amorphe » en le comparant aux états « solide cristallisé » et « liquide » : l'aspect thermodynamique et l'aspect structural.

1. **L'aspect thermodynamique.** — Le liquide, comme le solide cristallin, sont des phases thermodynamiquement bien définies, uniques et stables respectivement au-dessus et en dessous de la température de fusion

T_f . La transition s'effectue avec une variation de volume déterminée et en mettant en jeu une chaleur latente caractéristique.

La phase liquide peut être prolongée en dessous de T_f par l'état surfondu ; c'est une phase métastable qui est bien définie thermodynamiquement par son volume en fonction de la température et de la pression. L'état vitreux, qui apparaît en dessous de T_g quand la viscosité du liquide surfondu devient très grande, n'est pas véritablement un état thermodynamique défini ; son volume par exemple va dépendre de la vitesse de refroidissement. On peut cependant imaginer qu'il existe un *état amorphe idéal*, bien caractérisé du point de vue thermodynamique, et véritablement « métastabilisé » dans un état local d'énergie minimale atteint par un refroidissement infiniment lent à travers des états successifs d'équilibre. Donc, un premier critère de caractérisation de l'état amorphe par rapport au solide cristallin sera sa *métastabilité*.

2. **L'aspect structural et dynamique.** — La description microscopique d'une assemblée d'atomes, tant du point de vue de la structure que du point de vue des mouvements atomiques, peut être obtenue par les fonctions de corrélations $G_s(\mathbf{r}, t)$ et $G(\mathbf{r}, t)$. La première est la probabilité composée pour qu'une particule donnée se déplace de 0 à r entre les instants 0 et t ; la seconde est la probabilité composée pour

qu'une particule donnée se trouvant à l'origine à l'instant zéro, on trouve une particule quelconque du système en position $\mathbf{r}$ à l'instant t .

La position intermédiaire de l'état amorphe, entre cristal solide et état liquide, apparaît bien sur les propriétés des fonctions $G_s(\mathbf{r}, t)$ et $G(\mathbf{r}, t)$. Si on laisse en effet de côté la contribution temporelle due aux vibrations des atomes, on pourra dire que G et G_s dépendent :

a) de façon comparable (non périodique) de l'espace dans les états amorphe et liquide ; la dépendance périodique est caractéristique du cristal solide,

b) de façon comparable (peu marquée) du temps dans les états amorphe et cristallin où les atomes peuvent faire de rares déplacements de site en site (phénomène thermiquement activé, existence de défauts de structure et longueur caractéristique de sauts) ; une forte dépendance temporelle avec diffusion continue est caractéristique de l'état liquide.

On retiendra donc ici comme caractères typiques de l'amorphe que les atomes sont en *désordre* un peu comme dans le liquide mais comme dans le solide, leurs mouvements se réduisent à des oscillations autour d'une position d'équilibre. On verra par la suite que la description de l'ordre à courte distance dans les matériaux amorphes exclut les structures de type monocristallin ; il en résulte alors une continuité structurale génératrice de comportements macroscopiques typiques de l'état amorphe.

On retiendra donc ici que l'« état amorphe » est caractérisé par trois propriétés essentielles :

- la métastabilité,
- l'ordre à courte distance,
- la continuité structurale.

3. Métastabilité des amorphes : définition et mise en évidence expérimentale. — 3.1 MODÈLE THERMODYNAMIQUE. — Il a été dit plus haut, à propos de l'exemple des verres, qu'il ne pouvait pas y avoir un *état amorphe* parfaitement défini, mais que l'on pouvait toutefois en imaginer un de type idéal, correspondant à un minimum pour l'énergie libre du cristal et obtenu par continuité à partir du liquide surfondu. Il n'est pas utopique *a priori* de penser qu'un tel minimum puisse exister. On peut montrer en effet [2], [3] qu'il existe par exemple des empilements compacts conduisant à des clusters de petites tailles (jusque vers une centaine d'atomes) ayant une énergie plus basse que les structures cfc ou hc de même taille ; il suffit pour cela de réduire autant que possible le nombre des sites octaédriques en les remplaçant par des sites tétraédriques qui possèdent une énergie plus basse et une densité plus grande.

Cet état métastable idéal peut être décrit à partir du modèle thermodynamique suivant [4] :

— la phase amorphe prolonge la phase liquide surfondue et lui est thermodynamiquement identique,

— le solide cristallin est la phase qui correspond à la densité la plus grande,

— la densité, ou le volume spécifique, est un bon paramètre d'ordre pour l'énergie libre,

— l'énergie libre F peut être localement développée en fonction du volume spécifique réduit

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{V(\mathbf{r}) - V_0}{V_0} > 0$$

(V_0 est le volume spécifique du solide cristallin) ; soit pour un système homogène :

$$F = F_0 + \frac{a(T)}{2} \eta^2 - \frac{b(T)}{3} \eta^3 + \frac{c(T)}{4} \eta^4.$$

Les phases stables du système sous pression nulle correspondent à $\partial F / \partial \eta = 0$ et $\partial^2 F / \partial \eta^2 > 0$, soit :

- une phase à $\eta_0 = 0$ ($V = V_0 \rightarrow$ cristal),
- une phase à $\eta_2 = \frac{b}{2c} + \left[\left(\frac{b}{2c} \right)^2 - \frac{a}{c} \right]^{1/2}$

qui n'existe que pour $b^2 - 4ac > 0$ et qui est la phase liquide stable si $T > T_f$. Pour $T < T_f$, η_2 est à un minimum secondaire de $F(\eta)$ correspondant à une phase métastable ; dans ce cas, η_0 et η_2 sont séparés par un maximum de $F(\eta)$ donné par

$$\eta_1 = \frac{b}{2c} - \left[\frac{b^2}{4c^2} - \frac{a}{c} \right]^{1/2}.$$

Fig. 1. — Différentes formes possibles des courbes de variations d'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre d'un système.

[Various shapes of the curves describing the free energy versus the order parameter.]

Les différents cas possibles sont représentés à la figure 1 et peuvent être résumés de la façon suivante :

— il existe une température caractéristique T_L telle que $b^2(T_L) - 4a(T_L)c(T_L) = 0$,

— si $T < T_L$, le seul minimum de $F(\eta)$ est pour $\eta_0 = 0$. Le système ne peut exister qu'à l'état stable cristallisé,

— si $T > T_L$, le système est stable à l'état liquide pour $T > T_f$ et peut exister à l'état métastable pour

$T < T_F$. La température de fusion T_F est alors définie par l'égalité de $F(\eta)$ pour $\eta_0 = 0$ et η_2 , soit

$$b^2(T_F) - \frac{9}{2} a(T_F) c(T_F) = 0.$$

Les coefficients F_0 , $a(T)$, $b(T)$, $c(T)$ sont des paramètres phénoménologiques que la thermodynamique permet de calculer en fonction de grandeurs physiques macroscopiques [4]. L'état métastable pourra être conservé à toute température si la condition définissant T_L conduit à $T_L < 0$; cet état métastable sera un état amorphe ou vitreux s'il existe de plus une température T_g en dessous de laquelle la viscosité devient infinie. Si l'on suppose que :

$$a(T) = a_0 + a_1 T + a_2 \frac{T^2}{2} + \dots$$

$$b(T) = b_0$$

$$c(T) = c_0$$

on trouve que les systèmes pour lesquels on peut obtenir un verre par trempe à partir de l'état liquide doivent satisfaire la condition :

$$A^2 = \frac{\Delta S_F \beta_0}{V_F T_F} \left(\frac{dT_F}{dP} \right)^2 > 9$$

où ΔS_F , V_F , T_F sont respectivement l'entropie de fusion, le volume spécifique à la fusion et la température de fusion; β_0 est le module d'Young à $T = 0$ et dT_F/dP est la variation de T_F avec la pression. On peut montrer également que la vitesse de transformation passe par un maximum au voisinage de T_g , ce qui explique à la fois la nécessité d'employer une technique de trempe et le maintien de la *phase amorphe* en dessous de T_g .

3.2 MÉTHODES DE PRÉPARATION DES AMORPHES. —

La première manifestation de la métastabilité des matériaux amorphes apparaît dans le principe même de leurs méthodes de préparation. Il faut en effet franchir ou contourner sans cristallisation l'intervalle dangereux de température voisin de T_g où la nucléation de l'état cristallin a le plus de chance de se faire. Pour cela, on cherche à *tremper* directement un état désordonné (liquide, gaz, ions en solution...). Outre les verres d'oxydes classiques, les principaux matériaux amorphes obtenus par trempe rapide depuis l'état liquide sont des alliages $M_x Me_{1-x}$ ($M = Fe, Co, Pd, Ni...$; $Me = B, P, Si, ...$) où les métalloïdes entrent pour 25 % environ [5], [6], [7]. Il s'agit ici de *prendre de vitesse* la cinétique de germination et croissance en passant très rapidement à la température de transition. Les alliages précédents se prêtent assez bien à cela car ils correspondent en général à des eutectiques profonds du diagramme d'équilibre. La température de solidification est alors relativement basse, la viscosité est élevée et les réarrangements atomiques nécessaires à la germination de cristaux se font trop lentement. Les éléments métalloïdes ont ici le double rôle de bloquer la diffusion

(par création de liaisons dirigées non métalliques) et d'abaisser la température de l'eutectique. L'*amorphisation* est ici tout à fait analogue à la *vitrification*; seules les vitesses de refroidissement, qui atteignent 10^6 K s^{-1} , sont d'un ordre de grandeur différent. On parle tout naturellement de verres métalliques (Metglass). Ce sont les matériaux amorphes les plus faciles à obtenir en quantités importantes et sont, par conséquent, très étudiés.

Pour obtenir d'autres matériaux amorphes (métaux purs, alliages de métaux, M-Me dans un large domaine de concentrations, semi-conducteurs...) plus sophistiqués et qui demanderaient des vitesses de trempe impossibles à réaliser, on préfère *contourner* la zone de transition en *construisant* la matière condensée par *dépôt au hasard* d'atomes, directement très en dessous de la température T_g . On procède alors par condensation de vapeurs sur un support refroidi [8], [9], ou par pulvérisation en bombardant une cible avec des ions d'éléments inertes [10], ou encore par dépôt chimique ou électrochimique [11], [12]. Le rôle des impuretés semble être très important. On a pu ainsi élargir la zone de stabilité en température de Co ou Ni *pur* amorphe en augmentant la pression résiduelle pendant l'évaporation [13].

3.3 CRISTALLISATION DES MATÉRIAUX AMORPHES. —

La métastabilité des matériaux amorphes apparaît de façon évidente au cours de leur *destruction* par cristallisation à la suite d'un traitement thermique. La variation brutale de certaines propriétés physiques permet de mettre en évidence cette cristallisation et déterminer par conséquent les domaines de *stabilité* de la phase amorphe.

La résistivité électrique ρ est un paramètre très souvent utilisé pour caractériser la cristallisation des matériaux amorphes métalliques ou semi-conducteurs. La figure 2 schématise l'évolution de $\rho(T)$: évolution réversible de part et d'autre d'une température T_c , saut $\Delta\rho_c$ brutal et irréversible à la cristallisation, résistivité du liquide et de l'amorphe se trouvant dans le prolongement l'un de l'autre. Pour les amorphes métalliques, $\Delta\rho_c$ est le plus souvent une diminution atteignant la moitié de la valeur initiale. L'excès de résistivité de l'amorphe sur le cristal est attribué

Fig. 2. — Variation de la résistivité électrique avec la température du matériau (représentation schématique).

[Temperature dependence of the electrical resistivity (schematic representation).]

ici à la réduction du libre parcours moyen des électrons de conduction par le désordre structural. Pour les amorphes semi-conducteurs, $\Delta\rho_c$ peut atteindre plusieurs ordres de grandeur (10^1 à $10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et est attribué à une variation de la largeur du *gap*. Les mesures de résistivité permettent parfois une analyse plus fine du phénomène de recristallisation :

- étude de la cinétique par une succession de recuits isothermes ou isochrones,
- mise en évidence de phases cristallines métastables intermédiaires,
- apparition de transition type métal $\leftrightarrow$ isolant en fonction de la composition de l'alliage,
- évolution de la structure de la phase amorphe avant cristallisation (recuit de *défauts*, système à deux états...).

Parmi d'autres propriétés physiques variant de façon typique à la cristallisation on peut citer la chaleur spécifique (Fig. 3) dont le pic transitoire met en

Fig. 3. — Exemples de variations de la chaleur spécifique dans : a) AuGe amorphe, b) FePC amorphe.

[Typical behaviour of the specific heat in : a) amorphous AuGe system, b) amorphous FePC system.]

évidence la grande mobilité des atomes juste avant la cristallisation, la densité, la dureté, l'aimantation (Fig. 4), le temps de vie des positons ou la constante de Hall. La cristallisation s'accompagne enfin d'un

Fig. 4. — Aimantation en fonction de T .

[Magnetization versus T .]

échange thermique ($\sim 1 \text{ kcal mole}^{-1}$) environ quatre fois plus faible que celle caractérisant la transition cristal $\leftrightarrow$ liquide [2], [14] et, évidemment, d'un changement de structure qui peut être mis en évidence soit par micrographie électronique ou par diffraction (Fig. 5) ou, dans certains cas, par l'évolution des spectres Mössbauer (Fig. 6).

4. Continuité structurale de l'état amorphe et comportement macroscopique de ces matériaux. —

L'étude de la structure des matériaux amorphes, et en particulier la description de l'ordre à courte distance par des modèles, fait l'objet d'une partie importante de cet article. Nous verrons en particulier que ces modèles conduisent à penser à la structure des amorphes en termes d'*empilements continus* d'atomes plus ou moins *durs*, avec des effets de corrélations et des compacités locales variant avec les éléments du matériau, mais surtout excluant toute possibilité d'agglomérés microcristallins. Ainsi, des fluctuations spatiales continues de densité assureraient le remplissage tridimensionnel de l'espace en dépit de symétries locales incompatibles avec l'ordre cristallin. Cette continuité structurale des amorphes entraîne qu'il ne peut y avoir véritablement de *défauts de structure* au sens habituel (= rupture de la périodicité). Les notions de dislocations, joints de grains, peut-être même de lacunes, sont donc à abandonner ou à repenser en termes différents. Comme de nombreuses propriétés des solides sont dues à l'existence de ces défauts de réseau (propriétés mécaniques, diffusion atomique, corrosion, aimantation rémanente et champ coercitif, ...), il faut s'attendre à trouver dans les matériaux amorphes des comportements nouveaux dus à cette homogénéité structurale de liquide quasi gelé.

4.1 RÉSISTANCE A LA CORROSION. — L'absence de dislocations et de joints de grains, qui sont des sites préférentiels pour l'attaque chimique des solides cristallins, est un facteur favorable pour une bonne résistance à la corrosion. La structure dense du modèle DRPHS en est un autre. L'expérience confirme ce point en particulier avec des matériaux amorphes du type MT-Me [15], [16].

4.2 PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES. — La déformation macroscopique des alliages cristallins, et leurs propriétés mécaniques, s'interprètent généralement par des mécanismes de création, déplacement ou (et) blocage de dislocations. Ces mécanismes ne peuvent être invoqués ici. Par exemple, une déformation à froid par laminage d'un matériau amorphe du type $\text{Pd}_{77,5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16,5}$ n'induit pas de défauts (lacunes ou dislocations) [17]. Ceci est bien mis en évidence par des mesures de temps de vie dans une expérience d'annihilation de positons : le temps de vie passe de 145 ps à 197 ps par déformation de l'alliage cristallisé (piégeage et annihilation des positons sur les défauts créés) mais reste constant à la valeur de 170 ps pour

Fig. 5. — Micrographie et diffraction électronique : *a*) avant cristallisation d'un alliage amorphe, *b*) pendant cristallisation d'un alliage amorphe, *c*) après cristallisation d'un alliage amorphe.

[Electron micrography and diffraction : *a*) in the amorphous phase, *b*) while crystallization proceeds, *c*) after crystallization.]

l'alliage amorphe. Notons au passage qu'une telle valeur du temps de vie des positons dans les matériaux amorphes est une excellente et rapide caractérisation de sa structure réellement amorphe. Une structure microscristalline, comportant donc de nombreux joints de grains, donnerait d'emblée sur l'échantillon « amorphe » non déformé un temps de vie égal ou supérieur à celui mesuré sur l'échantillon cristallin déformé, les positons se piégeant et s'annihilant dans les joints [18].

Les mêmes expériences d'annihilation de positons mettent en évidence la relaxation vers un état plus dense des matériaux amorphes au cours d'un recuit suivant la préparation ; on observe alors une faible diminution du temps de vie des positons [19].

L'absence de dislocations dans la structure des amorphes métalliques se traduit par une certaine fragilité. La contrainte à la rupture et la dureté sont

élevées et proches des valeurs théoriques [20]. Le module d'Young E n'est pratiquement pas affecté par la déformation (moins de 1 % pour une déformation de 40 %) alors que le coefficient de température $d \log E/dT$ peut croître de 50 à 100 % [21]. Un très court stade de déformation plastique existe cependant quelquefois ; on pense que le mode de déformation est alors un réarrangement coopératif des atomes analogue à ce qui se passe pour un liquide visqueux. D'un point de vue pratique, les alliages métalliques amorphes ont des propriétés qui en font l'équivalent des meilleurs aciers spéciaux. Les effets magnéto-élastiques qui les caractérisent permettent de compenser les variations thermiques du module d'Young sur un large intervalle de températures. Enfin les procédés d'obtention se révèlent être très bon marché.

D'un point de vue théorique, la déformation sans création de défauts et avec apparition de très fortes

Fig. 6. — Evolution du spectre Mössbauer d'alliages amorphes $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ pendant la cristallisation.

[Mössbauer spectra obtained from an amorphous $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ alloy before, during and after crystallization.]

inhomogénéités sans instabilité plastique est un sujet de recherche en pleine actualité.

4.3 CONTINUITÉ DE LA STRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES. — L'existence de directions cristallographiques bien définies, et les discontinuités structurales que sont les défauts de réseaux ou de périodicité, constituent des facteurs prépondérants qui déterminent des propriétés magnétiques telles que l'aimantation rémanente et le champ coercitif.

L'absence de tels défauts, pour les matériaux amorphes tels que MT-Me qui, de plus, présentent une très faible anisotropie locale, permet à la fois d'obtenir une bonne aimantation à saturation et un très faible champ coercitif dus au déplacement peu gêné des parois de domaines et l'alignement facile des moments

magnétiques ($H_c \approx 10^{-2}$ à 10^{-3} Oe). Ces matériaux amorphes sont de ce point de vue intéressants en pratique car les pertes d'énergie y sont très faibles (mouvement facile des parois de domaine et résistivité électrique élevée) [22], [23], [24] et les processus de mise en forme sont simplifiés.

Les principales applications concernent la fabrication de blindages magnétiques par tissage de rubans amorphes (grande efficacité et pas d'influence des contraintes mécaniques), la construction de tores par enroulement de ruban pour les transformateurs d'impulsion en télécommunication et les transformateurs de courants (bonne linéarité et faible déphasage), la fabrication de ligne à retard contrôlable et de résonateurs accordables (effet magnétomécanique) et l'obtention de tôles pour transformateurs de tensions où un alliage amorphe de type $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ par exemple peut efficacement concurrencer les habituelles tôles au silicium à grains orientés (économie de 100 mégaf francs par an sur les pertes dans les transformateurs de distribution en France).

4.4 AUTRES CONSÉQUENCES DE LA CONTINUITÉ STRUCTURALE. — Les matériaux amorphes semblent être peu affectés par les effets d'irradiation; ceci devrait donc en faire de bons candidats pour la technologie nucléaire (matériaux fiables pour réacteurs, stockage des déchets, supraconducteurs des machines à plasma...).

Il faut noter que cette continuité d'une structure rigide qui de nouveau place les états amorphes à mi-chemin du solide cristallin et du liquide, risque en fait d'être perturbée, disons macroscopiquement, par des accidents de préparation. Pour les amorphes préparés par évaporation, on observe souvent des défauts de compacité en colonne dus aux effets d'ombre; la diffusion aux petits angles des RX et la spectroscopie Auger mettent en évidence des inhomogénéités chimiques dans des amorphes du type $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ obtenus par trempe à partir de l'état liquide, le phosphore tendant à se rassembler près des surfaces.

La connaissance d'un matériau amorphe n'est pas en général une chose simple. La suite de cet article tentera de décrire les propriétés physiques fondamentales des amorphes, en insistant sur les méthodes d'études. Parmi elles, la spectrométrie Mössbauer occupe une place de choix puisque l'étude des propriétés locales est une étape importante de la description d'une structure désordonnée. Il faut cependant savoir que toute méthode a ses limites et combien hâtives peuvent être les conclusions tirées d'un seul moyen d'investigation.

Bibliographie

- [1] DIETZ, G., *J. Magn. and Mag. Mat.* **6** (1977) 47-51.
- [2] SPAEGEN, F. et TURNBULL, D., *Proceedings of the 2nd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*. Ed. by Grant N. J. and Giessen, B. C. (1975), p. 205-229.
- [3] FRANK, F. C., *Proc. Roy. Soc.* **215A** (1952) 43.
- [4] PIECUCH, M., Soumis à *J. Phys.*
- [5] COHEN, M. H. et TURNBULL, D., *Nature* **203** (1964) 964.
- [6] TURNBULL, D., *J. Physique Colloq.* **35** (1974) C4-1.

- [7] DIXMIER, J. et DUWEZ, P., *J. Appl. Phys.* **44** (1973) 1189.
- [8] BENNET, M. R. et WRIGHT, J. G., *Phys. Status Solidi* **13** (1972) 135.
- [9] MARCHAL, G., MANGIN, Ph. et JANOT, Chr., *Phil. Mag.* **32** (1975) 1007.
- [10] a) CHAUDHARI, P., CUOMO, J. J. et GAMBINO, R. L., *Appl. Phys. Lett.* **22** (1973) 337.
- b) LIENARD, A. et REBOILLAT, J. P., *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 1680.
- [11] CARGILL, G. S., *Solid. Stat. Phys.*, **30** (1975) 227.
- [12] CARGILL, G. S., *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 12.
- [13] FELSCH, W., *Z. Angew. Phys.* **30** (1970) 275.
- [14] MALMHALL, R., BÄCKSTROM, G., RAO, K. V., BHAGAT, S. M., MEICHLE, M. et SALAMON, M. B., *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 1727.
- [15] DINGLE, R. B. et SLATER, J. E., *Corrosion* **32** (1976) 155.
- [16] HASHIMOTO, K. et MASUMOTO, T., *Mater. Sci. Eng.* **23** (1976) 285.
- [17] CHEN, H. S. et CHANG, S. Y., *Appl. Phys. Lett.* **27** (1975) 316.
- [18] DOYAMA, M., *J. Phys. F : Metal Phys.* **5** (1975) 1230.
- [19] CHEN, H. S. et CHANG, S. Y., *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977) 255.
- [20] CHEN, H. S., *Mat. Sc. Eng.* **25** (1976) 59.
- [21] CHEN, H. S., *Scripta Met.* **9** (1975) 411.
- [22] LUBORSKY, F. E., Inter. Mag. Conference, Florence (1978).
- [23] LUBORSKY, F. E., Technical Inf. series. Report n° 76 CRD 278. *General Electric* **1** (1976) 1.
- [24] KIKUCHI, M., FUJIMO, R. H., OBI, Y. et MASUMOTO, T., *Japan J. Appl. Phys.* **14** (1975) 1077.
-