



**HAL**  
open science

# **Les stades initiaux de la formation des couches métalliques minces obtenues par vaporisation thermique sur une surface cristalline**

M. Blackman

► **To cite this version:**

M. Blackman. Les stades initiaux de la formation des couches métalliques minces obtenues par vaporisation thermique sur une surface cristalline. *Journal de Physique et le Radium*, 1956, 17 (3), pp.176-178. <10.1051/jphysrad:01956001703017600>. <jpa-00235337>

**HAL Id: jpa-00235337**

**<https://hal.science/jpa-00235337v1>**

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.



HAL Authorization

## LES STADES INITIAUX DE LA FORMATION DES COUCHES MÉTALLIQUES MINCES OBTENUES PAR VAPORISATION THERMIQUE SUR UNE SURFACE CRISTALLINE

Par M. BLACKMAN.

**Summary.** — A number of metals have been evaporated on to a silver substrate with a flat (111) surface. This is carried out in the electron diffraction camera at a low rate of evaporation and the diffraction pattern is observed in the earliest stages of the formation of the deposit. Quantitative measurements of the average thickness of the deposit at different stages have been made in a particular case by using radioactive copper.

1) L'interprétation des mesures réalisées sur les propriétés physiques des films métalliques minces est considérablement favorisée par la connaissance détaillée de la structure du film. Dans les cas extrêmes on peut le considérer soit comme un monocristal, ou dans le cas opposé comme un agrégat polycristallin. Dans ce dernier cas, la dimension moyenne des cristallites et la densité moyenne du matériau sont des facteurs importants. Dans de nombreux cas cependant le film peut contenir des cristallites possédant une orientation privilégiée ; les dimensions des cristallites peuvent aussi varier dans de grandes proportions. De plus, l'espacement cristallin peut varier quelque peu pour les petits cristallites, ou bien encore dans certains cas, la structure cristalline peut être différente de celle du matériau massif.

L'étude de la structure cristalline d'un film mince pendant sa formation présente par conséquent un intérêt considérable. Dans ce cas, l'utilisation de techniques de diffraction électronique peut apporter des informations très détaillées sur certaines des propriétés d'un agrégat cristallin. En particulier, il est possible de faire des constatations sur les premiers stades de la formation des agrégats, si les conditions d'expériences sont convenablement choisies.

Il est nécessaire dans ce cas d'utiliser la méthode de réflexion, et d'employer un support aussi plat que possible. Les expériences qui ont été faites dans les derniers six mois par le Dr Pashley, M. Newman et M. Kehoe, ont eu pour but de donner des éclaircissements sur deux aspects principaux :

a) la détermination de la limite de sensibilité de la technique de réflexion, c'est-à-dire la plus petite épaisseur de dépôt pouvant être détectée ; b) les stades de croissance des films vaporisés sous des épaisseurs de 50 à 100 Å, y compris l'examen de l'orientation et des dimensions des cristallites.

2) Une grande partie du travail expérimental a été menée sur un support d'argent. Celui-ci est préparé en vaporisant de l'argent sur un mica clivé, à une température d'environ 250° C. Un étude

détaillée a montré que ces films d'argent (qui ont environ 1 000 Å d'épaisseur) se présentent sous forme de monocristaux ; ils ont une surface (111) qui est suffisamment plane pour présenter une réfraction à des électrons d'une énergie de 40 keV.

Les métaux étudiés sont obtenus par évaporation sur des échantillons d'argent, dans une caméra à diffraction électronique, les conditions étant telles que le diagramme de diffraction puisse être observé pendant la vaporisation. La température du support à dans tous les cas été la température ambiante.

Les premières recherches ont été faites sur du cuivre. Ce dernier a un isotope radioactif particulièrement convenable (Cu 64) et on a utilisé du cuivre activé. Ceci permet de déterminer avec une précision raisonnable (~10 %) l'épaisseur moyenne du dépôt, même quand celle-ci ne dépasse pas 1 Å. La surface des échantillons utilisés était d'environ 0,5 cm<sup>2</sup>. La vitesse d'évaporation du cuivre radioactif était généralement voisine de 0,5 Å par unité de surface et par minute. L'angle d'incidence du faisceau électronique pouvait être réduit jusqu'à environ 1/3°, ces très petits angles étant utilisés à détecter la première apparition de dépôt de cuivre. Le diagramme de diffraction du cuivre fut d'abord observé à une épaisseur moyenne de 0,8 Å. Le cuivre était orienté parallèlement au support d'argent. C'est-à-dire avec son plan (111) parallèle à celui de l'argent, et avec les directions (1T0) et (T10) parallèles à la direction (1T0) de l'argent. L'espacement du cuivre était différent de sa valeur normale (supérieure de 1 % environ). Le cuivre avait la forme de noyaux plats de dimensions latérales d'environ 60 Å, et haut de 12 Å. Les dimensions des noyaux n'ont pas paru changer au cours du temps qui a suivi la vaporisation, mais leur nombre était évidemment croissant. A une épaisseur moyenne d'environ 5 Å, un diagramme en anneaux apparut de même qu'un diagramme constitué de points, et la proportion des cristaux de cuivre orientés arbitrairement croissait ensuite constamment jusqu'à ce que le diagramme devienne en grande partie celui du cuivre polycristallin.

3) Une série d'expériences similaires ont été faites avec un grand nombre de corps déposés sur des films d'argent comme support. Dans ce cas les mesures indépendantes de l'épaisseur du dépôt ne purent être faites par suite du manque de traceurs radioactifs convenables. Il est cependant possible de faire des estimations sur l'épaisseur moyenne de la couche. Celle-ci s'obtient en notant l'angle d'incidence pour lequel le diagramme de diffraction dû au support disparaît. Toutes ces expériences ont été faites à la température ambiante. Dans un grand nombre de cas, l'orientation au hasard fut seule observée. Le diagramme de diffraction présentait de (larges) anneaux, même dans les stades initiaux. Ce sont les cas du barium et du calcium, de l'aluminium, du cobalt, du fer, du chrome, du palladium et du tellure. La plupart des diagrammes pour le nickel présentaient des anneaux correspondant à une structure polycristalline, mais il y avait un diagramme évanescant dû à une orientation analogues à celle du cuivre. Le germanium a donné des anneaux exceptionnellement larges, comme ceux du silicium. Ceci est conforme avec ce qui a été trouvé par d'autres chercheurs sur d'autres supports polycristallins ; le diagramme est en accord avec des dimensions cristallines ne dépassant pas beaucoup la cellule unité cubique. Aucun dépôt ne fut obtenu dans ces expériences avec le zinc, le cadmium ou le magnésium ; ceci concorde avec les expériences d'autres chercheurs opérant à faible vitesse d'évaporation.

Parmi les cas qui présentent une orientation bien définie sur l'argent, les plus intéressants sont ceux du plomb, du thallium et de l'étain.

Dans les stades initiaux (1 Å ou moins), le plomb est orienté parallèlement à l'argent. Il se présente sous la forme de noyaux plats et la valeur de son espacement est inférieure à la valeur obtenue aux rayons X, d'environ 2 %. Le diamètre des noyaux est d'environ 80 Å. La hauteur est incertaine car on observe un diagramme étendu de raies. Le type de diagramme demeure inchangé suivant l'épaisseur des dépôts jusqu'à environ 10 Å, le diagramme du plomb augmentant en intensité. Aux environs de cette épaisseur, il apparaît un diagramme en anneaux, comprenant des anneaux fins (dimensions de cristallites : environ 100 Å). Pour des films plus épais, on obtient un diagramme de points avec la même orientation que précédemment (c'est-à-dire, les noyaux ayant une taille et une forme différentes) avec, en même temps, un diagramme intense d'anneaux fins.

Le comportement du thallium est analogue à celui du plomb. On trouve une orientation bien définie pour les couches les plus fines le diagramme étant en accord avec la structure hexagonale du thallium. L'espacement  $a$  pour le thallium est un peu plus faible que la valeur obtenue par les rayons X (d'environ 4 %). Les changements qui

interviennent quand on augmente l'épaisseur sont analogues à ceux donnés pour le plomb.

Le plomb et le thallium montrent qu'il y a un effet de contamination dans la caméra, dans le sens que, l'apparition de gros noyaux (diagrammes de points et d'anneaux fins) tend à disparaître aux plus basses vitesses d'évaporation (environ 1 Å par minute et par surface d'échantillon). A environ trois fois cette vitesse, et au-dessus, l'évolution est toujours conforme à ce qui a été décrit précédemment.

Les premiers signes d'une couche vaporisée d'étain consiste en l'apparition d'un diagramme d'anneaux larges ; celui-ci persiste jusqu'à une épaisseur de quelques angströms. A ce stade, il y a un changement soudain dans la nature du diagramme. Un diagramme consistant en quelques points fins apparaît, bien que les larges anneaux subsistent. En continuant à faire croître l'épaisseur, le diagramme de points s'étend et des anneaux fins apparaissent, ceux-ci correspondant à des dimensions de cristallites d'environ 100 Å ou plus. Le diagramme de points correspond à la structure tétragonale de l'étain, avec le plan  $c$ -a parallèle à la surface (111) de l'argent. Plusieurs orientations équivalentes conduisent au diagramme étendu qui est observé.

A côté des métaux qui présentent des orientations bien définies, il est des cas dans lesquels l'orientation finale est fibreuse. Tels sont l'antimoine et le bismuth. Les stades initiaux et finaux montrent une différence marquée. Les premiers stades sont caractérisés par un diagramme en anneaux larges ; à une épaisseur moyenne d'environ 5 Å, des diagrammes de points et d'anneaux fins apparaissent ; les variations du diagramme de points lors du changement d'azimut montrent la structure fibreuse. Pour le bismuth, les anneaux sont fins et les deux types de diagramme indiquent une dimension très importante des cristallites, environ 100 Å ou plus. Ce diagramme composé persiste pour des couches plus épaisses. Dans le cas de l'antimoine, les anneaux sont toujours larges et disparaissent graduellement quand l'épaisseur de la couche croît, laissant le diagramme à points caractéristique de l'orientation fibreuse.

Le sélénium et le tellure présentent tous les deux un diagramme de points et un diagramme d'anneaux diffus en même temps, et ce caractère persiste pour les films plus épais (au-dessus de 100 Å). Le diagramme de points indique une orientation définie, bien que les détails n'en soient pas encore déterminés. La persistance d'anneaux diffus suggère que deux formes stables sont présentes simultanément.

Un certain nombre d'expériences sont poursuivies sur les stades initiaux de la formation des films métalliques minces sur des supports cristallins non métalliques, en particulier argent et

cuiivre sur mica et sur sel gemme. Ces films sont examinés à des températures différentes en utilisant un four dans l'appareillage à diffraction électronique.

## DISCUSSION

*M. Mayer.* — Avez-vous jamais observé des aspects de diagrammes de diffraction correspondant à de l'oxyde de cuivre, ou d'un autre métal, parmi ceux que vous aviez étudiés ?

STAHL, *J. Appl. Phys.*, 1949, **20**, 1 ; 1949, **20**, 8.  
STAHL und WÄGENER, *Z. techn. Phys.*, 1943, **24**, 280.

et plusieurs autres :

BEECHING, *Phil. Mag.*, 1936, **22**, 938.  
LARK HOROWITZ, PURCELL et YEARIAN, *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 123.  
KAMOGAWA, *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 91.

ont montré qu'il est presque impossible d'avoir des dépôts non oxydés de métaux facilement oxydables par vaporisation dans le « vide dynamique » des caméras de diffraction normales.

*M. Blackman.* — Peut-être pour le cuivre, pas pour les autres métaux.

*M. Crittenden.* — Avez-vous pu préparer des films constitués par un monocristal continu par condensation sur un support cristallin ?

*M. Blackman.* — Nous avons obtenu ce que nous croyons être des monocristaux d'argent par évaporation sur du mica (à 250° C environ). Ils donnaient des bandes de Kikuchi nettes. Il est cependant possible qu'il y ait eu de nombreuses frontières intercrystallines. Des résultats similaires ont été obtenus avec du cuivre, de l'argent et de l'or sur NaCl et KBr à température élevée.

*M. Perrot.* — Je voudrais savoir si l'énergie du faisceau électronique n'influe pas sur l'orientation des cristaux ?

*M. Blackman.* — Nous utilisons des faisceaux de très faible énergie, insuffisante pour chauffer la surface.

*M. Vodar.* — Avez-vous fait un nettoyage ionique de la surface avant la projection ?

*M. Blackman.* — Non.

*M. Vodar.* — L'adhérence des premiers atomes pourrait dépendre beaucoup de la présence des gaz absorbés, et, à ce point de vue, le nettoyage ionique joue un rôle important. La structure lacunaire des dépôts très minces serait peut-être favorisée par la présence de gaz absorbés.

Quelle est la distance de la source d'évaporation de la surface dans vos expériences ?

*M. Blackman.* — Elle est de l'ordre de 15 cm.

*M. Vodar.* — Je pense qu'un faisceau de faible ouverture (c'est-à-dire plus exactement une source vue sous un angle faible à partir d'un point de la surface à recouvrir), favoriserait la formation d'ombres sur une surface, nécessairement non parfaitement plane, et que cela aussi provoque l'apparition d'agrégats (régions éclairées). (Il cite les travaux de plusieurs Américains qui ont également insisté sur l'importance d'une source large pour obtenir un dépôt uniforme.)

*M. Blackman.* — L'échantillon était perpendiculaire au faisceau moléculaire pendant l'évaporation.

*M. Van Itterbeck.* — Je voudrais signaler que Bückel, en Allemagne, a utilisé une caméra à basse température. Il a trouvé une structure orientée pour les métaux déposés à basse température.

Je désire également signaler qu'au laboratoire de la Shell, à Amsterdam, on a trouvé une structure orientée pour du nickel déposé à — 196° C.

*M. Néel.* — Avez-vous fait des dépôts au-dessous de la température ambiante ? Avez-vous une idée de ce qui devrait se passer dans ce cas ?

*M. Blackman.* — Aucune expérience n'a encore été faite au-dessous de la température ambiante. Dans le cas de substances présentant une orientation sur des supports cristallins à la température ambiante ou au-dessus, je suppose que lorsque la température est abaissée, l'orientation devient plus désordonnée, et la taille des cristaux plus petite.