Séparation de phases dans les liquides covalents : diffusion de neutrons et modélisation thermodynamique

M.-V. Coulet, R. Bellissent¹ et C. Bichara²

Laboratoire TECSSEN, UMR 6122 du CNRS, Faculté des Sciences et Techniques
de Saint-Jérôme, 13397 Marseille cedex 20, France

¹ DRFMC/SPSM-MDN, CEA-Grenoble, 17 avenue des Martyrs, 38042 Grenoble cedex, France

² CRMC2, UPR 7251 du CNRS, Université de la Méditerranée, Campus de Luminy, Case 913,
13288 Marseille cedex 9, France

Résumé

L'homogénéité des liquides covalents suscite actuellement de nombreuses études. A ce titre, la diffusion des neutrons apparaît comme l'outil d'excellence pour la compréhension de la structure de ces liquides. Ce cours présente diverses méthodes permettant la mise en évidence de séparations de phases : la diffusion de neutrons aux petits angles, qui est la méthode classique pour ce type d'étude, ainsi qu'une méthode plus originale qui consiste à mesurer l'ordre local des deux phases en équilibre. D'autre part, la compréhension des mécanismes structuraux à l'origine de ces séparations des phases constitue un enjeu de taille et ce cours montre qu'une mesure de l'ordre local par diffusion de neutrons couplée à des modélisations structurale et thermodynamique, devient un outil d'analyse très puissant. Ces diverses méthodes seront illustrées au travers de deux exemples, les alliages de soufre-tellure et d'arsenic-soufre.

1 Introduction

Ces dernières années, de nombreux efforts ont été réalisés afin de mieux comprendre le lien existant, dans les liquides covalents, entre structure atomique, structure électronique et propriétés thermodynamiques.

Les chalcogènes de la colonne VI du tableau périodique constituent à ce titre de bons candidats à ce type d'étude. Citons par exemple le soufre qui présente, dans le liquide, une transition de polymérisation au cours de laquelle une partie des anneaux S_8 constituant le liquide au dessus du point de fusion s'ouvrent et s'agrègent pour former des chaînes polymères [1]. Le cas plus complexe du sélénium mérite également d'être rappelé. Au dessus du point de fusion, le sélénium conserve un ordre local proche de celui de l'état solide, en chaînes bi-coordonnées, et reste semi-conducteur. Au voisinage du point critique ($P_c=385$ bar, $T_c=1615^\circ\text{C}$), le sélénium subit une transition vers un état métallique qui semble s'accompagner d'une diminution du nombre de premiers voisins et d'un raccourcissement de la première distance interatomique [2]. Raty et al. [3] ont montré que cette transition pouvait s'expliquer par des variations de l'ordre local : d'une part, les chaînes bi-coordonnées ont tendance à se raccourcir, d'autre part, elles se rapprochent, donnant lieu à une augmentation du nombre d'atomes de sélénium tri-coordonnés. La transition vers un état métallique est alors attribuée à la percolation de ces chaînes plus ou moins branchées. L'étude des alliages de soufre-tellure fournit un autre exemple de corrélations entre structure et propriétés thermodynamiques. Ces alliages présentent, dans l'état liquide, une lacune de miscibilité fermée autour d'une concentration de 40 at.% de soufre, phénomène unique dans un système binaire inorganique [4]. Ainsi, à la fusion, l'alliage constitue un liquide homogène et lorsque la température augmente, une démixtion ¹ se produit vers 700°C . A plus haute température le liquide devient homogène à nouveau. De récents travaux [5] ont permis d'envisager cette lacune de miscibilité comme la conséquence directe de l'évolution de l'ordre local dans ce système.

Ce cours présente diverses méthodologies permettant l'étude des séparations de phases et l'analyse des liens existants entre structure atomique et grandeurs thermodynamiques. Le premier chapitre est consacré à la description de deux méthodes expérimentales permettant la mise en

¹les termes séparation de phases, démixtion ou encore lacune de miscibilité seront utilisés indifféremment dans la suite

évidence d'une séparation de phases. Le second chapitre explore la richesse d'une expérience de mesure d'ordre local et les possibilités d'analyses envisageables en combinant diverses méthodes de modélisations structurales et thermodynamiques.

2 Mise en évidence expérimentale d'une séparation des phases

Deux techniques expérimentales permettant la mise en évidence d'une séparation des phases sont présentées ici. La première est la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA). Cette technique permet d'étudier la structure de la matière condensée à une échelle de distance comprise entre 1 et 50 nm. Elle est l'outil d'excellence pour la mise en évidence et la quantification des fluctuations de concentration lors d'une séparation des phases et des fluctuations de densité à l'approche d'un point critique.

Une seconde méthode, plus originale, est ensuite présentée. Elle consiste à mesurer l'ordre local des deux phases en équilibre dans une lacune de miscibilité par diffusion de neutrons aux grands angles.

2.1 Diffusion aux petits angles

2.1.1 Principe

Le principe de cette technique a déjà fait l'objet d'un cours au Journées de la Diffusion Neutronique à Albé en 1999 [6]. Brièvement, une expérience de DNPA consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau monochromatique de neutrons, de faible divergence angulaire, et à mesurer la variation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion $\vec{q}$ ($|\vec{q}| = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ où 2θ est l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde du faisceau incident).

Dans le cas des liquides inhomogènes, ce type d'expérience permet de mettre en évidence et de quantifier les fluctuations de densité (système monoatomique) ou de concentration (système polyatomique). Cependant, pour pouvoir réaliser une expérience de DNPA aboutisse deux conditions doivent être réunies :

- le domaine de valeurs du vecteur de diffusion doit être du même ordre de grandeur que l'inverse des distances à mesurer
- le contraste entre les zones de densité ou de concentrations différentes doit être suffisant.

2.1.2 Exemple : les alliages S_xTe_{1-x}

Revenons sur les alliages de soufre-tellure brièvement cités dans l'introduction. La figure 1 illustre le diagramme des phases de ce système. La lacune de miscibilité fermée se situe dans un intervalle très restreint de température et de concentration : entre 680°C et 720°C pour des concentrations variant entre 37 et 42 at.%S. L'existence de cette lacune, d'abord mise en évidence par des mesures de densité et de vitesse du son [4],[8], est longtemps restée controversée et ce n'est que récemment que l'observation structurale directe a été réalisée et qu'une analyse des mécanismes régissant cette séparation des phases a été proposée [5]. Dans ce chapitre, des expériences de DNPA, réalisées à la concentration de la lacune, ayant permis la mise en évidence des fluctuations de concentrations à l'approche de la séparation de phases sont présentées.

Ces expériences ont été réalisées à une concentration de 40 at.% de soufre en augmentant la température depuis le liquidus [9]. Le spectromètre PACE du Laboratoire Léon Brillouin a été utilisé pour réaliser ces mesures (<http://www-llb cea.fr/index.html>). Il est implanté sur la source froide du réacteur ce qui permet de travailler à de grandes longueurs d'ondes ($4 \text{ \AA} < \lambda < 20 \text{ \AA}$). Ce spectromètre est bien adapté à l'étude des liquides puisqu'il est destiné à l'étude de la diffusion aux petits angles isotrope.

FIG. 1 – Diagramme des phases du système soufre-tellure, d'après [7] et les données de [4] et [8].

Pour l'étude d'un liquide à haute température et par diffusion de neutrons, des cellules en quartz ou en vanadium sont le plus souvent choisies. Dans le cas de la diffusion aux petits angles, l'utilisation de cellules en vanadium sera évitée car elles génèrent de la diffusion incohérente qui est la source principale du bruit de fond. Cette diffusion incohérente est d'autant plus gênante dans des domaines de vecteurs de diffusion où la partie cohérente de l'intensité diffusée ne représente que quelques pour-cents du facteur de structure.

Le signal diffusé par l'échantillon est la somme des contributions de tous les éléments traversés par le faisceau qui se limite (exception faite de l'optique de la ligne) pour ces expériences à la cellule en quartz contenant le liquide et aux fenêtres en quartz de l'enceinte (figure 2). Seule une mesure de l'intensité diffusée par la cellule vide dans l'enceinte est donc nécessaire au préalable. La normalisation du signal diffusé est réalisée en utilisant un échantillon témoin d'eau lourde.

FIG. 2 – Schéma de principe d'une expérience de DNPA.

La figure 3 représente l'intensité diffusée par l'échantillon $S_{0,40}Te_{0,60}$ à diverses températures. L'évolution de l'intensité diffusée aux petits angles en fonction de la température révèle que :

- pour une température de $T=500^\circ\text{C}$ le signal est plat et donc révélateur d'un liquide homogène.
- entre $T=600$ et 624°C , seule une augmentation globale du niveau de la courbe est observée mais pas de comportement réellement particulier aux petits vecteurs de diffusion.
- à partir de $T=650^\circ\text{C}$, le signal augmente visiblement aux petits angles et cette remontée devient de plus en plus importante alors que les pas en température sont de plus en plus faibles. Un tel comportement est caractéristique de l'apparition de fluctuations de concentration dans le liquide quand la température augmente. Les expériences n'ont pas pu être réalisées à plus haute température où la tension de vapeur des alliages atteint une dizaine de bar.

FIG. 3 – Intensité diffusée aux petits angles par un échantillon $\text{S}_{0.40}\text{Te}_{0.60}$ à différentes températures.

Afin de quantifier les fluctuations de concentration naissant au voisinage de la lacune de miscibilité, le formalisme d'Ornstein-Zernike [10][11] est utilisé. Cela consiste à approximer l'intensité diffusée aux petits angles par une loi du type :

$$I(q) = \frac{A}{1 + q^2\xi^2} \quad (1)$$

où A varie avec la température, et ξ ($\text{\AA}$) est la longueur de corrélation des fluctuations de concentration.

En fittant les données expérimentales avec l'équation (1), il est possible de connaître les valeurs de la longueur de corrélation ξ à chaque température. Les valeurs de ξ ainsi déterminées sont reportées sur la figure 4. Une extrapolation des longueurs de corrélations ξ dans une approximation de champ moyen conduit à une température critique pour la transition de démixtion $T_C = 712 \pm 10^\circ\text{C}$. Cette valeur est légèrement supérieure à celle déduite des mesures de Tsuchiya [4] mais reste dans un bon ordre de grandeur.

FIG. 4 – Variations de la longueur de corrélation ξ en fonction de la température. Symboles : résultats expérimentaux. Trait plein : loi de variation de ξ en supposant une approximation de champ moyen.

2.2 Ordre local de deux phases en équilibre

2.2.1 Dispositif expérimental

Il est également possible de réaliser une observation directe d'une lacune de miscibilité en effectuant des expériences de diffusion de neutrons aux grands angles. Il s'agit en fait de déterminer l'ordre local des deux phases en équilibre. Les systèmes se prêtant à ce type d'étude doivent néanmoins conduire à des phases en équilibre qui possèdent des densités et des structures locales assez différentes.

Les expériences présentées ont été réalisées sur le spectromètre 7C2 du réacteur Orphée (LLB). Il s'agit d'un diffractomètre deux axes dédié à l'étude des liquides [12] et déjà décrit dans le cours de Gaspard [13]. Une modification majeure a été apportée au dispositif expérimental habituel en ajoutant, à l'intérieur de l'enceinte à vide, un diaphragme en cadmium à hauteur variable qui permet de délimiter le volume d'échantillon soumis au flux de neutrons et d'étudier ainsi différentes zones de l'échantillon. Il est alors possible d'étudier successivement, à une même température, l'ordre local du liquide dans le bas du tube - la phase la plus dense - et celui dans le haut du tube - la phase la moins dense (figure 5).

FIG. 5 – Représentation du diaphragme à hauteur variable - (a) position basse : étude de la phase la plus dense - (b) position haute : étude de la phase la moins dense.

La sélection position haute / position basse est automatique et pilotée par le PC d'acquisition. Cela permet d'alterner, autant de fois que nécessaire, la zone d'étude et de vérifier la stabilité du système au cours du temps. Les fenêtrages sont choisis après estimation des densités des deux phases en équilibre et du volume occupé par chacune d'entre elles.

Ce type de dispositif a déjà été utilisé par Leclercq [14] pour étudier la région critique dans des solutions de métaux dans l'ammoniac liquide. Toutefois, cette étude, dont le but était l'étude du comportement critique des systèmes métal-ammoniac, utilisait la diffusion des neutrons aux petits angles afin d'explicitier les évolutions des paramètres d'ordre lors de la transition.

2.2.2 Exemple : les alliages $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$

L'exemple présenté ici est celui assez spectaculaire des alliages d'arsenic-soufre $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ [15]. D'après la littérature, ce système possède une lacune de miscibilité pour des concentration élevée en arsenic ($0.95 < x < 0.77$) [16] [17] mais l'existence de cette lacune est longtemps restée controversée. Dans une étude très complète, Rouland et al. [16] ont en effet montré que les phénomènes de sublimation (essentiellement dus à l'arsenic) dans les volumes morts des cellules échantillons utilisées pour les mesures d'analyse thermique différentielle, modifiaient considérablement l'allure du liquidus du côté riche en arsenic.

FIG. 6 – Diagramme des phases du systèmes arsenic-soufre. A droite le diagramme modélisé d'après [17], à gauche celui établi par Rouland et al. [16].(voir texte)

Pour les expériences de diffusion de neutrons, la cellule utilisée pour contenir le liquide est un tube en quartz. Un container en vanadium aurait pu être un bon candidat en raison de sa faible diffusion aux grands angles, de surcroît incohérente. Son utilisation s'est toutefois avérée impossible en raison de sa réactivité avec l'arsenic. Le quartz présente un double intérêt : c'est un matériau amorphe qui n'engendre pas de pics de Bragg et il est chimiquement inerte avec nos alliages. D'autre part, la forte tension de vapeur des alliages nécessite l'utilisation de cellules scellées, ce qui est facilement réalisable dans le cas de cellules en quartz. L'épaisseur des tubes a été imposée par la forte tension de vapeur des alliages d'arsenic-soufre, essentiellement liée à celle de l'arsenic (37atm au point triple 1090K). Enfin la dernière contrainte et non la moindre, est de minimiser le volume mort dans les tubes afin d'être dans les mêmes conditions que celle dans lesquelles Rouland et al. ont établi leur diagramme des phases. Ces diverses contraintes nécessitent

l'utilisation de tubes relativement épais ($\phi_{\text{int}}=6\text{mm}$; $\phi_{\text{ext}}=10\text{mm}$) qui ont, par conséquent, une contribution cohérente très importante à l'intensité totale diffusée (60% du signal total) et rendent les corrections plus délicates.

Les expériences ont été réalisées à une température de 807°C à trois compositions différentes : de part et d'autre de la lacune ($x=0.95$ et $x=0.75$) et dans la lacune ($x=0.87$). Le principe des corrections pour ce type d'expérience est développé dans les cours de Barnes et coll. [18] et de Gaspard [13] ainsi que de façon plus détaillée dans la thèse de Menelle [19]. Les facteurs de structure des alliages $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ obtenus après ces corrections sont représentés sur la figure 7.

FIG. 7 – Facteurs de structure des alliages d'arsenic-soufre à $T=807^\circ\text{C}$.

A la concentration supposée de la lacune ($x=0.87$), les facteurs de structure mesurés en bas et en haut du tube présentent des différences spectaculaires (fig. 7b et 7c). Dans la partie basse du tube, la phase la plus dense présente un facteur de structure très similaire à celui de l'alliage $\text{As}_{0.95}\text{S}_{0.05}$ (fig. 7a) ou encore de l'arsenic pur [20] avec un amortissement relativement rapide des oscillations quand q augmente, comportement rappelant celui d'un liquide métallique. En revanche dans la partie haute du tube, la phase la moins dense présente un facteur de structure proche de celui de l'alliage $\text{As}_{0.75}\text{S}_{0.25}$. Bien que les positions des pics soient approximativement identiques à celle des alliages riches en arsenic, l'allure générale des facteurs de structure est très différente : l'amplitude du pré-pic est très importante et le premier pic est devenu un épaulement du second.

Ainsi, les fortes variations de l'ordre local constatées entre le haut et le bas du tube viennent appuyer la thèse d'une séparation des phases, déjà annoncée par les travaux de calorimétrie. L'existence d'une lacune de miscibilité dans les alliages d'arsenic-soufre est démontrée d'un point de vue structural, à l'échelle atomique.

3 Analyse : ordre local et modélisation thermodynamique du système S_xTe_{1-x}

A la différence du chapitre précédent qui proposait une méthodologie dans la mise en évidence une séparation des phases, ce chapitre explore la richesse d'une expérience de mesure d'ordre local par diffusion de neutrons. Les possibilités d'analyse d'une expérience de diffusion vont être présentées en combinant diverses méthodes de modélisations structurales et thermodynamiques [21]. L'exemple traité ici sera à nouveau celui des alliages de soufre-tellure.

3.1 Ordre local

3.1.1 Les limites de l'expérience

Afin d'avoir une bonne idée de l'évolution de l'ordre local dans un liquide, il est nécessaire d'explorer une grande partie du diagramme des phases. En ce qui concerne les alliages liquides de soufre-tellure S_xTe_{1-x} , six concentrations ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) à trois températures ($T=450, 600, 760^\circ\text{C}$) ont été étudiées. Les expériences rapportées ici ont également été réalisées sur le spectromètre 7C2 du LLB. Ici l'utilisation du diaphragme ne s'avère pas nécessaire car les liquides étudiés sont homogènes. La figure 8 représente les facteurs de structure et les fonctions de corrélation de paires totales obtenus. Toutes les mesures ne sont pas représentées ici, l'augmentation de la température se traduisant par un élargissement et une diminution de l'amplitude des oscillations.

FIG. 8 – A gauche : facteurs de structure totaux des alliages S_xTe_{1-x} à $T=450^\circ\text{C}$. A droite : les fonctions de corrélations correspondantes.

Si ces facteurs de structures sont caractéristiques de liquides covalents avec des oscillations qui persistent pour les grands vecteur de diffusion, il est difficile d'aller plus loin dans les conclu-

sions concernant l'évolution de l'ordre local en concentration et en température. De même, les fonctions de corrélation de paires totales obtenues par simple transformée de Fourier des facteurs de structure ne permettent pas de donner une évolution précise de la coordinence. En effet, dans le cas d'un binaire composé de deux espèces A et B respectivement présentes en concentration x_A et x_B dans l'alliage ($x_A + x_B = 1$), la fonction de corrélation de paires totale peut s'écrire comme la combinaison linéaire de 3 fonctions de corrélation de paires partielles, pondérées des facteurs de contraste. Dans le formalisme de Faber-Ziman [22], il est possible d'écrire :

$$g(r) = x_A^2 \frac{b_A^2}{\langle b \rangle^2} g_{AA}^{fz}(r) + 2x_A x_B \frac{b_A b_B}{\langle b \rangle^2} g_{AB}^{fz}(r) + x_B^2 \frac{b_B^2}{\langle b \rangle^2} g_{BB}^{fz}(r) \quad (2)$$

où b_A, b_B représentent respectivement les longueurs de diffusion cohérentes des espèces chimiques A et B et $\langle b \rangle$ est la longueur de diffusion cohérente moyenne de l'alliage définie par : $\langle b \rangle = x_A b_A + x_B b_B$; les fonctions g_{AA}^{fz}, g_{AB}^{fz} et g_{BB}^{fz} étant les fonctions de corrélations de paires partielles définies dans le formalisme de Faber-Ziman.

Si les longueurs de diffusion des éléments constituant l'alliage sont proches, l'intégration du premier pic de la fonction de corrélation de paires totale $g(r)$ donnera une bonne estimation du nombre moyen de voisins. Cependant, dans le cas des alliages de soufre-tellure, les valeurs des longueurs de diffusion étant très différentes ($b_S = 0.28$ fm et $b_{Te} = 0.58$ fm), une simple intégration du premier pic ne permet pas d'évaluer la coordinence. Afin de réaliser une analyse structurale plus approfondie de la structure de ces alliages binaires, des simulations numériques ou des modélisations structurales doivent être réalisées.

3.1.2 Simulations numériques et modélisations structurales

★ Simulations numériques

Il est possible de retrouver les facteurs de structure obtenus à l'issue des expériences en réalisant des simulations numériques fondées sur une modélisation des potentiels interatomiques. A cet égard, il existe essentiellement trois approches qui diffèrent dans la description du hamiltonien :

- Les potentiels de paires :

C'est sans aucun doute la méthode empirique la plus simple dans son principe. Elle reste très utilisée car elle ne nécessite pas de gros moyens de calculs. Cette description des potentiels est satisfaisante pour décrire des liquides de gaz rares et des fluides moléculaires en introduisant plusieurs centres de forces par molécule. En revanche, elle s'avère incapable de décrire des structures ouvertes comme celles qui nous occupent.

- Les liaisons fortes (*Tight-Binding*) :

Cette méthode consiste en une description semi-empirique et simplifiée prenant néanmoins en compte la nature quantique de la liaison chimique. Dans cette approximation, il est nécessaire d'ajuster des paramètres sur les résultats expérimentaux.

- Les méthodes *ab initio* :

Il s'agit des méthodes théoriques les plus sophistiquées. Elles sont une application directe des lois de la mécanique quantique et ne nécessitent pas (en principe) de paramètres ajustables. Cependant ces méthodes ne permettent pas de simuler un grand nombre d'atomes (boîtes de 60 à 100 atomes) et sont très lourdes à l'emploi. Elles donnent cependant des résultats quantitatifs très satisfaisants sur un grand nombre de systèmes [23].

L'effet de température dans les liquides est traité grâce à des techniques de Monte-Carlo ou de dynamique moléculaire. La dynamique moléculaire permet de simuler la structure et la dy-

namique du système mais sur des temps très courts (de l'ordre de quelques dizaine à quelques centaines de pico secondes). Le Monte-Carlo donne en revanche une représentation de la structure à l'équilibre thermodynamique, mais ne décrit pas la dynamique du système. Des simulations Monte-Carlo en liaisons fortes ont déjà permis de décrire de façon satisfaisante la structure de liquides covalents tels que le tellure [24] et le sélénium [3].

★ Modélisations structurales

Il existe d'autres méthodes, plus proches de l'expérience, qui permettent également une bonne description du liquide. Ces méthodes nécessitent des hypothèses structurales concernant le liquide étudié. Nous qualifierons ces méthodes de *modélisations* ou d'*affinement structuraux* par opposition aux méthodes de simulations numériques précédemment exposées et pour lesquelles les hypothèses initiales portent sur les potentiels et non pas sur la structure.

Nous pouvons distinguer deux types de modélisations :

- Le Reverse Monte Carlo (RMC) :

Le principe de la méthode est de générer une structure tridimensionnelle dont le facteur de structure total correspond à celui trouvé expérimentalement [25]. Pour y parvenir, une variante de la méthode de Monte-Carlo est utilisée : au lieu de déplacer les atomes pour obtenir des configurations caractéristiques de l'équilibre thermodynamique du système comme c'est le cas pour la simulation Monte-Carlo classique, le RMC cherche à minimiser la différence entre les facteurs de structure calculés et expérimentaux. Ces méthodes ont permis de décrire avec succès de nombreuses structures amorphes ainsi que celles de certains liquides métalliques. En revanche elles sont plus délicates à utiliser dès qu'il s'agit de traiter des structures covalentes très ouvertes et nécessitent l'intégration de contraintes structurales assez fortes.

- Les méthodes d'affinement

Il existe des méthodes d'affinement du facteur de structure aux grands vecteurs de diffusion, ce qui correspond essentiellement à la première sphère de coordination. La fonction de corrélation de paires est alors décrite à l'aide de gaussiennes dont la largeur rend compte de l'agitation thermique. Ce type d'affinement, qui nécessite de fortes hypothèses structurales, est souvent utilisé pour décrire des structures moléculaires.

Dans le cas du système soufre-tellure présenté dans ce cours, il n'existe pas à l'heure actuelle de simulation numérique ab-initio pleinement satisfaisante. D'autre part, les traitements en liaisons fortes d'un système binaire de ce type restent pour l'instant difficiles (polymérisation du soufre, anomalie de densité du tellure). Pour réaliser ces simulations, il est nécessaire de trouver tout d'abord une paramétrisation pour les éléments simples qui composent l'alliage. La simulation du binaire intervient dans un second temps et nécessite la détermination des paramètres croisés. Cependant en raison de sa structure moléculaire (et donc de la difficulté qui existe dans l'établissement d'un potentiel) il est très difficile de trouver une bonne paramétrisation pour le soufre pur liquide, ce qui rend difficile une simulation quantitative correcte des alliages soufre-tellure liquide. Ainsi dans ce type de système, les affinements structuraux des facteurs de structure expérimentaux aux grands vecteurs de diffusion paraissent la méthode la mieux adaptée.

3.1.3 Principe des méthodes d'affinement

Les méthodes d'affinement du facteur de structure aux grands vecteurs de diffusion ont déjà été utilisées pour décrire des structures moléculaires telles des cristaux de C_{60} [26] ou le soufre

liquide [1]. Il est possible de généraliser cette méthode aux systèmes covalents dans lesquels l'entité de base n'est pas une molécule mais un réseau de chaînes plus ou moins interconnectées [5]. Dans ce type de structure, les premiers voisins sont fortement liés entre eux par des liaisons directionnelles à caractère covalent alors que les voisins à plus grande distance sont plus faiblement liés et leurs contributions s'amortissent très vite avec le vecteur de diffusion. Ceci est d'autant plus raisonnable que ce type de modèle a permis récemment de décrire des liquides métalliques contenant des agrégats [27].

En moyennant sur toutes les directions (isotropie du liquide), et en reprenant le point de vue de Faber-Ziman, le facteur de structure total aux grands vecteurs de diffusion peut s'écrire comme la somme des contributions partielles pondérées des facteurs de contraste :

$$S(q) = 1 + \sum_{i,j} \aleph_{i,j} \frac{x_i x_j b_i b_j}{\langle b \rangle^2} \frac{\sin q r_{ij}}{q r_{ij}} \exp \left(-\frac{q^2 u_{ij}^2}{2} \right) \quad (3)$$

où i et j désigne les deux types d'atomes constituant le binaire. Les coefficients $\aleph_{i,j}$ sont directement proportionnels au nombre de voisins partiels $N_{i,j}$ (ie le nombre d'atomes j autour d'un atome i) :

$$\aleph_{i,j} = N_{i,j} \times x_j \quad \text{et} \quad \aleph_{j,i} = \aleph_{i,j} \quad (4)$$

r_{ij} est la distance interatomique entre les atomes i et j ; $\exp \left(-\frac{q^2 u_{ij}^2}{2} \right)$ est le facteur de Debye Waller qui caractérise les fluctuations thermiques u_{ij} des positions atomiques autour de leur distance d'équilibre r_{ij} . Ces fluctuations augmentent avec r_{ij} , et dans le domaine des grands vecteurs de diffusion, seule la contribution des distances de premiers voisins est importante.

Dans le cas des alliages de soufre-tellure, cette définition du facteur de structure ne permet pas une description correcte des facteurs de structure obtenus expérimentalement. Il est nécessaire de tenir compte des changements structuraux que subit le tellure liquide. Cette idée a déjà été soulevée par Takeda et coll. [28] pour décrire l'évolution du facteur de structure liquide du tellure pur avec la température. D'autre part, des simulations Monte-Carlo en liaisons fortes réalisées par Bichara et coll. [24] ont montré que la compréhension de la structure du tellure liquide résidait dans une analyse fine des interactions interchaînes, qui deviennent pour une partie, de nature covalente. L'augmentation du nombre de premiers voisins s'explique par le raccourcissement d'une liaison interchaîne qui conduit à la formation d'atomes tri-coordonnés. La figure 9 représente les contributions des différents voisins à la fonction de corrélation de paires totale obtenues par ces simulations.

Dans le cadre de ce modèle, les liquides de soufre-tellure sont décrits en tenant compte de l'existence de cette deuxième distance entre les atomes de tellure (que nous qualifierons de distance longue). En notant r_{TeTe_C} les distances entre 2 atomes de tellure voisins dans la même chaîne, r_{TeTe_L} celle entre 2 atomes de tellure d'une chaîne voisine (qui s'est rapprochée), et en explicitant la formule (3), le facteur de structure à grands vecteurs de diffusion s'écrit :

FIG. 9 – Contribution des différents voisins à la fonction de corrélation de paires totale du tellure pur (trait plein). Les pointillés représentent la somme de ces différentes contributions [24].

$$\begin{aligned}
 S(q) = & 1 + N_{SS} \frac{x_S^2 b_S^2}{\langle b \rangle^2} \frac{\sin qr_{SS}}{qr_{SS}} \exp\left(-\frac{q^2 u_{SS}^2}{2}\right) \\
 & + 2 N_{STe} \frac{x_S x_{Te} b_S b_{Te}}{\langle b \rangle^2} \frac{\sin qr_{STe}}{qr_{STe}} \exp\left(-\frac{q^2 u_{STe}^2}{2}\right) \\
 & + \frac{x_{Te}^2 b_{Te}^2}{\langle b \rangle^2} \left[N_{TeTe_c} \frac{\sin qr_{TeTe_c}}{qr_{TeTe_c}} \exp\left(-\frac{q^2 u_{TeTe_c}^2}{2}\right) + N_{TeTe_L} \frac{\sin qr_{TeTe_L}}{qr_{TeTe_L}} \exp\left(-\frac{q^2 u_{TeTe_L}^2}{2}\right) \right]
 \end{aligned}$$

3.1.4 Résultats

Le modèle du facteur de structure présenté ci-dessus possède douze paramètres. Afin de donner plus de poids aux oscillations aux grands vecteurs de diffusion, il paraît raisonnable de minimiser $q |S_{cal}(q) - S_{exp}(q)|$ au lieu de la simple différence $|S_{cal}(q) - S_{exp}(q)|$, dans la gamme des grands vecteurs de diffusion ($q \in [4; 16] \text{ \AA}^{-1}$). Ce choix améliore le fit jusqu'à $12 \text{ \AA}^{-1}$ et l'erreur statistique aux plus grands vecteurs de diffusion augmente la dispersion. La méthode de minimisation présentée ici est basée sur un algorithme de simplex [29].

Les douze paramètres ajustables de ce modèle sont :

- les distances interatomiques : $r_{SS}, r_{STe}, r_{TeTe_c}, r_{TeTe_L}$. Ces distances peuvent être estimées grâce aux travaux effectués sur les liquides pur de soufre et tellure et donc grâce aux fonctions de corrélations de paires obtenues.
- les fluctuations des distances $u_{SS}^2, u_{STe}^2, u_{TeTe_c}^2, u_{TeTe_L}^2$ entrant dans l'expression du facteur de Debye Waller. Elles traduisent l'effet de la température sur le liquide. Ces paramètres doivent vérifier au moins deux contraintes à savoir une faible variation d'une concentration à l'autre et une variation linéaire avec la température.
- les pondérations $N_{SS}, N_{STe}, N_{TeTe_c}, N_{TeTe_L}$ directement proportionnelles au nombre de premiers voisins avec $N_{ij} = x_i \times N_{ij}$ où N_{ij} est le nombre d'atomes j autour d'un atome i .

Il est nécessaire de noter que ces douze paramètres n'ont pas tous le même poids et certains d'entre eux sont contraints par notre connaissance du système à un intervalle réduit de variation. D'autre part, pour certaines concentrations, tous les paramètres ne sont pas utilisés. Par exemple, pour les concentrations $x=0.1$ et $x=0.2$, les facteurs de contraste sont tellement

faibles pour l'interaction S-S qu'il n'y a pas lieu de considérer ces contributions. De même, pour les concentrations riches en soufre, il n'y a plus lieu de tenir compte des contributions des TeTe long : plus l'alliage est riche en soufre, moins il y a de sites de tellure tri-coordonnés. S'agissant de l'évolution en température, on impose une variation linéaire des fluctuations de distances entrant dans l'expression du facteur de Debye-Waller. La validité de ce modèle est longuement discutée dans la thèse de Coulet [30]. A titre d'exemple, un résultat d'affinement d'un facteur de structure ainsi que la fonction de paires modélisée correspondante sont respectivement représentés sur les figure 10 et 11).

FIG. 10 – En haut : Facteur de structure expérimental (cercles) et modélisé (ligne) pour l'alliage $S_{0.4}Te_{0.6}$ à $T=760^{\circ}C$. En bas : Contributions partielles au facteur de structure total : S-S (ligne), S-Te (traits), Te-Te_C (pointillés) et Te-Te_L (trait point).

FIG. 11 – Fonctions de corrélation de paires expérimentale (trait continu) et modélisée (pointillés). Les trois contributions gaussiennes S-S, S-Te, Te-Te sont représentées en traits fins.

La principale information extraite de ces affinements est l'évolution des coordinences totale et partielles. Leurs évolutions respectives en concentration et en température est représentée sur les figures 12 et 13.

FIG. 12 – Variation de la coordination totale en fonction de la concentration, aux trois températures étudiées.

FIG. 13 – Variation de la coordination partielle en fonction de la concentration, aux trois températures étudiées.

Au vu de l'évolution de la coordination, cinq observations majeures peuvent être faites :

- Du côté riche en tellure, la coordination totale est plus élevée et elle augmente quand la température augmente. C'est un résultat attendu de part la connaissance de la structure du soufre pur (2 voisins) et du tellure pur (augmentation du nombre de voisins de 2.5 vers 3 avec la température).
- A basse température, les variations de la coordination sont faibles (de 2.3 à 2.0) et cela s'explique compte tenu de la plus faible quantité de sites tri-coordonnés de tellure Te^{III} .
- la diminution de la coordination entre $x=0.1$ et $x=0.4$ est plus brutale à haute température (de 2.85 pour le tellure pur à 2.0 pour $x=0.6$).

- L'évolution de la coordinence partielle révèle que ces fortes variations du nombre de voisins sont essentiellement liées à la contribution du tellure pur alors que la coordinence du soufre reste égale à 2.
- Pour les alliages riches en soufre, quelle que soit la température, la coordinence reste égale à 2.

Au vu des résultats déjà évoqués sur le tellure liquide, cette évolution structurale, dans les alliages S-Te, peut être interprétée comme suit. En négligeant la rupture des chaînes, le tellure pur tend vers un liquide d'atomes tri-coordonnés Te^{III} à mesure que la température augmente, avec deux liaisons intrachaine et un certain nombre de liaisons reliant les chaînes. L'ajout de soufre force les atomes de tellure à rester bi-coordonnés. Il en résulte une tendance à la démixtion entre les atomes de tellure des deux configurations (ie entre les atome bi-coordonnées Te^{II} et tri-coordonnés Te^{III} . Ce type de mécanisme a déjà été observé dans les simulations Monte Carlo du tellure pur, et quantifié à l'aide d'un paramètre d'ordre directement lié à la structure locale [24].

Il est possible d'aller encore plus loin dans l'analyse de ce système en essayant de relier l'évolution de l'ordre local aux grandeurs thermodynamiques de mélange. Pour bien cadrer cette démarche, il faut préciser qu'on ne cherche pas à prédire les grandeurs thermodynamiques à partir des données de structure mais plutôt à montrer que ces dernières sont compatibles avec l'existence d'une séparation de phases.

3.2 Modélisation thermodynamique

3.2.1 Modèle régulier à connectivité multiple

La modèle thermodynamique présenté est basé sur un modèle de solution régulière [31] dont les hypothèses sont les suivantes :

- Les atomes de l'alliage sont placés sur les noeuds d'un quasi-réseau de coordinence N fixe. Il est alors possible de décrire de façon analytique les états de configuration. L'approximation utilisée est celle de Bragg-Williams [32]. Certes une approximation d'ordre zéro peut paraître sommaire quand il s'agit de décrire des liquides, mais les propriétés de mélange dépendent souvent plus de l'ordre local (qui peut être traité par des modèles de réseau) que du désordre topologique qui caractérise les liquides.
- Les grandeurs de configurations dues simplement aux positions relatives des atomes dans le mélange, sont les seules considérées. Les autres contributions aux grandeurs thermodynamiques telles la vibration des atomes, leurs états électroniques... sont supposés identiques dans l'alliage et les corps purs pris séparément : leurs effets de mélange s'annulent.
- L'énergie totale du système est considérée comme une somme d'énergie de paires. La portée des interactions est limitée aux plus proches voisins.

A ce stade, il faut alors tenir compte des propriétés structurales des alliages liquides de soufre-tellure considérés ici. La distinction entre les atomes de tellure bi-coordonnés Te^{II} et ceux tri-coordonnés Te^{III} va être faite ici encore. Cela conduit à proposer des hypothèses supplémentaires qui constituent le modèle régulier à connectivité ²multiple [33].

- L'alliage binaire S-Te est traité comme un liquide ternaire composé d'atomes S, Te^{II} et Te^{III} , de coordinence respective 2, 2 et 3.
- Contrairement à un modèle régulier classique, le quasiréseau n'a pas une coordinence constante puisqu'elle dépend de la nature des espèces et de la température.
- L'équilibre $\text{Te}^{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Te}^{\text{III}}$ en présence de S est décrit de façon explicite en termes d'interactions de paires.

²les termes coordinences et connectivité désigne la même quantité

3.2.2 Les grandeurs thermodynamiques

Du point de vue de la mécanique statistique, le calcul des fonctions de partition Ω permet le calcul des fonctions thermodynamiques, le traitement statistique de Bragg-Williams supposant une répartition au hasard des espèces sur les sites du réseau.

Les détails de l'établissement des diverses fonctions thermodynamiques ne seront pas rappelés ici mais tous les calculs peuvent être trouvés dans la référence [33]. Les principaux résultats portant sur les grandeurs thermodynamiques sont rappelés ici. Dans le cadre de ce modèle, l'enthalpie libre de mélange s'écrit :

$$\begin{aligned}\Delta G^m &= [X_3 - (1-x)(1-X_1)] \Delta G^0 \\ &+ \frac{2X_1X_2}{d} W_{12} + \frac{3X_1X_3}{d} W_{13} + \left[\frac{3X_2X_3}{d} - (1-X_1) \frac{6x(1-x)}{3-x} \right] W_{23} \\ &+ RT [X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2 + X_3 \ln X_3 - (1-X_1) \{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\}] \quad (5)\end{aligned}$$

où

- X_1, X_2, X_3 sont les fractions molaires, dans l'alliage, des espèces S, Te^{II} et Te^{III} .
- x est la fraction molaire de Te^{II} par rapport à la totalité des atomes de tellure ($\text{Te}^{\text{II}} + \text{Te}^{\text{III}}$) dans le tellure pur.
- $d = X_1 + X_2 + \frac{3}{2}X_3$.
- W_{12}, W_{13} et W_{23} sont les énergies d'interchange relatives aux paires S- Te^{II} , S- Te^{III} et $\text{Te}^{\text{II}} - \text{Te}^{\text{III}}$.
- ΔG^0 est l'enthalpie libre standard de transformation $\text{Te}^{\text{II}} \Leftrightarrow \text{Te}^{\text{III}}$.

De même, l'enthalpie de mélange ΔH^m dérive de ΔG^m par la relation de Van t'Hoff :

$$\begin{aligned}\Delta H^m &= [X_3 - (1-x)(1-X_1)] \Delta H^0 \\ &+ \frac{2X_1X_2}{d} W_{12} + \frac{3X_1X_3}{d} W_{13} + \left[\frac{3X_2X_3}{d} - (1-X_1) \frac{6x(1-x)}{3-x} \right] W_{23} \quad (6)\end{aligned}$$

L'expression de l'entropie de mélange ΔS^m est immédiate dans cette approximation d'ordre 0 ($G = H - TS$) :

$$\Delta S^m = R[X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2 + X_3 \ln X_3 - (1-X_1) \{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\}] \quad (7)$$

L'équilibre thermodynamique entre les atomes Te^{II} et Te^{III} est régi par la relation :

$$RT \ln \frac{x}{1-x} = \Delta G^0 - 6 \left[1 - \frac{6}{(3-x)^2} \right] W_{23} \quad (8)$$

Si l'on suppose connue l'évolution de la coordinence totale avec la concentration, le modèle régulier à connectivité multiple fournit les grandeurs de mélange (enthalpie libre, enthalpie et entropie) en fonction d'un petit nombre de paramètres.

La mesure de l'évolution de la coordinence totale N avec la concentration, par diffusion des neutrons permet d'estimer, dans le cadre du modèle régulier à connectivité multiple, les grandeurs de mélange (enthalpie libre, enthalpie et entropie) en fonction de 3 paramètres qui sont les énergies d'interchange W_{12}, W_{13} et W_{23} relatives aux paires S- Te^{II} , S- Te^{III} et $\text{Te}^{\text{II}} - \text{Te}^{\text{III}}$. Les deux autres paramètres explicites du modèle (ΔG_0 et ΔH_0) sont fixés par l'évolution en température de l'équilibre $\text{Te}^{\text{II}} - \text{Te}^{\text{III}}$ dans le tellure pur. S'agissant de la coordinence totale N mesurée pour

quelques valeurs de X_1 et de T , elle est liée aux concentrations des différentes espèces du système par les relations simples :

$$N = 2X_1 + 2X_2 + 3X_3 \quad (9)$$

$$1 = X_1 + X_2 + X_3 \quad (10)$$

Il convient de remarquer que, par substitution de X_2 et X_3 dans l'expression de ΔG^m et ΔH^m et des paramètres énergétiques, ces grandeurs ne dépendent plus que de $N(X_1)$ et de X_1 . Ainsi, dans l'approximation d'ordre zéro [32], utilisée ici, la connaissance de la coordinnence N en fonction de X_1 (la fraction molaire en soufre) et de la température T définit directement l'entropie de mélange. Cette dernière grandeur est indépendante des énergies d'interchange W_{ij} , ce qui ne serait pas le cas dans une approximation quasichimique [31].

FIG. 14 – Symboles : variation de la coordinnence totale obtenues graces aux affinements. Trait continu : interpolation

Une dépendance linéaire de la coordinnence N avec la concentration X_1 conduit à une entropie de mélange idéale, ce qui exclut à priori de pouvoir rendre compte d'une lacune de miscibilité. Dans le cadre de ce modèle, c'est donc l'écart à la linéarité de $N(X_1)$ qui est susceptible de faire apparaître une lacune de miscibilité fermée. Afin de rendre le modèle continu, l'évolution en concentration de la coordinnence, obtenue par affinement des facteurs de structure expérimentaux, est représentée par une fonction du type $N(X_1) = 2 + a_0/(1 + \exp((X_1 - a_1)/a_2))$. La figure 14 montre le résultat obtenu.

Les enthalpies libres, enthalpies et entropies de mélange peuvent donc être calculées aux trois températures auxquelles la structure de ces liquides a été mesurée. La figure 15 représente l'évolution de l'enthalpie libre en fonction de la température. La courbe en trait fin présente la valeur de ces grandeurs pour le cas limite "haute température" du modèle. Dans ce cas on suppose que l'équilibre $\text{Te}^{\text{II}}\text{-Te}^{\text{III}}$ est complètement déplacé vers le Te^{III} ie $x=0$ et $X_2 = 0$ dans les équations précédentes. Dans ce cas limite, on retrouve une solution binaire de S et Te^{III} . La coordinnence évolue de façon linéaire entre 3 pour Te et 2 pour S et on retrouve à haute température l'entropie de mélange idéale d'un système binaire classique.

Les courbes d'énergie libre montrent que le liquide est homogène à 450°C et 600°C , qu'une séparation de phases a lieu à 760°C et que le liquide est de nouveau homogène dans la limite

FIG. 15 – Variations de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température

"haute température". Ceci est en accord qualitatif avec le diagramme de phases du système S-Te. A l'évidence, le domaine biphasé est bien trop large en concentration et en température par rapport à la réalité. Plusieurs raisons peuvent expliquer cela dont, en premier lieu, la simplicité du modèle. La version du modèle utilisée ici repose sur une approximation en solution (ternaire) désordonnée (Bragg-Williams) pour représenter l'entropie de mélange et nous savons que cette approximation qui néglige tout effet d'ordre pour le calcul des grandeurs thermodynamiques n'est pas quantitativement correcte. D'autre part ce modèle néglige complètement le terme PV dans l'estimation de l'enthalpie et de l'enthalpie libre, mais qui ne sont en fait qu'une énergie et une énergie libre. Cette approximation est courante et légitime dans le cas de systèmes métalliques caractérisés par des tensions de vapeur assez faibles. Elle l'est moins dans le cas des alliages liquides soufre-tellure. Le diagramme de phases a été mesuré sous pression de vapeur saturante (non négligeable ici) et il faudrait en toute rigueur inclure un terme prenant en compte les variations de la densité avec la température et la pression qui sont assez importantes.

3.3 Conclusion

Ainsi il apparaît que l'évolution en concentration et en température des nombres de coordination calculés à partir des expériences de diffusion de neutrons est tout à fait plausible. En effet leur exploitation dans le cadre du modèle régulier à connectivité multiple a conduit à un ensemble de grandeurs thermodynamiques en accord avec l'existence d'une séparation des phases.

D'autre part, dans le cadre de ce modèle, il est établi que l'évolution non linéaire de la coordinence moyenne avec la concentration est une condition nécessaire à l'apparition de la lacune de miscibilité fermée dans le liquide. Cette évolution significative de la coordinence étant liée au changement de structure subi par le tellure liquide.

4 Conclusion générale

Ce cours a permis d'illustrer que la diffusion de neutrons était un outil de choix pour l'analyse de l'homogénéité des liquides covalents. La première partie de ce cours a été consacrée à

la description de deux techniques expérimentales permettant la mise en évidence directe d'une lacune de miscibilité (ou séparation de phases). La diffusion des neutrons aux petits angles a été présentée dans un premier temps. Cette méthode permet de mettre en évidence les fluctuations de densité ou de concentration prenant respectivement naissance à l'approche d'un point critique ou d'une transition de phases. Les alliages de soufre-tellure qui présentent, dans le liquide, une lacune de miscibilité fermée, ont été choisis pour illustrer cette technique. Dans un second temps une méthode plus originale de diffusion de neutrons aux grands angles a été exposée. Il s'agit d'étudier l'ordre local des deux phases en équilibre dans une lacune de miscibilité. A titre d'exemple, l'étude de l'homogénéité des alliages d'arsenic-soufre a été présentée. La seconde partie de ce cours a quant-à-elle permis de montrer la richesse d'une expérience de diffusion de neutrons aux grands angles. A travers l'étude de l'ordre local dans les alliages de soufre-tellure, les possibilités d'analyse d'une mesure d'ordre local ont été exposées. Couplée à des modélisations structurale et thermodynamique, cette méthode a permis d'analyser les mécanismes structuraux à l'origine de la lacune de miscibilité fermée et d'établir une relation directe entre ordre local et grandeurs macroscopiques du système.

Remerciements

Nous remercions Jean-Pierre Ambroise pour la réalisation des nouveaux dispositifs expérimentaux sur 7c2 ainsi que René Céolin pour son aide dans la préparation des échantillons. Nous remercions également Henry Fischer pour ses conseils et sa relecture attentive de ce cours.

Références

- [1] L. Descôtes , *Etude par diffusion de neutrons de l'ordre local du soufre liquide autour de la transition de polymérisation*, Thèse de Physique, Université Paris XI Orsay (1994).
- [2] Y. Soldo, J.L. Hazemann, D. Aberdam, M. Inui, K. Tamura, D. Raoux, E. Pernot, J.F. Jal et J. Dupuy-Philon, *Phys. Rev. B* **57** (1), 258 (1998).
- [3] J.-Y. Raty, A. Saul, J.-P. Gaspard and C. Bichara, *Phys. Rev. B* **60** 2441 (1999).
- [4] Y. Tsuchiya, *J. Phys. : Condens. Matter* **4**, 4335 (1992).
- [5] M.-V. Coulet, R. Bellissent, M. Bionducci et C. Bichara, *Europhys. Lett.* **45**(2), 175 (1999).
- [6] *Diffusion de Neutrons aux Petits Angles*, Ecole Thematique de la Société Française de Neutronique, *Journal de Physique IV*, **9** (1999).
- [7] D.T. Li, R.C. Sharma and Y.A. Chang, *Bulletin of allo phase Diagram*, **10** (4), 348 (1989).
- [8] Tsuchiya Y., *J. Phys. : Condens. Matter* **6**, 2451 (1994).
- [9] M.-V. Coulet, R. Bellissent and C. Bichara, *Physica A*, (2000).
- [10] L.S. Ornstein et F. Zernike, *Physik. Z.* **19**, 134 (1918)
- [11] H.E. Stanley, "Introduction to phase transition and critical phenomena", Oxford University Press, Oxford (1971).
- [12] J.-P. Ambroise et R. Bellissent *Rev. Phys. Appl.* **18**, 731 (1984).
- [13] J.-P. Gaspard, ce volume
- [14] P. Damay, F. Leclercq et P. Chieux, *Phys. Rev. B* **40** (7), 4696 (1989)
- [15] M.-V. Coulet, R. Céolin, R. Bellissent, C. Bergman, B. Beuneu, J.-P. Ambroise and C. Bichara, *J. Non-Cryst. Solids* **312-314**, 404 (2002).
- [16] J.-C. Rouland, C. Souleau, and R. Céolin, *J. Thermal Anal.* **32**, 197 (1987).
- [17] R. Blachnick, A. Hoppe and U. Wickel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **463**, 78 (1980).

- [18] A.C. Barnes, H.E. Fischer and P.S. Salmon, ce volume.
- [19] A. Menelle, *Détermination Expérimentale de l'Ordre Local dans le Silicium Amorphe Hydrogéné - Diffusion des neutrons - EXAFS au seuil K du Silicium*, Thèse de Physique, Université Paris VI, (1987).
- [20] R. Bellissent, C. Bergman, R. Céolin and J.-P. Gaspard, Phys. Rev. Lett. **59**, 661 (1987).
- [21] M.-V. Coulet, R. Bellissent and C. Bichara, to be published.
- [22] Faber T.E. et Ziman J.M., Phil. Mag. **11**, 153 (1965).
- [23] A. Pasquarello, ce volume.
- [24] Bichara C., Raty J.-Y., Gaspard J.-P., Phys. Rev. B **53** (1), 206 (1996).
- [25] R.L. McGreevy, ce volume; R.L. McGreevy et Howe M.A., Ann. Rev. Mat. Sci. **22**, 217 (1992).
- [26] F. Leclercq, P. Damay, M. Foukani, P. Chieux, M.-C. Bellissent-Funel, A. Rassat et C. Fabre, Phys. Rev. B **48** (4), 2748 (1993).
- [27] V. Simonet, ce volume et V. Simonet, F. Hippert, H. Klein, M. Audier, H. Fischer, A.P. Murani et D. Boursier Phys. Rev. B **58** (10), 6273 (1998).
- [28] S. Takeda, S. Tamaki et Y. Waseda, J. Phys. Soc. Jpn. **53** (11), 3830 (1984).
- [29] Numerical Recipes, <http://www.library.cornell.edu/nr/book90pdf/chap10f9.pdf>.
- [30] M.-V. Coulet, *Homogénéité des alliages soufre-tellure liquides : approche structurale et thermodynamique*, Thèse de Physique, Université d'Aix-Marseille I (1999).
- [31] E.A. Guggenheim, *Mixtures*, Oxford Clarendon Press, (1952).
- [32] Bragg W.L. et Williams E.J., Proc. Roy. Soc. London **151A**, 540 (1934).
- [33] Amzil A., Gilbert M., Bichara C. et Mathieu J.-C., J. Phys. : Condens. Matter **8**, 5281 (1996b).