Evolution des interfaces a-C/Au et Au/a-C durant la progression d'un empilement de condensats ultrafins

H. Schaffar, G. Desrousseaux, A. Carlan, B. Robrieux

► To cite this version:

H. Schaffar, G. Desrousseaux, A. Carlan, B. Robrieux. Evolution des interfaces a-C/Au et Au/a-C durant la progression d'un empilement de condensats ultrafins. *Revue de Physique Appliquée*, 1987, 22 (10), pp.1139-1144. 10.1051/rphysap:0198700220100113900 . jpa-00245662

HAL Id: jpa-00245662

<https://hal.science/jpa-00245662>

Submitted on 1 Jan 1987

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification

Physics Abstracts

68.48 — 73.60D — 73.90

Evolution des interfaces a-C/Au et Au/a-C durant la progression d'un empilement de condensats ultrafins

H. Schaffar (*), G. Desrousseaux (**), A. Carlan (*) et B. Robrieux (**)

(*) Laboratoire d'études des Propriétés Physiques des Couches Minces

(**) Laboratoire de Microscopie et Diffractions Electroniques, Unité associée au C.N.R.S. N° 797, Université d'Aix-Marseille III, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, avenue Escadrille Normandie-Niémen, 13397 Marseille Cedex 13, France

(Reçu le 20 mars 1987, révisé le 9 juin 1987, accepté le 11 juin 1987)

Résumé. — Des empilements d'or sur carbone amorphe (a-C) sont réalisés par évaporation thermique sous ultravide. L'enregistrement simultané du courant I circulant dans leur plan et de l'épaisseur massique $e(a-C)$ ou $e(Au)$ des condensats de a-C ou d'or fait clairement apparaître trois régimes de croissance de I . Le premier régime est celui observé durant la formation des films de a-C constituant soit le substrat initial, soit les couvertures des dépôts métalliques granulaires après ensevelissement des grains. Dans ce régime 1, I croît très lentement avec $e(a-C)$. Durant les condensations de métal, la croissance rapide de I avec $e(Au)$ montre un second régime de variation de I sous flux atomique. Lorsque débute la couverture des dépôts granulaires d'or par des atomes de carbone, la croissance de I avec $e(a-C)$ adopte un troisième régime qui se termine avec l'ensevelissement des grains. Le maintien du flux d'atomes de carbone fait alors réapparaître le régime 1. Ces changements de régime permettent d'estimer les épaisseurs du film de a-C, caractérisées par une conduction s'effectuant par sauts 2-D à distance variable (régime 1). La croissance de I dans le régime 2 augmente quand on passe d'un étage de l'empilement au suivant. La théorie de l'effet tunnel entre grains d'or *via* le substrat de a-C montre que cette augmentation traduit celle de la croissance de la densité des grains. Une interprétation en terme d'accroissement de la densité de sites actifs de nucléation est suggérée.

Abstract. — Stacking sequences of gold on amorphous carbon (a-C) are realized by thermal evaporation under UHV. Simultaneous recordings of the planar current intensity I and the mass thickness $e(a-C)$ or $e(Au)$ of the condensate, a-C or gold, clearly show three regimes of increasing of I . The first regime is observed during the formation of a-C films which make up either the initial substrate or the covering of metal granular deposits after burying of grains. In this first regime, I increases very slowly with $e(a-C)$. During the metal condensations the fast increase of I with $e(Au)$ shows a second regime for the variation of I under atomic flux. When the covering of gold granular deposits by carbon atoms begins, the increase of I reaches a third regime which ends with the burying of grains. The conservation of the carbon atom flux causes then the reappearance of the first regime. These regime changes enable us to estimate the thickness of the a-C films, which is concerned with the 2-D variable range hopping (regime 1). The increase of I in regime 2, is accentuated by going from one bilayer of stacking sequence to the following. The theory of the tunnel effect between metal grains *via* the a-C substrate shows that the accentuated increase of the number density of grains explains that of the current intensity during the formation of two successive metallic condensates separated by an a-C film. An interpretation in terms of increase of the density of nucleation active sites is suggested.

Symboles utilisés.

 a_1 : diamètre moyen des grains d'or.

a-C : carbone amorphe des films servant soit de substrat soit de couverture aux grains d'or.

 e_{dn} : épaisseur massique des couches d'or. e_{cn} : épaisseur massique des couches de carbone amorphe. e_c : épaisseur massique totale du carbone condensé. h_g : hauteur des grains d'or. h_i : hauteur du carbone condensé dans les espaces intergranulaires. n_g : concentration superficielle des grains d'or (nombre de grains condensé sur l'unité d'aire du substrat).

- q : flux atomique (nombre d'atomes condensés sur l'unité d'aire du substrat en une seconde).
 s : distance bord à bord entre grains voisins (ou séparation intergranulaire).

1. Introduction.

Les multicouches dans lesquelles alternent des condensats métalliques granulaires et des dépôts continus de matériaux amorphes, à permittivité relativement faible, permettent de réaliser une fine dispersion d'un métal dans une matrice diélectrique avec une période spatiale unidirectionnelle. La réduction de cette période est d'un intérêt évident puisqu'elle permet, pour une épaisseur donnée, d'augmenter le nombre d'interfaces en regard. Or, pour les multicouches formées par condensations alternées d'or et de carbone amorphe (a-C), une telle réduction pose la question de l'influence que peut exercer, sur la nucléation du métal, la présence d'un condensat métallique sous-jacent, séparé par a-C [1]. Dans le cas de condensats métalliques granulaires, la réponse à cette question suppose, en outre, que puisse être précisé le niveau de l'interface plus ou moins plane que a-C constitue sur l'or après ensevelissement des grains.

Nous nous proposons dans ce qui suit, tout d'abord, de montrer comment peut être située cette interface Au/a-C durant la formation de la multicouche, puis d'examiner l'évolution granulométrique des condensats d'or dans les premiers étages de progression de l'empilement.

2. Expérimentation.

2.1 L'INSTRUMENTATION. — Les différentes expérimentations ont été effectuées dans une enceinte à ultravide en acier inox. L'ultravide est atteint par pompage ionique. Le vide préliminaire est obtenu par des pompes à sorption fonctionnant durant l'étuvage de l'ensemble à 200 °C. La pression résiduelle de base est de l'ordre du micropascal.

Le porte-substrat est positionné à 35 cm au-dessus des évaporateurs. Sa rotation permet les réalisations successives de six empilements sans rupture du vide. Les obturateurs de ces sources et les masques des substrats sont commandés électromécaniquement.

Le cœur de la cellule de Knudsen est constitué par un creuset en graphite chauffé par rayonnement à partir d'un filament incandescent, traversé par un courant réglé. L'intensité affichée au régulateur est déterminée à partir du choix du flux atomique q . La relation entre q et le courant à afficher est obtenu à partir de mesures d'épaisseurs massiques au moyen d'un quartz piézoélectrique. Cette balance à quartz est en outre utilisée pour effectuer des contrôles d'épaisseur massique au commencement et à la fin de l'empilement.

La conductance de l'empilement est déduite de la mesure de l'intensité du courant I circulant dans son plan entre 2 électrodes d'argent déposées sur le support de verre. Ces électrodes planes délimitent une zone rectangulaire de longueur L et de largeur l sur laquelle le verre reste dénudé. Une source de tension maintient entre ces électrodes distantes de $l = 2$ mm une d.d.p. de 0,5 V. Le dispositif électronique d'amplification de I a été amplement décrit [2]. Notons succinctement qu'au-dessus d'un seuil de 10 nA, il permet de lire I avec une précision de l'ordre de 10^{-3} jusqu'à environ 2 mA en utilisant quatre gammes. Avec une telle précision, des enregistrements pouvant durer plus de 30 min ne révèlent pas d'instabilité.

2.2 LES RÉSULTATS. — Pour plus de clarté dans la présentation des résultats, nous distinguons dans la variation du courant enregistré I trois types de contributions.

— Initialement, le courant I_s , circulant dans le film de carbone (a-C) avant la première condensation de métal, croît avec l'épaisseur e_s de ce premier substrat en formation.

Fig. 1. — Variation I_{dn} de l'intensité I du courant traversant l'empilement dans son plan en fonction de l'épaisseur massique e_{dn} de chaque dépôt métallique. L'indice n numérote les bicouches a-C/Au. ($e_{d1} = e_{d2} = e_{d3} = 0,8$ nm).

[Variation I_{dn} of the intensity I of the planar current (flowing through the stacking) versus the mass thickness e_{dn} of each metal deposit. The n -index numbers the n -th a-C/Au bilayer. ($e_{d1} = e_{d2} = e_{d3} = 0.8$ nm).]

On observe ensuite alternativement :

- les n variations I_{dn} de I , mesurées durant la formation des n dépôts métalliques granulaires,
- et les n variations I_{cn} de I mesurées durant leurs couvertures par a-C.

Avec ces conventions, nous avons représenté sur la figure 1 les variations I_{dn} en fonction de l'épaisseur massique e_{dn} de l'or déposé et, sur la figure 2, les variations I_{cn} en fonction de l'épaisseur massique e_{cn} du carbone de couverture.

Fig. 2. — Variation I_{cn} de l'intensité I du courant traversant l'empilement dans son plan en fonction de l'épaisseur massique e_{cn} du carbone de couverture. L'indice n numérote les bicouches a-C/Au ($e_s = 5$ nm ; $e_{c1} = e_{c2} = e_{c3} = 7$ nm).

[Variation I_{cn} of intensity I of the planar current (flowing through the stacking) versus the mass thickness e_{cn} of the carbon covering. The n -index numbers the n -th a-C/Au bilayer ($e_s = 5$ nm ; $e_{c1} = e_{c2} = e_{c3} = 7$ nm).]

Dans l'expérimentation dont nous présentons les résultats, I_s a atteint $2 \mu\text{A}$ pour une épaisseur massique $e_s = 5$ nm. Les trois condensats d'or d'une épaisseur de $0,8$ nm sont séparés par des dépôts de carbone stabilisateur de 7 nm. La condensation de Au s'est effectuée à une vitesse $v = 0,8$ pm/s ; elle correspond à un flux atomique $q = 4,7 \times 10^{12}$ atomes $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

On remarque que les trois courbes de la figure 1 présentent la même allure et que, pour une même épaisseur, le courant augmente avec le rang n du condensat métallique dans l'empilement.

Les courbes de la figure 2 ont été obtenues point

par point, les mesures de I étant effectuées dès l'arrêt de courtes projections de carbone sur le condensat granulaire à couvrir. Chaque courbe $I_{cn}(e_{cn})$ représente la variation du courant durant la couverture du n -ième condensat métallique. On remarque qu'au début de cette n -ième couverture, la variation $I_{cn}(e_{cn})$ est négative (Fig. 2). Nous verrons au paragraphe suivant que la diminution de I qui lui correspond est due à un changement morphologique au sein du n -ième condensat métallique survenant avant fixation de sa granularité.

3. Interprétation.

3.1 CHANGEMENT DE MODE DE CONDUCTION ÉLECTRIQUE AUX INTERFACES MÉTAL/CARBONE ET CARBONE/MÉTAL. — Nous avons, dans de précédents travaux [7-10], montré qu'à bas champ et à température proche de l'ambiante, la couverture, par du carbone, de condensats métalliques granulaires sur film de a-C, fait apparaître trois modes de conduction électrique.

— Avant dépôt du métal, la conduction dans le film de carbone de quelques dizaines de nm s'effectue par sauts à distance variable entre états localisés proches du niveau de Fermi [3-5]. Le courant I_s dans ce carbone amorphe croît très lentement (régime 1).

— Durant la formation du condensat métallique granulaire, le courant circule de grain à grain par effet tunnel *via* le substrat de a-C [6-9]. Ce courant circulant dans le plan de ce condensat par l'intermédiaire des interfaces grain/substrat sera noté I'_d (Figs. 3a et 3b). La croissance de I adopte alors un second régime (Fig. 1).

— Durant la couverture de ce condensat par de brèves évaporations de carbone, se superpose à I'_d un courant I''_d dû, [10], à l'effet tunnel entre calottes granulaires *via* le carbone interstitiel (Figs. 3a et 3b). Ce troisième régime de forte croissance s'observe sur la figure 2 entre 1 et 3 nm.

Fig. 3a. — Représentation schématique des composantes du courant circulant à travers un empilement a-C/Au/a-C. I'_s est comme I_s un courant par sauts à distance variable entre états localisés.

[Schematic representation of current flowing through the stacking up a-C/Au/a-C. I'_s is as I_s a variable range hopping current.]

Lorsque la hauteur h_i de ce carbone interstitiel atteint la hauteur h_g des grains, le mode de conduction du substrat (régime 1) caractérisé par la faible croissance de I_s réapparaît sous la forme d'une variation de I notée I'_s sur les figures 3a et 3b.

Fig. 3b. — Tracé de I en fonction de la somme des épaisseurs $e_c(a-C) + e_d(Au)$ des condensats de a-C et de Au.

[I -plot versus the total mass thickness $e_c(a-C) + e_d(Au)$ of a-C/Au/a-C stacking up.]

C'est la succession de ces trois processus de conduction que nous nous proposons, à présent, de mettre en évidence à travers nos résultats. Dans le premier étage de l'empilement, les deux premiers processus déterminent successivement le régime de croissance de I_s puis de $I_{d1}(e_{d1})$, (régime 2). Pour les trois bicouches, ce régime 2 a été représenté isolément sur la figure 1. Restent alors à reconnaître, durant la couverture par a-C, le passage au troisième processus puis le retour au premier.

Au début de la couverture de chaque dépôt métallique par a-C, on observe sur la figure 2, une diminution de l'intensité du courant I traversant l'empilement carbone/métal. Cette décroissance initiale I_{cn} de I ne peut être attribuée au refroidissement de l'empilement après condensation du métal. Les projections du carbone de couverture ne débutent en effet que 5 min après l'achèvement des dépôts d'or. On peut donc considérer cette diminution comme essentiellement due à un changement morphologique du condensat d'or avant stabilisation de sa géométrie. Ce changement morphologique [11] peut consister :

— soit en une évolution de la forme des grains vers celle de l'équilibre thermodynamique (réduction de l'aire interfaciale par « sphéroïdisation »),

— soit en une modification de leur densité et corrélativement de leur taille dans le cas d'une coalescence initiale,

— soit très vraisemblablement en une combinaison des deux phénomènes précédents avec agrégation d'adatoms d'or restés isolés.

Ce minimum de I_{cn} ainsi atteint, la géométrie du dépôt granulaire est stabilisée. Cette stabilisation est indiquée, sur les figures 4 et 5 par des flèches verticales associées à la lettre S. On observe ensuite un accroissement de la conductance de l'empilement lorsque continuent à se succéder les courtes évaporations du carbone de couverture. Avec les notations précédemment introduites, cet accroissement s'exprime par

$$I_c(e_c) = I'_d(e_c) + I''_d(e_c) - I'_d(0).$$

La différence $I'_d(e_c) - I'_d(0)$ représente ci-dessus la diminution d'intensité provoquée par le changement morphologique intervenu avant stabilisation de la granularité du condensat métallique. En figure 2, la représentation de I_{cn} en fonction de l'épaisseur e_{cn} du carbone de couverture fait, ensuite, apparaître une pente de croissance nettement supérieure à celle ayant caractérisé la formation du carbone amorphe

Fig. 4. — Logarithme népérien de I_0/I en fonction de l'inverse de la racine cubique de l'épaisseur massique totale e_c du carbone déposé.

[Neperian logarithm of (I_0/I) versus the reciprocal of the cube root of the total mass thickness e_c of the deposited carbon.]

Fig. 5. — Concentration superficielle n_g des grains du condensat métallique en fonction de l'épaisseur massique e_{cn} de chaque couverture de a-C. Un calcul par itération déduit n_g des mesures simultanées de I et de e_{cn} (a-C).

[Number density n_g of grains of each metal condensate versus the mass thickness e_{cn} of its a-C covering. An iteration computation has deduced n_g from measures both of I and of e (a-C).]

constituant le substrat. On assiste alors au remplissage progressif des espaces intergranulaires du condensat métallique jusqu'à ensevelissement des grains. La fin de ce remplissage ($h_i = h_g$) est signalée sur les figures 4 et 5 par des flèches verticales associées à la lettre R. Elle est caractérisée par l'arrêt de l'augmentation du courant I_d'' entre calottes granulaires, qui, en S, est venu s'ajouter au courant d'effet tunnel I_d' entre interfaces grains/substrat. L'arrêt de cette augmentation se repère sur les courbes de la figure 2 par une réapparition de l'allure de croissance de I en fonction de e_{cn} observable durant la formation d'un film de carbone amorphe (formation du substrat et des couvertures de a-C après ensevelissement de grains). Cet arrêt apparaît plus clairement dans une représentation du logarithme népérien de I_0/I en fonction de $e_c^{-1/3}$. La variable e_c est alors l'épaisseur massique totale du carbone condensé, au stade considéré de la formation de l'empilement. Une telle représentation est utilisée en figure 4. Les portions linéaires de ce graphe facilitent alors ce repérage de la réapparition de ce mode de conduction par sauts bidimensionnels (2-D) à distance variable entre états localisés proches du niveau de Fermi de a-C [3-5].

Nous pouvons déjà à ce stade de notre interprétation, noter la très bonne correspondance entre la position des points R qui indiquent la disparition du

processus 3 lorsque $h_i = h_g$ et la réapparition du processus 1 au point de tangence des courbes de la figure 4 avec les portions de droites représentatives de ce processus de conduction par sauts 2-D à distance variable.

L'interprétation des variations I_{cn} par l'évolution de la répartition du métal sur son substrat, après arrêt de la condensation de l'or, apparaît clairement lorsque l'on se réfère à la théorie d'effet tunnel [7-10]. L'examen de la variation du nombre n_g de grains par unité d'aire du substrat en fonction de l'épaisseur du carbone de couverture est particulièrement significatif (Fig. 5). Au-delà de la stabilisation repérée par les S fléchés, les courbes $n_g(e_{cn})$ de la figure 5 doivent présenter jusqu'en R un palier correspondant au remplissage des espaces intergranulaires. En fait, la transition entre les processus 3 et 1 ne peut être brutale. Une croissance du courant d'effet tunnel à travers a-C, entre sommets des calottes, peut persister bien que h_i ait atteint h_g .

Mais très au-delà de R (Fig. 5), toute augmentation de n_g ne traduit qu'une conversion impropre, en termes granulométriques, de l'accroissement de I dû en réalité à la seule réapparition du processus 1. C'est ce que nous signalons par la discontinuité des tracés de la figure 5.

3.2 EVOLUTION GRANULOMÉTRIQUE QUE PRÉSENTENT LES CONDENSATS MÉTALLIQUES LORSQUE PROGRESSE L'EMPILEMENT. — Ayant fait ressortir les changements séquentiels du mode de conduction de l'empilement, qui permettent de suivre sa progression, nous nous proposons, à présent, d'examiner l'évolution granulométrique des condensats métalliques au cours de cette progression.

A cet effet, nous utilisons la méthode d'itération [7-10] qui, à partir des mesures de I et e_{dn} sous flux d'or et de I et e_{cn} sous flux de carbone, permet de déterminer, *in situ*, la concentration superficielle n_g des grains, leur diamètre a_l et leur séparation s . Cette méthode de conversion de mesures électriques en termes de quantités granulométriques montre que ce courant I croît principalement avec la diminution de s , distance bord à bord ou séparation des grains. En outre, si l'on diminue le volume des grains, en conservant à la fois leur angle de raccordement et l'épaisseur massique du condensat métallique granulaire, on augmente l'aire interfaciale totale, en élevant leur concentration superficielle n_g . Il s'ensuit, que la diminution de leur diamètre a_l , malgré l'accroissement de l'énergie d'activation qui en résulte, pour l'échange d'électrons entre voisins, a pour effet d'augmenter l'intensité du courant d'effet tunnel [12]. Ainsi, le courant sera d'autant plus intense que les grains seront plus proches et plus petits, c'est-à-dire que, sur la surface du substrat, leur concentration

$$n_g = (2/3^{1/2})(s + a_l)^{-2}$$

sera plus grande. La figure 1 montre précisément que la rapidité de la croissance de I_{dn} avec e_{dn} augmente avec le rang n du condensat métallique dans l'empilement. Cette augmentation indique par conséquent que, pour une même épaisseur e_{dn} , n_g doit croître au fur et à mesure que progresse l'empilement. C'est effectivement ce que l'on observe en figure 5, pour l'épaisseur atteinte en fin de dépôt. Les ordonnées à l'origine augmentent avec le rang n des condensats métalliques.

Cet effet des couches métalliques sous-jacentes sur la croissance de la concentration des grains des condensats d'or en formation sur a-C suggère l'existence d'une nucléation sur sites préférentiels. Une telle hypothèse est d'ailleurs accréditée par l'absence de dépendance de dn_g/de_d par rapport à q [11]. Dans cette hypothèse, les condensats métalliques sous-jacents élèveraient la densité de sites actifs de nucléation sur la surface du film de carbone nouvellement formé.

4. Conclusion.

Nous avons montré que les multicouches constituées par formations alternées de films de carbone et de condensats métalliques granulaires faisaient apparaître successivement trois processus de conduction. Dans les films de carbone, avant condensation du métal et après ensevelissement des grains, la conduction s'effectue par sauts 2-D à distance variable entre états localisés. Durant la formation des grains d'or, la conduction procède par effet tunnel *via* le substrat de a-C. Au cours du remplissage des espaces inter-

granulaires, un effet tunnel entre leurs calottes s'ajoute au précédent.

Lorsque la hauteur h_i du carbone interstitiel atteint la hauteur h_g des grains, le premier processus de conduction par sauts à distance variable réapparaît. Cette réapparition est repérée par un retour du graphe à des portions linéaires dans un tracé de $\ln(I_0/I)$ en fonction de $(e_c)^{-1/3}$. On observe une bonne concordance entre l'abscisse de chaque point de tangence des courbes de remplissage à ces portions linéaires et l'abscisse de chaque point R pour laquelle $h_i = h_g$.

On révèle, ainsi, une méthode pour situer, durant la formation de la multicouche, les positions relatives des interfaces métal/carbone et carbone/métal. Cette expérimentation nous a permis, en outre, de mettre en évidence une augmentation de l'accroissement de la densité des grains au fur et à mesure que progresse l'empilement. Compte tenu de l'absence de dépendance de la vitesse de nucléation par rapport à la vitesse de condensation, nous pensons que nous sommes en présence d'un phénomène de nucléation sur sites préférentiels et que les condensats métalliques granulaires sous-jacents tendent à accroître le nombre de sites actifs de nucléation sur le film de carbone nouvellement formé.

Remerciements.

Les auteurs tiennent à remercier M. J. Reynouard pour l'importante collaboration technologique qu'il leur a apportée.

Bibliographie

- [1] ZHDANOV, G. S., *Fiz. Tverd. Tela* **20** (1978) 658 ; *Solid State* **20** (1978) 381.
- [2] DESROUSSEAUX, G., CARLAN, A., FAURE, R., SCHAFFAR, H., ROBRIEUX, B. and DUSSAULCY, J. P., *Thin Solid Films* **109** (1983) 313.
- [3] MOTT, N. F., *Philos. Mag.* **19** (1969) 835.
- [4] DESROUSSEAUX, G., CARLAN, A. et FAURE, R., *Thin Solid Films* **26** (1981) 207-214.
- [5] CARLAN, A., SCHAFFAR, H. et DESROUSSEAUX, G., *Appl. Surf. Sci.* **10** (1982) 420-430.
- [6] HILL, R. M., *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **309** (1969) 377.
- [7] DESROUSSEAUX, G., TROMPETTE, J., FAURE, R., SCHAFFAR, H. and DUSSAULCY, J. P., *Thin Solid Films* **98** (1982) 139.
- [8] DESROUSSEAUX, G., CARLAN, A., ROBRIEUX, B., TROMPETTE, J., SCHAFFAR, H., FAURE, R. and DUSSAULCY, J. P., *J. Non-Cryst. Solids* **59-60** (1983) 529.
- [9] DESROUSSEAUX, G., CARLAN, A., ROBRIEUX, B., SCHAFFAR, H., TROMPETTE, J., DUSSAULCY, J. P. and FAURE, R., *J. Phys. Chem. Solids* **46** (1985) 929.
- [10] DESROUSSEAUX, G., ROBRIEUX, B., CARLAN, A., SCHAFFAR, H., FAURE, R. and DUSSAULCY, J. P., *J. Phys. C* **19** (1986) 2217-2230.
- [11] DESROUSSEAUX, G., CARLAN, A., ROBRIEUX, B., SCHAFFAR, H. and FAURE, R., *Mater. Chem. Phys.* **15** (1986) 379-399.
- [12] MORRIS, J. E., *Thin Solid Films* **11** (1972) 81-89.