



**HAL**  
open science

## Sur un phénomène d'absorption anormale se produisant dans certains métaux pris en couches minces

P. Rouard, G. Rasigni, J. Richard

### ► To cite this version:

P. Rouard, G. Rasigni, J. Richard. Sur un phénomène d'absorption anormale se produisant dans certains métaux pris en couches minces. *Journal de Physique*, 1964, 25 (1-2), pp.87-92. 10.1051/jphys:01964002501-208701 . jpa-00205772

**HAL Id: jpa-00205772**

**<https://hal.science/jpa-00205772v1>**

Submitted on 4 Feb 2008

**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.

**SUR UN PHÉNOMÈNE D'ABSORPTION ANORMALE  
SE PRODUISANT DANS CERTAINS MÉTAUX PRIS EN COUCHES MINCES**

Par P. ROUARD, G. RASIGNI et J. RICHARD

Laboratoire de Physique Générale de la Faculté des Sciences de Marseille.

**Résumé.** — Certains métaux, déposés en couches très minces sur un support transparent (verre ou quartz par exemple), présentent une bande d'absorption qui ne correspond pas à une transition de l'atome isolé et qui ne se retrouve pas avec le métal massif.

La position du maximum de cette bande anormale est située dans la partie visible du spectre pour l'or, l'argent, le cuivre et l'aluminium. Elle se déplace vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur de la couche de métal augmente.

Nous avons effectué l'étude expérimentale de ce phénomène sur des couches minces des quatre métaux énumérés ci-dessus ; nous l'avons étendue par la suite à des couches minces de métaux présentant une couche  $d$  incomplète : fer, nickel, cobalt.

**Abstract.** — Some metals deposited as very thin layers on a transparent support (e.g. glass or quartz) give an absorption band which does not correspond to a transition of the isolated atom and which does not exist for the solid metal.

The position of the peak value of this abnormal band is situated in the visible part of the spectrum for gold, silver, copper and aluminium. The peak value is shifted towards long wavelengths when the thickness of the metal layer increases.

This paper reports on an experimental study of thin layers of the above mentioned metals. More recently, experiments have been made on thin layers of metals with an incomplete  $d$  layer : iron, nickel and cobalt.

**I. Introduction.** — Si l'on suppose, en première approximation, qu'une couche métallique, mince est homogène, isotrope et limitée par deux faces planes et parallèles on sait qu'on peut la caractériser, du point de vue optique, par trois paramètres : l'épaisseur  $d$ , l'indice de réfraction  $\nu$  et l'indice d'extinction  $\kappa$ , les deux derniers étant habituellement réunis sous la forme d'un indice

complexe  $n = \nu - j\kappa$ , dont le carré est égal à la constante diélectrique relative au vide :

$$\epsilon_r = n^2 = (\nu - j\kappa)^2 = \nu^2 - \kappa^2 - 2j\nu\kappa.$$

On montre facilement, à partir des équations de Maxwell, que le produit  $\nu\kappa$  est proportionnel à l'énergie absorbée par le métal et la connaissance de la courbe donnant ses variations, en fonction de

la longueur d'onde de la radiation monochromatique incidente, ou *courbe d'absorption*, présente un grand intérêt.

La détermination de la partie réelle  $\nu^2 - \kappa^2$  et de la partie imaginaire  $\nu\kappa$  de la constante diélectrique, à partir des mesures faites en incidence normale, des facteurs de réflexion côté air  $R$ , côté support  $R'$  et de la transmission  $T$  de la couche mince, peut se faire sans difficulté au moyen de formules approchées, établies en particulier pour les couches de très faible épaisseur ( $d \ll \lambda$ ) par Wolter [1] et David [2]. L'intérêt d'opérer en incidence normale est lié à une anisotropie possible des couches et à l'existence, dans certains cas, de couches de passage aux limites de la couche mince.

Nous nous sommes proposés d'étudier les variations avec la longueur d'onde de  $\nu\kappa$  et  $\nu^2 - \kappa^2$ , ou plutôt des quantités proportionnelles  $2\nu\kappa d$  et  $(\nu^2 - \kappa^2 - \epsilon_a)d$  (où  $\epsilon_a = 1/2(n_0^2 + n_2^2)$  est la constante diélectrique moyenne du milieu dans lequel baigne la couche mince, puisque  $n_0$  est l'indice de refraction de l'air,  $n_2$  celui du support sur lequel est déposée la couche mince) pour des couches minces d'or, d'argent, de cuivre, d'aluminium, déposées par évaporation thermique sur un support en quartz. Nous avons, par la suite, étendu ce travail à des couches minces de métaux présentant une couche  $d$  incomplète : fer, nickel, cobalt et même d'un semi-conducteur le germanium.

Cette étude expérimentale a montré que certains de ces métaux, pris en couches très minces, présentent une bande d'absorption qui ne correspond pas à une transition de l'atome isolé et qui ne se retrouve pas avec le métal massif.

La maximum de cette bande d'absorption anormale est situé dans la partie visible du spectre pour l'or, l'argent, le cuivre et l'aluminium. Il se déplace vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur de la couche de métal augmente. Le fer, le nickel, le cobalt, le germanium, pris en couches minces, ne présentent pas ce phénomène dans la région spectrale étudiée, qui va de  $0,2 \mu$  à  $3 \mu$  pour le germanium et de  $0,4$  à  $0,7 \mu$  pour les autres métaux.

**II. Conditions de préparation et d'étude des couches.** — Les appareils utilisés pour la préparation et l'étude des couches ont déjà été décrits. L'un permettait d'opérer dans le visible et le proche ultra-violet [3], l'autre dans le visible et le proche infra-rouge [4].

L'étude des propriétés optiques de ces couches pouvait être faite, immédiatement après la projection, sous le vide même ( $5 \times 10^{-6}$  torr) ayant servi à effectuer cette dernière. Grâce à un dispositif spécial on pouvait obtenir simultanément trois ou six couches minces d'épaisseurs croissant sensiblement en progression arithmétique. Les couches servant à tracer une même courbe étaient donc préparées et étudiées rigoureusement dans les mêmes conditions.

Pour chacune de ces couches on a donc mesuré, en incidence normale,  $R$ ,  $R'$ ,  $T$ , sous le vide ayant servi à les préparer, et on en a déduit, comme indiqué plus haut,  $2\nu\kappa d$  et  $(\nu^2 - \kappa^2 - \epsilon_a)d$ .

**III. Résultats expérimentaux.** — 1° ARGENT. — Les courbes de la figure 1 donnent les résultats obtenus pour quelques couches minces d'argent d'épaisseurs massiques allant de  $1,6$  à  $2,4 \mu$ .

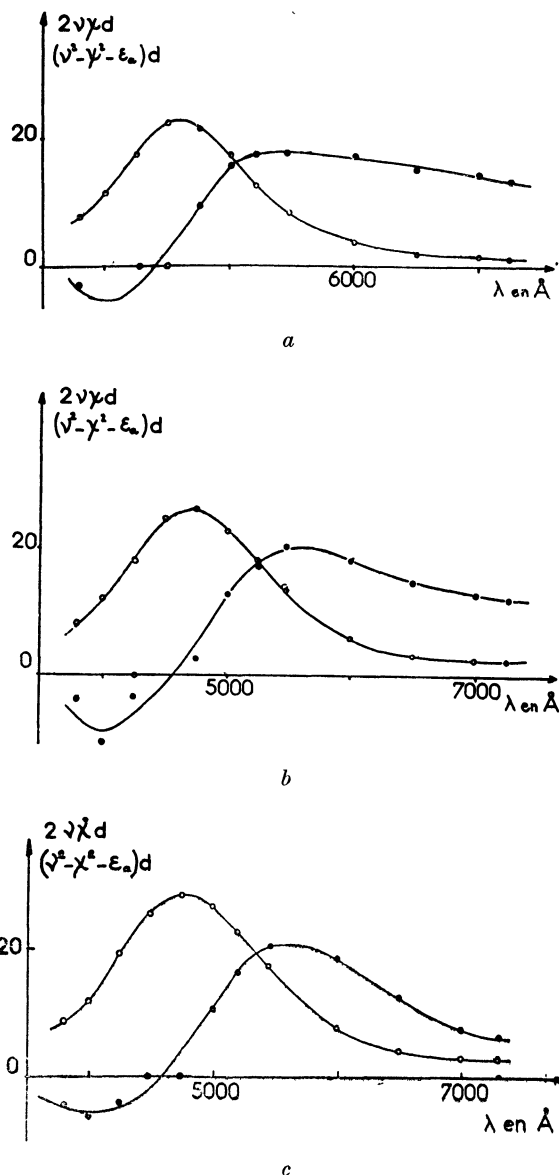


FIG. 1. — Variations de  $2\nu\kappa d$  (○) et  $(\nu^2 - \kappa^2 - \epsilon_a)d$  (●) en fonction de la longueur d'onde pour des couches minces d'argent d'épaisseurs massiques allant de  $1,6$  à  $2,4 \mu$ , a,  $1,6 \mu$ ; b,  $2 \mu$ ; c,  $2,4 \mu$ .

On voit immédiatement que ces courbes sont tout à fait analogues à celles que l'on obtient lorsqu'on étudie les variations, en fonction de la

longueur d'onde, des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique d'une substance dans une bande d'absorption. On peut observer, en effet, que la courbe donnant  $2\nu\kappa d$ , passe par un maximum au voisinage d'une longueur d'onde pour laquelle la courbe donnant  $(\nu^2 - \kappa^2 - \epsilon_a) d$  présente un point d'inflexion. D'autre part, cette dernière courbe ne présente pas de centre de symétrie et ne coupe pas l'axe des abscisses à la longueur d'onde pour laquelle la courbe donnant  $2\nu\kappa d$  présente son maximum, ce qui est normal puisque l'argent est un corps absorbant.

Si maintenant on porte sur le même graphique les courbes donnant  $2\nu\kappa d$  pour 12 couches minces d'argent, d'épaisseurs croissantes, et préparées dans les mêmes conditions, on constate (fig. 2) que la longueur d'onde correspondant au maximum décroît avec l'épaisseur et tend vers 4 000 Å lorsque cette dernière tend vers zéro. Gard [5] et Yamaguchi [6] opérant sur des couches étudiées à l'air avaient trouvé, pour cette longueur d'onde limite, respectivement 4 500 et 4 350 Å. En effectuant les mesures à l'air nous avons retrouvé le résultat de Gard, qui correspond donc vraisemblablement à des couches plus ou moins altérées.

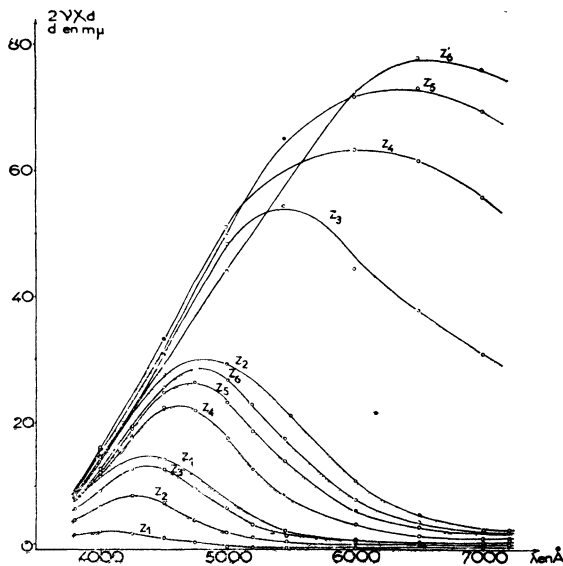


FIG. 2. — Variations de  $2\nu\kappa d$  en fonction de la longueur d'onde pour douze couches d'argent d'épaisseurs allant de 0,4  $\mu\mu$  pour  $Z_1$  à 7,8  $\mu\mu$  pour  $Z'_6$ .

2° OR. — Les courbes de la figure 3 donnent les résultats obtenus pour quelques couches minces d'or, d'épaisseurs massiques allant de 0,8 à 2,4  $\mu\mu$ . Elles sont analogues à celles obtenus pour les couches minces d'argent. On notera toutefois que l'absorption, caractérisée par  $2\nu\kappa d$ , garde une valeur notable du côté des courtes longueurs d'onde. Cela tient à la présence de l'absorption,

due à la transition électronique entre bandes  $d$  et  $s$ , que l'on observe dans le cas du métal massif vers 3 800 Å.

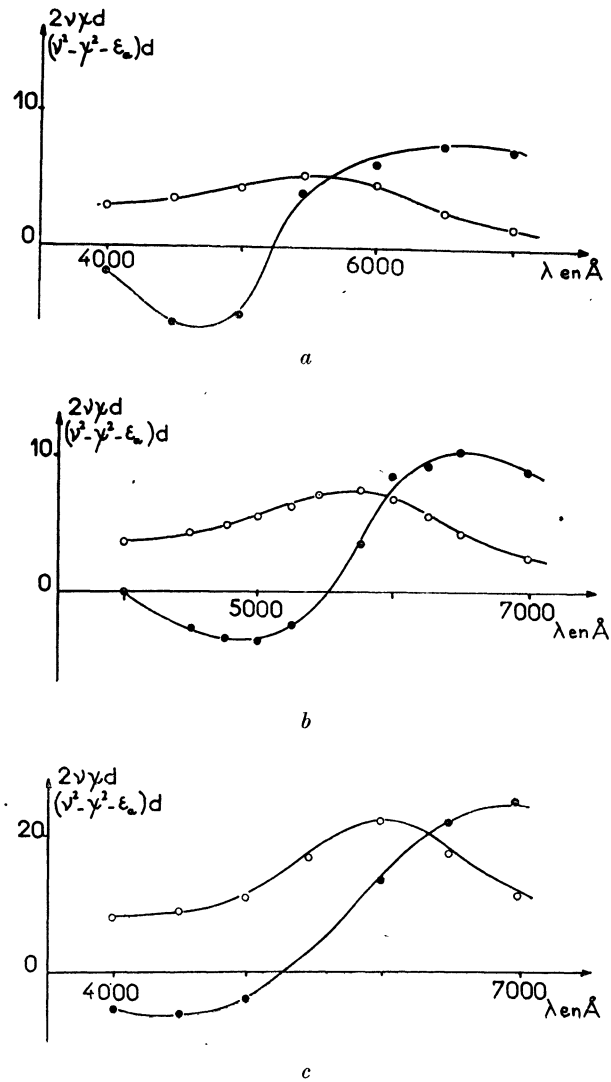


FIG. 3. — Variations de  $2\nu\kappa d$  (○) et  $(\nu^2 - \kappa^2 - \epsilon_a) d$  (●) en fonction de la longueur d'onde pour des couches minces d'or d'épaisseurs massiques allant de 0,8 à 2,4  $\mu\mu$ , a, 0,8  $\mu\mu$ ; b, 1  $\mu\mu$ ; c, 2,4  $\mu\mu$ .

Ici encore, si l'on porte sur le même graphique (fig. 4) les courbes donnant  $2\nu\kappa d$  en fonction de  $\lambda$  pour 11 couches minces d'or, préparées simultanément, d'épaisseurs croissantes, on constate que la longueur d'onde correspondant au maximum décroît avec l'épaisseur et tend vers 5 500 Å lorsque cette dernière tend vers zéro.

Ce résultat ne change pas si l'on recommence les mesures après avoir laissé rentrer l'air dans l'enceinte à projection, ce qui tend à prouver que les couches minces d'or ne s'altèrent pas lorsqu'on passe du vide à l'air. Parmi les métaux que nous avons étudiés seul l'or est dans ce cas.

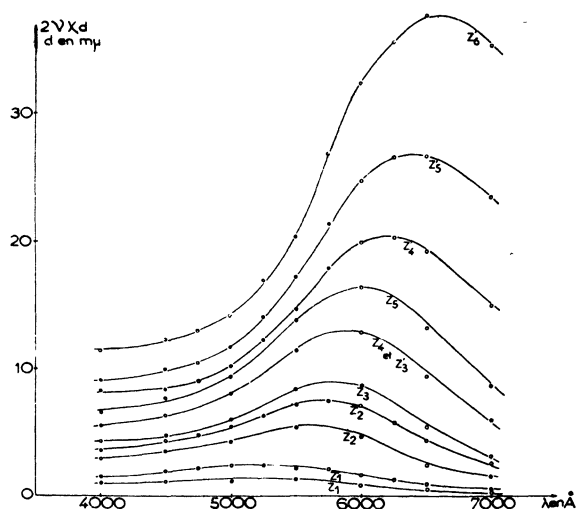


FIG. 4. — Variations de  $2\nu x d$  avec la longueur d'onde pour onze couches d'or d'épaisseurs massives allant de  $0,4 \mu$  pour  $Z_1$  à  $3 \mu$  pour  $Z_6$ .

3° CUIVRE. — Le cuivre, pris en couches minces, n'avait pas été étudié jusqu'ici car il est absolument indispensable, dans son cas, étant donné sa grande altérabilité, d'opérer sous le vide même ayant servi à préparer les couches.

On retrouve (fig. 5) une bande d'absorption anormale pour les couches dont l'épaisseur est très faible. Lorsque l'épaisseur décroît la longueur d'onde correspondant au maximum tend vers  $5\,900 \text{\AA}$ . Pour une épaisseur voisine de  $10 \mu$  elle est située vers  $7\,000 \text{\AA}$ . Pour des épaisseurs supérieures le maximum d'absorption anormale disparaît tandis qu'apparaît, vers les grandes longueurs d'onde, la conduction par électrons libres et, vers  $5\,000 \text{\AA}$ , un autre maximum correspondant

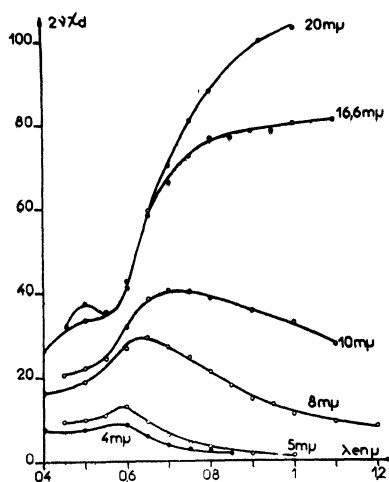


FIG. 5. — Variations de  $2\nu x d$  en fonction de la longueur d'onde pour 6 couches de cuivre d'épaisseurs massives allant de  $4 \mu$  à  $20 \mu$ .

très vraisemblablement à la bande d'absorption du métal massif que l'on observe normalement vers  $5\,200 \text{\AA}$  et qui est due à une transition électronique.

4° ALUMINIUM. — Dans le cas de l'aluminium la bande d'absorption anormale que l'on observe (fig. 6) est située aussi dans le visible alors que la bande d'absorption de l'aluminium massif se trouve dans l'ultra-violet.

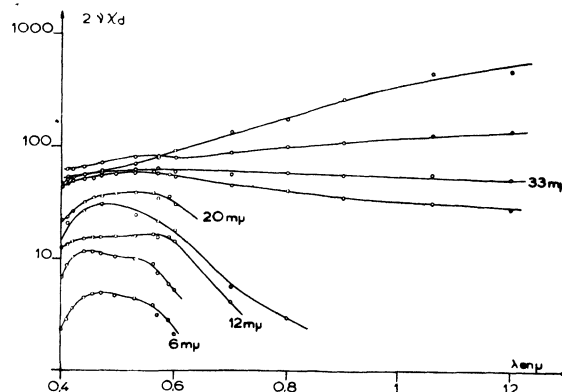


FIG. 6. — Variations de  $2\nu x d$  en fonction de la longueur d'onde pour 9 couches d'aluminium d'épaisseurs massives allant de  $6$  à  $33 \mu$ .

Au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche mince augmente la bande d'absorption anormale disparaît peu à peu tandis qu'apparaît, vers les grandes longueurs d'onde, la conduction due aux électrons libres.

La forme des courbes obtenues pour les plus faibles épaisseurs suggère de les décomposer chacune en deux autres courbes d'absorption, ayant l'une et l'autre le profil habituel mais décalées l'une par rapport à l'autre (fig. 7). La théorie permet de rendre compte de ces phénomènes.

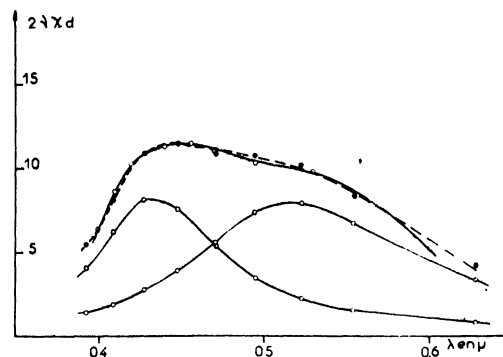


FIG. 7. — Décomposition de la courbe donnant  $2\nu x d$  en fonction de la longueur d'onde pour une couche mince d'aluminium, d'épaisseur massique voisine de  $10 \mu$ , en deux courbes d'absorption ayant le profil habituel mais décalées l'une par rapport à l'autre.

5° FER, NICKEL, COBALT. — Les métaux utilisés pour réaliser les couches étaient spectroscopiquement purs. Pour les couches minces des trois corps étudiés on observe (fig. 8) une absorption notable, dans la partie visible du spectre, qui varie quasi-linéairement en fonction de la longueur d'onde et qui croît avec l'épaisseur. Cette absorption est beaucoup plus importante que celle présentée par

les métaux précédents mais, dans les limites des longueurs d'ondes utilisées pour les mesures, on ne constate pas la présence de phénomènes d'absorption anormale.

IV. Conclusion. — Ces études ont été poursuivies et étendues, dans le domaine de l'ultraviolet par G. Rasigni et R. Payan [7] et [8] et dans celui de l'infrarouge par J. Richard [9]. Les résultats obtenus et les interprétations théoriques possibles feront l'objet des deux communications qui vont suivre. Peut-être n'est-il pas inutile cependant de préciser auparavant quelques points.

Les constantes optiques d'un métal sont fonctions de l'influence d'une onde électromagnétique sur le comportement des électrons à l'intérieur de ce métal. Il est donc vraisemblable que, si les constantes optiques des couches minces sont différentes de celles du métal massif correspondant et varient avec l'épaisseur de la couche, cela est dû au fait que les structures de ce métal massif et des couches de différentes épaisseurs sont différentes.

Or, les photographies de couches minces, obtenues par exemple au moyen d'un microscope électronique, montrent que ces couches, et en particulier celles qui sont très minces ( $d < 5 \mu$ ), ont une structure indiscutablement granulaire. Ce fait expérimental est à la base de toutes les tentatives d'explication des propriétés des couches très minces faites jusqu'à présent.

Partant de là on peut supposer : soit que les constantes optiques, à l'intérieur de chaque grain, restent celles du métal massif, soit au contraire qu'elles sont différentes et fonctions des dimensions du grain.

La première hypothèse est à la base des théories élaborées par Maxwell-Garnett [10], Sennett et Scott [11], Malé [12], qui expliquent les variations des constantes optiques par les interactions entre les différents grains de métal constituant une couche mince sans s'inquiéter de la forme de ces grains, et de celles de Gauss [13], E. David [14], Shopper [15], qui, négligeant les interactions entre particules, expliquent les dites variations par la forme de ces particules.

La seconde hypothèse, selon laquelle les constantes sont fonctions des dimensions des grains, a été utilisée en particulier par Meier [16], Wolter [17] et Hampe [18].

Pour rendre compte de l'existence de la bande d'absorption anormale observée avec certains métaux pris en couches minces, et plus généralement des résultats expérimentaux que nous venons très brièvement de résumer, deux tentatives ont été faites.

La première, due à G. Rasigni [19], s'appuie sur la théorie électromagnétique de la lumière et suppose que les constantes optiques, comme semblent le montrer certains résultats expérimentaux,

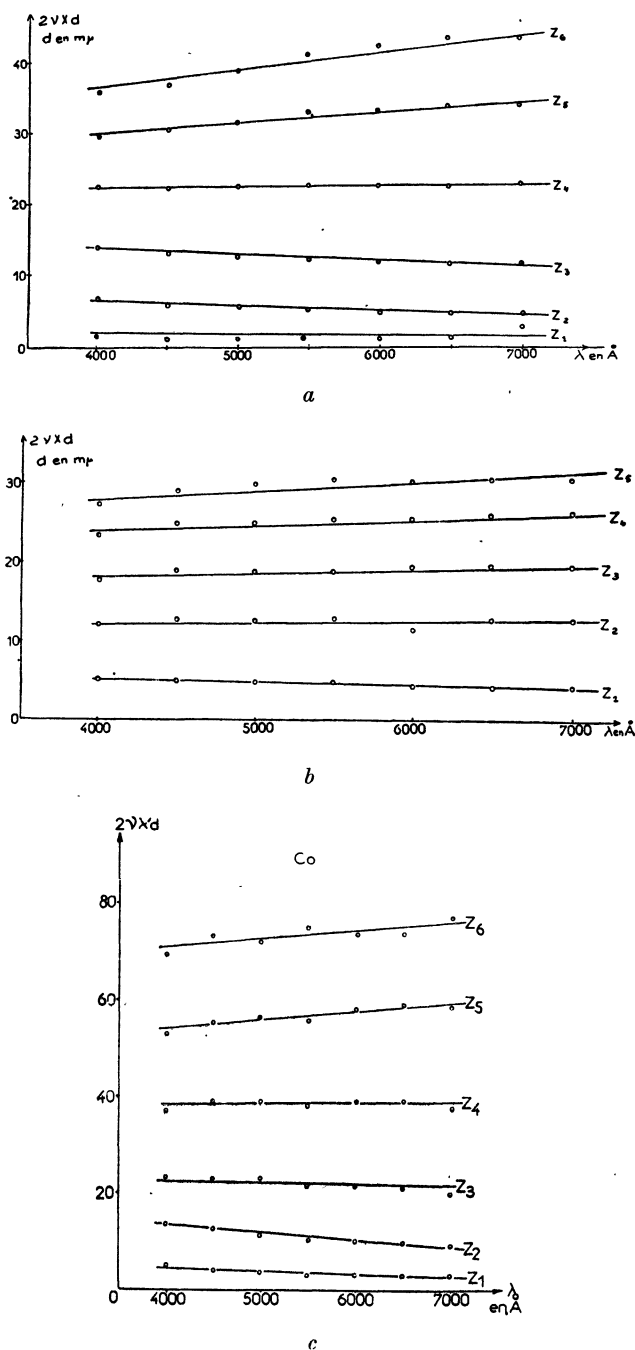


FIG. 8. — Variation de  $2\nu x d$  en fonction de la longueur d'onde pour des couches minces (a, de fer ; b, de nickel ; c, de cobalt).

restent, à l'intérieur de chaque grain, celles du métal massif. Négligeant les interactions entre particules elle explique les anomalies par la forme de ces particules. C'est une extension et un perfectionnement des théories de E. David et Schopper.

La seconde, due à J. Richard [20], fait appel à la mécanique quantique. Elle suppose que les couches

sont granulaires et que les propriétés de la matière qui constitue chaque grain sont différentes de celles de la même matière prise à l'état massif.

Ces deux tentatives d'explication conduisent chacune à des conclusions en accord avec les phénomènes observés, comme vous pourrez le constater en écoutant les deux communications qui vont suivre.

## BIBLIOGRAPHIE

- |   |   |
|---|---|
| [1] WOLTER (H.), <i>Z. Physik</i> , 1939, <b>113</b> , 547.   | [11] SENNETT et SCOTT, <i>J. Opt. Soc. Amer.</i> , 1950, <b>40</b> , 203.                 |
| [2] DAVID (E.), <i>Z. Physik</i> , 1939, <b>114</b> , 389.  | [12] MALÉ (D.), <i>Thèse</i> , Paris, 1954 ; <i>Ann. Physique</i> , 1954, <b>9</b> , 10.  |
| [3] RASIGNI (G.) et RIVOIRA (R.), <i>Rev. Opt.</i> , 1961, <b>40</b> , 341.   | [13] GAUSS, <i>Ann. Physik</i> , 1912, <b>37</b> , 881.                                   |
| [4] RICHARD (J.), <i>Rev. Opt.</i> , 1962, <b>41</b> , 469-478.   | [14] DAVID (E.), <i>Z. Physik</i> , 1939, <b>114</b> , 389.                               |
| [5] GRARD (F.), <i>J. Physique Rad.</i> , 1956, <b>17</b> , 414 ; <i>Acad. Roy. Belg.</i> , 1957, <b>43</b> , 628-640 et 641-646. | [15] SCHOPPER (H.), <i>Z. Physik</i> , 1951, <b>130</b> , 565.                            |
| [6] YAMAGUCHI (S.), <i>J. Phys. Soc.</i> , Japan, 1960, <b>15</b> , 1577.   | [16] MEIER (W.), <i>Ann. Physik</i> , 1910, <b>31</b> , 1017.                             |
| [7] PAYAN (R.) et RASIGNI (G.), <i>C. R. Acad. Sc.</i> , 1962, <b>254</b> , 1272.   | [17] WOLTER (H.), <i>Z. Physik</i> , 1939, <b>113</b> , 547.                              |
| [8] PAYAN (R.), <i>J. Physique Rad.</i> , 1963, <b>24</b> , 156.  | [18] HAMPE (W.), <i>Z. Physik</i> , 1958, <b>152</b> , 476.                               |
| [9] RICHARD (J.), <i>C. R. Acad. Sc.</i> , 1962, <b>254</b> , 2762.   | [19] RASIGNI (G.), <i>Thèse, Rev. Opt.</i> , 1962, <b>41</b> , 383-416, 566-584, 625-649. |
| [10] MAXWELL-GARNETT (J. C.), <i>Phil. Trans. Roy. Soc.</i> , London, 1904, <b>203</b> , 385.                                     | [20] RICHARD (J.), <i>C. R. Acad. Sc.</i> , 1963, <b>256</b> , 4396-4399.                 |