Evolution de la granulométrie des dépôts discontinus d'or sur substrats de MgO

A. Carlan, G. Desrousseaux, B. Vidal, A. Renou

► To cite this version:

A. Carlan, G. Desrousseaux, B. Vidal, A. Renou. Evolution de la granulométrie des dépôts discontinus d'or sur substrats de MgO. *Revue de Physique Appliquée*, 1989, 24 (7), pp.693-698. 10.1051/rphysap:01989002407069300 . jpa-00246093

HAL Id: jpa-00246093

<https://hal.science/jpa-00246093>

Submitted on 1 Jan 1989

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.

REVUE DE PHYSIQUE APPLIQUÉE

Revue Phys. Appl. 24 (1989) 693-698

JUILLET 1989, PAGE 693

Classification

Physics Abstracts

73.40G — 73.60D — 73.90

Evolution de la granulométrie des dépôts discontinus d'or sur substrats de MgO

A. Carlan ⁽¹⁾, G. Desrousseaux ⁽²⁾, B. Vidal ⁽¹⁾ et A. Renou ⁽²⁾

⁽¹⁾ Laboratoire des Propriétés Physiques des Couches Minces, Université d'Aix-Marseille III, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, Avenue Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille Cedex 13, France

⁽²⁾ Laboratoire de Microscopie et Diffractions Electroniques, Université d'Aix-Marseille III, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, Avenue Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille Cedex 13, France

(Reçu le 21 novembre 1988, révisé le 3 mars 1989, accepté le 29 mars 1989)

Résumé. — Dans nos précédents travaux la géométrie instantanée que présente sous flux les condensats métalliques était déterminée par itération à partir des mesures conjointes de la conductance de couche C_c et de l'épaisseur massique e_D . A présent, nous nous proposons d'obtenir une vue d'ensemble de l'évolution géométrique en superposant à des abaques les courbes C_c (e_D) relatives à divers systèmes Au/MgO. Ce procédé permet de mettre rapidement en évidence les nucléations primaires et secondaires et à plus haute température de condensation la croissance homothétique des agrégats.

Abstract. — In our previous works the instantaneous geometry which the metal condensates show under atomic flux is computed by iteration from both the sheet conductance and the mass thickness e_D . Now our purpose is to get a general view over geometrical evolution by surimposing over abacus of curves C_c (e_D) relative to several Au/MgO systems. This procedure enables us to quickly emphasize the primary and secondary nucleations and the homothetic growth of aggregates at higher condensation temperatures.

1. Introduction.

Le processus de formation des dépôts métalliques sur différents supports varie principalement d'une part avec la nature du condensat et de son substrat d'autre part avec le mode de préparation et de ses conditions (flux, température du substrat...).

Durant les vingt dernières années, la croissance des couches minces a été très étudiée soit *in situ* en cours de formation, soit de façon séquentielle par prélèvement d'échantillons. Les grandeurs granulométriques qui permettent de décrire quantitativement la répartition du métal déposé, ont été déterminées de différentes manières. La microscopie électronique par transmission permet de révéler la forme des agrégats et les distributions des tailles et des distances [1, 2]. La conduction électrique [3] et l'absorption optique [4, 5] donnent une vision plus globale de la géométrie du condensat.

Dans le présent travail, nous étudions à partir de mesures électriques les processus de formation et de

croissance des dépôts métallique d'or sur support de MgO. La méthode électrique utilisée a déjà été décrite [6]. Elle permet de suivre en continu les variations de la conductance de couche C_c et de l'épaisseur du dépôt e_D . Le calcul montre que le courant d'effet tunnel à travers le substrat est nettement supérieur à celui que pourrait permettre une émission thermoionique [7]. Le principal processus de conduction est donc l'effet tunnel à travers le substrat de MgO. Nous pouvons alors connaître l'état granulométrique du dépôt d'or sur MgO à chaque instant à partir des mesures de conductance de couche et d'épaisseur massique par application des relations précédemment publiées [6]. Utilisant l'expression de l'intensité du courant en fonction de l'épaisseur du dépôt, on constitue un abaque (Fig. 1) représentant les variations $I = f(e_D)$ paramétrées par :

- soit la densité d'agrégats n_g ;
- soit le diamètre moyen a_l ;
- soit enfin la distance bord à bord s .

Ce facteur est fonction de l'excentricité et de l'angle de troncature du grain [7]. La vitesse de dépôt du métal est la quantité q d'atomes d'or déposés par seconde sur l'unité d'aire du substrat.

Nous avons ensuite exprimé en fonction des grandeurs granulométriques la variation C_c de la conductance de couche du système dépôt-substrat :

$$C_c = (D_E/L_E) \ell / U_E$$

U_E est la tension constante entre deux électrodes présentant perpendiculairement au champ moyen la dimension $L_E = 2$ cm et entre elles une distance $D_E = 2$ mm.

I représente la variation de l'intensité du courant due à la présence du dépôt métallique.

Pour interpréter les résultats expérimentaux, il semble intéressant de représenter les variations de I en fonction de l'épaisseur e_D ou du nombre d'atomes déposés n_a de manière à pouvoir les comparer aux abaques de la figure 1.

Il est à signaler d'une part que la taille des amas métalliques susceptibles d'être pris en compte dans l'effet tunnel *via* le substrat est suffisante pour ne pas avoir à considérer les effets de localisation. D'autre part les phénomènes de capillarité maintiennent une géométrie du condensat loin du seuil de percolation pour les épaisseurs massiques utilisées. C'est ce que l'on a pu vérifier à l'examen des clichés de Microscopie Electronique.

Dans le cas de nos dépôts d'or sur MgO, nous avons retenu une hauteur moyenne de barrière de 0,83 eV, une masse effective de l'électron franchissant cette barrière $m = 0,1 m_0$ et une permittivité du substrat $\epsilon = 9,8 \epsilon_0$. Ces valeurs extraites de différentes publications [8-10] nous ont paru acceptables dans le cadre de nos expériences.

3. Résultats expérimentaux.

La préparation des substrats de MgO est réalisée au canon à électrons dans une enceinte à ultravide. L'or est déposé sur MgO à une vitesse de 0,4 Å/min à l'aide d'une cellule de Knudsen préalablement étalonnée à 0,01 Å/min près.

L'ensemble des opérations est réalisée sans rupture de vide après avoir atteint une pression de 10^{-6} Pa en début de chaque évaporation. Pour chacune des préparations les conditions de condensation sont données dans le tableau I.

Nous présentons en figure 2 les résultats de neuf expériences dont nous examinerons l'évolution granulométrique. Les figures 3a et 3b montrent les clichés de Microscopie Electronique des préparations 5 et 8.

La confrontation des variations de l'intensité du courant en fonction de l'épaisseur massique aux abaques de la figure 1 fait apparaître différentes phases dans le processus de formation des couches.

Les courbes 1, 2 et 7 sont sensiblement parallèles à celles de la famille, tracées à diamètre a_l constant. Par ailleurs leurs pentes surpassant celles tracées à densité n_g constante montrent que la densité d'agré-gats croît avec l'épaisseur e_D . Ceci suggère d'ores et déjà un processus de nucléation primaire.

Pour les dépôts notés 4, 5, 6 et 8 on observe la diminution du diamètre moyen des agrégats pendant que leur concentration croît. Ceci est caractéristique de la nucléation secondaire après libération des sites. Les courbes 3 et 9 sont relatives à des dépôts d'or effectués sur des supports de MgO chauffés à 340 K environ. On rencontre à présent le cas de variations qui se produisent avec une densité d'agré-gats n_g sensiblement constante tandis que le diamètre moyen des grains croît. Il y a grossissement sur place des agrégats.

Table I. — Conditions de condensation des neuf dépôts d'or sur MgO.

[Conditions of condensation of the nine gold deposits on MgO substrates.]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
q	0,0031	0,0053	0,00534	0,0079	0,016	0,045	0,00535	0,0096	0,0056
	$1,83 \times 10^{12}$	$3,11 \times 10^{12}$	$3,15 \times 10^{12}$	$4,66 \times 10^{12}$	$9,44 \times 10^{12}$	$26,55 \times 10^{12}$	$3,16 \times 10^{12}$	$5,66 \times 10^{12}$	$3,30 \times 10^{12}$
T_{initiale}	305 K	305 K	340 K	305 K	305 K	305 K	305 K	305 K	340 K
T_{finale}	312 K	319 K	340 K	315 K	310 K	308 K	326 K	330 K	340 K
$P_{\text{initiale}} (\mu\text{P})$	1	1	1,33	1,0	1,0	1,33	1,33	1,33	1,33
$P_{\text{finale}} (\mu\text{P})$	2	2	5	7	8	9	10	14	16

Les dépôts 3 et 9 ont été faits sur supports chauffés.

Fig. 2. — Variations du courant d'effet tunnel entre grains en fonction de l'épaisseur massique de neuf condensats d'or sur substrat de MgO. Les courbes en pointillé signalent un chauffage du substrat à 340 K.

[Variations of the planar tunnel current intensity flowing in nine granular metal condensates on MgO substrate is plotted *versus* their mass thickness e_D . The dashed curves point out a heating of substrate at 340 K.]

4. Interprétation des résultats.

Pour les dépôts sur isolant, le courant électrique d'effet tunnel reste très faible tant que la distance intergrain demeure très grande par rapport à leur diamètre moyen a_1 . C'est précisément le cas dans la première phase de formation du dépôt. Cette situation est analogue à celle de l'évolution de la conductance des cermets [11].

Lorsque la distance bord à bord s décroît jusqu'à devenir comparable au diamètre d'agrégats, le courant électrique se met à croître fortement. (s est alors de l'ordre de quelques nanomètres). Si on compare aux abaques précédents les variations $I(e_D)$ représentées par les courbes 1, 2, 4, 5, 6, 7 et 8 on constate que la densité d'agrégats croît avec l'épaisseur massique e_D . Il y a nucléation de l'or sur le support de MgO.

Les courbes 1, 2 et 7 montrent que le diamètre moyen a_1 varie peu pendant l'augmentation de la densité d'agrégats n_g . Il y a nucléation primaire. En effet, la croissance de n_g entraîne la décroissance de la distance $a_1 + s$ et corrélativement pour un diamètre moyen sensiblement constant, celle de la distance

intergrain s . Par contre, pour les dépôts notés 4, 5, 6 et 8, le diamètre moyen a_1 décroît, ce qui suggère une nucléation secondaire sur sites libérés si n_g croît.

Dans le cas de la nucléation secondaire deux processus peuvent exister séparément ou simultanément. D'une part, lors de la coalescence dynamique l'excentricité des grains décroît avec leur grossissement, ce qui conduit à une diminution du diamètre moyen et une décroissance de n_g . D'autre part, de nouveaux agrégats nucléent sur les sites libérés, ce qui a pour effet d'accroître la densité n_g et de diminuer le diamètre moyen. La croissance de n_g ne peut être assurée que par le second processus alors que les deux contribuent à diminuer le diamètre moyen.

Les croissances de l'intensité du courant avec l'épaisseur dans les relevés 3 et 9 montrent que la densité n_g varie peu avec l'épaisseur e_D tandis que le diamètre moyen croît. Il y a grossissement sur place des agrégats. En effet, l'abaque correspondant à ces variations présente pour une densité n_g constante une décroissance rapide de s et une croissance du diamètre moyen a_1 .

5. Conclusion.

Les résultats obtenus lors du suivi de l'évolution granulométrique des dépôts d'or sur MgO ont montré que le processus de croissance de ces dépôts se présentait sous trois formes différentes.

Pour les préparations 1 et 2 le diamètre moyen des agrégats varie peu avec l'épaisseur lorsque leur densité n_g croît faiblement. La nucléation primaire reste prédominante. Pour les préparations 4, 5, 6, 7 et 8 le diamètre moyen diminue, la densité d'agrégats croît durant l'augmentation du nombre moyen d'atomes n_a par unité de surface. Il y a formation de nouveaux agrégats par occupation de sites actifs libérés par coalescence dynamique préalable. La nucléation secondaire a débuté.

Enfin la croissance des couches d'or 3 et 9 sur support de MgO chauffé s'est faite à densité de grains constante, c'est-à-dire par croissance homothétique des agrégats.

Les résultats que nous avons présentés montrent que, d'une préparation à une autre, le processus de formation des dépôts d'or sur MgO varie amplement avec les conditions de condensation. Les courbes 1, 2 et 3 de la figure 2 correspondant à une faible couverture atomique n_a ne peuvent montrer qu'une nucléation primaire. Par contre, dans la partie droite de la figure 2 les phénomènes de coalescence ont pris une part importante et la nucléation secondaire a apparu.

Ainsi, cette méthode permet de rendre compte directement d'un large éventail de processus d'évolution de dépôts métalliques granulaires en cours de formation.

a)

b)

Fig. 3. — (a) Cliché de Microscopie Electronique de la préparation No. 5. (b) Cliché de Microscopie Electronique de la préparation No. 8.

[(a) Electron Micrograph of Au deposit on MgO substrate No. 5. (b) Electron micrograph of Au deposit on Mg substrate No. 8.]

Bibliographie

- [1] GRANQUIST C. G., BUHRMAN, R. A., *J. Appl. Phys.* **5** (1976) 2200.
 - [2] ANDERSON T., GRANQUIST C. G., *J. Appl. Phys.* **4** (1977) 1673.
 - [3] KAZMERSKI L. L., RACINE D. M., *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 791.
 - [4] NORMAN S., ANDERSON T., GRANQUIST C. G., HUNDERI O., *Solid State Commun.* **23** (1977) 261.
 - [5] BARR A., FINEY R. D., *Thin Solid Films* **24** (1974) S 11.
 - [6] DESROUSSEAUX G., CARLAN A., ROBRIEUX B., SCHAFFAR H., TROMPETTE J., DUSSAULCY J. P., FAURE R., *J. Phys. Chem. Solids* **46** (1985) 929.
 - [7] DESROUSSEAUX G., TROMPETTE J., FAURE R., SCHAFFAR H., DUSSAULCY J. P., *Thin Solid Films* **98** (1982) 139.
 - [8] TIRODKAR P. P., PRATAP R., *Indian J. Pure Appl. Phys.* **16** (1978) 582.
 - [9] DUKE C. B., *Solid State Phys. Suppl.* **10** (1969) ; Tunneling in Solids, A.P.IV. 6, pp. 36-49.
 - [10] MOTT N. F., GURNEY R. W., *Electronic Processes in Ionic Crystal*, 2nd Ed. (Oxford University Press, Fair Lawn, N.J.) 1948, Chap. V.
 - [11] ABELES B., PING SHENG, COUTTS M. D., ARIE Y., *Adv. Phys.* **24** (1977) 407.
-