



**HAL**  
open science

## Variation du coefficient de collage de l'argent et de l'or durant leur condensation sur film de MgO

G. Desrousseaux, A. Carlan, Z. Jiang

► **To cite this version:**

G. Desrousseaux, A. Carlan, Z. Jiang. Variation du coefficient de collage de l'argent et de l'or durant leur condensation sur film de MgO. *Journal de Physique II*, 1993, 3 (10), pp.1461-1477. 10.1051/jp2:1993213 . jpa-00247919

**HAL Id: jpa-00247919**

**<https://hal.science/jpa-00247919>**

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.

Classification

Physics Abstracts

68.45 — 68.55 — 81.15G

## Variation du coefficient de collage de l'argent et de l'or durant leur condensation sur film de MgO

G. Desrousseaux <sup>(1)</sup>, A. Carlan <sup>(2)</sup> et Z. Jiang <sup>(2)</sup><sup>(1)</sup> Laboratoire associé au CNRS URA 797<sup>(2)</sup> Laboratoire « Propriétés Physiques des Couches Minces » Université d'Aix-Marseille III, Faculté de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 20

(Reçu le 25 juin 1992, révisé le 26 avril 1993, accepté le 9 juillet 1993)

**Résumé.** — On étudie expérimentalement la dépendance que peut présenter, par rapport au flux métallique incident, la progression vers l'unité du coefficient de collage. Pour cela, on suit cette progression pour l'or et l'argent condensés sur film de MgO à température proche de l'ambiante. Le substrat de MgO est déposé sur un quartz de pesée par évaporation sous ultra-vide à partir d'une cellule de Knudsen. Une autre cellule est utilisée pour déposer l'un de ces métaux sur le film de MgO couvrant le quartz. Les variations  $\theta$  et  $f$  de la température et de la fréquence d'oscillations du quartz de pesée sous le flux d'atomes incidents sont simultanément enregistrées. De telles mesures continues de  $\theta$  et  $f$  permettent de calculer, à tout instant  $t$ , le coefficient  $\eta(t)$ , défini comme le rapport du flux métallique condensé  $q(t)$  au flux d'atomes incidents  $R$ . Nous pouvons, de cette manière, représenter  $\eta(t)$  et examiner le changement d'allure de sa progression vers l'unité lorsque  $R$  croît. Pour interpréter cette progression, nous examinons les effets de la nucléation sur sites préférentiels et de la capture d'adatoms par les germes stables. Un modèle de croissance exponentielle de l'occupation des sites permet un meilleur ajustement théorique des résultats expérimentaux que celui obtenu avec une croissance de la densité de germes stables  $n_s(t)$  en  $(Rt)^{1/3}$ .

**Abstract.** — The incidence rate dependence of the sticking coefficient during the growth of gold (or silver) condensate on MgO film is experimentally investigated for a substrate kept at room temperature. This MgO substrate is deposited on quartz monitor by evaporation under UHV from a Knudsen cell. Then, from another cell, the flux of metal atoms impinges on the MgO film which covers the quartz. Under this flux of incident metal atoms, the changes (respectively  $\theta$  and  $f$ ) of the temperature and of the frequency of the quartz oscillator are then simultaneously recorded. Both continuous measurements enable us to calculate, at different times  $t$ , the sticking coefficient  $\eta(t)$  defined as the ratio between the condensed metal rate  $q$  and the incident rate  $R$ . We use the results to plot  $\eta$  versus  $t$  and examine the slope of  $\eta$ -rise until the time  $t$  at which  $\eta(t)$  reaches unity. The progression of  $\eta(t)$  from zero to unity during the metal deposition is explained by assuming that the nucleation on preferred sites with capture of adatoms at the edge of stable germs is the prevailing condensation mechanism at the initial stage of the condensation. Our experimental results could be fitted better by assuming an exponential growth of the site occupation than an increase of the number density  $n_s(t)$  with  $(Rt)^{1/3}$ .

### 1. Introduction.

Suivant les importances relatives des énergies de liaison entre atomes du dépôt et entre chacun d'eux et le substrat, trois mécanismes de condensation peuvent être envisagés : 1) la croissance couche par couche (Mécanisme de Franck-Van der Merwe) ; 2) la croissance tridimensionnelle (Mécanisme de Volmer-Weber) ; 3) la nucléation tridimensionnelle sur une monocouche de base (Mécanisme de Stranski-Kastranov). Dans le cas où des défauts de structure ou de stœchiométrie constituent des sites préférentiels d'adsorption sur la surface du substrat, le second mode est généralement observé. Ce sera le cas dans la recherche expérimentale que nous présentons. En effet, les substrats sont des films formés sur une lame de quartz en évaporant, sous vide, de l'oxyde de magnésium. Pour minimiser les apports de charges en surface, cette évaporation est effectuée *au moyen d'une cellule de Knudsen* et non d'un canon à électrons. La microscopie électronique par transmission montre que de tels films [1] se présentent comme des mosaïques de microcristaux où se distinguent en grand nombre des

Tableau I. — *Principales caractéristiques de précédentes études expérimentales du coefficient de collage citées en références. (Les traits d'union lient les bornes du domaine étudié).*

[Principal features of the previous experimental works quoted in the text. (The hyphens link the limits of investigated range).]

| REFERENCES | SUBSTRAT         | DEPOT | TEMPERATURE<br>DU SUBSTRAT<br>(K) | EPAISSEURS<br>MASSIQUES<br>(nm) |
|------------|------------------|-------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 3          | NaCl             | Au    | 523 ; 723                         | 0 - 3                           |
| 4          | SiO <sub>2</sub> | Ag    | 748 ; 806 , 865                   | 0 - 40                          |
| 5          | a-C              | Bi    | 308 ; 600                         | 0 - 85                          |
|            | mica             | Bi    | 308 ; 600                         |                                 |
| 6          | a-C              | Bi    | 398 ; 423                         | 0 - 2,3                         |
|            | SiO              | Bi    | 303 ; 383                         |                                 |
| 7          | SiO              | Pb    | 353 , 373 ; 448<br>473 ; 543      | 0 - 46                          |
|            | mica             | Ag    | 353 ; 423 ; 473<br>573 ; 673      | 0 - 2                           |
| 8          | sel<br>gemme     | Au    | 295 ; 538 , 623                   | 0 - 8                           |
| 9          | a-C              | Au    | 543 - 1053                        | 0 - 150                         |
|            | NaCl             | Au    | 540 - 720                         | id                              |
|            | mica             | Au    | 475 - 773                         | id                              |
| 11         | SiO <sub>x</sub> | Sb    | 77 - 333                          | 0 - 60                          |
| 28         | SiO              | Pb    | 353 ; 543                         | 0 - 46                          |
|            | a-C              | Pb    | 343 ; 623                         | 0 - 36,5                        |
|            | SiO              | Ag    | 338 ; 573                         | 0 - 1,2                         |
|            | mica             | Ag    | 353 ; 573                         | 0 - 0,6                         |

accidents de relief révélateurs d'une haute densité de défauts de structure. D'autre part, en l'absence de chauffage sous jet d'oxygène [2] en fin de condensation du MgO, une haute densité de défauts de stœchiométrie apparaît inévitablement à la surface du film en fin de formation.

Au début de la condensation d'un métal sur un matériau de nature différente, certains atomes du flux incident  $R$  peuvent se réévaporer. La partie  $q$  de ce flux  $R$  que représentent les atomes échappant à la réévaporation, croît avec la durée  $t$  d'exposition du substrat. La rapidité de cette croissance dépend principalement de la nature et de la température du substrat comme l'ont montré les travaux [3-13], pour les systèmes dépôt/substrat mentionnés dans le tableau I. Elle peut en outre dépendre du flux incident  $R$  [9, 10]. C'est sur cette dépendance de  $\eta = q/R$  vis-à-vis de  $R$  que porte notre étude expérimentale sur la progression de  $\eta$  vers l'unité pendant que s'écoule le temps  $t$  de l'exposition du substrat au flux  $R$ . L'intérêt d'une connaissance expérimentale accrue de l'évolution dans le temps du coefficient de condensation  $\eta$  apparaît sous un double aspect. D'un point de vue pratique, l'acquisition expérimentale de courbes  $\eta(t)$ , à différentes valeurs de  $R$ , permet ensuite, sous un flux atomique incident préalablement ajusté, de déduire de la seule durée de la condensation le nombre  $n_a$  d'atomes condensés sur l'aire unitaire du substrat. D'un point de vue théorique, cette expérimentation nous renseigne sur les importances relatives des contrôles de la condensation par la *désorption des adatoms* et par leur *capture par les germes stables*. Ce contrôle a fait l'objet de nombreuses recherches théoriques, [14-23] entre autres. La plupart de ces travaux traitent de la consommation d'atomes incidents, soit par nucléation, soit par leur capture par des germes stables. Les uns abordent le problème en examinant les différents flux d'atomes entre les agrégats et entre chacun d'eux et la vapeur. Ces flux sont régis dans le plan de la surface du substrat, par les variations spatiales que présentent les probabilités d'adsorption d'atomes incidents et de capture d'adatoms [14-18]. Les autres utilisent les équations de vitesses que Zinsmeister a introduit dans la nucléation hétérogène [19-23]. Les deux approches font intervenir les migrations des adatoms vues comme des parcours aléatoires s'effectuant par une succession de sauts sur les sites propres au plan cristallin constituant le substrat. Au cours de ces migrations, les adatoms peuvent s'agréger en germes devenant stables dès que leur taille dépasse la taille critique de  $i^*$  atome(s). Hormis ce cas de la nucléation, si, lors de ses visites des germes stables, l'adatome n'est pas capturé avant la fin de son temps de séjour, il désorbe.

Certains chercheurs ont ensuite pris en compte l'éventualité d'une prépondérance de sites d'adsorption plus actifs pouvant, soit constituer des sites préférentiels de nucléation [9, 12, 13, 24, 25, 27, 28], soit être rapidement désertés par des adatoms s'assemblant en germes surcritiques dans leurs intervalles [29, 30], les sites ainsi libérés devenant ensuite réutilisables [31-33].

D'autres, enfin, considèrent l'effet de coalescences, *dynamiques* entre germes mobiles et *statiques* entre germes parvenant au contact par grossissement [33-36].

Une bibliographie complémentaire sur ce sujet peut être trouvée dans les références [37, 38].

Dans le cadre de la condensation des métaux sur oxydes métalliques, nous proposons ci-après, une étude expérimentale de l'effet d'un accroissement du flux métallique incident  $R$  sur l'évolution, avec la durée  $t$ , du coefficient  $\eta$  de condensation (ou de collage) de l'argent et de l'or sur film polycristallin d'oxyde de magnésium.

Pour aborder quantitativement cette étude, nous utiliserons des notations dont nous préciserons préalablement le sens pour plus de clarté. Nous nommerons et noterons ainsi :

- « *couverture atomique* »  $n_a$ , le nombre d'atomes condensés sur l'unité d'aire du substrat ;
- « *épaisseur massique* »  $e_m$ , le quotient du volume de métal condensé par l'aire de son substrat ;

- « flux atomique incident »  $R$ , la quantité d'atomes arrivant sur l'aire unitaire dans l'unité de temps ;
- « flux de condensation »  $q = dn_a/dt$ , la dérivée par rapport au temps du nombre de ces atomes qui, arrivés sur l'aire unité du substrat, y demeurent condensés ; le symbole  $q_c$  désignera le flux de condensation complète qui diffère peu de celui du métal sur lui-même [39] ;
- « taux de couverture »  $Z$ , l'aire fractionnaire du substrat couverte par le métal déposé ;
- « taux de couverture par les zones de capture »  $Z'$ , l'aire fractionnaire du substrat que couvrent les aires de capture d'atomes par les germes stables.

Avec ces notations la valeur instantanée du coefficient de collage s'exprime par

$$\eta \equiv R^{-1}(dn_a/dt) = (v_0 R)^{-1} de_m/dt \quad (1)$$

$v_0 = e_m/n_a$  représentant le volume atomique du métal condensé.

Comme Lee et Rigsbee [13], nous distinguerons ce coefficient instantané  $\eta(t)$  du coefficient intégral ou cumulé  $\eta^c(t) \equiv n_a(t)/Rt$  plus couramment considéré.

## 2. Dispositif et procédure expérimentale.

Notre procédure expérimentale s'apparente à celle utilisée pour l'étude de la condensation de Ag sur SiO<sub>2</sub> par Cinti et Chakraverty [4]. Mais alors que ceux-ci réévaloraient à chaque fois les condensats métalliques, nous, nous les couvrons par un film de MgO au terme de chaque étude.

Les évaporations sont effectuées dans une enceinte en acier inox demeurant entièrement étuvable après son équipement intérieur en vue de cette étude du coefficient de collage. L'ultravide est atteint par pompage ionique à partir du vide primaire, obtenu au moyen d'une pompe à sorption. Trois cellules de Knudsen permettent d'évaporer successivement du MgO puis de l'argent ou de l'or, sur un quartz de pesée dont le boîtier suffit à en limiter l'échauffement. A 5 cm de l'orifice des cellules, les faisceaux d'atomes métalliques sont diaphragmés par des ouvertures de 8 mm de diamètre distantes de 20 cm du quartz. De cette manière, le rayonnement des cellules est écranté. Seul leur cœur éclaire la plage de condensation du métal. Avec ces précautions, pour une vitesse de dépôt de 0,1 nm/min, on limite à 2 degrés par heure l'élévation  $\theta(t)$  de la température  $T_s$  du substrat jusqu'à sa valeur d'équilibre. Cette élévation de température du quartz supportant le substrat de MgO est continûment mesurée par une thermistance. Un écran mobile abrite ce substrat, durant la mise en équilibre thermique des cellules de projection. Les évaporations, à différentes températures  $T_K$  de ces cellules, peuvent ainsi être répétées sans rupture du vide. La pression résiduelle est de l'ordre de quelques  $10^{-8}$  Pa. Durant les évaporations de métal, elle ne remonte pas au-dessus de  $10^{-6}$  Pa. La température  $T_K$  de la cellule d'évaporation du métal est ajustée à partir du courant stabilisé  $I_K$  qui traverse le filament de tungstène chauffant les cellules. La couverture atomique  $n_a$  est déduite de la variation  $f(t)$  de la fréquence  $F(t)$  des oscillations d'un quartz piézoélectrique.

Un enregistreur à 2 voies permet de suivre, en même temps que la variation  $\theta(t)$  de  $T_s$ , l'abaissement  $f(t)$  de la fréquence des oscillations de ce quartz de pesée durant le dépôt de métal sur MgO. La fréquence nominale  $F_0$  du quartz nu est de 6 MHz. La vitesse de défilement du papier d'enregistrement peut être choisie entre 5 mm/min et 2,5 mm/s. Lorsque  $f(t)$  présente un tracé linéaire sur une durée assurant un dépôt métallique d'au moins une dizaine de nanomètres, nous considérons que la pente  $p_c = (df/dt)_c$  de cette portion rectiligne de l'enregistrement de  $f(t)$  représente, à un facteur constant près que nous noterons

$b$ , le flux  $q_c$  de condensation complète. Cette pente donne par conséquent, avec une précision convenable, le flux  $R$  des atomes métalliques incidents. En adoptant pour masses volumiques celles de l'état massif, on trouve que ce facteur  $b$  est respectivement égal à 0,0583 nm/Hz, 0,02 nm/Hz, 0,011 nm/Hz pour MgO, Ag, Au. L'écart entre les valeurs des masses volumiques à l'état divisé et à l'état massif est lié aux changements de distances entre plus proches voisins lors de l'élaboration de la structure microcristalline. La diffraction électronique montre que cette distance se stabilise pour des agrégats de plus de 150 atomes ; la contribution massique de ces germes stables domine très tôt celle des adatoms isolés du gaz bidimensionnel en équilibre avec ces germes.

### 3. Résultats expérimentaux.

En préférant l'utilisation d'une cellule de Knudsen à celle d'un canon à électrons pour évaporer le MgO constituant, sur le quartz, le film destiné à servir de substrat, nous limitons les sites préférentiels à des défauts de structure ou de stœchiométrie [29, 32, 37, 38, 41, 42]. En effet l'apport de charges par les atomes de la vapeur est, de cette façon, réduit aux effets de l'émission thermo-ionique et du transfert d'électrons ayant pu se produire, au cœur de la cellule, lors de l'égalisation des niveaux de Fermi de l'évaporateur et de l'évaporé. D'autre part les éléments de la mosaïque cristalline que constituent ces films de MgO, ont des tailles de l'ordre de la dizaine de nm. Leur image microscopique est, en outre fortement inhomogène. Un tel désordre structural écarte l'éventualité d'une croissance du dépôt couche par couche ou d'une formation de grains sur une monocouche du dépôt [37, 38, 40-42]. Ce désordre élimine également la plausibilité d'une nucléation strictement aléatoire. Nous pouvons ainsi limiter notre étude du coefficient de collage au mode de croissance de Volmer-Weber sur sites actifs de nucléation. Cette manière d'opérer consistant à couvrir le dépôt métallique achevé par un nouveau film continu de MgO permet d'enchaîner une succession d'études du coefficient de collage sans rupture du vide. Ce mode opératoire, n'utilisant que des cellules de Knudsen, nous assure une bonne reproductibilité des conditions de condensation du métal *et de son substrat de MgO*.

Certes, le dispositif expérimental que nous utilisons convient pour l'étude de la condensation s'effectuant suivant l'un des trois mécanismes rappelés en début d'introduction. Mais pour de

Tableau II. — Flux métalliques incidents choisis lors des présentes études expérimentales du coefficient de collage sur film de MgO maintenu à température ambiante.

[Fluxes of impinging metal atoms used for the present experimental investigation of the sticking coefficient on MgO film kept at room temperature.]

| FLUX R D'ATOMES INCIDENTS ( <i>Atomes/nm<sup>2</sup>/s</i> ) |       |       |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| N°   | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
| <b>systèmes</b>  | ----- |       |       |       |       |
| <b>Ag/MgO</b>  | 2,48  | 1,65  | 0,335 | 0,142 | 0,074 |
| <b>Au/MgO</b>  | 0,525 | 0,147 | 0,067 | 0,014 | 0,006 |

telles condensations de l'argent et de l'or sur des films microcristallins de MgO, à des températures proches de celle ambiante, seul le mécanisme de Volmer-Weber est envisageable [1, 24, 41, 42].

Pour chercher l'influence du flux incident  $R$  sur la progression du coefficient de collage  $\eta(t)$ , nous avons suivi, sous flux d'atomes métalliques, la condensation de ces métaux nobles sur des films microcristallins d'oxyde de magnésium à température proche de l'ambiante. Le tableau II donne les valeurs de  $R$  pour les cinq condensations d'argent et d'or que nous présentons. Ces systèmes « dépôt/substrat », conviennent particulièrement [1, 24, 41, 42] pour saisir, au début de la condensation du métal, l'évolution de la nucléation hétérogène sur le mode de « Volmer-Weber ».

Pour permettre un examen détaillé du régime transitoire de la condensation du métal en conservant un large accès au régime permanent, nous transférons en échelle log-log les enregistrements de la variation  $f(t)$  de la fréquence des oscillations du quartz de pesée. Ces enregistrements effectués durant la condensation du métal sur film de MgO, sont présentés pour l'argent en figure 1 et pour l'or en figure 2. Pour plus de clarté dans la présentation des résultats, nous avons, avant ce transfert, retranché à la variation  $f(t)$  l'abaissement de fréquence calculé à partir de la lecture de l'enregistrement de  $\theta(t)$  effectué simultanément à celui de  $f(t)$ . Pour chaque point de mesure cette correction de l'effet de température est déduite d'une courbe d'étalonnage préalablement obtenue par chauffage du quartz sans dépôt. De cette manière, nous pouvons porter en ordonnée l'abaissement de fréquence  $f(t)$  qu'a subi le quartz du fait de sa seule surcharge apportée par le dépôt métallique d'épaisseur  $e_m$ . De ces abaissements de fréquence  $f(t)$ , nous déduisons :

- les épaisseurs :

$$e_m(t) = [0,02 \text{ nm/Hz}] \times f(t) \text{ pour l'argent et } e_m(t) = [0,11 \text{ nm/Hz}] \times f(t) \text{ pour l'or ;}$$

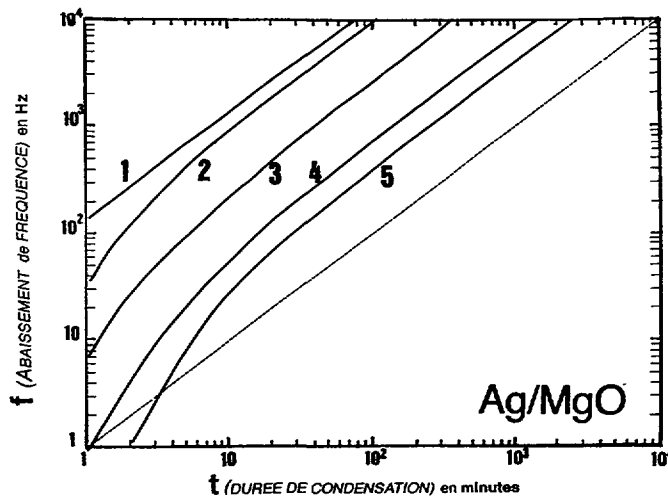


Fig. 1. — Abaissement  $f$  de la fréquence du quartz mesurant l'épaisseur massique d'un condensat d'argent sur un film de MgO en fonction de la durée  $t$  d'exposition du substrat aux différents flux atomiques incidents  $R$  indiqués dans le tableau II. Le tracé en tirets indique la direction sur laquelle s'alignent les graphes en régime permanent de la condensation ( $f \propto t$ ).

[Frequency variation  $f$  of the quartz oscillator (monitoring the mass thickness of silver deposited on MgO film) versus the time  $t$  for the different incident fluxes  $R$  which are given in table II. The discontinuous plot indicates the direction of the graphs in complete condensation regime ( $f \propto t$ ).]

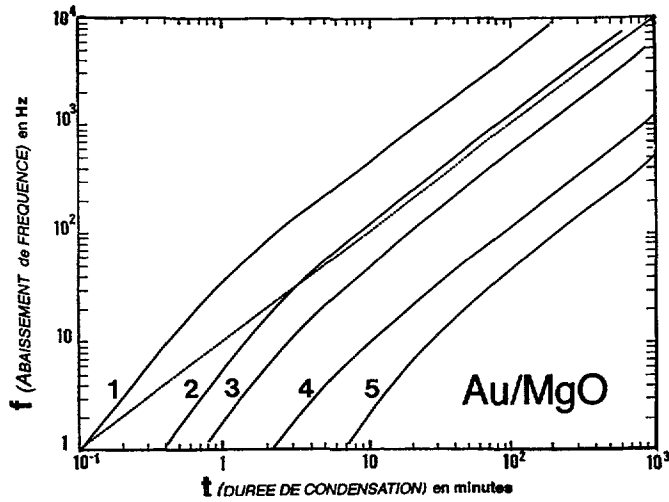


Fig. 2. — Abaissement  $f$  de la fréquence du quartz mesurant l'épaisseur massique d'un condensat d'or sur un film de MgO en fonction de la durée  $t$  d'exposition du substrat aux différents flux atomiques incidents  $R$  indiqués dans le tableau II. Le tracé en tirets indique la direction sur laquelle s'alignent les graphes en régime permanent de la condensation ( $f \propto t$ ).

[Frequency variation  $f$  of the quartz oscillator (monitoring the mass thickness of gold deposited on MgO film) versus the time  $t$  for different incident fluxes  $R$  which are given in table II. The discontinuous plot indicates the direction of the graphs in complete condensation regime ( $f \propto t$ .)]

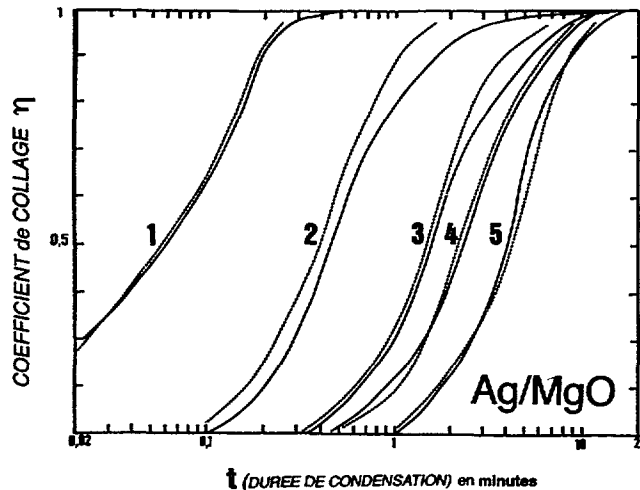


Fig. 3. — Accroissement du coefficient de collage en fonction de la durée  $t$  de la condensation de l'argent sur un film de MgO, pour les différents flux atomiques du tableau II. Les tracés continus représentent l'expérience, ceux discontinus la théorie.

[Variation of the sticking coefficient  $\eta$  as a function of silver condensation time  $t$  for the different fluxes which are given in table II. The solid lines and dashed lines correspond to the experimental data and the theoretical calculations, respectively.]



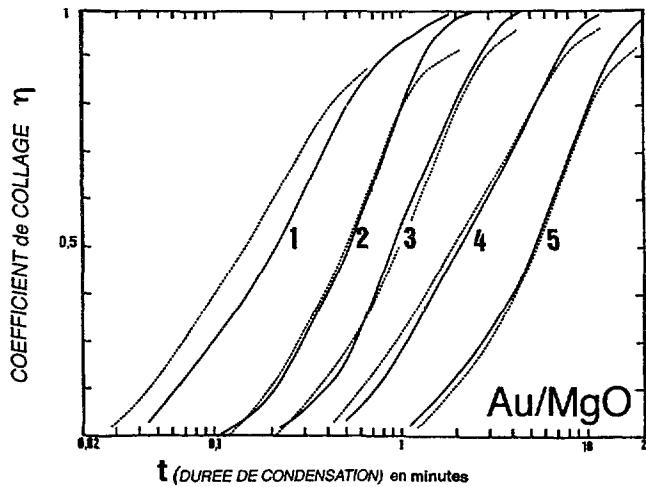


Fig. 4. — Accroissement du coefficient de collage en fonction de la durée  $t$  de la condensation de l'or sur un film de MgO, pour les différents flux atomiques du tableau II. Les tracés continus représentent l'expérience, ceux discontinus la théorie.

[Variation of the sticking coefficient  $\eta$  versus the gold condensation time  $t$  for the different fluxes which are given in table II. The solid lines and dashed lines correspond to the experimental data and the theoretical calculations, respectively.]

- puis, pour chacun de ces métaux, les couvertures atomiques respectives :

$$n_a(t) = [58,5 \text{ atomes/nm}^3] \times e_m(t) \quad \text{et} \quad n_a(t) = [59 \text{ atomes/nm}^3] \times e_m(t),$$

les épaisseurs massiques  $e_m(t)$  étant exprimées en nm.

A partir de ces enregistrements des mesures *in situ* effectuées sous flux, nous calculons, par passage aux accroissements finis, le coefficient de collage  $\eta(t)$ . Nous avons pu ainsi déterminer, pour cinq valeurs  $R$  du flux métallique incident, les évolutions correspondantes du coefficient de collage durant la condensation de l'argent et de l'or sur MgO, représentées *en traits pleins* sur les figures 3 et 4.

#### 4. Interprétation proposée.

Nous avons, à présent, à commenter la confrontation de nos résultats expérimentaux aux théories de la condensation sur le mode de Volmer-Weber. Pour ce faire, nous devons, au préalable, procéder à une brève revue des processus de formation et de leurs formulations en termes de vitesse de nucléation et/ou de densité de noyaux surcritiques.

La condensation d'atomes incidents, sur un substrat exempt de sites préférentiels de nucléation, résulte :

- soit de leur agrégation en un germe surcritique, c'est-à-dire de taille  $i$  supérieure à  $i^*$  (nucléation aléatoire) ;
- soit de leur capture par des noyaux critiques ou par des germes stables antérieurement formés.

Dans le cas où prédominent des défauts pouvant constituer des sites préférentiels de nucléation, l'adatome est stable et par conséquent  $i^* = 0$ .

Pour mettre en évidence la prépondérance de l'un ou l'autre de ces deux processus de nucléation hétérogène, il importe d'établir, pour chacun d'eux, les lois de variation granulométrique susceptibles de les caractériser à ce stade initial de la condensation sur support. A cette fin, la plupart des théories se fondent sur la description de l'évolution des populations des germes stables groupés selon leur taille. On note, pour cela, qu'à tout instant  $t$ , les  $n_a$  atomes condensés sur l'unité d'aire du substrat, isolés ou en germes ( $i$ -mères), se répartissent à travers une suite de classes définies par la taille  $i$ . D'une classe à la suivante, cette taille progressant d'un atome de  $i = 1$  jusqu'à  $i = i_{\max}(t)$ , la relation (1) s'écrit :

$$\eta = R^{-1} \sum_{i=1}^{i_{\max}(t)} i \, dn_i/dt \quad (2)$$

en notant  $n_i$  le nombre de germes de taille  $i$  présents sur l'unité d'aire au temps  $t$ .

On peut poursuivre le raisonnement en introduisant la fréquence d'apparition de germes stables, que l'on appelle vitesse de nucléation usuellement notée  $J$ . On obtient de cette manière  $\eta = i_{\max} J/R$ , en accord avec les expressions de l'ouvrage de synthèse de Lewis et Anderson [37]. On peut également considérer que  $dn_a/dt$  représente un flux de capture d'atomes par une concentration superficielle de  $n_s$  germes stables consommant adatoms et atomes incidents à une vitesse globale  $\gamma_s$ ; nous écrirons alors  $dn_a/dt = n_s \gamma_s$ . Aux très faibles valeurs de  $Z$ , la consommation d'atomes par impacts directs est négligeable devant la collecte d'adatoms par le bord des amas stables; en notant  $\sigma_s$  le coefficient de capture et  $\lambda$  la distance de diffusion des adatoms on peut alors écrire pour la vitesse de capture de chaque germe stable :  $\gamma_s = \sigma_s \lambda^2 R$  et, par conséquent, pour le coefficient de collage :  $\eta = \sigma_s \lambda^2 n_s$ . Ces formules se retrouvent dans l'ouvrage en référence [37].

Dans tous ces concepts, on aboutit à un coefficient de collage  $\eta(t) = R^{-1} iJ(t)$  (et/ou  $\sigma_s \lambda^2 n_s(t)$ ) dont la variation en fonction de  $t$  fait intervenir [37] :

- soit la concentration des germes stables  $n_s(t)$ ;
- soit, sa dérivée par rapport au temps  $t$  qui, sauf disparition de germes stables, égale la vitesse de nucléation instantanée  $J(t)$ .

**4.1 VARIATION DU COEFFICIENT DE COLLAGE AVEC LA VITESSE DE NUCLÉATION  $J_{i^*}(t)$ .** — Si on se réfère à l'expression générale de Walton [43] pour la vitesse  $J$  de nucléation hétérogène, la formulation  $\eta = i_{\max} J/R$  montre que  $\eta$  est indépendant de  $R$  pour  $i^* = 0$  et linéairement dépendant de  $R$  pour  $i^* = 1$  si la nucléation a lieu hors défauts [35]; il en sera également ainsi pour une adsorption sur défauts rapidement désertés par des adatoms migrant pour former des dimères stables entre ces sites de départ [29-33].

Certes, l'applicabilité de cette théorie de Walton [43] a été mise en doute par Corbett et Boswell [44] à l'issue de leur expérience de condensation de l'argent sur molybdénite en soulignant l'anomalie suivante. D'une part, ils trouvent une vitesse de nucléation dépendant linéairement de  $R$  comme dans le cas d'une prépondérance de sites préférentiels de nucléation. D'autre part, ils mettent en évidence une épitaxie incompatible avec une taille nulle des germes critiques. Mais cette contradiction a, par la suite été levée, lorsque l'on a admis que certains  $i$ -mères pouvaient acquérir une mobilité supérieure à celle du monomère dans un tel mode de croissance du condensat. En effet, dans le cas de sites plus actifs, étrangers au réseau cristallin de la surface du substrat, d'autres chercheurs [28-31], ont justifié une élévation de la taille du germe critique à  $i^* = 1$ . Pour cela, ils considèrent que ces sites préférentiels n'interviennent que pour activer le processus d'adsorption. Ces puits d'adsorption seraient ensuite libérés par les adatoms s'évadant vers leurs intervalles pour y constituer des germes stables par

dimérisation ; dans cette conception, on aurait, effectivement  $i^* = 1$ . Certains d'entre eux [32, 33, 35] admettent, en outre, qu'après cette désertion les sites demeurent réutilisables. Cette façon de voir conduit [30, 32] à une vitesse de nucléation  $J_{i^*=1}$  proportionnelle à  $R^2$  et une densité de germes stables variant comme  $t$  en régime de contrôle par la désorption et comme  $t^{1/3}$  en régime de contrôle par la capture. Plus récemment, Gates et Robins [33] ont souligné la nécessité de prendre en compte la mobilité des germes stables dès le début de la condensation incomplète. Ils montrent ainsi que cette densité de germes stables croît comme  $R^{1/3} t^{1/3}$  en régime de condensation incomplète et comme  $R^{4/7} t^{1/7}$  pour une condensation complète.

**4.2 VARIATION DU COEFFICIENT DE COLLAGE  $\eta(t)$  AVEC LA DENSITÉ DE GERMES STABLES  $n_s(t)$ .** — Diverses expressions de  $n_s(t)$  ont pris en compte l'accroissement avec la température de la taille  $i^*$  du germe critique puis l'existence de tailles  $i_m$  favorisant la mobilité des germes susceptibles d'une coalescence dynamique. Elles font intervenir différentes fonctions telles que  $\text{th}(t/\tau_s)$  ou  $[1 - \exp(-t/\tau_s)]^x$  [35, 37] ou  $t^x$  [30, 32, 33, 35], l'exposant  $x$  pouvant être fractionnaire. Pour faciliter la recherche d'une interprétation de nos résultats expérimentaux, nous avons essayé d'ajuster les courbes déduites de nos enregistrements par diverses représentations théoriques de  $\eta(t)$ . Pour cela, dans l'expression générale de  $\eta(t)$ , nous avons utilisé successivement les diverses formules établies pour  $n_s(t)$ . Ces essais nous ont montré que le meilleur ajustement est clairement celui obtenu en prenant  $x = 1$  dans le deuxième type de fonction. Cet ajustement est présenté en tirets sur les figures 3 et 4.

**4.3 VARIATIONS SIMULTANÉES DU COEFFICIENT DE COLLAGE AVEC LA VITESSE DE NUCLÉATION  $J_{i^*}(t)$  ET AVEC LE RAYON DE CAPTURE DES GERMES STABLES DE DENSITÉ CROISSANTE  $n_s(t)$ .** — En fait, la microscopie électronique par transmission montre [1, 41] que, dans les systèmes dépôt/substrat que nous étudions, le rayon  $r$  de la plupart des germes visibles s'écarte peu du rayon le plus probable *durant la condensation incomplète*. L'étroitesse de cette distribution reflète la très faible dispersion des tailles des germes durant l'accroissement de leur densité. Par suite, en prenant  $n_s(t) = \sum n_i(t)$ , nous pouvons d'abord définir sous flux, à chaque instant  $t$ , une taille moyenne

$$i_s(t) \equiv \left\{ \sum_{i=1}^{i(t)} i n_i(t) \right\} / \left\{ \sum_{i=1}^{i(t)} n_i(t) \right\} = n_a(t)/n_s(t) \quad (3)$$

puis une vitesse de grossissement  $\gamma_s = di_s/dt$ . Cette croissance de taille des germes se réalise par consommation d'adatoms et d'atomes incidents.

Suivant une procédure analogue à celles déjà utilisées [5, 15] qui se retrouve détaillée au troisième chapitre de la référence [37], nous noterons respectivement  $\gamma_h$  et  $\gamma_d$  ces contributions à la vitesse  $\gamma_s$  de grossissement des amas stables alimentés *latéralement* à partir de leur halo de capture et *directement* à partir du flux incident.

Avec ces définitions et compte tenu de (3), la relation (1) s'écrit alors à l'instant  $t$  :

$$\eta = R^{-1} [i_s dn_s/dt + n_s \gamma_s] = \eta' + \eta'' \quad (4)$$

$\eta'$  représentant la contribution apportée au collage par la formation de germes surcritiques (nucléation) et  $\eta''$  celle assurée par la capture des adatoms visitant les germes stables.

Dans le régime de condensation incomplète, la théorie prévoit :

- pour les adatoms, sur le halo de capture de ces germes de rayon  $r_s$  [37]

$$\gamma_h = 2 \pi (r_s + \lambda/2) \lambda R ;$$

- et, pour les atomes incidents, sur le germe stable lui-même

$$\gamma_d = \pi r_s^2 R .$$

Nous pouvons alors procéder de manière analogue au raisonnement conduit par Lewis *et al.* [37]. Regroupant sous un même terme ces deux modes d'apports atomiques aux germes stables, nous obtenons, sous forme globale, une vitesse de grossissement  $\gamma_s$  et un nombre de capture  $\sigma_s$  définis par

$$di_s/dt \equiv \gamma_s = \gamma_h + \gamma_s = \pi (r_s + \lambda)^2 R \equiv \sigma_s \lambda^2 R . \quad (5)$$

Pour confronter la théorie à nos résultats expérimentaux, nous devons à ce stade, choisir pour  $n_s(t)$ , l'expression qui donne le meilleur ajustement entre valeurs de  $\eta(t)$  déduites de mesures sous flux et celles prévues par le calcul. Nous bornant à mettre en évidence les meilleurs accords, nous limitons cette présentation de nos essais aux seules confrontations avec deux des théories précédemment mentionnées. L'une [33, 38] est actuellement très largement utilisée ; l'autre [24-26] l'est, à présent, plus rarement ; elle semble, cependant, plus en accord avec nos résultats expérimentaux. Nous la présenterons donc en premier lieu sous le titre ci-après.

**4.3.1 Nucléation sur sites actifs avec germe critique de taille nulle.** — Nous envisageons, à présent, la condensation du métal sur un substrat présentant une haute concentration superficielle de sites actifs de nucléation, à *taille de germe critique nulle* ( $i^* = 0$ ). Nous pouvons [24-27, 45, 48], tant que se vérifie  $Z'(t) \ll 1$ , décrire leur occupation en écrivant la concentration instantanée  $n_s(t)$  des germes stables, sous la forme :

$$n_s = n_p \{1 - \exp(-\nu_e t)\} \quad (6)$$

$\tau_s = \nu_e^{-1}$  représentant une constante de temps liée à la concentration initiale  $n_p$  de sites préférentiels de nucléation, présents sur la surface du substrat.

Pour calculer  $\gamma_h$ , vitesse de grossissement par capture des adatoms atteignant les halos des germes stables, nous avons à distinguer deux situations se présentant successivement. Aux très faibles valeurs de  $Z'$  et de  $n_s$ , les adatoms peuvent parcourir la totalité de leur distance moyenne  $\lambda$  de diffusion sur le substrat sans visite des germes. A faible valeur de  $Z'$ , mais haute concentration  $n_s$  de germes stables,  $\lambda$  est limitée par un libre parcours moyen effectif  $\lambda_e$  de l'adatome avant capture par ces germes stables [18, 34, 47].

Dans la première de ces situations granulométriques, le calcul de la distance moyenne  $\lambda = (D\tau_a)^{1/2}$  de diffusion des adatoms sur la surface du substrat ne fait intervenir que leur temps de séjour  $\tau_a = \nu_a^{-1} \exp(E_a/kT)$  et leur coefficient de diffusion  $D = \nu_d a_0^2 \exp(E_{ds}/kT)$ . Ce calcul s'effectue dès lors à partir de  $\nu_a$  « fréquence de désorption »,  $E_a$  « énergie d'adhésion »,  $E_{ds}$  « barrière de diffusion superficielle »,  $a_0$  et  $\nu_d$  « distance » et « fréquence des sauts ». Cette connaissance de  $\lambda$  permet ensuite, à tout instant, le calcul du facteur  $\gamma_s$  somme des termes  $\gamma_h$  et  $\gamma_d$  qui tiennent compte respectivement de la capture des adatoms et de la consommation directe d'atomes incidents par les germes stables.

Après report des expressions (5 et 6) dans (4), on obtient :

$$\eta = n_p \{i_s R^{-1} \nu_e \exp(-\nu_e t) + \pi (r + \lambda)^2 [1 - \exp(-\nu_e t)]\} . \quad (7)$$

Le nombre  $i_s$  d'atomes de chaque grain s'exprime simplement en fonction de son rayon projeté  $r_s$  lorsque chacun est assimilé à un ellipsoïde de révolution tronqué par le plan du substrat. Dans ce modèle,  $i_s = gr_s^3/v_0$  atomes de volume  $v_0$  ;  $g$  est un coefficient ne dépendant que de l'excentricité et de l'angle de contact des grains ellipsoïdaux [48].

Lorsqu'à faible valeur de  $Z$ , on atteint une haute valeur de  $n_s$ , les zones de capture limitent le libre parcours moyen effectif  $\lambda_e$  des adatoms à une longueur inférieure à  $\lambda$ . Pour tenir compte de cette limitation [18, 34], nous remplacerons  $\lambda$ , dans les relations (5 et 7), par la distance effective  $\lambda_e = \lambda [1 + \sigma_s n_s \lambda^2 / (1 - Z)]^{-1/2}$ . En explicitant  $i_s = n_a/n_s$  d'après (3), l'expression (7) peut s'écrire

$$\eta \equiv \eta' + \eta'' \quad (8)$$

avec

$$\eta' = (n_a/R) \nu_e / [\exp(\nu_e t) - 1] \quad (8a)$$

$$\eta'' = \pi (r_s + \lambda_e)^2 n_p [1 - \exp(-\nu_e t)]. \quad (8b)$$

Le calcul de  $\eta$  à un instant  $t$  fait intervenir trois paramètres de base :  $n_p$ ,  $\lambda_e$  et  $\nu_e$ . Notre mode d'enchaînement de ces études *in situ* de la condensation de ces métaux sur MgO, nous donne la possibilité de reproduire, approximativement, une même densité  $n_p$  de sites actifs de nucléation à la surface des substrats successifs. La densité de ces sites se constituant à la surface de nos films dépend principalement du flux contrôlé des molécules de l'oxyde de magnésium évaporé par effet Joule depuis une cellule de Knudsen. Nous évaluons cette densité de sites ( $2 \times 10^{16} \text{ m}^{-2} \leq n_p \leq 4 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ ) à partir de la densité maximale de germes observables sur micrographies de condensats métalliques, d'une épaisseur de l'ordre de la monocouche, réalisés à flux élevé sur un film de MgO d'une centaine de monocouches. En ce qui concerne  $\lambda_e$  et  $\nu_e$ , un accord entre résultats théoriques et expérimentaux est préalablement recherché en traçant, pour une valeur donnée  $R$  du flux incident, un réseau de courbes  $[\lambda(\nu_e)]_r$ . Ces courbes, à  $t$  constant, sont obtenues en prenant pour valeurs de  $n_a$  et  $\eta$  les ordonnées lues à l'abscisse  $t$  sur les graphes des figures 1 (ou 2) et 3 (ou 4) et en calculant  $\lambda$  en fonction de  $\nu_e$ . Sur le réseau de courbes ainsi constitué, nous recherchons le couple  $(\lambda, \nu_e)$  se centrant sur le domaine du graphe où se distingue une plus forte concentration de points d'intersection entre ces courbes  $[\lambda(\nu_e)]_r$ . La détermination de ce couple révèle une précision satisfaisante aux très faibles valeurs de  $Z$  pour lesquelles  $\lambda_e$  diffère peu de  $\lambda$  : nous obtenons ainsi  $\lambda = 2,7 \text{ nm}$  pour Ag/MgO et  $\lambda = 3,3 \text{ nm}$  pour Au/MgO.

En utilisant les relations (8), le tracé des courbes théoriques de  $\eta(t)$ , représentées *en tirets* sur les figures 3 et 4 peut alors s'effectuer à partir des enregistrements des figures 1 et 2. Il suffit, pour cela, de lire l'abscisse  $t_A$  et l'ordonnée  $\eta_A$  en un point arbitraire A de l'une des courbes des figures 3 (ou 4), correspondant à un flux  $R$  donné. On se reporte ensuite sur la courbe  $n_a(t)$  de la figure 1 (ou 2) qui, pour ce même flux  $R$  du même métal, donne la valeur  $n_a(t_A)$  atteinte par la couverture atomique à l'instant  $t_A$ . Pour une valeur d'essai de  $\nu_e$ , l'expression (6) fournit, par ailleurs,  $n_s(t_A)$  à ce même instant  $t_A$ . On obtient ainsi  $i_s(t_A) = n_a(t_A)/n_s(t_A)$ , puis  $r = (i_s \nu_0/g)^{1/3}$  et  $\lambda_e$ . Il est possible, dès lors, à partir de cette valeur d'essai de  $\nu_e$ , de calculer avec les expressions (8) la valeur de  $\eta$  qui doit finalement être comparée à l'ordonnée  $\eta_A$  du point A. La courbe théorique  $\eta(t)$  peut, de cette façon, être tracée point par point. Au terme de ce tracé, nous sommes alors en mesure d'apprécier l'ajustement de cette courbe théorique  $\eta(t)$  — *représentée en tirets* — à celle obtenue expérimentalement et tracée *en trait continu* sur la figure 3 (ou 4).

Sur la figure 5, nous avons représenté  $\log \nu_e$  en fonction de  $\log R$ . On voit que les couples  $(\nu_e, R)$  donnent sur ce graphe log-log des points s'alignant pour Ag/MgO et Au/MgO sur deux droites de pente égale à 1. La vitesse effective  $\nu_e$  d'occupation des sites préférentiels apparaît donc, comme linéairement proportionnelle à  $R$ .

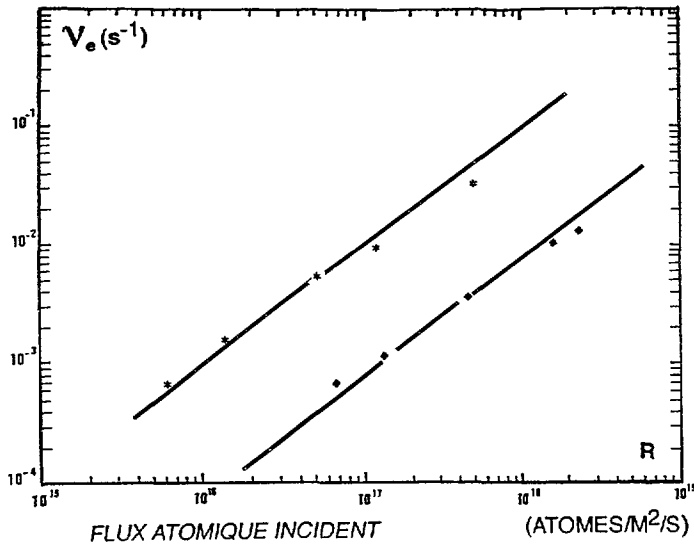


Fig. 5. — Variation linéaire de  $\nu_e$  (vitesse effective d'occupation des sites de nucléation) avec le flux atomique incident  $R$ , pour l'argent ( $\blacklozenge$ ) et pour l'or ( $\star$ ).

[The plot in log-log scale shows the linear relationship between the effective rate  $\nu_e$  of site occupation and the incident atomic flux  $R$ , for silver ( $\blacklozenge$ ) and for gold ( $\star$ ).]

4.3.2 *Nucléation sur sites préférentiels avec stabilisation du germe par dimérisation.* — En dehors de cette conception d'une nucléation par stabilisation de germes sur sites plus actifs où  $i^* = 0$ , d'autres théories ont pris en compte le renouvellement de l'activité de ces sites préférentiels après leur désertion par des adatoms [9, 32, 50]. Dans leur concept de la nucléation où  $i^* = 1$ , le dimère devient ainsi le plus petit germe stable. Cette restitution d'activité des sites désertés conduit à une variation de  $n_s$  avec  $t$  tant que la désorption contrôle le mécanisme et avec  $t^{1/3}$  lorsque s'instaure la prédominance d'un contrôle par la capture. Plus récemment, Gates et Robins [33] ont considéré en outre l'influence de la taille sur la mobilité de germes stables. Ils aboutissent ainsi à des expressions dans lesquelles  $n_s(t)$  croît comme  $t^{1/3}$  pour un contrôle par la réévaporation et  $t^{1/7}$  pour un contrôle par la capture. En portant ces expressions de  $n_s(t)$  dans la relation (4), nous avons tracé les courbes théoriques de  $\eta(t)$  relatives aux systèmes et aux flux incidents de notre expérimentation. Nous avons constaté sur ces courbes théoriques que la pente de la progression de  $\eta(t)$  vers l'unité était nettement moins forte que celle que montrent les courbes de  $\eta(t)$  déduites des enregistrements de  $f(t)$ .

4.3.3 *L'occupation de sites préférentiels et leur libération.* — La constatation de ce moindre accord n'écarte nullement l'éventualité d'une coalescence dynamique de germes devenant mobiles dans un certain intervalle de tailles. On peut en effet admettre que, lors de chaque coalescence par mobilité, un agrégat ne déserte un site que pour atteindre un autre germe stable qui s'est maintenu sur son site de nucléation. La fréquence de telles coalescences devient ainsi une fréquence de désertion des sites. La constante  $\nu_e$  ne dresserait dès lors qu'un bilan de la rapidité de chacun de ces phénomènes antagonistes que constituent l'occupation des sites préférentiels et leur désertion par des germes stables devenus mobiles après leur grossissement sous flux. Cette conception d'une compétition immédiate entre nucléation et coalescence est suggérée par l'examen des figures 6 et 7. La représentation de  $\eta'/\eta''$  en fonction du temps

permet d'apprécier la durée de la prédominance de  $\eta'$  (contribution de la nucléation) sur  $\eta''$  (contribution de la capture), pour différents flux d'atomes incidents d'argent (Fig. 6) et d'or (Fig. 7). Ces figures font, entre autre, ressortir l'accroissement de la durée de la supériorité de  $\eta'$  sur  $\eta''$  quand le flux incident  $R$  diminue. Or comme l'ont montré de précédentes études *sous flux* [1, 51, 52], cet abaissement de  $R$  a pour effet granulométrique d'accélérer la croissance de taille des grains et de retarder celle de leur densité. Une telle évolution granulométrique, explicable par une compétition plus précoce entre nucléation et coalescence se traduit, à un instant donné, par un ralentissement de la progression de  $Z$  avec la durée  $t$  du dépôt. Le retard dans la progression de  $\eta''(t)$ , prolonge le maintien de  $\eta'/\eta''$  au-dessus de l'unité. C'est précisément ce que montrent les figures 6 et 7.

Cette interprétation se confirme lorsque l'on compare ensuite les condensations de l'argent et de l'or sous un même flux incident (courbes 4 de la figure 6 et 2 de la figure 7 ou 5 de la 6 et 3 de la 7). Cette dominance de  $\eta'$  sur  $\eta''$  observée sur les courbes relatives aux systèmes Ag/MgO est, en effet, plus durable que sur celles relatives à Au/MgO. Et de fait, l'expérience montre que, pour le système Ag/MgO, les phénomènes de coalescence plus précoces et plus importants conduisent à une granulométrie caractérisée par de plus faibles concentrations de grains de plus grand diamètre moyen. La comparaison des figures 6 et 7 fait clairement apparaître cette tendance granulométrique de la coalescence qui minimise  $Z'(t) = \eta''(t)$  et doit donc se traduire par un niveau de  $\eta'/\eta''$  plus élevé dans le cas de Ag/MgO. L'amplification de cette tendance par une diminution du flux incident pour les deux systèmes accrédite cette

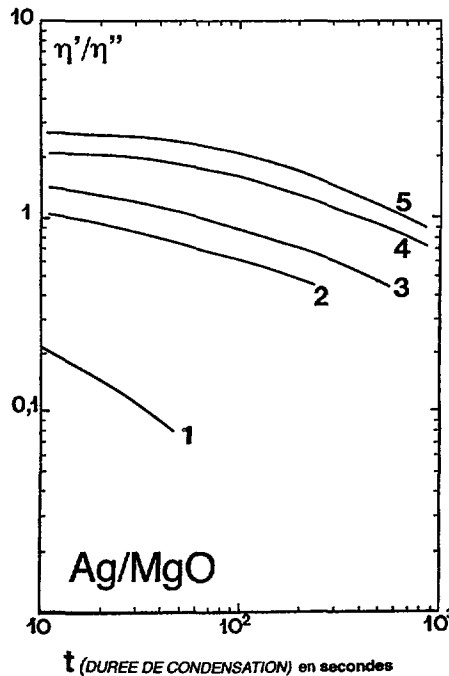


Fig. 6. — Variation du rapport  $\eta'/\eta''$  avec la durée  $t$  de la condensation de l'argent sur film de MgO ; les coefficients de condensation  $\eta'$  et  $\eta''$  tiennent respectivement compte des vitesses d'accroissement de la concentration et de la taille de germes stables.

[Ratio  $\eta'/\eta''$  versus the condensation time ; the condensation coefficients  $\eta'$  and  $\eta''$  take into account the increase rates of the number density and the size of stable germs for Ag/MgO, respectively.]

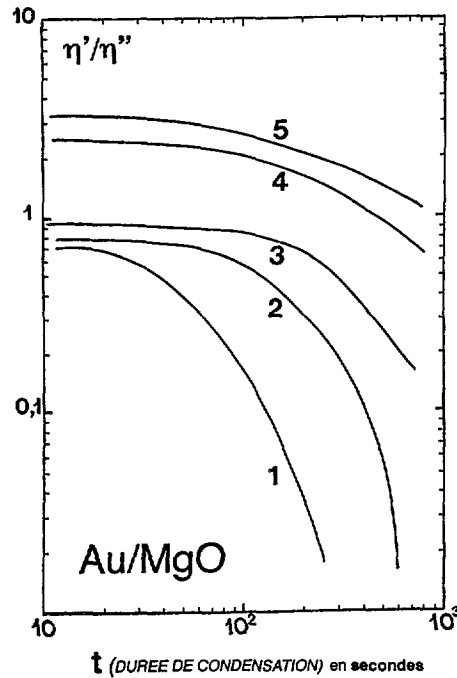


Fig. 7. — Variation du rapport  $\eta'/\eta''$  avec la durée  $t$  de la condensation de l'or sur film de MgO : les coefficients de condensation  $\eta'$  et  $\eta''$  tiennent respectivement compte des vitesses d'accroissement de la concentration et de la taille de germes stables.

[Ratio  $\eta'/\eta''$  versus the condensation time ; the condensation coefficients  $\eta'$  and  $\eta''$  take into account the increase rates of the number density and the size of stable germs for Au/MgO, respectively.]

interprétation de  $\nu_e$  comme une différence de rapidité des phénomènes de nucléation et de coalescence.

### 5. Conclusion.

En raison de la haute densité des défauts de structure et de stœchiométrie à la surface de substrat, nous écartons l'éventualité de nucléations par dimérisation d'adatoms hors de ces sites préférentiels. Leur remise à disponibilité pour une nucléation secondaire après leur désertion par suite de coalescences dynamiques [1], peut n'impliquer que la mobilité de certains germes vers d'autres restés ancrés sur leur site d'origine. Dans ces conditions, la taille du germe critique sera  $i^* = 0$  (et non  $i^* = 1$  comme dans le cas d'une germination entre sites [30, 32]). De fait, les croissances de  $n_s$  suivant des puissances du temps  $t$  à exposant fractionnaire ou entier, vérifiées par d'autres sur des surfaces supposées exemptes de défauts, ne se prêtent pas à un ajustement convaincant de nos courbes expérimentales par des tracés théoriques. Pour les mêmes raisons, nous n'avons pu obtenir un ajustement convenable en utilisant des théories atomistiques de la nucléation selon lesquelles les germes stables se formeraient par  $i$ -mérisation d'adatoms hors des sites d'adsorption désertés par des germes devenus mobiles en grossissant. En effet ces théories conduisent également à des variations de  $n_s$  suivant des puissances de  $t$  à exposants fractionnaires [13, 33, 49]. Nous avons cependant montré que cela n'excluait nullement la prise en compte de la mobilité des dimères ou de tout autre  $i$ -mère [33].



Aux très faibles valeurs de  $Z$  du régime de condensation incomplète, la formulation  $\eta = n_s \lambda^2 \sigma_s$  paraissait devoir être complétée par un terme dépendant de  $dn_s/dt$ . Nous avons, pour cela, préféré considérer simultanément les contributions  $\eta'$  et  $\eta''$ , prenant respectivement en compte la vitesse de nucléation et les vitesses d'apports atomiques aux germes stables par incidence directe ou par visites d'adatoms.

Pour exprimer  $\eta$  en fonction du temps  $t$ , nous avons à expliciter  $n_s(t)$ ;  $i^* = 0$  conduit pour  $n_s$  à l'expression  $n_s = n_p [1 - \exp(-\nu_e t)]$ . Avec cette formulation, nous obtenons, pour les systèmes Ag/MgO et Au/MgO, un ajustement très convenable des courbes théoriques  $\eta(t)$  aux tracés expérimentaux de  $\eta(t)$ , pour cinq vitesses couvrant un large domaine.

### Remerciements.

Les auteurs remercient M. J. Reynouard pour sa judicieuse collaboration technologique dans la conception et la réalisation de l'équipement de l'enceinte d'évaporation et son inlassable souci d'un meilleur déroulement de l'expérimentation effectuée au Laboratoire des Propriétés Physiques des Couches Minces.

### Bibliographie

- [1] Desrousseaux G., Robrieux B., Renou A., Carlan A., Schaffar H., Gillet M., « Atomes, Molecules and Clusters », *Z. Phys. D* **25** (1990) 753.
- [2] Morehead R. D., Poppa H., *Thin Solid Films* **58** (1979) 169.
- [3] Schmeisser H., Harsdorff M., *Z. Naturforsch.* **25a** (1970) 1896.
- [4] Cinti R. C., Chakraverty B. K., *Surf. Sci.* **30** (1972) 109.
- [5] Fujiwara S., Terajima H., *Philos. Mag.* **27** (1973) 853.
- [6] Ozawa S., Fujiwara S., *Thin Solid Films* **37** (1976) 73.
- [7] Ozawa S., Fujiwara S., Proc. 7th Int. Vacuum Congr. and 3rd Int. Conf. on Solid Surface (Berger, Vienna, 1977) p. 1627.
- [8] Anton R., Harsdorff M., Paunov M., Schmeisser H., Proc. 6th Int. Vac. Congr. (Japan, 1974) *J. Appl. Phys. (Suppl.)* **2** (1) (1974) 563.
- [9] Harsdorff M., *Thin Solid Films* **90** (1982) 1.
- [10] Gotoh T., Mirasawa S., Kinoshita K., *Thin Solid Films* **87** (1982) 385.
- [11] Mori H., Hashimoto M., *Thin Solid Films* **205** (1991) 29.
- [12] Lewis B., Campbell D. S., *J. Vac. Sci. Technol.* **4** (1967) 209.
- [13] Lee Y. W., Rigsbee J. M., *Surf. Sci.* **173** (1986) 30 ; **173** (1986) 41.
- [14] Halpern V., *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 4627.
- [15] Lewis B., *Surf. Sci.* **21** (1970) 273 ; **21** (1970) 289.
- [16] Sigsbee R. A., *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 3904.
- [17] Lewis B., Halpern V., *J. Cryst. Growth* **33** (1976) 39.
- [18] Lewis B., Rees G. J., *Philos. Mag.* **29** (1974) 1253.
- [19] Zinsmeister G., *Vacuum* **16** (1966) 529.
- [20] Zinsmeister G., *Thin Solid Films* **2** (1968) 497 ; **4** (1969) 363.
- [21] Logan R. M., *Thin Solid Films* **3** (1969) 59.
- [22] Markov I., *Thin Solid Films* **6** (1970) 119.
- [23] Routledge K. J., Stowell M. J., *Thin Solid Films* **6** (1970) 46.
- [24] Robins J. L., Rhodin T. N., *Surf. Sci.* **2** (1964) 346.
- [25] Hamilton J. F., Logel P. C., *Thin Solid Films* **16** (1973) 49 ; **23** (1974) 89.
- [26] Robinson V. N. E., Robins J. L., *Thin Solid Films* **5** (1970) 313.
- [27] Stowell M. J., Hutchinson T. E., *Thin Solid Films* **8** (1971) 411.
- [28] Ozawa S., Fujiwara S., *Thin Solid Films* **57** (1979) 253.
- [29] Lewis B., Jordan M. R., *Thin Solid Films* **6** (1970) 1.
- [30] Zinsmeister G., *Thin Solid Films* **7** (1971) 51.

- [31] Cinti R. C., Chakraverty B. K., *Surf. Sci.* **30** (1972) 125.
- [32] Lane G. E., Anderson J. C., *Thin Solid Films* **26** (1975) 5.
- [33] Gates A. D., Robins J. L., *Thin Solid Films* **149** (1987) 113.
- [34] Venables J. A., *Philos. Mag.* **27** (1973) 697.
- [35] Robinson V. N. E., Robins J. L., *Thin Solid Films* **20** (1974) 155.
- [36] Kinoshita K., *Thin Solid Films* **85** (1981) 223.
- [37] Lewis B., Anderson J. C., « Nucleation and Growth of Thin Films » (Academic Press, New York, 1978).
- [38] Robins J. L., *Appl. Surf. Sci.* **33/34** (1988) 379.
- [39] Chopra K. L., *Thin Film Phenomena* (Mc Graw Hill Book Company, New York 1969) p. 151.
- [40] Bauer E., Green A. K., Kuntz K. M., Poppa H., « Problèmes Fondamentaux dans la Physique des Couches Minces », R. Niedermayer, H. Mayer Eds. (Gottingen-Vandenhoeck & Ruprecht, 1966) pp. 135-152.
- [41] Métois J. J., Heinemann K., Poppa H., *Thin Solid Films* **41** (1977) 197.
- [42] Henry C. R., Poppa H., *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (1988) 1113.
- [43] Walton D., *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 2182.
- [44] Corbett J. M., Boswell F. W., *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 2663.
- [45] Stowell M. J., *Philos. Mag.* **21** (1970) 125.
- [46] Desrousseaux G., Carlan A., Robrieux B., Schaffar H., Faure R., *Mater. Chem. Phys.* **15** (1986) 379.
- [47] Hirth J. P., *J. Cryst. Growth* **17** (1972) 63.
- [48] Desrousseaux G., Trompette J., Faure R., Schaffar H., Dussaulcy J. P., *Thin Solid Films* **98** (1982) 139.
- [49] Venables J. A., Proc. IX IVC - V ICSS, J. De Segovia Ed. (Madrid, 1983) pp. 26-34.
- [50] Krohn M., Bethge H., Proc. IX IVC - V ICSS, J. De Segovia Ed. (Madrid, 1983) pp. 373-381.
- [51] Carlan A., Desrousseaux G., Vidal B., Renou A., *Rev. Phys. Appl.* **24** (1989) 693.
- [52] Vidal B., Desrousseaux G., Carlan A., *Thin Solid Films* **195** (1991) 199.