HAL
open science

Structure, propriétés électriques et travail de sortie de couches doubles indium / or .

Christian Marliere

To cite this version:

Christian Marliere. Structure, propriétés électriques et travail de sortie de couches doubles indium / or .. Optique [physics.optics]. Université Paris Sud - Paris XI, 1985. Français. NNT : . pastel-00716179

HAL Id: pastel-00716179

https://pastel.hal.science/pastel-00716179v1

Submitted on 10 Jul 2012

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.

T H È S E PRÉSENTÉE

POUR L'OBTENTION

DU

DIPLÔME DE DOCTEUR DE 3E CYCLE

À

L'UNIVERSITÉ D'ORSAY

- PARIS 11 -

SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE DU SOLIDE

PAR M. CHRISTIAN MARLIÈRE

SUJET DE LA THÈSE : STRUCTURE, PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET TRAVAIL DE SORTIE DE COUCHES DOUBLES INDIUM / OR.

SOUTENUE LE 5 MARS 1985 DEVANT LA COMMISSION COMPOSÉE DE :

M.	J. FRIEDEL	PRÉSIDENT
M.	A. AUTHIER	EXAMINATEUR
M.	C. IMBERT	"
M.	C. PARISET	"
M.	J.P. CHAUVINEAU	"

REMERCIEMENTS

Monsieur le Professeur FRIEDEL m'a fait l'honneur d'accepter de présider mon jury de thèse ; je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie beaucoup Monsieur le Professeur AUTHIER pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et pour sa participation au jury.

Je remercie très vivement Monsieur CHAUVINEAU qui a dirigé ces travaux et m'a apporté en toutes circonstances une aide bienveillante et efficace.

Je souhaiterais exprimer aussi ma reconnaissance à Monsieur le Professeur PARISET pour avoir accepté de faire partie de mon jury et pris une part de son temps pour juger mon travail, qui est le prolongement des recherches qu'il avait entreprises à l'Institut d'Optique.

Je remercie Monsieur le Professeur IMBERT d'avoir honoré de sa présence la Commission d'Examen de cette thèse.

Je voudrais dire combien j'ai apprécié la collaboration amicale et efficace des chercheurs et techniciens du Laboratoire de Couches Minces de Monsieur Chauvineau ; je les remercie très chaleureusement.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Mesdames Hoffeurt et Dufour sans qui cette thèse n'aurait jamais été dactylographiée ni reproduite.

-=-=-=-

PLAN

0. INTRODUCTION ..... p. 6

1. RESISTIVITE ELECTRIQUE DE FILMS METALLIQUES MINCES p. 9

1.1. Introduction ..... p. 9

1.1.1. Cas des matériaux massifs - règle de Matthiessen. p. 9

1.1.2. Couches minces. p.10

1.2. Etude d'une couche métallique simple. p.10

1.2.1. Modèle de Fuchs-Sondheimer. p.10

1.2.2. Modèle de Lucas. p.13

1.2.3. Modèle de Cottey. p.13

1.2.4. Autres modèles. p.16

1.2.4.1. Modèle de Parrot. p.16

1.2.4.2. Etude de la rugosité de surface. p.16

1.2.4.3. Influence des joints de grain. p.17

1.2.5. Conclusion. p.17

1.3. Etude d'une double couche métallique. p.18

1.3.1. Présentation. p.18

1.3.2. Modèle de Lucas. p.18

1.3.3. Modèle de Dimmich-Warkusz. p.20

1.3.4. Conclusion. p.25

1.4. Hétéroépitaxie et nature atomique de l'interface. p.26

1.4.1. Introduction p.26

1.4.2. Pseudomorphisme-Théorie de Frank-Van der Merwe p.26

1.4.3. Pseudomorphisme-Théorie de Markov-Milchev. p.30

2. LE TRAVAIL DE SORTIE : DEFINITION ET DETERMINATION THEORIQUE p.32

2.1. Introduction p.32

2.2. Définition du travail de sortie p.32

2.3. Méthodes de calcul du travail de sortie p.33

2.3.1. Modèle à un électron dans un potentiel effectif. p.33
2.3.2. Couche dipolaire. p.34
2.3.3. Théorie de la fonctionnelle de densité. p.36

2.3.3.1. Théorème de Hohenberg-Kohn. p.36
2.3.3.2. Modèle du fond uniforme. p.37
2.3.3.3. Cas d'un film métallique mince. p.38

2.3.4. La discussion de la validité du modèle à un électron. p.41
2.4. Conclusion. p.42

3. DESCRIPTIF DES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX p.45

3.1. Montage de mesure de résistance électrique. p.45

3.1.1. Système de pompage. p.45
3.1.2. Supports des dépôts. p.45
3.1.3. Description du porte-échantillons. p.46
3.1.4. Liaisons électriques. p.48
3.1.5. Dispositif d'évaporation. p.48
3.1.6. Système de contrôle de l'épaisseur. p.49
3.1.7. Méthodes de mesures et système d'acquisition des données. p.49

3.1.7.1. Mesure de résistance. p.49
3.1.7.2. Mesure de température. p.49

3.2. Montage de mesure du travail de sortie. p.51

3.2.1. Mesures absolues. p.52
3.2.2. Mesures relatives. p.52

3.2.2.1. Principe de la méthode de Kelvin. p.52
3.2.2.2. Méthode de Kelvin modifiée. p.54

3.2.3. Réalisation pratique. p.54

3.2.3.1. Schéma de base. p.54
3.2.3.2. Lame mobile. p.56
3.2.3.3. Electronique. p.56

3.3. Etalonnage de la balance à quartz. p.60

3.3.1. Réalisation pratique des lames d'étalonnage. p.60

3.3.1.1. Film d'or. p.60

3.3.1.2. Cas de l'indium. p.61

3.3.2. Méthodes de détermination de l'épaisseur. p.62

3.3.2.1. Rayons X rasants. p.62

3.3.2.2. Diffraction de rayons X. p.65

3.3.3. Résultats et discussion. p.65

3.3.3.1. Couches d'or. p.65

3.3.3.2. Couches d'indium. p.65

4. ETUDE DES COUCHES DOUBLES : MECANISME DE DIFFUSION DES ELECTRONS EN VOLUME ET EN SURFACE. p.69

4.1. Dépôt d'or sur une couche de base d'or recuit. p.69

4.1.1. Méthode expérimentale. p.69

4.1.1.1. Préparation de la couche de base. p.69

4.1.1.2. Dépôt d'une surépaisseur d'or. p.71

4.1.2. Résultats. p.71

4.1.3. Discussion. p.76

4.2. Dépôt d'indium sur une couche de base d'indium recuit. p.78

4.2.1. Expérience. p.78

4.2.2. Résultats. p.80

4.2.3. Conclusion. p.85

5. ETUDE DES COUCHES MIXTES (Au/In) : RÔLE DE L'INTERFACE DANS LA DIFFUSION DES ELECTRONS DE CONDUCTION. p.92

5.1. Introduction. p.92

5.2. Dépôt d'indium à 20K sur une couche d'or recuite p.92

5.3. Dépôt d'indium à 77K sur une couche d'or recuite p.95

5.3.1. Mesure de résistance électrique p.95

5.3.1.1. Oscillations de rugosité. p.95

5.3.1.2. Oscillations de grande période : Effet de taille quantique. p.97

5.3.2. Spectroscopie des électrons Auger. p.101

5.3.3. Mesure du travail de sortie. p.103

5.4. Dépôt d'indium sur Or pour T > 100K. p.109

5.4.1. Mesure de résistance. p.109

5.4.2. Mesure de travail de sortie. p.109

5.4.3. Effet Auger. p.109

5.5. Détermination des coefficients R et T de la théorie de D.W. p.109

5.5.1. Introduction. p.109

5.5.2. Détermination expérimentale directe de R et T. p.112

5.5.3. Comparaison des courbes expérimentales $R = R(t_{in})$ à $T = C^{st}$ avec le modèle D.W. p.117

5.5.3.1. Courbes expérimentales. p.117

5.5.3.2. Simulations. p.121

5.5.3.2.1. Principe. p.121

5.5.3.2.2. Résultats. p.122

5.6. Influence de l'épaisseur d'indium sur les chargements à l'interface Au/In et dans la structure de la couche d'indium. p.128

5.6.1. Introduction. p.128

5.6.2. Influence de la nature des interfaces dépôt/substrat ou dépôt/vide sur l'E.T.Q. p.128

5.6.3. Présentation des expériences. p.129

5.6.4. Dépôt d'indium d'épaisseur supérieure à 6 M.C. p.134

5.6.4.1. 1er dépôt. p.134

5.6.4.2. Deuxième dépôt : 30nm. p.134

5.6.4.3. Remarque. p.134

5.6.4.4. Interprétation. p.136

5.6.5. Dépôt d'indium d'épaisseur comprise entre 2 et 5 monocouches. p.136

5.6.5.1. 1er dépôt. p.136

5.6.5.2. Dépôt de 30nm. p.138

5.6.5.3. Interprétation. p.142

5.6.6. Dépôt d'1 M.C. d'indium. p.142

5.6.6.1. 1er dépôt. p.142

5.6.6.2. Dépôt d'épaisseur supérieure à 6 M.C. p.144

5.6.7. Remarque sur les épaisseurs limites. p.144

5.6.8. Discussion. p.148

5.6.8.1. Interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

a) Récapitulation. p.148

b) Hypothèses. p.152

5.6.8.2. Dislocations d'interface : théorie de Van der Merwe et expériences de Hilla et Gillet. p.154

5.6.9. Cas où la température maximale du premier recuit de la bicouche In/Au atteint 250K. p.156

5.6.9.1. Dépôt d'1 M.C. d'indium. p.156

5.6.9.2. Dépôt de θ monocouches avec $\theta > 2$ M.C. p.158

CONCLUSION p.161

BIBLIOGRAPHIE p.164

INTRODUCTION

Les systèmes à rapport surface sur volume (S/V) élevé tiennent une place de plus en plus primordiale dans la physique contemporaine pour les connaissances qu'ils apportent sur les phénomènes de base et pour les nombreuses applications techniques possibles.

Remarquons toutefois que Dame Nature n'avait pas attendu le physicien moderne pour entrevoir les avantages qu'offrait un grand rapport (S/V) en accordant à l'homme le néocortex à taux S/V le plus élevé (grâce aux circonvolutions) de toutes les espèces animales permettant de la sorte son développement spectaculaire (réf. 1).

Plus près de nous le chimiste du début du siècle s'est interrogé sur le rôle essentiel des surfaces dans les phénomènes de catalyse : pourquoi, par exemple, la vitesse de synthèse de l'ammoniac s'accroît-elle quand les réactifs sont au contact de fer (et qui plus est à l'état divisé) plutôt que de cuivre.

Malheureusement il n'a pas été possible de répondre rapidement à ces questions. Pour un solide comme la glace un volume cubique de 1cm de côté contien 3.10^{22} molécules mais la densité en surface vaut 10^{15} molécules par cm^2. Il faut donc disposer de moyens d'investigation permettant de séparer le signal provenant des 10^{15} molécules en surface de celui issu des 10^{22} molécules situées dans un cube de même surface de base et de un centimètre de hauteur.

De plus une surface propre et de nature parfaitement contrôlée et reproductible est indispensable pour mener des expériences significatives. Ce n'était pas le cas avec les installations de pompage du début des années 60 où le vide limite n'était que de 10^{-6} torr. Or à cette pression il se dépose sur le substrat (en supposant que toutes les molécules

heurtant sa surface restent collées) l'équivalent d'une couche monomoléculaire d'impuretés toutes les dix secondes.

Ces vingt dernières années des progrès technologiques considérables furent faits, permettant d'atteindre des vides dans la gamme des 10^{-10} torr et donnant aux expérimentateurs des moyens d'investigation de plus en plus sensibles et performants. Ainsi ont pu s'ouvrir de nouvelles voies de recherche.

L'une d'entre elles consiste en l'étude de composés dits multi-couches constitués d'empilements alternés de deux matériaux. Leur étude est importante, en électronique, pour le développement des superréseaux (réf. 2), en optique X-UV pour la réalisation de cristaux artificiels permettant la diffraction de Bragg pour des longueurs d'onde supérieures à 10 Å (réf. 3) et en physique fondamentale(Réf.4). Pour celà il est nécessaire de s'intéresser à façon dont se réalise l'interface : y-a-t-il bonne épitaxie d'un matériau sur l'autre et, si oui, quelle est la structure des quelques couches atomiques déposées sur le matériau de base ?

Pour répondre à ces questions il existe actuellement de nombreuses techniques adaptées à l'étude des phénomènes de surface, techniques en général spécifiques d'un aspect particulier (analyse, structure, diffusion superficielle...)et qui utilisent souvent le bombardement des surfaces par des électrons ou ions introduisant ainsi un risque d'échauffement ou de contamination et ne permettant plus aisément d'accéder à des informations sur l'interface entre deux composés dès que l'un d'eux a été recouvert de quelques monocouches du deuxième.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés des interfaces et surfaces de couches minces métalliques par mesure de la résistivité électrique. Des études antérieures avaient montré que le taux de réflexion spéculaire des électrons de conduction sur les surfaces pouvait être assez élevé dans certaines conditions de préparation (réf. 5). Mais le dépôt contrôlé d'impuretés sur la surface libre de l'échantillon crée des centres diffuseurs, qui modifient la réflexion des électrons de conduction et par voie de conséquence la résistance électrique du film étudié. Cette méthode présente de nombreux avantages : une grande facilité de mise en oeuvre , la possibilité de réaliser in situ sous ultravide la succession des manipulations,

une grande sensibilité alliée au fait que le système n'est pas perturbé lors de la mesure. En contrepartie les causes de variations de résistance sont multiples et l'interprétation des courbes expérimentales est ainsi souvent délicate. Pour rendre cette méthode quantitative et faciliter le contrôle des différents paramètres nous utilisons des films minces d'or dont les propriétés sont bien connues.

Un autre moyen d'étude des surfaces, également non destructif, sera aussi employé : il s'agit de la mesure du travail de sortie réalisée en continu pendant le dépôt des métaux grâce à un dispositif expérimental particulier.

Quelques enregistrements de spectres Auger seront effectués pour confirmer certaines hypothèses.

L'exposé comprendra cinq paragraphes :

1. Nous rappellerons les différentes théories traitant de la conductivité électrique d'une couche simple, puis de deux couches superposées de métaux. Les modèles traitant de la modification des surfaces à l'échelle atomique seront aussi exposés.

2. La notion de travail de sortie sera présentée ainsi que les méthodes théoriques de calcul (cas des couches très minces).

3. Les montages expérimentaux concernant ces deux méthodes d'investigation seront détaillés. Nous insisterons aussi sur les moyens mis en oeuvre pour déterminer les épaisseurs déposées.

4. Nous étudierons les couches minces à un seul élément (or ou indium) que nous appellerons "couches simples" afin de déterminer des paramètres caractéristiques du volume et des surfaces.

5. Nous nous intéresserons à l'épitaxie de l'indium sur l'or obtenant ainsi ce que nous appellerons des "couches mixtes". Nous mettrons l'accent sur les propriétés de l'interface or-indium ainsi que sur les transformations qui se produisent dans certains domaines de température et pour certaines épaisseurs d'indium.

1. RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE DE FILMS MÉTALLIQUES MINCES.

1.1. Introduction.

1.1.1. Cas des matériaux massifs - règle de Matthiessen :

Dans le métal massif la résistivité électrique trouve son origine dans l'interaction des électrons de conduction avec les oscillations du réseau (phonons), les imperfections (lacunes, dislocations) et les impuretés. Ces imperfections du réseau cristallin limitent le libre parcours moyen (l.p.m.) des électrons de conduction (e.c) ou, d'une manière équivalente, diminuent le temps de relaxation.

Quand il existe plusieurs processus responsables de la diffusion des e.c. (ce qui est toujours le cas) on peut, sous certaines conditions, écrire que la résistivité résultante est la somme des résistivités dues à chaque type de processus de diffusion. Il faut, en particulier, (réf. 6) que les fonctions de distribution ϕ solutions de l'équation de transport de Boltzmann pour chaque type de diffusion soient les mêmes à une constante multiplicative près. On dit alors que la règle de Matthiessen est vérifiée. C'est le cas pour de nombreux processus de diffusion : collisions é-phonons, é-é,...

Cependant lorsque cette règle n'est pas exactement vérifiée, l'erreur faite en l'appliquant est négligeable dans de nombreux cas comme a pu le montrer Kohler de manière théorique (réf. 7). Ceci a pu être vérifié sur de nombreuses expériences faites en considérant les impuretés (réf. 8) ou les joints de grains (réf. 9), à condition d'opérer avec des couches recuites de matériaux de très grande pureté dans le domaine de température (entre 30 et 400 kelvins) que nous étudierons dans ce travail.

Aussi peut-on écrire que

$$\rho(T,N_D) = \rho_{ph}(T) + \rho_D(T,N_D)$$

où ρ_{ph} (T) est la résistivité provenant de la diffusion des électrons de conduction par les phonons (qui ne dépend que de la température T) et $\rho_D(T,N_D)$ est celle trouvant

son origine dans les défauts de structure, dont la densité est N_D.

$\rho_D(T,N_D)$ peut se séparer en une partie indépendante de la température $\rho_D(0, N_D)$ et une partie $\Delta\rho_D(T, N_D)$ suivant l'équation

$$\rho_D(T,N_D) = \rho_D(0,N_D) + \Delta\rho_D(T,N_D).$$

Comme il se trouve que $\Delta\rho_D(T,N_D) << \rho_D$ (réf.8,9) le terme $\Delta\rho_D(T,N_D)$ est souvent appelé (par extension de la première définition donnée ci-dessus) l'écart à la loi de Matthiessen.

En première approximation on peut donc écrire que

$$\rho \simeq \rho_{ph}(T) + \rho_D(N_D)$$

avec ρ_D (N_D) indépendant de la température.

1.1.2. Couches minces :

Pour des échantillons métalliques dont une des dimensions est du même ordre de grandeur que le l.p.m., l'interaction électrons-surface va jouer un rôle non négligeable dans la valeur de la conductivité du système : autrement dit la résistivité électrique, ρ, définie par la relation $R = \frac{\rho L}{S}$ où L est la longueur dans la direction parallèle au champ électrique et S l'aire de la surface bâtie sur les deux autres dimensions de l'échantillon, dépend de l'épaisseur de la couche.

Dans cette partie nous allons passer en revue, dans un premier temps, les différents modèles proposés pour l'étude de cet effet dimensionnel sur la résistance électrique d'une couche métallique unique puis, dans une deuxième étape, ceux relatifs au système constitué de deux couches métalliques superposées (bicouches).

1.2. Etude d'une couche métallique simple.

1.2.1. Modèle de Fuchs-Sondheimer :

Un calcul complet de la résistance électrique des films minces a été proposé par Fuchs (réf.10) puis par Sondheimer (réf.11).
Ces deux auteurs considèrent un métal de surface de Fermi sphérique dans lequel existe un temps de relaxation τ_o (dû à la diffusion en volume des électrons de conduction) isotrope et indépendant de la position

dans le film. L'étude est faite dans le cadre du modèle à électrons libres auxquels on associe une masse effective scalaire pouvant être différente de la masse "vraie" de l'électron ($m^* \neq m$).

Fuchs et Sondheimer (F.S.) se ramènent à l'étude d'un problème à une dimension en supposant que les surfaces limites du film mince sont parallèles entre elles, et perpendiculaires à l'axe Oz (figure 1). Un champ électrique uniforme et parallèle à Ox est appliqué dans la couche.

Connaître la conductivité revient à résoudre l'équation de transport de Boltzmann. En posant que la fonction de distribution des électrons est $F(\vec{v},\vec{r}) = F_o + F_1(\vec{v},z)$ avec F_o distribution à l'équilibre celle-ci se réduit à :

$$\frac{F_1}{\tau_o} + v_z \cdot \frac{\partial F_1}{\partial z} = \frac{e\,E_x}{m^*}\,\frac{\partial F_o}{\partial v_x}$$

La solution générale est de la forme

$$F_1(\vec{v},\ z) = \frac{e\tau_o}{m^*}\,E\,\frac{\partial F_o}{\partial v_x}\,\{1 + F(v)\,\exp(\frac{-z}{\tau_o v_z})\}$$

Les surfaces n'interviennent pas dans le terme de collisions de l'équation de Boltzmann (où le seul temps de relaxation introduit provient de la diffusion en volume) mais leur rôle dans la conductivité est introduit en imposant des conditions aux limites à la fonction $F_1(v,z)$: Un électron de conduction rencontrant une surface a une probabilité p (indépendante de l'incidence) d'être réfléchi spéculairement (i.e la composante v_z devient, après réflexion $-v_z$ tandis que v_x et v_y sont inchangées) et la probabilité (1-p) d'être diffusé de manière isotrope dans tout le demi-espace. Remarquons que la distinction entre réflexions spéculaire et diffuse n'est simple que si la surface de Fermi est sphérique.

On obtient alors :

$$\sigma = \sigma_\infty \left[1 - \frac{3}{2K} \int_1^\infty \left(\frac{1}{u^3} - \frac{1}{u^5}\right) \cdot \frac{1 - \exp(-Ku)}{1 - p\,\exp\,(-Ku)}\,du \right] \qquad 1)$$

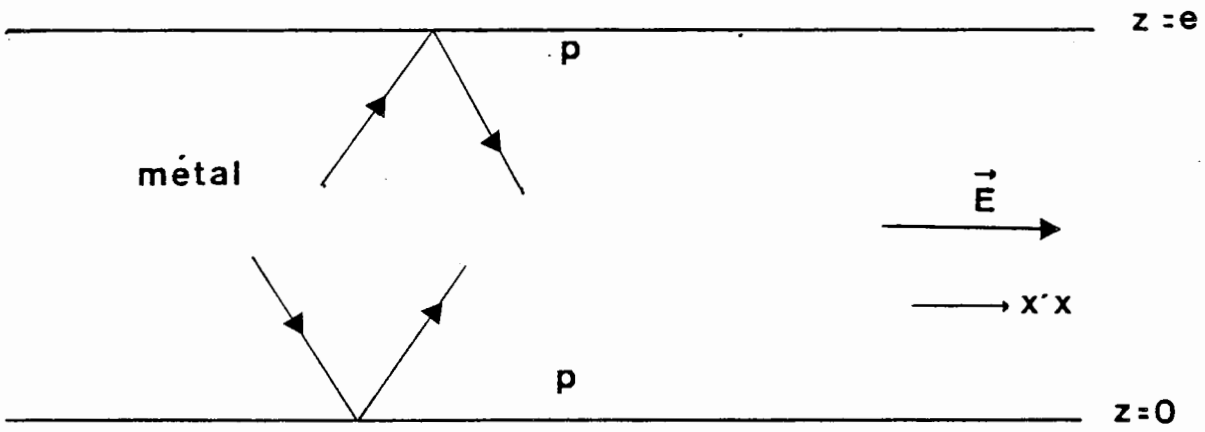


Figure 1 : Modèle de Fuchs-Sondheimer.

où σ_∞ est la conductivité de la couche d'épaisseur infinie (avec le temps de relaxation τ_∞), K l'épaisseur réduite, rapport de l'épaisseur de la couche et du l.p.m. des électrons de conduction : $K = \frac{e}{\lambda_\infty}$

Cette formule se réduit dans deux cas limites importants à

$$\frac{\rho}{\rho_\infty} = \frac{\sigma_\infty}{\sigma} = 1 + \frac{3}{8}\,\frac{1}{K}(1 - p) \quad \text{si } K \gg 1 \text{ (couches épaisses)} \qquad 2)$$

$$\frac{\sigma_\infty}{\sigma} = \frac{\rho}{\rho_\infty} = \frac{4}{3}\,\frac{1 - p}{1 + p}\,\frac{1}{K \log \frac{1}{K}} \quad \text{si } K \ll 1 \text{ (couches ultra-minces)} \qquad 3)$$

Les simulations montrent que dans le cas où $0,5 < p < 1$, même si $K < 1$, la forme asymptotique 2) traduit assez bien (compte tenu des incertitudes expérimentales) l'effet dimensionnel déduit de la forme générale 1).

1.2.2. Modèle de Lucas :

La théorie de F.S. suppose que les propriétés statistiques des surfaces inférieure et supérieure sont les mêmes. Or l'expérience (réf. 12) montre qu'il n'en est pas toujours ainsi. Lucas a donc repris les calculs en prenant deux coefficients de réflexion spéculaire différents p_1 et p_2. Mais Juretschke a montré qu'il était possible de remplacer ces deux paramètres par un seul, p, compris entre les limites

$$\frac{p_1 + p_2}{2} - \frac{\left[(p_1 - p_2)/2\right]^2}{1 + \frac{p_1 + p_2}{2}} < p < \frac{p_1 + p_2}{2}$$

1.2.3. Modèle de Cottey :

Une autre approche du problème de l'effet dimensionnel a été proposée par Cottey. Les hypothèses de base sont les mêmes que pour la théorie de Fuchs, à savoir :

a) les films sont continus, avec des surfaces lisses parallèles.

b) les diffusions en volume et par les surfaces sont indépendantes l'une de l'autre : la diffusion par le volume est caractérisée par un l.p.m. indépen-

dant de la position, de la direction de la vitesse de l'électron et de l'épaisseur du film.

c) l'hypothèse de F.S. pour la diffusion par les surfaces est encore valable mais le coefficient p est pris voisin de 1 (ce que confirment les expériences effectuées avec de nombreux métaux, en particulier l'or (réf. 13, 14, 15).

L'originalité du travail de Cottey consiste à remplacer le film mince par un matériau massif contenant un réseau de plans diffusants parallèles distants de l'épaisseur (e) du film (figure n° 2). Le nombre d'électrons non diffusés est réduit d'un facteur p à chaque traversée de plan. Si un électron arrive sur la surface sous un angle θ il a parcouru la distance maximale $\frac{e}{|\cos\theta|}$. La probabilité de parcourir la distance ℓ avec $\ell >> \frac{e}{|\cos\theta|}$ sans être diffusé vaut

$$\ell \cdot p \cdot \frac{|\cos\theta|}{e} \simeq \exp\{-|\cos\theta| \cdot \log\left(\frac{1}{p}\right) \cdot \frac{\ell}{e}\} .$$

Cottey obtient alors, en utilisant la règle de Matthiessen et l'équation de Boltzmann

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \frac{3}{2}\mu\{\mu - \frac{1}{2} + (1-\mu^2)\log(1+\frac{1}{\mu})\}$$

avec $\mu = \frac{e}{\lambda o\,(1-p)}$ où λo est le l.p.m. des électrons dans le volume.

Les résultats numériques obtenus ne s'écartent pas plus de 8 % de ceux donnés par la théorie de F.S. dans le cas où $K > 0{,}02$ et $p > 0{,}75$.
Cottey a pu étudier le cas de couches a deux coefficients p différents (p_1 et $p_2 \simeq 1$). Il montre alors qu'il est possible de se ramener au cas d'un seul coefficient $p = \sqrt{p_1\,p_2}$ mais compte tenu de l'hypothèse "p1 et p_2 voisins de 1" on obtient $p \simeq \frac{p_1 + p_2}{2}$ ce que donnait déjà la remarque de Juretschke.

De plus Cottey montre par des arguments simples que le coefficient p doit dépendre de l'angle θ (incidence des électrons sur la surface). Il suppose que la diffusion des électrons par la surface ne se produit que sur une ou deux couches atomiques.

Les électrons qui arrivent sur cette surface voient une barrière de potentiel dont l'allure est donnée sur la figure n°3 . Cottey montre alors que les électrons arrivant sous une grande incidence pénètrent moins dans la barrière de potentiel que les autres et de ce fait sont moins

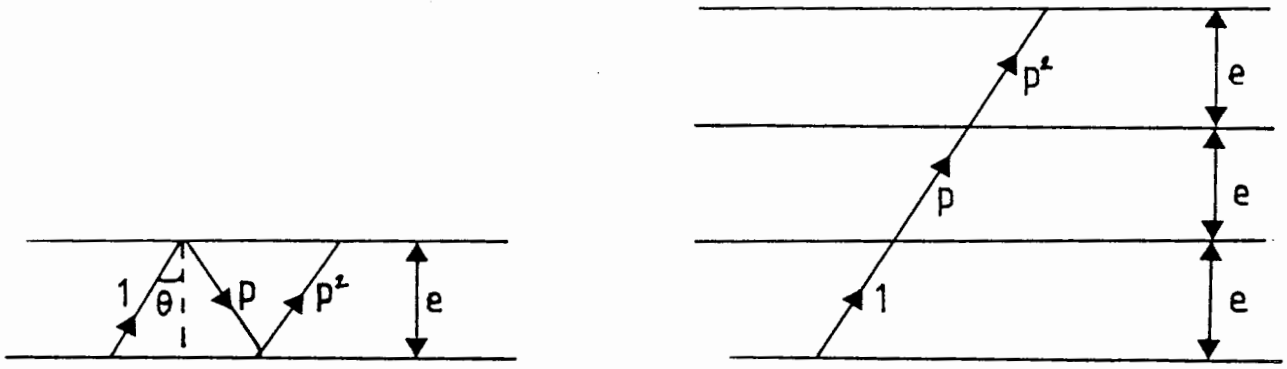


Figure 2 : Modèle de Cottey.

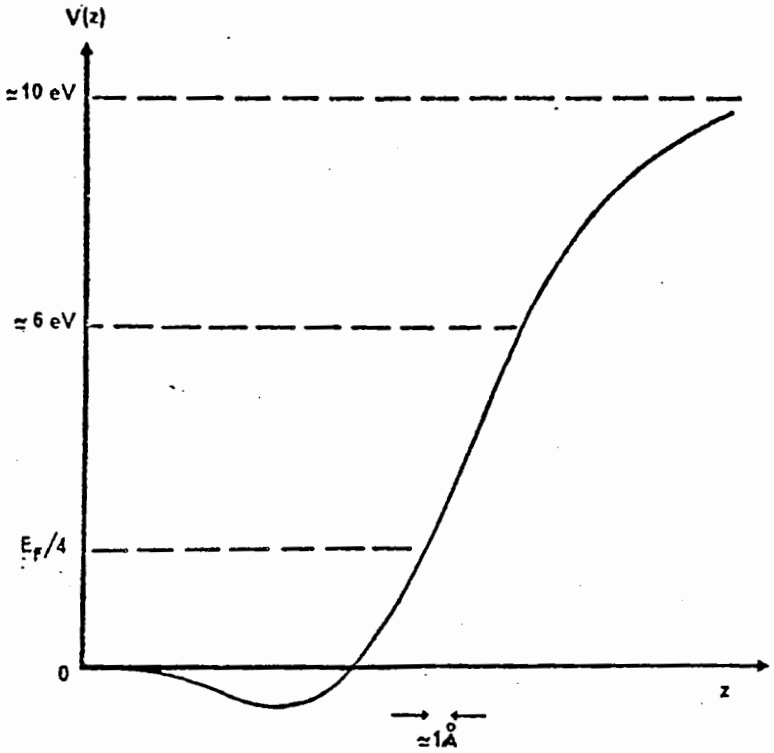


Figure 3 : Potentiel de surface d'un métal monovalent.

sensibles aux défauts de surface. Ainsi, à des grands angles d'incidence correspondent des p élevés.

1.2.4. Autres modèles :

Les théories présentées dans les paragraphes précédents peuvent paraître trop simplifiées pour décrire correctement le comportement des électrons de conduction dans les couches métalliques réelles.

De nombreux auteurs ont essayé d'améliorer le modèle de F.S. en ne négligeant plus la structure polycristalline des films, la dépendance angulaire de p et la non sphéricité des surfaces de Fermi. Nous allons passer rapidement en revue les différentes théories en insistant sur leur originalité.

1.2.4.1. Modèle de Parott :

Cet auteur (réf. 16) suppose que la surface de Fermi est un ellipsoïde de révolution et que $p = 1$ pour $\theta > \theta_o$ et nul ailleurs. La valeur frontière θo est reliée, par Parott, à l'amplitude des rugosités de la surface. Il montre alors que, pour qu'une réflexion spéculaire puisse avoir lieu, il faut que la rugosité reste inférieure à 0,5 nm.

1.2.4.2. Etude de la rugosité de surface :

Ziman (réf.17) utilise une condition aux limites différentes de celle de] Il introduit un opérateur de collision entre les états électroniques incidents et diffusés qui représente la probabilité pour un porteur dans un état $\vec{k}$ d'être diffusé dans un état $\vec{k}'$. Cet opérateur est fonction des caractéristiques géométriques de la surface.
Moyennant certaines hypothèses il retrouve des résultats qualitatifs en accord avec ceux de Parott.

Soffer (réf. 18) montre, en reprenant les conditions de Ziman lorsqu'il n'y a pas de corrélation entre les rugosités des deux surfaces et en ajoutant la conservation du flux incident, qu'on retrouve les formes limites (2 et 3) de la formule de F.S. mais avec un coefficient p dépendant de l'angle d'incidence θ, selon la formule :

$$p(\cos\theta) = \exp\left\{-\left(\frac{4\pi D}{\lambda}\right)^2 \cos^2\theta\right\}$$

où λ est la longueur d'onde associée aux e.c.et où D caractérise la hauteur des rugosités. En injectant cette expression de p dans l'équation de transport on en déduit la conductivité .

Une comparaison de ces différents modèles montre que dans le cas de la diffusion totale (p = o pour F.S. ; $\frac{D}{\lambda} \to \infty$ pour le modèle de Soffer) la concordance entre ceux-ci est excellente. Par contre lorsqu'il existe une certaine fraction de réflexions spéculaires les courbes divergent assez nettement surtout quand $\frac{e}{l.p.m}$ décroît.

1.2.4.3. Influence des joints de grains :

Les théories précédentes ne considèraient que des couches monocristallines à surfaces parallèles pour le modèle de F.S. et ses dérivés, ou avec rugosité pour ceux de Ziman et Soffer. Mais l'expérience montre que (réf. 19) la résistivité de volume due aux défauts (et parmi ceux-ci essentiellement les joints de grains) n' est pas négligeable : par exemple pour des couches d'or recuites à 150°C ρ_D = 0,12 µΩ.cm alors que ρ ph(20°C) = 2.2 µΩ.cm.

Aussi différents auteurs (réf. 20) se sont attachés à essayer de modéliser le rôle de ces joints de grains. Au terme de longs calculs, ils ont montré que les courbes $\rho = f(e)$ décroissaient plus vite que ne le prévoyait la théorie de F.S. en supposant que la taille moyenne de polycristaux est égale à l'épaisseur de la couche. Une revue exhaustive de ces différents calculs est disponible dans le livre " Size Effects in Thin Films" de Tellier et Tosser (réf. 21).

1.2.5. Conclusion :

Les théories dérivées de celle de F.S. et faisant intervenir les joints de grains la rugosité et la non sphéricité des surfaces de Fermi sont formellement séduisantes. Malheureusement elles présentent l'inconvénient de

ne pouvoir être comparées entre elles et de ne pouvoir préciser laquelle se rapproche le plus de la description exacte de la conductivité électrique dans les couches minces. En effet, seuls des films très minces (devant le l.p.m.) et présentant une réflexion spéculaire partielle permettraient de distinguer les différents modèles : il faudrait encore que l'expérimentateur soit capable de faire varier l'épaisseur des dépôts sans affecter la forme géométrique et la structure cristalline des surfaces. Ce qui n'est pas le cas pour les couches ultra-minces.

L'expérience montre que, plutôt que d'utiliser les formules compliquées des modèles de Soffer ou Mayadas dans lesquelles interviennent plusieurs paramètres difficiles à évaluer il est préférable de se limiter aux expressions de Fuchs ou de Lucas qui représentent très bïen, comme nous le verrons dans la suite, les résultats expérimentaux obtenus avec l'or ou l'indium sur des couches de faible rugosité (inférieure à 0,5nm) et constituée de cristallites de dimensions latérales moyennes supérieures aux épaisseurs de film. Le rôle des défauts de structure du volume (lacunes, interstitiels et surtout joints de grains)peut être introduit en modifiant de manière ad hoc la valeur de ρ_D dans ρ_∞ car $\rho_\infty = \rho_{ph}(T) + \rho_D$.

1.3. Etude d'une double couche métallique

1.3.1. Présentation :

Lucas (réf. 22) réalisa une série d'expériences sur la superposition d'atomes d'or sur des films d'or recuits à une température de 350° C maintenus sous vide classique et observa un accroissement de la résistance lors du dépôt. Il proposa un modèle qui permettrait d'expliquer ce résultat (et qui sera exposé dans le paragraphe suivant) en supposant qu'il y avait variation de la diffusion des électrons de conduction à l'interface or/or recuit, de p = 1 à p = 0.

Lucas (réf. 23) puis Chopra et Randlett (réf. 24) ont étudié le dépôt de chrome sur des films d'or recuits et ont observé une augmentation de la valeur de la résistivité.

Des théories plus complètes que celle de Lucas (réf. 22) ont été établies nous insisterons surtout sur celle de Warkusz et Dimmich.

1.3.2. Modèle de Lucas :

Le modèle est construit sur les hypothèses suivantes (cf. figure 4).

a) surfaces planes et parallèles ;

b) surfaces de Fermi sphériques ;

c) coefficient de réflexion spéculaire p_1 à la surface z = -d et

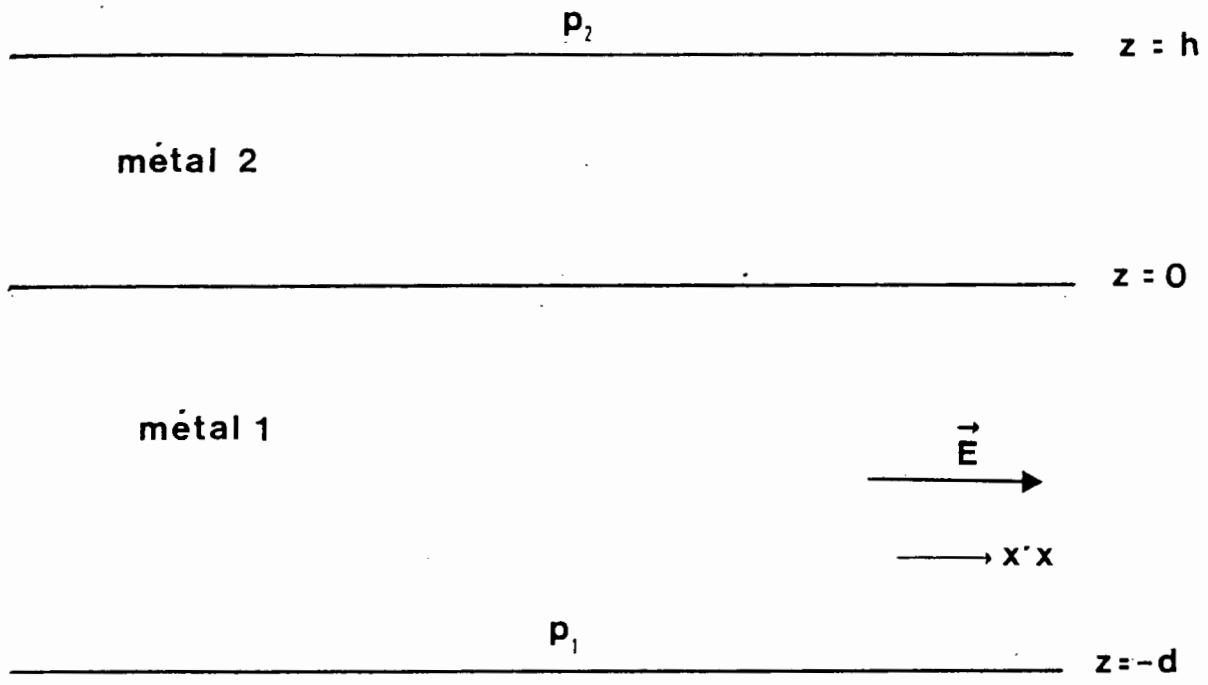


Figure 4 : Modèle de Lucas ; l'interface (z = 0) est complètement diffusante pour les e.c.

p_2 pour $z = + h$.

d) l'interface est entièrement diffusant ;

e) les conductivités σ_{∞_1} (σ_{∞_2} respectivement) des couches 1 (2 resp.) d'épaisseur infinie sont dues aux diffusions sur les défauts de volume qui déterminent le l.p.m λ_1 (resp λ_2) dans le milieu 1 (resp 2);

f) le film est d'extension infinie dans les directions x et y ;

g) le champ est parallèle à l'axe des x.

Il permet de rendre compte de l'allure des courbes expérimentales en adaptant, entre autres paramètres, le l.p.m. des électrons dans le milieu 2.

1.3.3. Modèle de Dimmich-Warkusz (D.W.).

Dimmich et Warkusz (réf.25) reprennent dans leurs grandes lignes les hypothèses de Lucas. Ils gardent les assertions a), b), c), e), f), g) et rajoutent

h) les électrons de conduction dans les deux couches ont une énergie de Fermi égale afin qu'il n'y ait pas de différence de potentiel de contact à l'interface $z = 0$;

i) les électrons ont des probabilités respectives R de se réfléchir spéculairement à l'interface et T de traverser l'interface $z = 0$ sans subir de diffusion. La quantité $1 - R - T$ représente alors la proportion d'électrons (figure n° 5) qui subissent une diffusion à l'interface 1 - 2.

Notons que D.W. dans leur article original emploient trois coefficients W, P et Q mais ceux-ci sont reliés à R et T par

$$\begin{cases} R = 1 - W - P \\ T = W - Q \end{cases}$$

La méthode consiste à résoudre l'équation de Boltzmann dans chacun des deux milieux. Celle-ci se ramène à

$$\frac{\partial f_i}{\partial v_y} + \frac{f_i}{\tau_i v_y} = \frac{e\,E}{m} \frac{\partial f_o}{\partial v_z} \quad (i = 1,2 \text{ suivant le milieu 1 ou 2})$$

en posant que la fonction de distribution vaut $f(\vec{v},z) = f_o + f_i(\vec{v},z)$ où f_o est la fonction de distribution à l'équilibre (Fermi-Dirac). Les deux milieux, qui sont ainsi traités de manière indépendante, sont reliés l'un à l'autre par les conditions aux limites. Après quelques calculs on

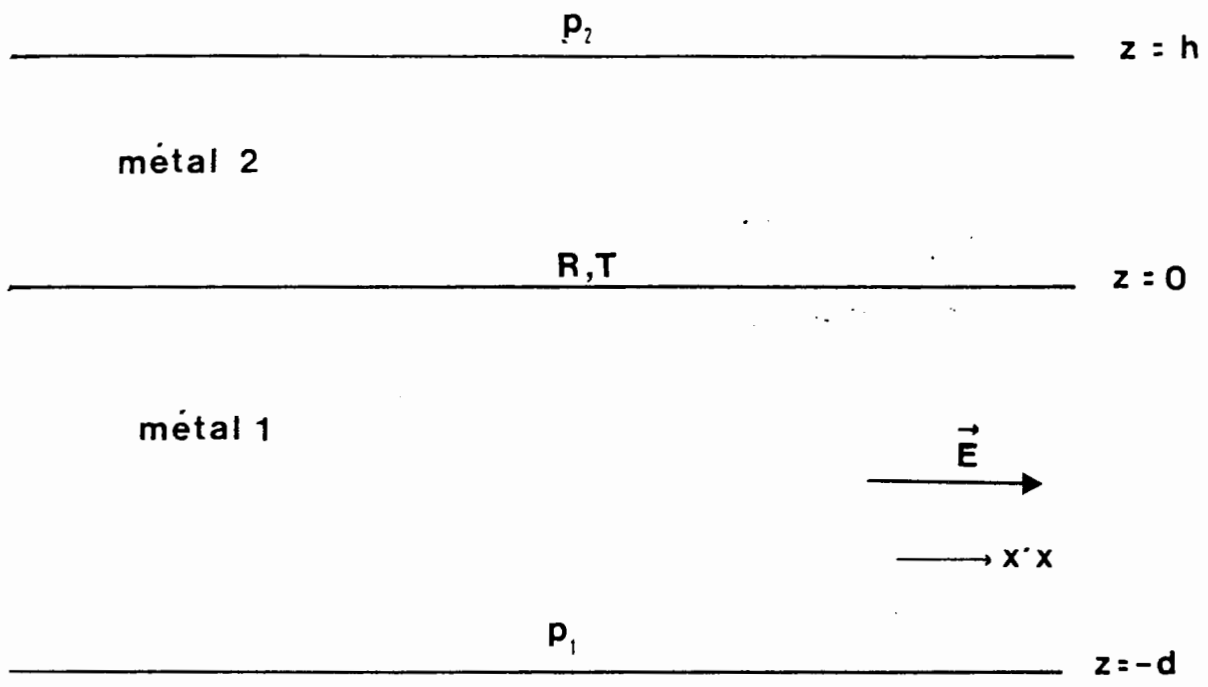


Figure 5 : Modèle de Dimmich-Warkusz.

obtient :

$$\sigma_1 = \sigma_{\infty_1} \left\{ 1 - \frac{3}{4\ell_1} \int_1^{\infty} du \left(\frac{1}{u^3} - \frac{1}{u^5}\right) (1 - \exp(-\ell_1 u) \quad (F_1 + G_1)\right.$$

où $F_1 + G_1$ est une expression complexe dépendant de R et T, p_1, p_2, λ_1, λ_2 (l.p.m. dans le milieu 1 ou 2) et $\ell_1 = \frac{d}{\lambda_1}$, $\ell_2 = \frac{h}{\lambda_2}$ (équation 23 de référence 25).

Une expression symétrique pour le milieu 2 s'en déduit immédiatement en permutant les indices 1 et 2.

La conductivité de l'ensemble s'obtient alors facilement en considérant que nous avons deux conductances en parallèle.

Il est intéressant d'étudier le cas limite où $\ell_2 = \frac{h}{\lambda_2}$ tend vers zéro. Les expressions générales calculées par D.W. (équations 22 et 23 de la référence 24) de la conductivité de la couche de base (milieu 1) se réduisent à (réf. 25)

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_1^{\infty}} = \left(1 - \frac{3}{4\ell_1}\right) \int_1^{\infty} du \left(\frac{1}{u^3} - \frac{1}{u^5}\right) \left[1 - \exp(-\ell_1 . u)\right]$$

$$\times \left\{(2-p_1 - Q)+(p_1 + Q - 2p_1 . Q) \exp(-\ell_1 u)\right\}$$

$$\times \left\{1 - p_1 . Q . \exp(2\ell_1 u)\right\}^{-1} \qquad (4)$$

où $Q = R + \frac{p_2 T^2}{1-p_2 R}$ (5)

A cet ordre d'approximation la conductivité de la surépaisseur est nulle. L'équation (4) est identique à celle obtenue par Lucas (réf. 23 ou 22) dans le cas d'un film unique dont les deux surfaces avaient pour coefficients de réflexion spéculaire respectifs p_1 et Q.

Aussi, l'effet principal du dépôt de la surépaisseur consiste-t-il en une modification de la probabilité de diffusion des électrons de conduction qui passe de la valeur p_1 (en supposant que les deux surfaces de la couche 1 seule soient également diffusantes) à la valeur finale Q donnée par l'équation (5). L'expression (5) du paramètre équivalent Q de réflexion spéculaire peut être obtenue par des considérations simples ; nous pouvons étudier l'analogu optique de la bicouche métallique : un interféromètre de Pérot et Fabry dont les coefficients de réflexion et de transmission aux surfaces sont ceux représentés sur la figure n°6a.

.../...

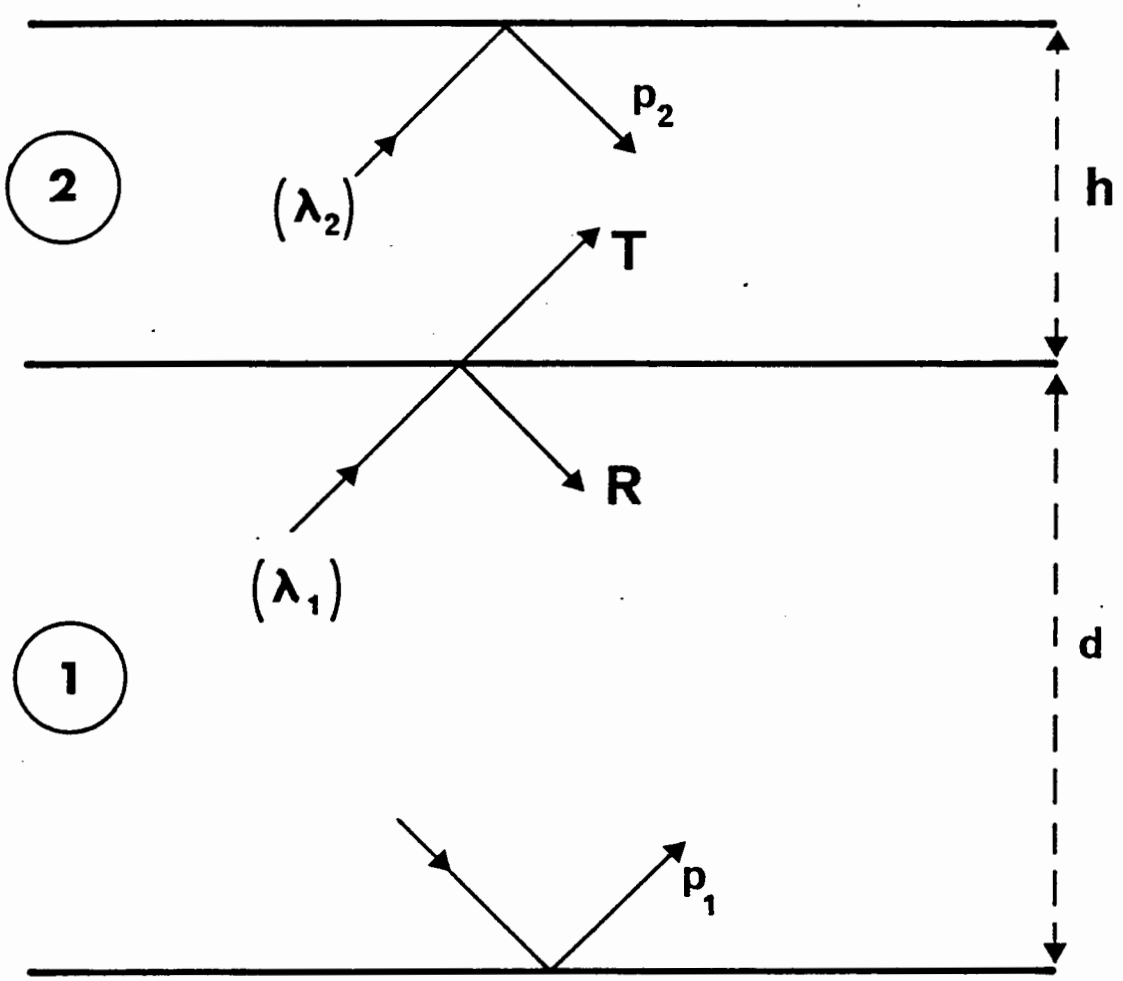


Figure 6a

La probabilité qu'ont les e.c. d'être réfléchis spéculairement par la couche ultra-mince n° 2 s'obtient alors comme la somme des contributions des réflexions spéculaires simples et multiples conformément à la figure n° 6.b.

$$Q = R = p_2 T^2 \left[1 + p_2 R + (p_2 R)^2 + \dots \right] = R + \frac{p_2 T^2}{1 - p_2 R}$$

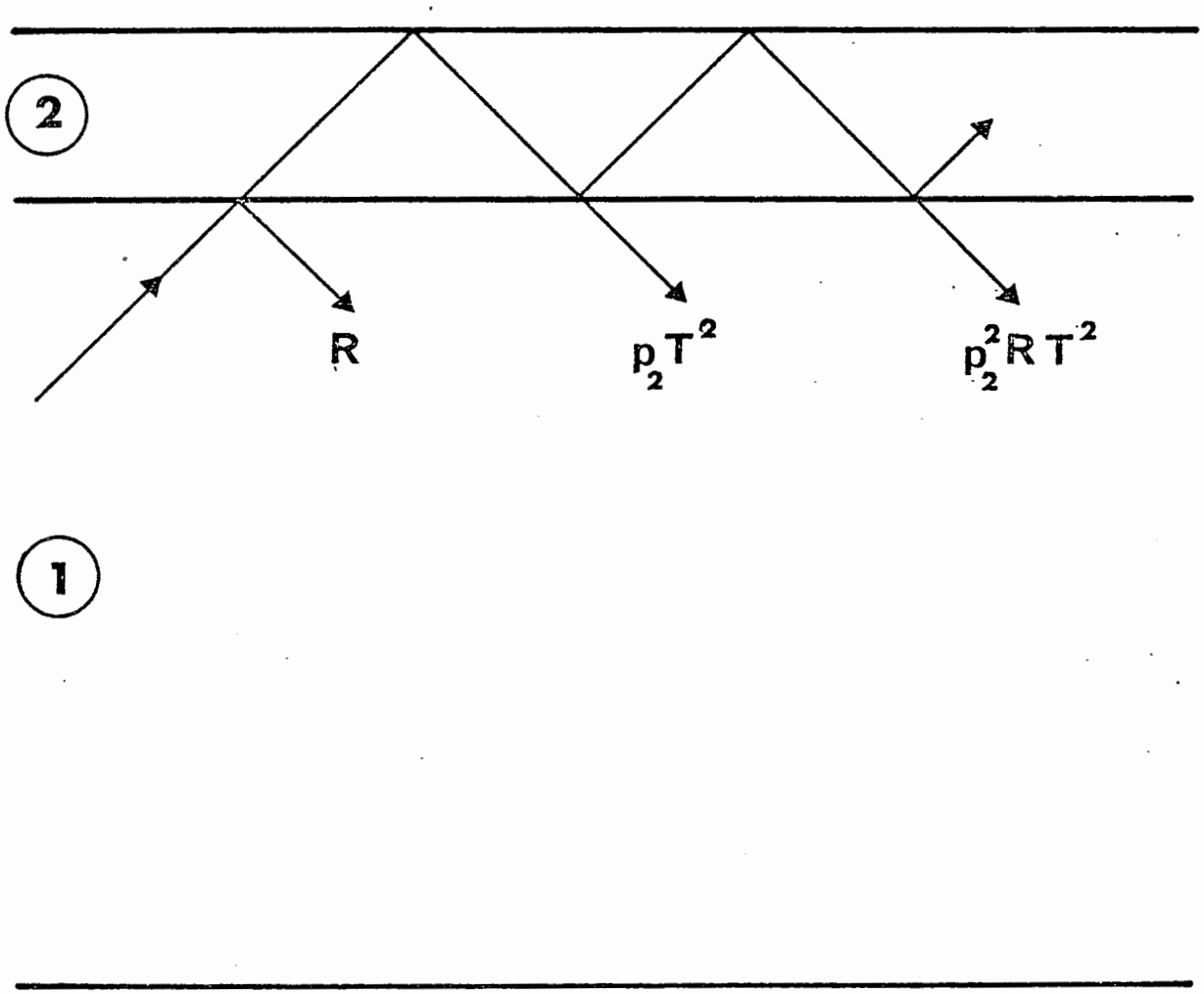


Figure 6b

1.3.4. Conclusion :

Nous verrons par la suite que malgré ses hypothèses simplificatrices la théorie de D.W. permet d'expliquer certains des résultats expérimentaux obtenus pour la bicouche or-indium. Il sera alors possible d'avoir un ordre de grandeur des deux coefficients R et T introduits par D.W. de manière phénoménologique. Il est par contre plus difficile de donner une interprétation à l'échelle atomique de l'origine de ces coefficients R et T. Cependant, et à priori, il est possible, par comparaison avec la résistivité électrique des joints de grains dans les métaux d'envisager trois causes possibles de la résistivité de l'interface (réf. 26) :

a) un effet à courte distance : les potentiels de chacun des deux métaux n'ont pas la même période et la zone de raccordement s'apparente à une zone de "mauvais cristal". De plus, l'interface peut présenter, à cause des marches et des décrochements, de la rugosité qui contribuera elle aussi à augmenter la résistance du système.

b) un effet à moyenne portée due à des contraintes élastiques ou à des dislocations d'interface dans le voisinage de la frontière. Les deux aspects a) et b) vont être développés dans le paragraphe 1.4.

c) un effet de volume dû à la différence entre les états électroniques des deux métaux. Suivant la forme et l'orientation relative des surfaces de Fermi de chaque côté de l'interface les fonctions d'onde électroniques peuvent être plus ou moins réfractées ou réfléchies à la surface de séparation.

1.4. Hétéroépitaxie et nature atomique de l'interface.

1.4.1. Introduction :

Nous avons vu que, la résistivité d'interface, ρ_i, provient en partie, d'un effet à courte distance. La façon dont se raccordent les potentiels périodiques de chacun des deux métaux M_1 et M_2 détermine la valeur de ρ_i.

La contribution de l'interface à la diffusion des e.c. dépend en partie de la forme de la barrière de potentiel dans la zone de raccordement des deux structures périodiques. Ces cas limites sont :

Cas a) Deux métaux M_1 et M_2 de même structure et de maille identique mais de natures différentes : le potentiel reste périodique dans les plans parallèles à l'interface mais présente une barrière dans la direction perpendiculaire ;

Cas b) Les mailles des métaux M_1 et M_2 sont incommensurables et ils sont simplement accolés sans déformation des réseaux : la zone de passage est apériodique dans les trois directions.

La structure réelle de l'interface, généralement située entre ces deux cas extrêmes, dépend de la nature des matériaux et des conditions dans lesquelles s'est effectuée la croissance cristalline.

Notre méthode de mesure de résistance électrique permet de déceler des transformations de l'interface (par exemple analogues à celle associée au passage du cas a) au cas b)) à condition que la variation correspondante de la résistivité d'interface soit supérieure au bruit de fond.

1.4.2. Pseudomorphisme - théorie de Frank-Van der Merwe :

Le cas a) présenté précédemment peut se produire avec les composés semi-conducteurs Ge et Ga As. Mais chose remarquable il arrive parfois que, même avec des structures cristallographiques différentes, l'un des deux métaux (M_2) adopte, quand on le dépose progressivement sur l'autre (M_1), une structure en surface identique à celle de M_1 : le désaccord qui existait entre les paramètres du réseau des métaux massifs et qui est évalué par la quantité notée $P = \frac{a_2 - a_1}{a_1}$, est accommodé par une déformation de M_2 :

On parle alors de pseudomorphisme.

Cette notion avait été introduite par Finch et Quarrell pour interpréter leurs résultats sur la croissance de l'oxyde de zinc sur le zinc (réf. n° 27).

Depuis de nombreux autres cas ont pu être trouvé soit avec des métaux sur métaux (tableau I de réf. 28) soit dans le cas de semiconducteurs sur semiconducteurs (tableau II de réf. 28) ou encore avec des alliages ferromagnétiques sur des composés de même nature (tableau III de réf. 28). Ces tableaux sont reproduits sur la page 28

Frank et Van der Merwe (réf.29) ont étudié le problème théoriquement et ont pu prévoir jusqu'à quelle valeur de P le pseudomorphisme pouvait être obtenu. Rappelons rapidement les hypothèses et les résultats essentiels de leurs calculs.

Les auteurs considèrent une seule rangée d'atomes de l'élement M_2 absorbé sur un substrat supposé rigide M_1, dans le cas d'un modèle unidimensionnel : la seule variable d'espace sera la position r de l'atome considéré dans le milieu M_2, l'origine étant prise sur le plus proche voisin dans M_2.

Frank et Van der Merwe ont cependant montré que les résultats obtenus pouvaient être étendus, moyennant certaines hypothèses simples, à des systèmes bidimensionnels (plans d'atomes adsorbés). Cependant il faut noter que ce modèle ne concerne que des monocouches adsorbées. Lorsque l'épaisseur moyenne de M_2 augmente (> 1 monocouche) le problème devient tridimensionnel et ne peut plus être traité en toute rigueur par la théorie F.D.M (réf. 29) : celle-ci fournit néanmoins quelques prédictions qualitatives sur le comportement de la couche adsorbée en fonction de son épaisseur (réf. 30-34-35).

Cet atome est soumis par ses voisins de M_2 à un potentiel harmonique $V(r) = \frac{\mu}{2}(r - a_2)^2$ où μ est le module de Young du matériau 2. Mais le substrat exerce sur l'atome étudié une interaction de potentiel $V'(r) = \frac{W}{2}\left[1 - \cos\left(\frac{2\pi r}{a1}\right)\right]$ où W est l'énergie d'activation de migration sur la surface de M_1.

A partir de ces hypothèses Frank et Van der Merwe démontrent que si le paramètre $|P|$ est inférieure à la limite stable P_s (>0) alors la croissance de M_2 sur M_1 est cohérente (pseudomorphisme) et l'état obtenu est stable c'est-à-di qu'il n'est pas détruit par activation thermique par exemple. Par contre, si $|P| > P_s$ mais si $|P|$ est inférieur à la limite métastable Pms ($Pms = \frac{\pi}{2} Ps$) alors le pseudomorphisme ne se produit que si la température est suffisamment basse pour empêcher la destruction (thermiquement activée) de cet état métastable et corrélativement pour interdire l'apparition de dislocations à l'interface.

Deposit	Substrate	Misfit (%)
Au	Ag(100)	+0.19
Pd	Ag(111)	−4.81
Ag	Au(111)	−0.19
γ-Fe	Au(111)	−10.58
α-Fe	Au(100)	−0.60
Pt	Au(100)	−3.79
Pd	Au(111) (100)	−4.63
γ-Fe	Cu(111) (100)	+0.88
β-Co	Cu(100)	−1.95
Ni	Cu(111)	−2.50
Cu	Ni(100)	+2.57
Cr	Ni(100)	+0.20
β-Co	Ni(100)	+0.56
Ag	Fe(100)	+0.79
Au	Fe(100)	+0.60
Pd	W(100)	−13.11
Cu	W(100)	−19.25
Ag	W(100)	−8.72
Au	W(100)	−8.89
Pb	W(100)	+10.60

Tableau I de réf. 28 : Cas expérimentaux de croissance pseudomorphique de métaux sur métaux.

Deposit	Substrate	Misfit (%)
Si	Si(B)(111)	+0.02
Ge	GaAs(110) (100)	+0.08
PbSe	PbS(100)	+3.2
PbSe	PbTe(100) (110) (111)	−5.11
PbS	PbSe(100)	−3.07
PbS	PbTe(100)	−8.02

Tableau II de réf. 28 : Cas expérimentaux de croissance pseudomorphique de semiconducteurs sur semiconducteu

Deposit	Substrate	Misfit (%)
$Y_3Fe_5O_{12}$	$Nd_3Ga_5O_{12}$	−1.04
$Y_3Fe_5O_{12}$	$Er_3Ga_5O_{12}$	+0.84
$Y_3Fe_5O_{12}$	$(GdY)_3Ga_5O_{12}$	+0.07
$Y_3Fe_5O_{12}$	$Y_3Al_5O_{12}$	+3.06
$Gd_3Fe_5O_{12}$	$Y_3Al_5O_{12}$	+4.1
$Gd_3Fe_5O_{12}$	$Gd_3Ga_5O_{12}$	+0.95
$Y_3Fe_5O_{12}$	$Sm_3Ga_5O_{12}$	−0.51 [a]
$Y_3Fe_5O_{12}$	$Gd_3Ga_5O_{12}$	−0.06 [a]
$Y_3(GaFe)_5O_{12}$	$Gd_3Ga_5O_{12}$	−0.17 [a]
$(YGd)_3(GaFe)_5O_{12}$	$Gd_3Ga_5O_{12}$	−0.10 [a]

Tableau III de réf. 28 : Cas expérimentaux de croissance épitaxiale de grenats sur grenats (a) cas de croissance pseudomorphique).

Il faut insister sur ce résultat de la théorie simplifiée de F.D.M. qui fait apparaître qu'un état métastable peut exister à basse température-car cette hypothèse sera reprise pour interpréter les résultats expérimentaux.

Enfin si $|P| > P_{ms}$ les dislocations sont introduites spontanément aux extrêmités de la chaine d'atomes se déposant sur M_2 : quelles que soient les conditions expérimentales on ne pourra observer le pseudomorphisme .

Les valeurs trouvées pour Ps et Pms sont respectivement de 9 % à 14 %.

Les résultats énoncés ne dépendent pas du signe du désaccord P entre les deux réseaux. Or, il se trouve qu'expérimentalement on constate que le pseudomorphisme peut apparaître, pour des P positifs, avec des valeurs de $|P|$ plus petites que celles trouvées avec des P négatifs.

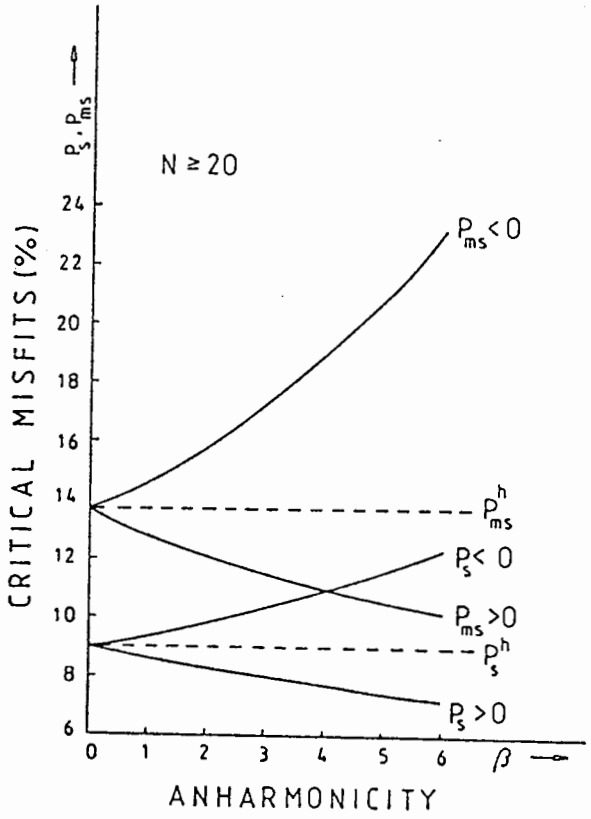


Figure 6c : Variation de la limite de stabilité, P_s , et de la limite, P_{ms} de la métastabilité pour des valeurs croissantes de l'anharmonicité β pour de longues chaînes d'atomes (N ≥ 20) et pour différents signes du désaccord. Les lignes en tirets représentent les valeurs du modèle de Frank-Van der Merwe.

En quelque sorte le pseudomorphisme se produit plus facilement avec des P négatifs qu'avec des P positifs.

Pour tenir compte de cette dissymétrie Markov et Milchev (réf.31-33)ont induit des potentiels V'(r) d'interaction entre atomes de M_2 anharmoniques.

1.4.3. Pseudomorphisme - Théorie de Markov- Milchev.

Les hypothèses de base (réf.31) sont les mêmes que dans le paragraphe 1.4.2.

→ étude d'un problème à une dimension

→ en un point donné de l'interface il peut y avoir au plus un atome de M_2.

→ le potentiel d'interaction entre un atome de M_2 et le substrat

$$V'(r) = \frac{W}{2}\left[1 - \cos\frac{2\pi r}{a_1}\right].$$

Par contre le potentiel créé sur l'atome de M_2 par les autres atomes de M_2 est différent de celui adopté dans l'approximation harmonique. Markov et Milchev le choisissent égal au potentiel de Toda :

$$V(r) = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right).\exp\left[-\beta\,(r-a_2)\right] + \alpha(r-a_2) - \frac{\alpha}{\beta}$$

Les auteurs remarquent que le choix du potentiel de Morse

$$V(r) = E_o\,\{\;1 - \exp\,(-\alpha\,(r-a_2)/a_2)^{\,2} - 1\;\}$$

conduit à des résultats analogues.

Les principaux résultats qui découlent de ces hypothèses sont les suivants :

a) Si l'anharmonicité (mesurée par le paramètre β en supposant que $\alpha.\beta$ = cst) croît les valeurs absolues des paramètres de désaccord critiques P_s et P_{ms} augmentent dans le cas de désaccord négatif ($a_2<a_1$) et diminuent dans le cas contraire ($P > 0$; $a_2 > a_1$). Evidemment quand $\beta \to 0$ on retrouve les valeurs de 9 % et 14 % pour P_s et P_{ms} dans le cadre de la théorie de Frank-Van der Merwe quel que soit le signe du désaccord de réseau (figure n° 6c) Par conséquent, le pseudomorphisme se produit plus facilement dans le cas où $P < 0$.

b) un phénomène nouveau non prévu par la théorie de F.D.M. est prédit : des chaines d'atomes de M_2 mobiles (l'une des extrêmités pouvant se déplacer sur une période entière, a_1, du substrat) peuvent se désintégrer et se partager en chaines de plus petites tailles,indépendantes les unes des autres.

Il faut remarquer que les chaines de petites tailles se désagrègent moins facilement que les grandes mais qu'au delà de 50 atomes ces propriétés ne dépendent plus de la taille de l'agrégat d'atomes.

Si l'anharmonicité (β) augmente (pour un même nombre d'atomes) la chaîne peut se déplacer sur une distance plus petite sans se désintégrer D'autre part, ces ruptures de chaîne sont plus faciles quand P est négatif que positif.

Nous verrons que selon ces critères dans le cas pratique que nous avons étudié (indium sur or) il est possible que la croissance cristalline soit pseudomorphique pour des températures suffisamment basses.

2. LE TRAVAIL DE SORTIE : DEFINITION ET DETERMINATION THEORIQUE.

2.1. Introduction

Comme pour la résistance électrique la mesure du travail de sortie (T.S.) permet d'étudier les surfaces de manière non destructive.

Une première définition rapide du travail de sortie peut être donnée : c'est l'énergie minimale qu'il faut fournir pour extraire un électron du métal.

Nous allons voir dans cette partie, que cette grandeur dépend des propriétés de la surface telles que : la nature des atomes la constituant, sa structure cristallographique, sa rugosité à l'échelle atomique.

Il sera possible de se faire une idée assez juste de l'origine de ce travail de sortie et par suite des facteurs qui le déterminent, en utilisant un modèle simple à un électron : cette simplification sera justifiée par les calculs plus sophistiqués et plus exacts utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité.

2.2. Définition du travail de sortie

Il est nécessaire de préciser dans la définition du paragraphe 2.1. l'état final dans lequel se retrouve l'électron extrait. En effet, les mesures qui ont pu être faites montrent que le T.S. d'un métal donné dépend de l'orientation cristallographique de la face sur laquelle est effectuée la mesure. Aussi retiendrons-nous la définition généralement adoptée depuis les travaux de Bardeen et Wigner (Réf. 36-37).

Le travail de sortie noté W_s est l'énergie qu'il faut fournir pour extrair un électron du matériau supposé initialement neutre pour l'amener à distance grande devant la distance interatomique moyenne mais petite devant les dimensions de l'échantillon étudié pour que le potentiel électrostatique de l'électron arraché soit pratiquement constant (s'il y a des adatomes fixés sur cette surface étudiée il faut considérer la distance moyenne entre adatomes).

Il est possible de donner une expression thermodynamique de W_s. Plaçons-nous à température nulle (0 Kelvin) : W_s est égal à la différence entre l'énergie du cristal neutre contenant N électrons dans l'état fondamental et celle d'un état caractérisé par le même cristal à (N-1) électrons plus un un électron placé (sans énergie cinétique) dans un potentiel électrostatique ϕ_v (homogène à une énergie). Alors $W_s = (E_{N-1} + \phi_v) - E_N$. A température non nulle mais constan les énergies E_N et E_{N-1} sont à remplacer par les énergies libres et la quantité $(E_N - E_{N-1})$ devient $(\frac{\partial F}{\partial N})_{T,V}$, définition du potentiel thermodynamique μ

$$W_s = \phi_v - \mu \qquad (6)$$

Il est souvent intéressant de séparer les contributions au travail de sortie dues aux propriétés du volume de celle de la surface : soit le niveau d'énergie ϕ_b associé au potentiel électrostatique moyen dans tout le matériau massif. On peut alors écrire $W_s = \Delta\phi - \bar{\mu}$ avec

$\bar{\mu} = \mu - \phi_b$ qui est le potentiel chimique réduit et qui ne dépend que des propriétés du volume et $\Delta\phi$ qui comporte une partie de surface proprement dite.

2.3. Méthodes de calcul du travail de sortie

2.3.1. Modèle à un électron dans un potentiel effectif :

Bardeen et Wigner (Réf. 3.6 et 3.7) ont permis de dégager les notions essentielles et d'établir une représentation simple qui sera à la base de nombreux travaux ultérieurs. Ils étudièrent le travail d'extraction des métaux alcalins. Ils utilisèrent un modèle d'électron libre en supposant que la densité de charges positives était constante à l'intérieur de l'échantillon et nulle ailleurs (approximation du fond uniforme) et résolurent de manière approximative les équations de Hartree-Fock . Dans le deuxième article (réf. 3.7) la contribution de la surface par l'intermédiaire de la couche dipolaire ne fut plus négligée : cette approximation leur permit d'obtenir une valeur de W_s assez proche de celle mesurée pour le sodium.

Les résultats essentiels trouvés par Bardeen, et que viendront confirmer les théories plus exactes et plus autocohérentes, sont les suivants :

a) la barrière de potentiel à la surface est due principalement aux forces d'échange et de corrélation. Chaque électron suivant sa vitesse voit sa propre barrière.

b) le moment de la couche dipolaire est faible et l'accord entre leurs calculs et les résultats expérimentaux sur les alcalins est bon.

2.3.2. La couche dipolaire :

Représentons-nous simplement la barrière de potentiel décrite au paragraphe 2.3.1. due à la couche dipolaire.

Nous savons que le principe de Pauli interdit à deux électrons de même spin d'occuper la même position et que les électrons se repoussent mutuellement via la force de Coulomb. Les deux phénomènes donnent naissance aux potentiels d'échange et de corrélation dont on peut avoir une idée de la façon suivante :

Supposons l'électron dans le vide et loin de la surface. La densité de charges à la surface libre du métal (cf.schéma 7) est modifiée : un surplus de charges positives apparaît vers les x positifs donnant naissance au classique potentiel d'image. Si l'électron se rapproche encore de la surface et se situe au voisinage immédiat de celle-ci le potentiel précédent n'est plus défini. L'électron crée un trou positif qui se trouve déformé vers l'intérieur du matériau en raison du gradient de la densité volumique de charges électroniques au voisinage de l'interface métal/vide. Ainsi l'électron est attiré vers l'intérieur du métal. S'il se trouve maintenant au sein du corps massif, le trou positif a une structure plus symétrique et des considérations simples permettent alors de déterminer le potentiel (réf. 38).

On peut donc avoir accès de manière approchée à la contribution due à l'échange et à la corrélation ($v_{xc}(\vec{r})$) au potentiel total subi par l'électron ($v_{eff}(\vec{r})$). Il convient cependant d'y ajouter le potentiel électrostatique $\varphi(\vec{r})$ crée par le réseau au point $\vec{r}$ ce qui donne la relation $v_{eff}(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$. Il est possible alors de résoudre l'équation de Schrödinger à un électron.

En raison de la périodicité du potentiel $v_{eff}(\vec{r})$ les énergies permises pour les états du volume se trouvent regroupées dans des bandes d'énergie. Ainsi au zéro absolu les états électroniques sont occupés, conformément à la statistique de Fermi jusqu'à l'énergie maximale ε_F, énergie de Fermi. Le travail de sortie peut donc s'écrire $W_s = \phi_v - \varepsilon_F$. En comparant avec l'expression (6) on obtient que $\mu = \varepsilon_F$.

.../...

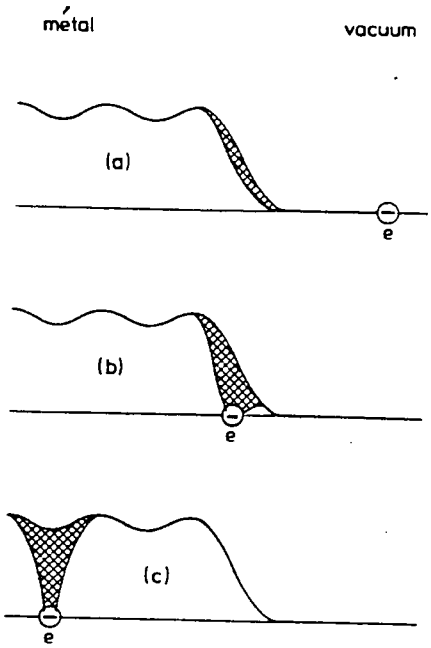


Schéma 7 : Distribution de charge due aux effets d'échange et de corrélation. Un électron (e) est supposé être :
a) loin en dehors du métal
b) à proximité de la surface
c) dans le métal.
D'après Hölzl et Schulte (réf. 38).

Ce modèle de l'électron "libre" soumis à un potentiel effectif permet de saisir le problème de manière simple mais de façon malheureusement non autocohérente. Il néglige d'autre part trop les interactions avec le réseau(même si on peut ensuite réintroduire la structure de bandes).

Les calculs les plus récents sur le travail se sortie reposent sur la théorie de la fonctionnelle de densité qui permet de résoudre certains problèmes posés par le modèle de l'électron libre.

2.3.3. Théorie de la fonctionnelle de densité

2.3.3.1. Théorème de Hohenberg et Kohn

Cette théorie est une étape importante sur la voie qui consiste à intégrer, dans la résolution du problème à N corps, le potentiel du réseau avec l'interaction mutuelle des électrons et à ne plus favoriser l'un des deux aspects au détriment de l'autre. Elle repose sur le théorème fondamental suivant, démontré par Hohenberg et Kohn (H.K.) (réf.39-40). (l'article de N.D. Lang (réf.41) donne également de précieuses indications pour la compréhension de ce théorème).
L'énergie (E_v) de l'état fondamental s'exprime, d'une manière exacte, comme la fonctionnelle de la densité de charge électronique $n(\vec{r})$.

Le théorème est bien évidemment vérifié pour l'interaction coulombienne entre électrons qui peut s'écrire $E_{coul} = \frac{1}{2}\iint \frac{n(\vec{r})\, n(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\, d^3\vec{r}.d^3\vec{r}'$

Ce n'est plus du tout le cas pour les énergies cinétique, d'échange et de corrélation.

H.K. peuvent alors écrire que $E_v[n] = \int v(r)n(r)d^3\vec{r} + E_{coul} + G[n]$

où $G[n]$ est une fonctionnelle de la densité qu'il va falloir déterminer et $v(r)$ un potentiel statique externe.

On pose $G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n]$ où $T_s[n]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction et $E_{xc}[n]$ l'énergie d'échange et de corrélation du système avec interaction.

H.K. ont montré que :

a) $E_v[n]$ est minimale pour la bonne valeur de $n(\vec{r})$ à condition d'écrire que $\int n(\vec{r})\, d^3\vec{r} = N$ où N est le nombre total d'électrons du système étudié.

.../...

b) le problème à N corps se ramène à la résolution d'une équation de Schrödinger à une particule avec un potentiel effectif qui est la dérivée fonctionnelle de l'énergie totale de laquelle a été retranchée l'énergie cinétique T_s (n).

Dorénavant, la résolution du problème physique se trouve dans la détermination de la fonctionnelle $G[n]$ qui conditionne la valeur de $E_v[n]$: des approximations sont nécessaires et seront présentées dans les paragraphes suivants. Puis l'énergie du système doit être minimisée numériquement en modifiant les valeurs de n.

Insistons sur le fait que la résolution de ce problème se fait se manière auto cohérente.

2.3.3.2. Modèle du fond uniforme :

Le travail le plus complet est celui de Lang et Kohn (réf. 42) qui étudièrent un solide semi-infini dont le plan de surface (perpendiculaire à ox) est situé en x= 0. Ils supposèrent que la densité ionique n vaut

$$n(x)=n_o \quad \text{pour } x \leqslant 0$$
$$n(x)= 0 \quad \text{pour } x > 0$$

L'expression de $G[n]$ a été écrite (en unités atomiques) dans l'hypothèse où n (r) varie lentement suivant les puissances successives de $n(\vec{r})$:

$$G[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int n^{5/3}\,dr - \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\int n^{4/3}\,d\vec{r} - 0{,}056\int\frac{n^{4/3}\,d\vec{r}}{0{,}079+n^{1/3}} + \ldots$$
$$+ \frac{1}{72}\int\frac{(\nabla n)^2}{n}\,d\vec{r} + \ldots\ldots$$

Les trois premiers termes de l'expression de droite représentent respectivement les énergies cinétiques, d'échange et de corrélation. Le quatrième terme est celui d'ordre le plus bas renfermant un gradient portant sur n (terme d'inhomogénéité). Il est indispensable sinon le travail de sortie serait constant pour tout système physique (réf. 43).

Lang et Kohn ont obtenu des résultats excellents pour les alcalins ainsi que pour certains autres métaux (Al, Zn,..). Par contre avec les métaux nobles l'accord est moins bon.

D'autres auteurs ont perfectionné ces calculs et ont pu montrer (réf. 44-45) que le travail de sortie croissait avec la densité du plan cristallographique au voisinage duquel on étudie le travail de sortie.

2.3.3.3. Cas d'un film métallique mince :

Schulte (réf. 46) a étudié le cas d'un film mince d'épaisseur D isolé dans l'espace avec des surfaces planes et parallèles, en utilisant la théorie de H.K. associée à l'hypothèse du fond uniforme : la densité n_+ de charges positives est telle que

$$n_+ (x) = n_o \quad \text{si} \quad |x| < \frac{D}{2}$$

$$n_+ (x) = 0 \quad \text{ailleurs}$$

Dans ces calculs l'origine des potentiels est le niveau du vide c'est-à-dire en un point situé à distance grande devant la distance interatomique mais faible devant D. Avec ce choix le travail de sortie est l'opposé de l'énergie de Fermi.

La méthode de résolution numérique est la même que celle mentionnée au chapitre 2.3.3.2. Elle permet de calculer la densité électronique $n(\xi, D)$, le potentiel électrostatique $\varphi(\xi, D)$ et le potentiel effectif $v_{eff}(\xi, D)$ et finalement le travail de sortie $W_s(D)$ en fonction de D, épaisseur du film, et de ξ la distance du point étudié à l'une des surfaces.

On constate (cf. figures n° 8,9,10 et 11) que toutes ces grandeurs sont modulées par des oscillations de période voisine de $\frac{\lambda_F}{2}$, λ_F étant la longueur d'onde de Fermi des électrons dans le matériau massif.

Les oscillations de la partie électrostatique ont une amplitude importante (oscillations de Friedel de la densité électronique(réf.47)) mais sont partie compensées par celles du potentiel d'échange si bien que les oscillations du potentiel effectif sont plus faibles que celles de la partie électrostatique. La validité du résultat a) de la théorie de Bardeen est ainsi vérifiée: la valeur de v_{eff} provient principalement des interactions d'échange et de corrélation qui sont bien supérieures à l'interaction électrostatique.

Donnons aussi la variation de la quantité $E_F - v_{eff}(0)$ qui sera effectivement calculée dans les modèles simples présentés dans le paragraphe suivant : $E_F - v_{eff}(0)$ présente un comportement oscillatoire mais d'amplitude faible comparée à celle des oscillations de $v_{eff}(0)$.

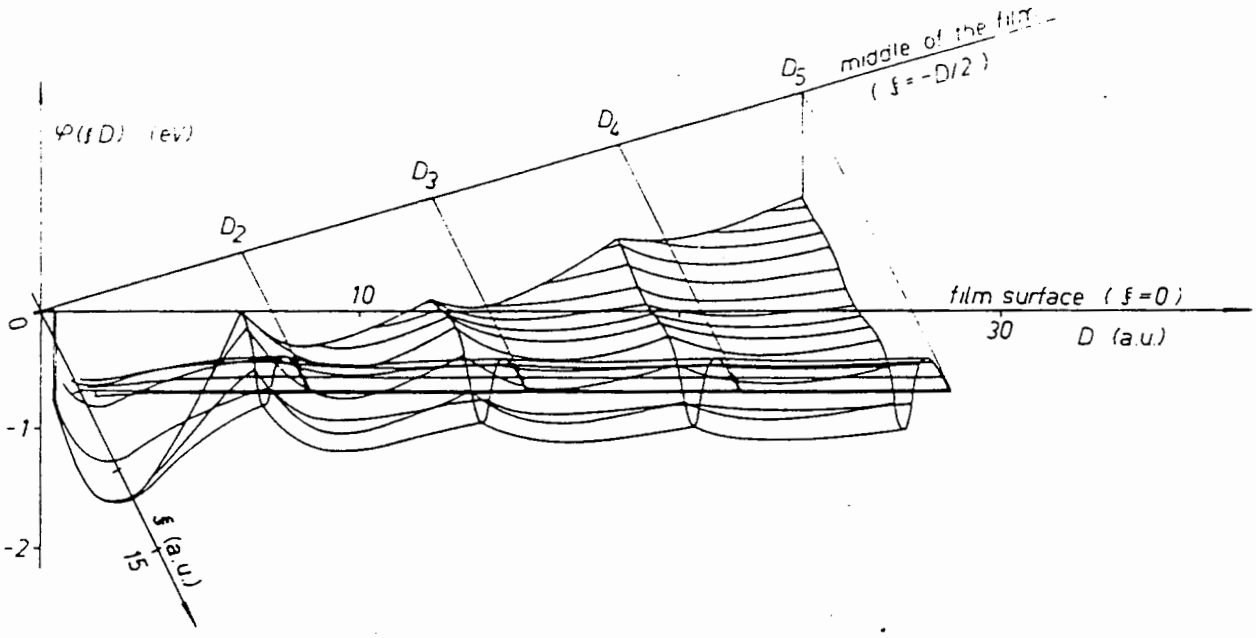


Figure 8 : Potentiel électrostatique en fonction de l'épaisseur du film, D, (pour ξ=5,4,...,-D/2) et de la distance à la surface $\xi = x - D/2$ avec $\xi >> - D/2$ (pour D_n, n=2,3,4,5), $r_s = 4$.
(D'après Schulte réf. 46)

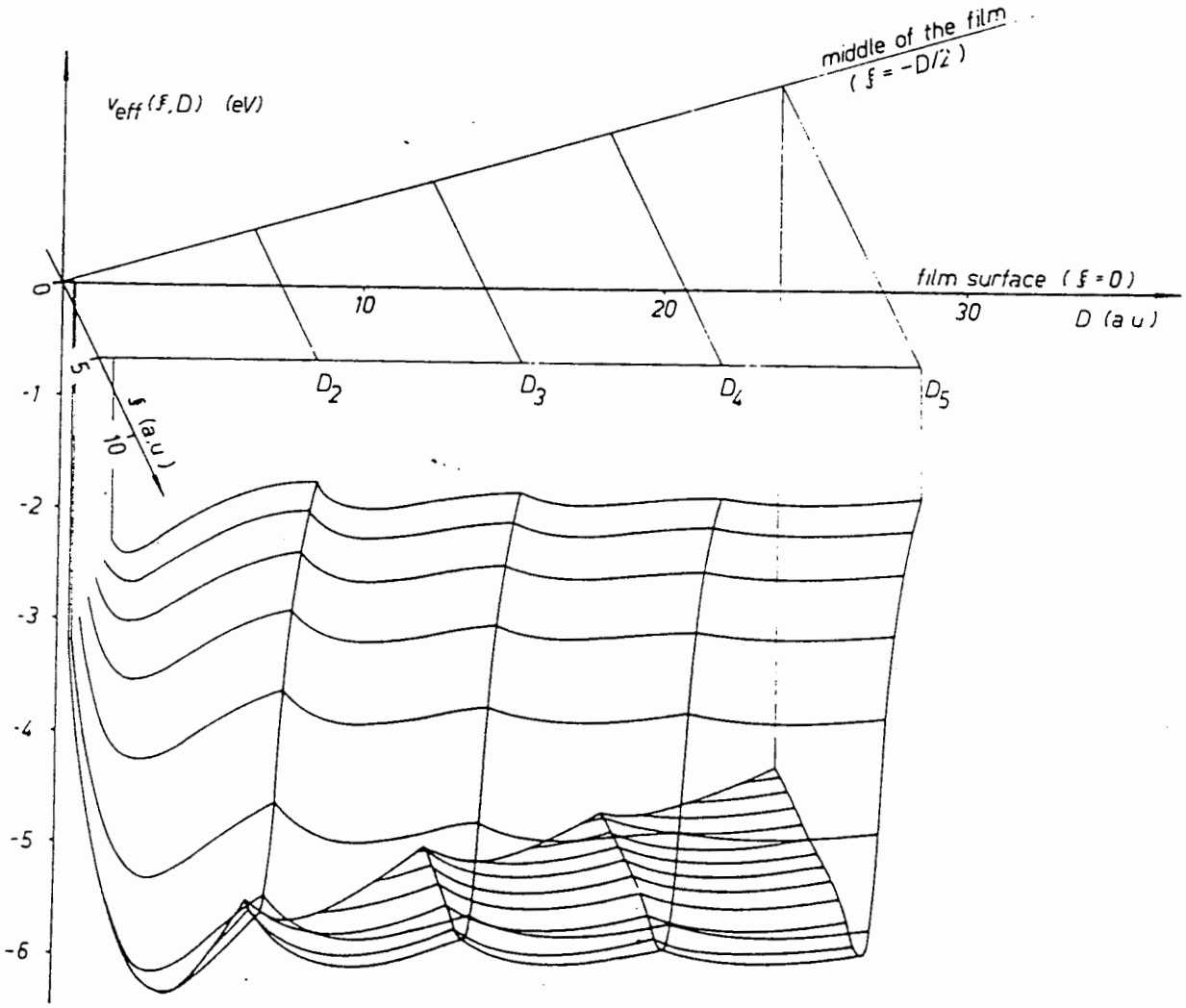


Figure 9 : Potentiel effectif (D'après Schulte réf.46)

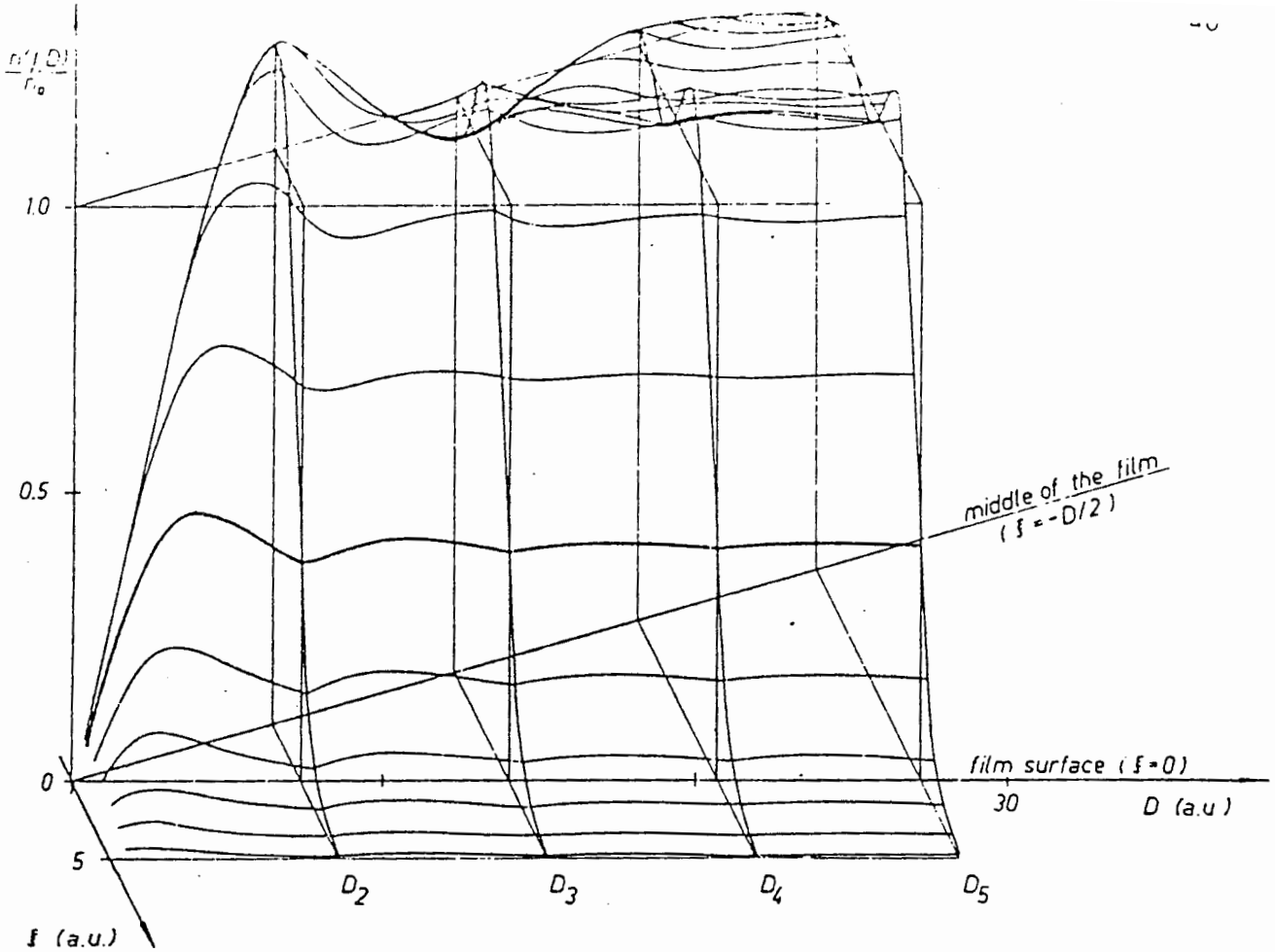


Figure 10 : Densité électronique en fonction de l'épaisseur du film D et de la distance à la surface ξ (r_s=4). (D'après Schulte, réf.46)

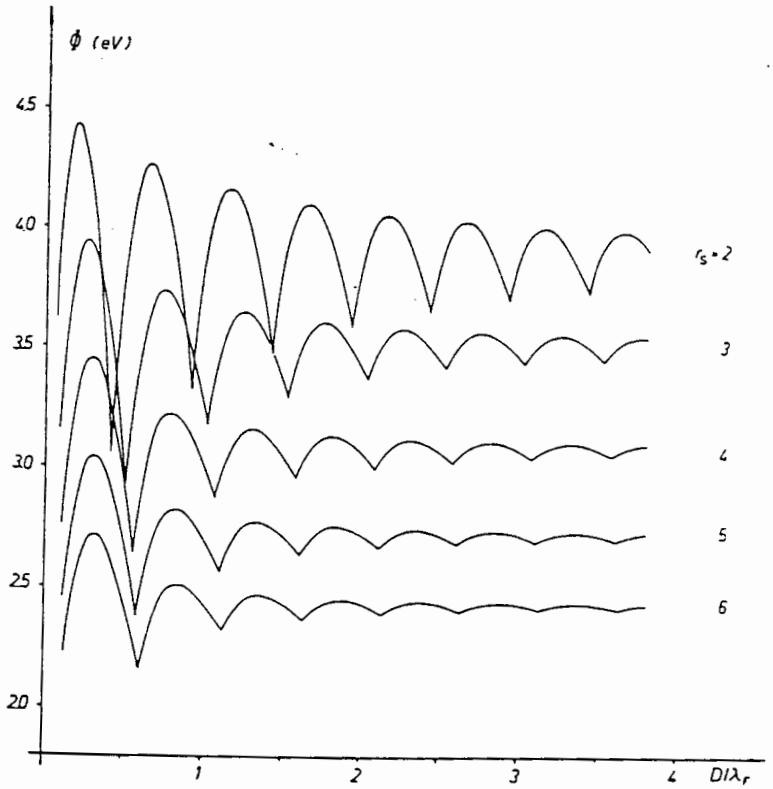


Figure 11 : Travail de sortie en fonction de D/λ_F. D représente l'épaisseur du film et λ_F la longueur d'onde de Fermi (D'après Schulte, réf.46)

2.3.4. Discussion de la validité du modèle à un électron

La façon la plus simple d'obtenir le spectre d'énergie des électrons dans les films minces est de résoudre l'équation de Schrödinger à une particule dans un potentiel constant en forme de puits de largeur $\mathcal{D}$ égale à l'épaisseur de la couche.

L'origine des énergies correspond au fond du puits de potentiel (il s'agit donc de l'énergie associée au potentiel électrostatique dans le film).

L'énergie peut alors s'écrire en unités atomiques

$$E(n,k) = \frac{1}{2}\,(q_n^2 + k^2) \text{ avec } q_n = \frac{n\pi}{\mathcal{D}}$$

où q_n et k sont les projections du vecteur d'onde de l'électron respectivement perpendiculaire et parallèle à la surface. $\mathcal{D}$ représente la distance entre les deux plans où sont imposées les conditions aux limites ; le choix se présente entre

a) les conditions de Dirichlet : les fonctions d'onde s'annulent aux surfaces et alors n = 0,1,2...

b) les conditions de Newmann : l'annulation porte, cette fois-ci, sur les dérivées premières des fonctions d'onde.

Il est possible, que ce soit dans le cas du a) ou du b), de déterminer le niveau de Fermi en utilisant l'hypothèse du fond uniforme :

$$n_+(r) = \begin{cases} n_o \text{ si } |x| < \frac{1}{2} D \\ o \text{ si } |x| > \frac{1}{2} D \end{cases} \qquad (\text{Attention } D \neq \mathcal{D}).$$

et en écrivant la neutralité électrique de tout l'échantillon (le détail des calculs est donné dans la référence 48).

Conformément à la remarque de Stratton (réf.49) si on pose l'égalité entre D et $\mathcal{D}$ on commet une erreur car la charge libre au centre du film n'est pas nulle. Par contre, si cette condition est imposée le calcul donne

$$\mathcal{D} = D \pm \frac{3\pi}{4(3\pi^2 n_o)}^{1/3}$$

mais il suppose de négliger les termes en D^{-2}.

Retrouve-t-on alors les résultats de la théorie autocohérente de H.K. ? Pour les faibles épaisseurs aussi ?

Regardons la figure n° 12 donnant l'énergie de Fermi en fonction de l'épaisseur du film. La courbe supérieure (inférieure) correspond aux conditions de Dirichlet (Neumann respectivement) dans le cas où $D = \mathcal{D}$. La courbe du milieu, en pointillés, correspond au cas Dirichlet avec $\mathcal{D} = D \pm \frac{3\pi}{4(3\pi^2 n_o)^{1/3}}$. La courbe en traits pleins représente le résultat du calcul autocohérent de Schulte (pour tenir compte de la nouvelle origine des énergies on porte sur le graphique $E_F - v_{eff}(0)$.

Il ressort de cette comparaison que les énergies de Fermi obtenues avec les conditions de Dirichlet et en prenant $\mathcal{D} = D + \frac{3\pi}{4(3\pi^2 n_o)^{1/3}}$ se rapprochent beaucoup des résultats de la théorie auto-cohérente. Les déviations pour les très faibles épaisseurs sont dues au fait que le potentiel effectif n'est pas constant (spatialement) dans le film.

En conclusion, nous voyons qu'il est totalement justifié d'étudier la variation du travail de sortie avec l'épaisseur en employant le modèle simple d'un puits de potentiel (dont on peut modifier la hauteur des barrières pour améliorer la description) à condition d'employer les conditions aux limites de Dirichlet et en séparant $\mathcal{D}$ et D.

2.4. Conclusion

Le travail de sortie dépend aussi bien des propriétés de volume que de celle de la surface libre. Dans les paragraphes précédents nous avons surtout insisté sur le premier aspect. Mais il est nécessaire de rappeler que la mesure de W_s donne de nombreuses indications sur l'état de surface de la couche en particulier sur sa rugosité : quand celle-ci diminue (ce qui se produit pendant le recuit de couches métalliques) Ws augmente.

D'une manière analogue l'expérience révèle que le travail de sortie de monocristaux dépend du plan cristallographique étudié. Les calculs de Smoluchowski (réf.45) permettent de prévoir de tels phénomènes.

Il faut noter qu'historiquement la volonté d'étudier expérimentalement l'influence de l'état de surface sur le T.S. est à l'origine de la collaboration entre le groupe de J.P. Chauvineau à l'Institut d'Optique et celui de J. Hölzl à Kassel (R.F.A.). Néanmoins les mesures effectuées sur le montage de mesure du T.S. de l'équipe allemande ont montré que le T.S. était moins sensible que la résistance électrique à la rugosité de la surface.

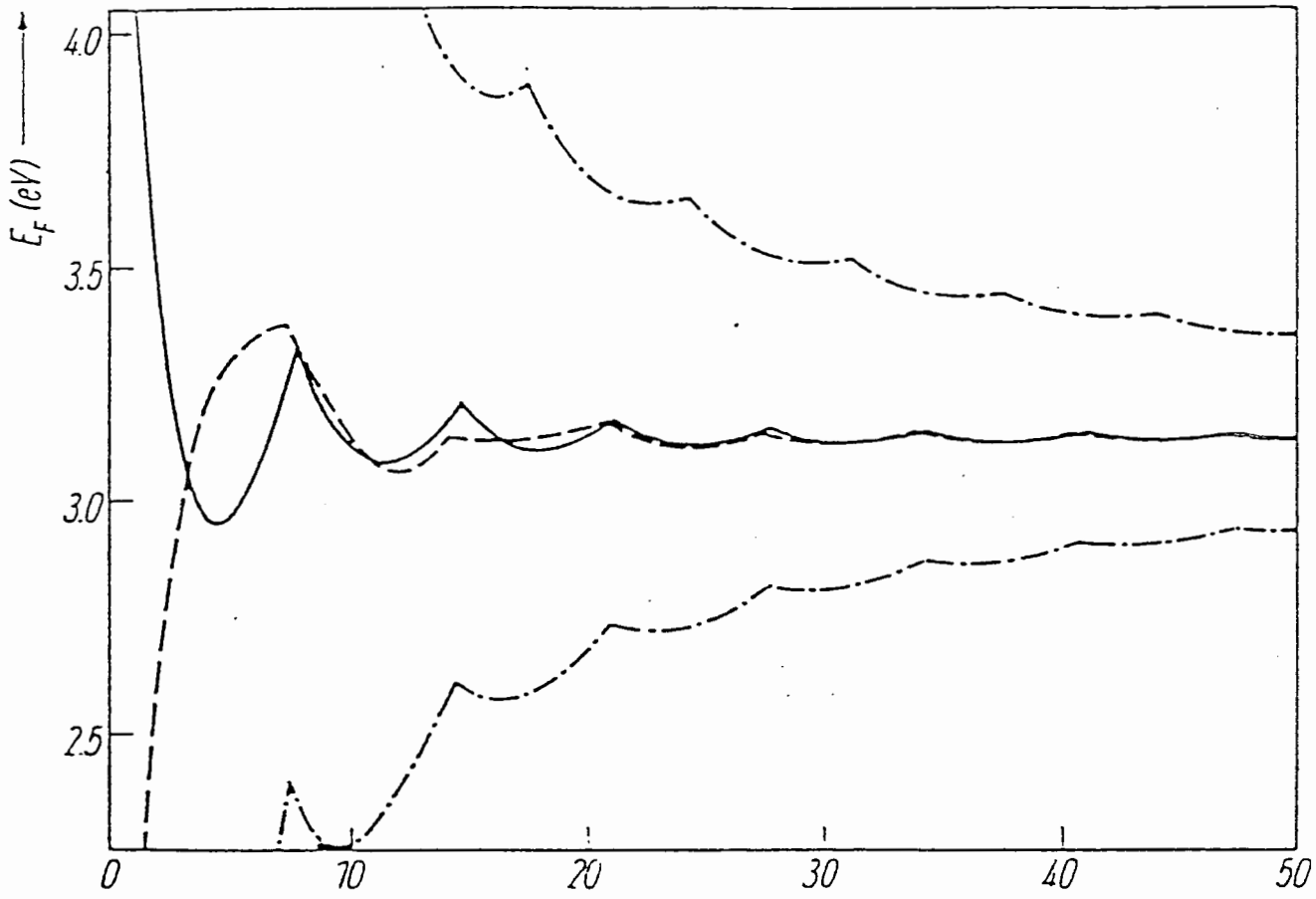


Figure 12 : Energie de Fermi en fonction de l'épaisseur du film exprimé en unités atomiques - voir texte. (D'après Schulte, réf. 48)

Cependant nous disposons ainsi de deux moyens d'investigations des couches minces, la résistance électrique et le travail de sortie, tous deux non destructifs. Ils vont nous permettre d'accéder à des informations complémentaires et de nous aider à séparer plus facilement les phénomènes de volume ou de surface survenant pendant les évaporations ou les recuits.

Les dispositifs expérimentaux ont de nombreux points communs que nous passerons en revue dans la partie 3.1. à propos de la mesure de résistance électrique. Mais la mesure de W_s nécessite un montage mécanique soigné si on souhaite la réaliser pendant les dépôts métalliques : il sera exposé au paragraphe 3.2.

3. DESCRIPTIF DES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.

3.1. Montage de mesure de la résistance électrique des couches minces.

3.1.1. Système de pompage

Nous devons faire des dépôts de quelques monocouches d'indium ou d'or sur le substrat en verre (recouvert au préalable d'un film d'or ou d'indium de quelques dizaines de nanomètres) puis étudier les variations de conductivité du système pendant des recuits qui durent quelques dizaines de minutes. Aussi est-il nécessaire que pendant tout le déroulement de l'expérience il se fixe le minimum de molécules provenant de l'atmosphère résiduelle de l'enceinte à vide. C'est pourquoi une installation de pompage ultra-vide est indispensable. Pour vider l'enceinte nous procédons comme suit :

- élimination d'une grosse partie de l'atmosphère de l'enceinte par une pompe sèche à membrane qui est relayée, ensuite, par une pompe à zéolithes.

- Lorsque la pression est inférieure à $\simeq 5.10^{-3}$ Torr (1 torr = 133 Pa) la pompe ionique peut alors s'amorcer.

- On procède de manière systématique à un étuvage prolongé de la cloche à vide et de la pompe ionique (au minimum huit heures). Ainsi la pression à l'intérieur de l'enceinte reste à une valeur inférieure à 10^{-9} Torr pendant toute la durée de l'expérience y compris pendant les évaporations (5.10^{-10} Torr pendant les dépôts d'Indium).

Localement, de manière à améliorer le vide au voisinage immédiat du substrat qui recevra les dépôts un pompage cryogénique a été installé. Il consiste en un pot cylindrique en inox, entourant le porte substrat et sur lequel est soudé un serpentin en cuivre pour la circulation d'azote liquide. A sa base une trappe permet au substrat de recevoir le flux d'atomes provenant des creusets d'évaporation.

3.1.2. Supports des dépôts

Les dépôts de matériaux à étudier sont effectués sur un substrat en "floatglass" de dimensions 30 x 10 mm et d'épaisseur 3 mm. La surface libre est plane et sa rugosité est inférieure à 4 Å.

Sur ces lames de verre ont été déposés des contacts en or de quelques milliers d'Angstroems d'épaisseur qui adhèrent au verre grâce à la présen d'un mince film de chrome. L'autre côté de notre échantillon (celui qui reposera sur le porte substrat) est recouvert d'une couche d'or qui permettra d'améliorer le contact thermique entre la lame et le cuivre.

Avant chaque remise sous vide ces lames sont soigneusement nettoyées : après un décapage au moyen d'un détergent basique et d'un peu de carbonate de calcium elles sont soigneusement rincées à l'eau déminéralisée puis séchées par centrifugation.

L'aspect de la surface utile est représenté sur la figure n° 13.

Un cache en nickel repose sur la lame afin de limiter la forme des couches à deux rectangles de 3mm de longueur et de 1 mm de largeur. Entre ce cache et le substrat en floatglass sont interposées deux plaquettes de mica évitant une mise à la masse électrique des contacts (donc des couches). L'un des deux rectangles précédemment évoqués prend place entre les contacts 1 et 2 : la couche A peut ainsi être réalisée sur cet emplacement. L'autre relie 1 et 3 délimitant ainsi la couche B. Un cache mobile, commandé de l'extérieur peut être translaté pour venir occulter la partie entre les deux contacts 1 et 3.

Ce dispositif a l'avantage de pouvoir :

a) Soit permettre deux dépôts successifs (couche A et B) avant de réouvrir la cloche.

b) Soit effectuer des mesures différentielles entre une couche de référen (B) et la couche d'étude (A) exposée au flux d'atomes évaporés au moyen d'un pont de mesure type pont de Wheatstone (Réf. 50).

Un autre cache situé à mi-distance entre les creusets d'évaporation et le porte substrat permet d'empêcher le dépôt d'or ou d'indium sur toute la surface de la lame de verre pendant le réglage de la vitesse d'évaporation des matériaux.

3.1.3. Description du porte-échantillons

La lame de verre est plaquée contre un porte-substrat en cuivre et se trou maintenue en place dans une gorge creusée à ses dimensions dans le bloc de cuivre .

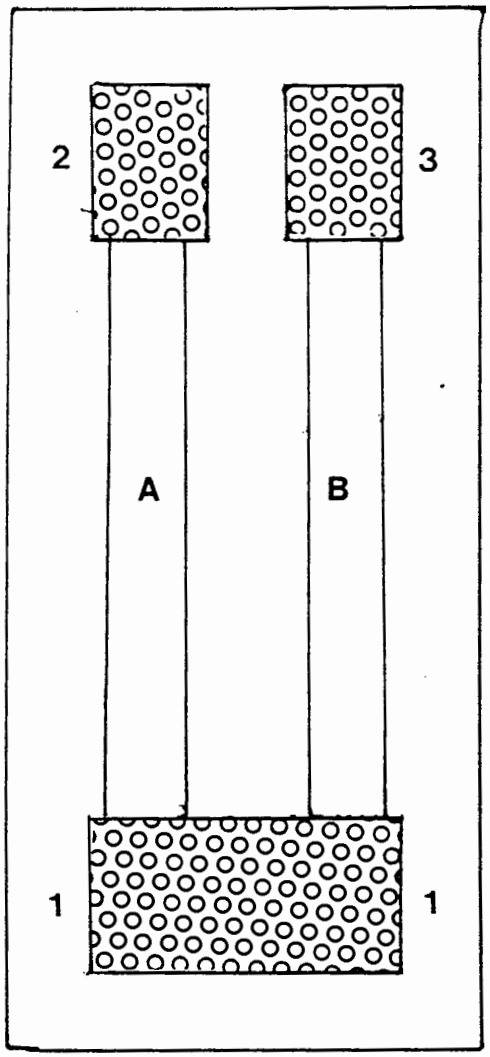


Figure 13 : Aspect de la surface utile de la lame de verre où se font les dépôts :

: contacts en or.

Entre la lame de verre et le bloc de cuivre on intercale une feuille d'aluminium froissée afin d'assurer un meilleur contact thermique.

Sous la lame de verre une gorge est creusée dans le bloc de cuivre pour y loger la soudure chaude du thermocouple en chromel/alumel (isolée par une gaine d'alumine). A côté du thermocouple une résistance électrique et une tubulure pouvant être alimentée en fluides cryogéniques permettent de modifier la température du porte-substrat entre 20 K et 500K.

3.1.4. Liaisons électriques

De chaque côté du logement de la lame de verre sont fixés six fils d'or (1/2 mm de diamètre) qui vont pouvoir assurer la liaison électrique vers l'extérieur de l'enceinte. Aux extrémités de ces fils et du côté de la lame sont emmanchés de force des ressorts en fil de tungstène qui travaillent en compression. Ainsi un mince fil d'or (Ø = 50 µm) soudé électriquement à une de ses extrêmités sur les contacts en or de la lame de verre sera pincé entre deux spires jointives du ressort en tungstène, afin d'assurer un bon contact quelle que soit la température du porte substrat.

Un cache fixe en cuivre rend impossible la contamination des alumines isolantes et évite un échauffement trop important de la lame de verre lors des évaporations.

3.1.5. Dispositif d'évaporation

Deux creusets en tungstène parallèles entre eux et situés pratiquement à la verticale de la surface de dépôt sont chauffés par effet Joule. La puissance fournie est réglée par un alternostat placé dans le primaire d'un transformateur basse tension. Les températures d'évaporation des matériaux étudiés sont respectivement de l'ordre de 1300°C pour l'or et 850°C pour l'indium. Aucun d'entre eux ne forme d'alliage avec le tungstène.

3.1.6. Système de contrôle de l'épaisseur

Les épaisseurs des matériaux évaporés sont déterminées par les indications d'une balance à quartz préalablement étalonnée (§ 3.3.)

Puisque nous souhaitons déposer des épaisseurs très faibles il est nécessaire que la dérive thermique du quartz soit la plus faible possible. Nous avons pu obtenir un tel résultat en éloignant les creusets du quartz (distance de 20 cm), et en maintenant ce dernier en bon contact avec un bloc de cuivre de volume important pour augmenter l'inertie thermique et en délimitant la surface utile du quartz par des caches en matériaux bons conducteurs. Dans ces conditions on atteint après une période transitoire un équilibre thermique.

3.1.7. Méthodes de mesure et système d'acquisition des données

3.1.7.1. Mesure de résistance :

La mesure de la résistance de la couche déposée est effectuée par la méthode dite des quatre points. Par les deux fils extrêmes (cf.Schéma n°14 fils n° 1 et 2) arrive le courant électrique que l'on maintient à valeur constante grâce à un générateur de courant (stabilité meilleure que 1°/₀₀) en série avec la couche. L'intensité du courant est déterminée par l'interdiaire de la tension aux bornes d'une résistance étalon de un ohm en série dans le circuit.

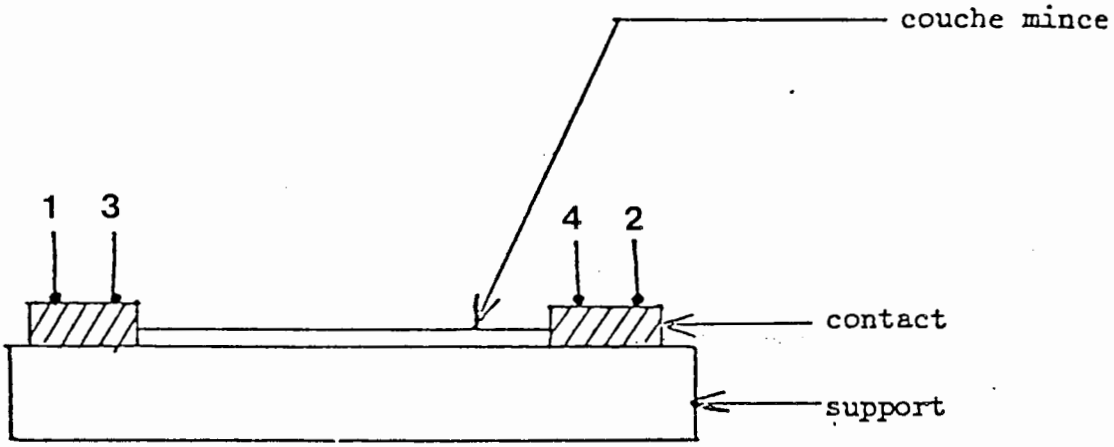
Les deux autres fils (n°3 et 4) permettent de mesurer la tension aux bornes de la couche ; ainsi la résistance s'obtient en faisant le rapport des résultats de ces deux mesures.

Les relevés de tension sont effectués et gérés par un microordinateur. Insistons sur le fait que la précision des mesures de résistance est meilleure que 1°/₀₀. Des variations de résistance supérieures à 0,002 Ω peuvent être aisèment décelées par notre montage.

3.1.7.2. Mesure de température :

Un calcul rapide montre que, pour des couches métalliques, des variations relatives de résistance de 2°/₀₀ correspondent typiquement à des variations de température de l'ordre de 0,5 Kelvin.

Pour des mesures très précises de conductivité électrique il s'avère donc nécessaire que la température soit parfaitement connue et puisse être stabilisée le mieux possible.



1 et 2 : amenée de courant en or

3 et 4 : prise de tension en or

Schéma 14 : Montage électrique au niveau du film.

Remarquons que nous n'avons pas, par l'indication du thermocouple, l'accès direct à la température des couches étudiées mais à celle du bloc de cuivre en contact avec la lame de verre.

Il s'écoule un intervalle de temps de 3 à 5 minutes entre le moment où le thermocouple donne une tension constante et celui où la résistance électrique est invariante dans le temps. Aussi le thermocouple a-t-il plus le rôle d'un système de repérage que de mesure absolue de la température.

Comme nous le verrons, nous aurons souvent à procéder à deux recuits successifs du système physique étudié et pour une même température à faire la différence des résistances correspondantes aux deux manipulations.

Pour toutes ces raisons il faut que les différents traitements thermiques se fassent dans des conditions aussi reproductibles que possible.

Aussi un pilotage de la manipulation par micro-ordinateur a-t-il été prévu. Il permet de prélever à intervalles réguliers les différentes tensions utiles, de calculer la température et d'augmenter celle-ci d'un nombre fixe de degrés par minute (généralement 3 K par minute) à partir d'une température initiale en agissant sur le courant de chauffage. Si celle-ci vaut 77 K il suffit de couper la circulation d'azote liquide dans le porte substrat au début du pilotage du réchauffement par le calculateur. Par contre, si on part de 20 K il est nécessaire de diminuer à la main, et progressivement, le débit du fluide cryogénique jusqu'à la température de 70 Kelvin si bien que, entre 20 K et 70 K, la remontée en température est moins régulière. La position de la soudure chaude du thermocouple a été déterminée après plusieurs essais pour obtenir le meilleur asservissement possible.

3.2. Montage de mesure du travail de sortie

Les expériences portant sur le travail de sortie ont été réalisées sur un autre bâti ultravide. Mais les systèmes de pompage, de chauffage ou refroidissement du porte substrat ainsi que le repérage de température sont identiques : nous n'y reviendrons donc pas.

Par contre nous allons rappeler très rapidement les différents types de mesure de W_s qu'ils soient absolus ou différentiels. Pour plus de détails le lecteur se reportera avec profit au livre de Schulte et Hölzl (réf. 38). L'accent sera mis sur la spécificité du montage et de la méthode utilisés dans nos expériences.

3.2.1. Mesures absolues

Certaines grandeurs physiques directement mesurables qui dépendent simplem du travail de sortie donnent lieu à une méthode expérimentale de détermination absolue de W_s. C'est le cas de l'émission thermoionique de l'effet photoélectrique ou de l'émission de champ.

3.2.2. Mesures relatives

Notre but est de connaître la variation du travail de sortie lors d'une modification de la nature de la surface libre d'un métal par le dépôt d'un autre élément. Les mesures relatives s'imposent car elles permettent une sensibilité plus grande.

3.2.2.1. Principe de la méthode de Kelvin :

Nous avons vu (cf. § n° 2.2.) que $W_s = -\mu + \phi_v$ où ϕ_v est le potentiel électrostatique à la distance (d) grande devant la distance interatomique mais faible devant les dimensions de l'échantillon.

Si on relie deux métaux différents dont les surfaces libres sont en regard, par un fil conducteur il y a alors égalisation des potentiels chimiques, μ. D'où $W_{s1} - W_{s2} = \phi_{v1} - \phi_{v2}$, les indices 1 et 2 se référant aux deux milieux et par conséquent il y a apparition d'une différence de potentiel de contact $(U_{D.P.C.}) = \phi_{v1} - \phi_{v2}$ (schéma n° 15a).

Si une des surfaces a une nature chimique et physique invariante pendant toute la durée de l'expérience il va être possible de suivre la variation de W_s de l'autre surface sur laquelle pourront venir se faire les dépôts d'adatomes.

L'ensemble des deux métaux en regard constitue un condensateur dont on va faire varier la capacité (C). Puisque $q = C.\ U_{D.P.C.}$ et que $U_{D.P.C.}$ est constante (on suppose pour l'instant les électrodes de nature invariante dans le temps), si C varie il apparaît alors un courant dans le conducteur reliant les deux métaux :

métal 1 métal 2

C_m

U_c

i

$\frac{\Delta\Phi}{e}$

$\frac{\Phi_1}{e}$

$\frac{\Phi_2}{e}$

(a)

$\frac{\Phi_1}{e}$

$\frac{\Phi_2}{e}$

$U_c = -\frac{\Delta\Phi}{e}$

(b)

Schéma 15 (D'après Hölzl et Schulte, réf.38)

$$i = \frac{dC}{dt} \cdot U_{D.P.C.}$$

Pour augmenter la précision des mesures une méthode de zéro est utilisée : on applique entre les deux matériaux utilisés une tension extérieure U_c qui permet l'annulation du courant. Alors U_c, mesurable directement, est égale à $- U_{D.P.C.} = - \frac{(\phi_1 - \phi_2)}{e}$ (cf. schéma n° 15b).

Dans la méthode dite de Kelvin la capacité du condensateur est modifiée en modulant la distance. Ce montage ne permet pas la mesure de $\Delta\phi$ en continu pendant le dépôt.

3.2.2.2. Méthode de Kelvin modifiée :

Cette fois-ci la distance entre les deux plaques du condensateur va rester constante (réf.51). La variation de capacité est obtenue par le déplacement périodique de l'une des plaques dans un plan parallèle à celui qui contient l'autre plaque. Ainsi à chaque période il va être possible de déposer des atomes du métal étudié sur la plaque fixe , et par conséquent de faire la mesure pendant le dépôt quasi continu des atomes sur la surface.

3.2.3. Réalisation pratique

3.2.3.1. Schéma de base :

Le condensateur (schéma n° 16) dont on fait varier la capacité est formé d'une plaque mobile (M) et de la plaque fixe F_1 (lame de verre sur laquelle sont déposées les couches). La plaque M, en aluminium ou en nickel de mêmes dimens que F_1 est fixée au bout d'une tige flexible (T) suspendue en deux points.

La capacité est maximale quand les plaques M et F_1 sont en regard l'une de l'autre et négligeable dans l'autre cas.

Deux lames fixes F_2 encadrent F_1 et jouent le rôle de lames de garde afin d'éliminer les effets de bord (cf.schéma n° 17).

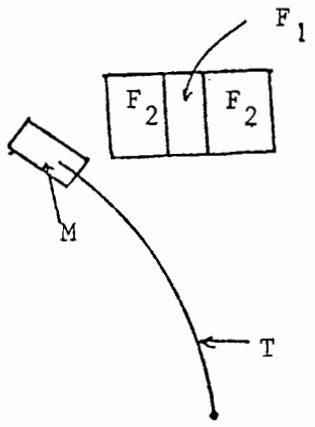


Schéma 16

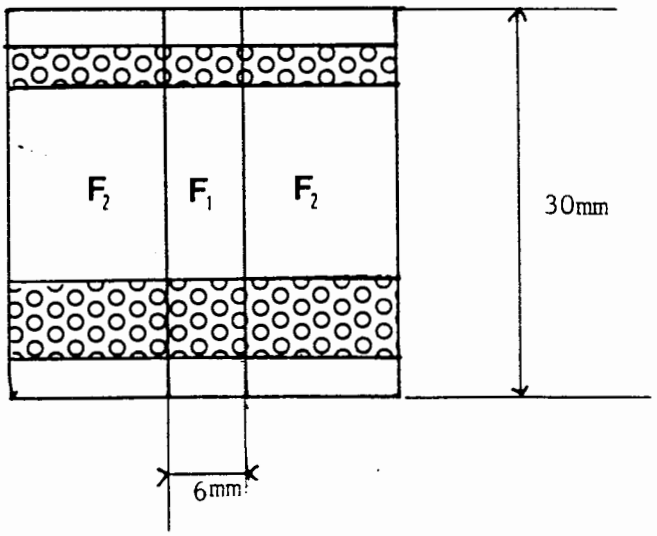


Schéma 17 : Contacts en or.

3.2.3.2. Lame mobile :

La tige flexible au bout de laquelle est fixée la deuxième armature (M) du condensateur est suspendue aux points D_1 et D_2. En chacun de ces points sont torsadés, de manière à maintenir la tige T dans un plan vertical deux fins câbles d'acier inoxydable qui sont fixés sur les extrêmités A_1 et A'_1 de la bride B_1 (ou B_2) par l'intermédiaire d'un barreau d'acier gainé d'alumine afin d'isoler électriquement T du reste du montage. Par le point K_1 on prélève la tension de la tige T.

Cette tige terminée par une pièce en acier magnétique est excitée de l'extérieur de l'enceinte U.H.V., par une bobine électromagnétique qui crée deux ventres de vibration : l'un en I, l'autre en F (en plus de celui du milieu de la tige). Les points de suspension D_1 et D_2 doivent être évidemment aux noeuds de vibration. Notons que la tige vibre(30Hz) dans un plan perpendiculaire à celui de la figure n° 18.

Pour que l'épaisseur du métal déposé sur F_1 soit uniforme il faut que l'amplitude du mouvement soit la plus grande possible : on y arrive en règlant au mieux la tension des fils de suspension.

La distance entre les armatures peut être modifiée par déformation élastique du support de la tige.

Insistons sur les difficultés de réalisation et de mise au point d'un tel montage : la lame mobile doit impérativement se déplacer dans un plan parallèle à celui de la lame fixe à une distance faible (< 1mm) et constante. En effet, même si W_s ne dépend pas de la distance entre armatures les capacités parasites (entre les lames et le reste du bâti) en sont fortement tributaires et peuvent fausser la mesure.

Signalons enfin la présence d'un électrode de synchronisation (E.S.), plaque de cuivre voisine de la tige vibrante mais isolée de celle-ci. Cet ensemble constitue un condensateur à capacité variable.

3.2.3.3. Electronique :

L'électronique a deux fonctions essentielles :

a) entretenir les oscillations du pendule et maintenir une amplitude constante.

b) imposer la tension U_c qui annule le courant circulant dans le circuit et mesurer cette tension.

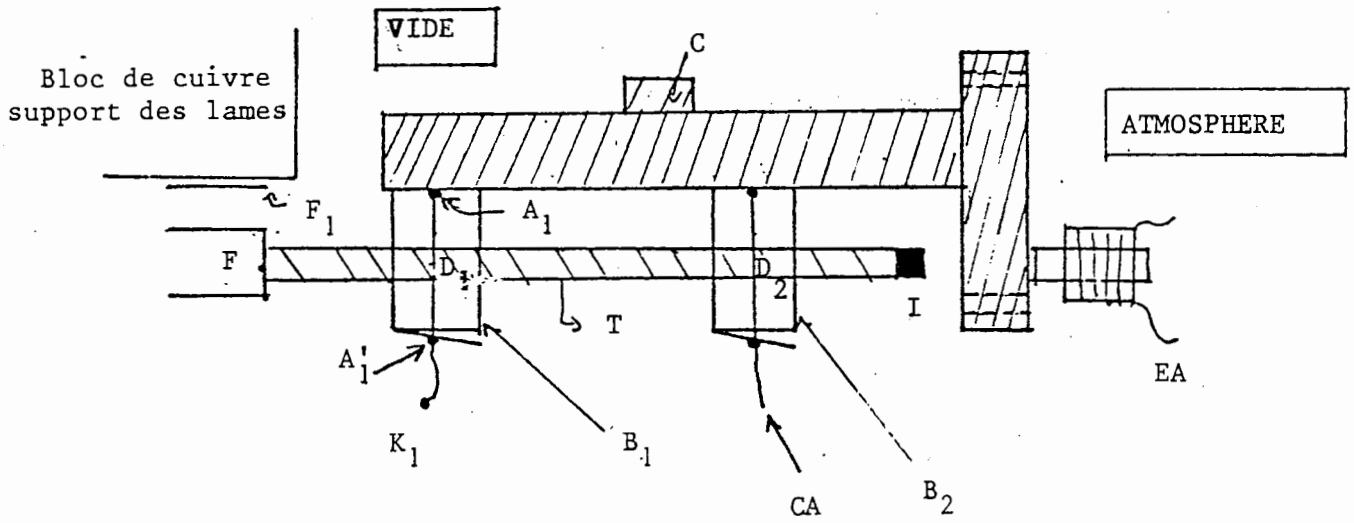


Figure 18 :

B_1, B_2 : Brides de suspension

C : système de modification de distances entre plaques et point de fixation de l'ensemble sur l'enceinte U.H.V.

I : pièce aimantée

EA : électroaimant

CA : cable acier

F : lame mobile

F_1 : lame fixe

Elles ne peuvent être réalisées que si une couche continue et conductrice a été déposée sur les lames de verre.

Les signaux prélevés en différents points du montage électrique sont modulés par deux oscillations périodiques l'une à 30Hz (fréquence d'oscillation du pendule) et l'autre à 60k Hz, qui permet un traitement électronique plus commode.

Le système électronique permettant la détection synchrone ainsi que l'annulation automatique du courant "traversant" le condensateur a été astucieusement conçu par P. Schrammen (réf. 51-52) et va être exposé succintement dans les lignes qui suivent. Il consiste essentiellement en un système intégrateur à contre réaction (figure 19). La tension U_m provenant du condensateur de mesure est envoyée, par l'intermédiaire d'une capacité de couplage Cp, dans un amplificateur (V) de résistance d'entrée R_i (dans laquelle circule un courant i et aux bornes de laquelle la tension vaut U_i). Puis une électronique de mesure (M.E.) transforme le signal alternatif en tension continue et en change le signe : on obtient alors U_a avec

$$U_a \ \alpha - U_m$$

U_a est ensuite intégrée (par rapport au temps) par le dispositif adéquat I et la tension obtenue U_c

$$U_c = - \int U_a . dt$$

est ramenée, par la résistance de contreréaction R, sur les armatures du condensateur C entre lesquelles la tension vaut

$$U_m = U_c + U_{D.P.C.}$$

D'après ce que nous venons de voir, si U_m est strictement positif (par exemple) alors le dispositif électronique renvoie sur le condensateur une tension U_c qui diminue avec le temps de manière à ramener U_m à la valeur nulle, ce que nous cherchions à faire.

Dans les dispositifs classiques la relation $U_a \ \alpha - U_m$ est satisfaite par une électronique de détection de phase dont le rôle est de reconnaître le signe de U_c d'après la phase de i (t). P. Schrammen a obtenu le même résultat en employant un montage beaucoup plus simple dont le principe est le suivant : si on trace la valeur efficace de la tension U_i en fonction de U_c la courbe (n° 20) obtenue a la forme classique d'un V.

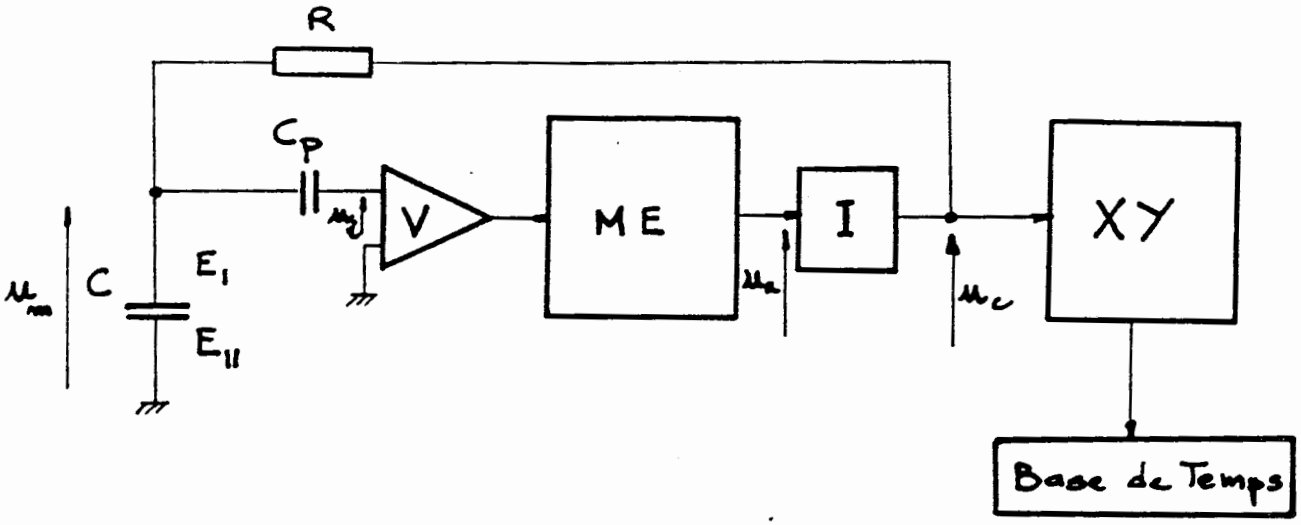
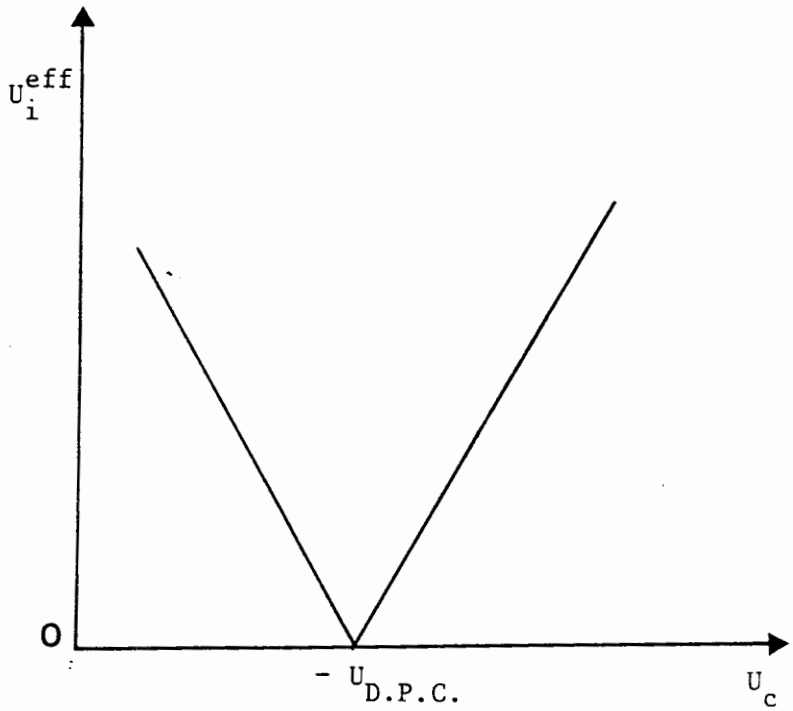


Figure 19 : Schéma de l'électronique du montage de mesure du travail de sortie



Courbe n°20

L'électronique donne alors une tension U_a proportionnelle à la dérivée

$$-\frac{dU_i^{eff}}{dU_k} .$$

Ainsi si $U_c > 0$ alors $U_a \alpha - \frac{dU_i^{eff}}{dU_k}$ est négatif et la relation

$U_a \alpha - U_c$ est vérifiée.

Cette idée permet d'obtenir beaucoup plus simplement que la méthode classique la compensation de $U_{D.P.C.}$

Pour finir il faut signaler que, malgré le blindage (cage de Faraday) constitué par l'enceinte ultravide, le signal donnant le travail de sortie est très sensible aux parasites extérieurs.

3.3. Etalonnage de la balance à quartz

Les indications données par la balance à quartz ne peuvent nous être utiles que si un étalonnage très soigneux a été fait. Pour ceci deux méthodes ont été utilisées : l'une repose sur la diffraction de rayons X, l'autre utilise les interférences de rayons X partiellement réfléchis par les surfaces limites de la couche mince, en incidence rasante.

3.3.1. Réalisation pratique des lames d'étalonnage

3.3.1.1. Film d'or.

Sur un substrat de verre (Floatglass) nu, i.e sans contact or/chrome, nous avons déposé quelques 25 nm d'or à la température ambiante. La couche ainsi formée est portée à la température de 150° C pendant une demi-heure. Les études par microscopie électronique (réf. 53) ont montré que les couches d'or préparées de la sorte étaient polycristallines mais que ces cristaux avaient des dimensions latérales de quelques milliers d'angstroems et qu'ils étaient orientés avec un axe [111] voisin de la perpendiculaire au plan du support : la désorientation moyenne (mesurée aux rayons X) est inférieure à 5°.

De plus, par mesure de réflexion rasante spéculaire ou diffuse de rayons X (réf. 54) et par simulations des courbes obtenues il est possible de chiffrer les rugosités (écart quadratique moyen de la côte z de la surface réelle par rapport au plan moyen) : celle de l'interface or-vide n'est que de 2,5 Å alors qu 'elle vaut 5 Å pour l'interface or-verre. On constate donc que le profil supérieur de la couche d'or est plus adouci que celui du substrat amorphe.

Aussi le modèle de Kossel semble-t-il bien adapté pour décrire la surface libre de la couche d'or : on peut supposer que les surfaces sont constituées par des terrasses (111) séparées par des marches monoatomiques dont la densité et la formedéterminentla désorientation moyenne de la surface. Il peut exister ensuite plusieurs autres défauts tels que lacunes, adatomes, crans sur les marches. Mais le calcul montre qu'à l'équilibre thermodynamique à température ordinaire leur densité doit être très faible (réf.55)Le recui à 150° C pendant 15 minutes donne aux atomes une mobilité suffisante pour éliminer l'éventuelle sursaturation de défauts ponctuels de volume. La température doit rester en dessous de 200° C pour éviter la formation de trous par attaque thermique de la surface libre.Les principaux défauts de surface résiduels sont des marches monoatomiques dont la hauteur correspond approximativement à la valeur de la rugosité de l'interface or-vide après recuit.

Une fois la couche d'or déposée et le recuit effectué l'enceinte ultra-vide est ouverte et la lame d'or démontée et remise en place dans les appare d'analyse et de détermination d'épaisseur qui opèrent dans l'atmosphère ambiante. Cela ne présente aucun inconvénient pour l'or qui ne subit aucune altération chimique ou modification physique de sa structure, mais il n'en va pas de même pour les métaux facilement oxydables tels que l'indium.

3.3.1.2. Cas de l'indium :

L'indium est un élément situé dans la colonne III B de la classification périodique des éléments, tout comme l'aluminium. C'est donc un corps réactif, en particulier avec l'oxygène, si bien que, lors de la remise à l'air de la lame sans précautions particulières, la couche d'indium se contaminera et la nature et l'épaisseur de la couche déduite des mesures aux rayons X seront différentes de celles existant dans les conditions d'ultra-vide.

Il est donc indispensable de prendre des précautions particulières.

L'expérience montre que, sous certaines conditions que nous allons préciser maintenant, il est possible de créer une fine couche d'oxyde (ou/et d'hydroxyde) qui, comme dans le cas de l'aluminium, est passivante : la contamination ultérieure du film d'indium sera empêchée.

Nous avons procédé comme suit :

. le dépôt d'indium a lieu à 77 K.

. le recuit se fait à 200 K pendant 30 minutes (cf. § 4.2.1.)

. une rentrée d'oxygène est faite à 77 K jusqu'à ce que la pression à l'intérieur de l'enceinte atteigne 140 mm de Hg.

. l'échantillon est alors réchauffé jusqu'à la température ambiante. On constate, pendant ce recuit que la fréquence donnée par la balance à quartz diminue (fixation probable d'oxygène sur l'indium).

. une rentrée d'azote a ensuite lieu.

La couche ainsi obtenue a un bel aspect métallique et on pourra en mesurer l'épaisseur. La technique d'analyse par rayons X rasants décrite ci-après permet de déterminer le profil de densité dans la couche.

3.3.2. Méthodes de détermination de l'épaisseur

3.3.2.1. Rayons X rasants :

Le principe en est simple (schéma n° 21) : On envoie sur la lame (L) à étudier un mince pinceau monochromatique de rayons X (λ = 1,5405 Å) sous très forte incidence. Supposons (ce que nous cherchons à réaliser) que la couche d'or ou d'indium ait une épaisseur constante sur toute sa surface et négligeons le rôle du substrat en verre.

Il faut se rappeler que l'indice des matériaux pour les X durs vaut :

$$n \simeq 1 - \delta \qquad \text{avec} \qquad \delta = \frac{\lambda^2 e^2}{2\pi m c^2} \cdot N.Z.$$

soit

$$n \simeq 1 - 2{,}72.10^{10} \cdot \frac{Z}{A} \cdot \rho . \lambda^2$$

e, m sont la charge et la masse de l'électron, λ la longueur d'onde du rayonnement. Z et A sont respectivement le numéro atomique et le nombre de masse de l'élément traversé par les rayons X. N et ρ désignent le nombre d'atomes par unité de volume et la masse volumique.

On trouve ainsi que pour $\lambda = 10^{-8}$ m $\quad n = 1 - 10^{-5}$

L'angle limite de réflexion totale ($\theta_c = \sqrt{2\delta}$) vaut alors approximativement 15 minutes d'angle.

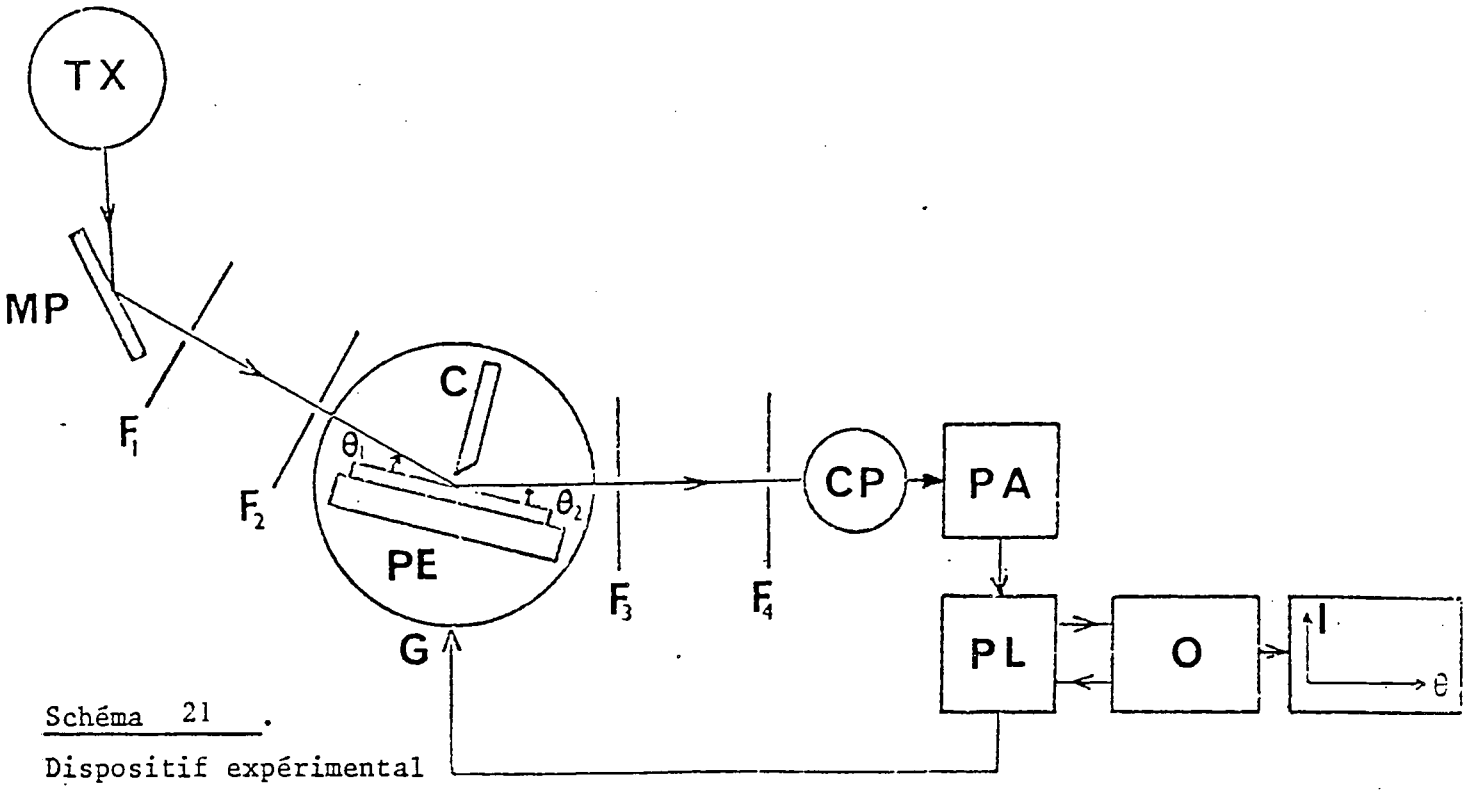


Schéma 21 .

Dispositif expérimental

TX : tube à rayons X — MP : monochromateur plan

G : goniomètre F_1, F_2, F_3, F_4 : fentes — C : couteau

PE : platine porte-échantillon

CP : compteur proportionnel — PA : préamplificateur

PL : périphérique de liaison avec l'ordinateur O

Regardons comment varie le flux arrivant sur le détecteur, situé dans la direction de réflexion spéculaire en fonction de l'angle d'attaque, θ. Si θ est trop faible le pinceau de rayons X est réfléchi totalement par la surface supérieure de la lame (figure n° 22). Par contre, si en augmentant encore θ on dépasse la limite de réflexion totale une fraction des rayons X est cette fois-ci réfractée et pénètre dans la couche mince (cf. figure n° 22 ; cas du rayon n° 2). Les rayons réfléchis 1 et 2 de la figure n° 22 vont pouvoir interférer : l'intensité reçue sur le détecteur va présenter des maxima ou des minima, quand θ augmente, suivant que l'interférence sera constructive ou destructive : l'intervalle entre deux maxima est directement lié à l'épaisseur de la couche étudiée (franges de Kiessig).

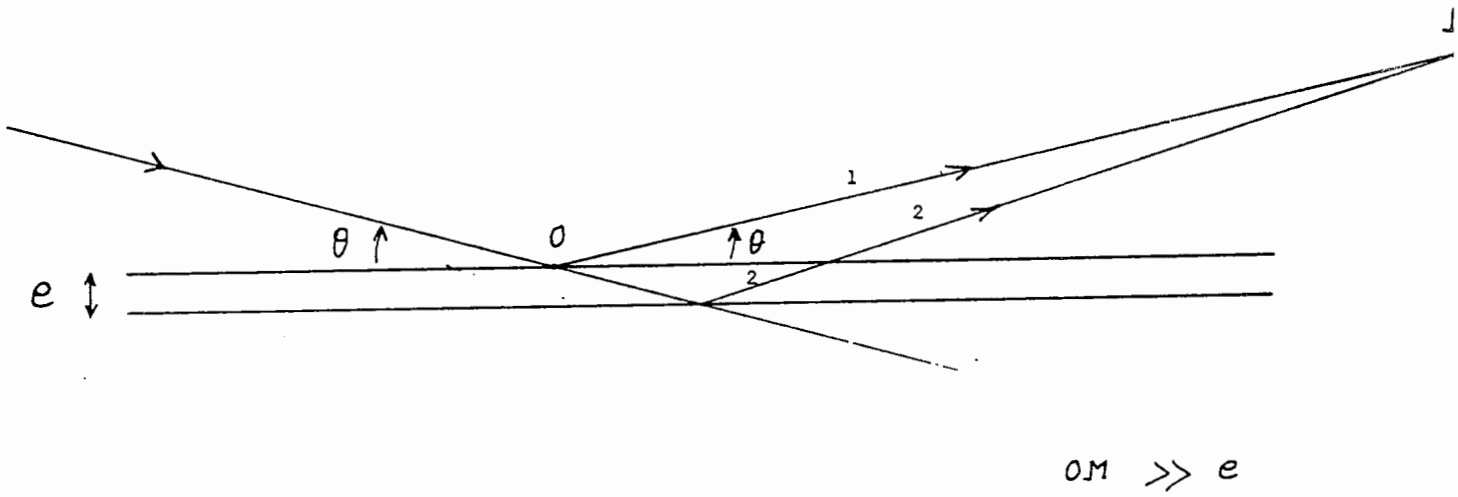


Figure 22

La courbe n° 23 représente la variation de l'intensité du flux de rayons X en fonction de l'angle d'attaque (la source et le détecteur sont dans des positions symétriques par rapport à la normale à la lame) dans le cas d'une couche d' indium.

La simulation de ces courbes expérimentales au moyen de modèles adéquats (réf. n° 56) permet de connaître l'épaisseur de la (des) couche (s) réalisée (s), leur rugosité et leur densité moyenne (limite de réflexion totale).

Cette méthode de caractérisation non destructive est applicable à tous les échantillons plans qui présentent une stratification de la densité électronique en fonction de la profondeur.

3.3.2.2. Diffraction de rayons X :

Quand on réalise un cliché de diffraction de rayons X avec une couche d'or (réalisée comme décrit au § 3.3.1.1) dans une chambre de Debye-Scherrer (exposition de plusieurs heures) on constate la présence de la tache intense (111) de l'or. Mais cette tache est constituée d'un pic central et de franges latérales (figure n° 24).

La figure ainsi obtenu provient en fait de la diffraction par l'épaisseur totale de la couche . De la mesure de cet interfrange nous pouvons remonter à l'épaisseur moyenne des cristaux qui donnent cette raie de diffraction (réf.57) : par exemple, si nous voyons des franges sur la raie (111) de l'indium nous pouvons être sûrs que l'épaisseur déduite de cet interfrange représente bien celle de l'indium métallique présent. Cette méthode de caractérisation est, elle aussi, non destructive.

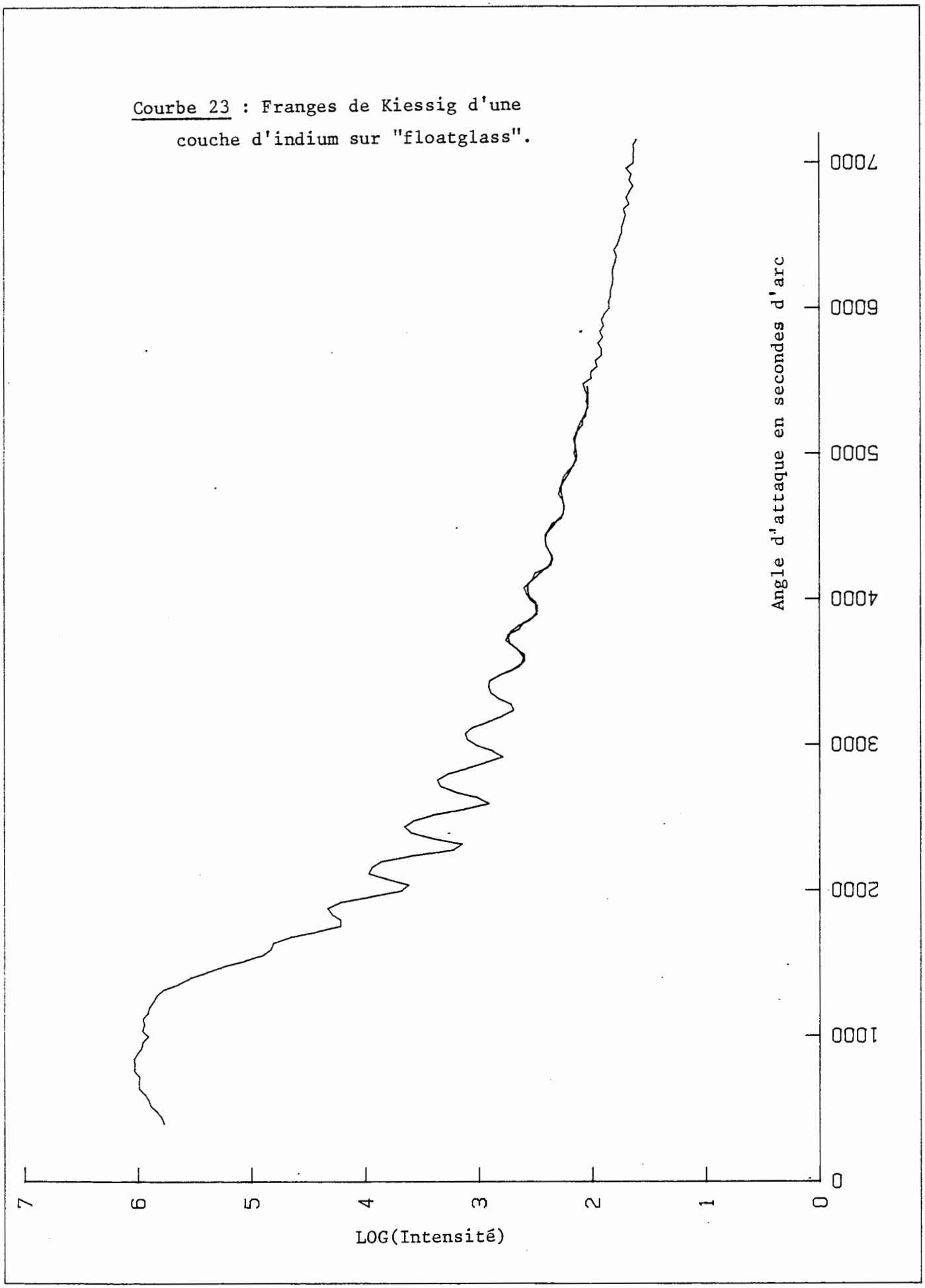
3.3.3. Résultats et discussion

3.3.3.1. Couches d'or :

L'étude des clichés de diffraction donne, pour une même couche d'or, une valeur de l'épaisseur égale à 0,1 nm près à celle obtenue par l'expérience des rayons X rasants : une variation de fréquence de 5909 $\pm$ 5Hz correspond à une épaisseur mesurée de 267 $\pm$ 1 Å.

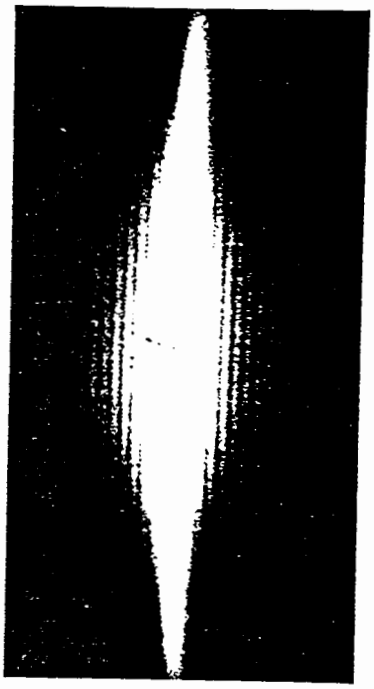
3.3.3.2. Couche d'indium :

La variation de fréquence du quartz pendant le dépôt de la couche d'indium étudiée était de 3219 Hz. La couche a été ensuite recuite et passivée.



Courbe 23 : Franges de Kiessig d'une couche d'indium sur "floatglass".

(a)



(b)

Figure 24 : (a) : Diagramme de diffraction de rayons X d'une couche d'or recuite

(b) : Détail de la photo (a) ; la tache (111) de l'or présente des franges latérales.

Après seize heures de pose nous voyons apparaître sur le cliché de diffraction X la tache (111) de l'indium (système q.f.c) qui présente c franges ainsi que (mais avec une intensité beaucoup plus faible) la tache (002) de l'indium . Aussi la plupart des cristallites d'indium sont orientés avec un axe [111] perpendiculaire à la surface du substrat . La présence de franges sur la raie (111) montre que l'épaisseur d'indium métallique est constante sur toute la surface du dépôt, et est égale à 37,8 nm. Malheureusement une partie du métal initialement déposé sur le substrat en verre a été transformé lors de la rentrée d'oxygène puis d'azote. Peut-on connaître l'épaisseur d'indium métal qui a subi une attaque chimique ?

Un élément de réponse peut être apporté par l'étude des courbes de réflect vi en rayons X rasants. Des simulations par approximations successives montrent que la courbe expérimentale peut être interprétée en prenant une couche d'indium d'épaisseur 37,8 nm sur laquelle se superpose un film superficiel d'épaisseur voisine de 2 nm. L'étude des limites de réflexion totale montre que cette surépaisseur serait formée de $In(OH)_3$ plutôt que de In_2O_3. Cependant, la méthode n'est pas assez précise pour déterminer sans équivoque la nature de cette couche superficielle. De plus, le film d'hydroxyde n'a pas une épaisseur uniforme : la rugosité fournie par les simulations atteint 1 nm.

Un calcul simple, basé sur les structures et densités de l'indium et de son hydroxyde, donne une épaisseur de métal initialement déposé puis transformé en $In(OH)_3$ de 0,9 nm. Au total, et avant remise à l'air, une épaisseur d'indium de 38,7nm aurait donc été déposée. Malheureusement l'incer titude sur cette détermination est grande en raison de la présence de la couche passivante. D'où pour $\Delta\nu = 3219 \pm 2,5$ Hz $e_{In} = 38,7 \pm 0,5$ nm.

Remarquons que ce résultat est cohérent avec ce qu'on peut calculer à partir de l'étalonnage effectué pour l'or, en supposant que la fraction du nombre d'atomes issus d'un creuset arrivant sur la lame de verre par rapport à celui reçu par le quartz est la même dans le cas des creusets contenant l'or et l'indium . En effet, on prévoit alors que pour $\Delta\nu = 3219$ Hz e_{In} serait égale à 38,6 nm.

Puisque $d_{111}(In) = 0,271$ nm, le dépôt de l'équivalent d'une monocouche d'indium produit une diminution de la fréquence de la balance à quartz de $22,5 \pm 0,8$ Hz.

4. ETUDE DES COUCHES DOUBLES : MECANISME DE DIFFUSION DES ELECTRONS EN VOLUME ET EN SURFACE.

4.1. Dépôt d'or sur une couche de base d'or recuit.

4.1.1. Méthode expérimentale :

4.1.1.1. Préparation de la "couche de base" :

Nous déposons sur une lame de verre, à la température ambiante, dans les conditions de vides optimales, de l'or à la vitesse de 5.10^{-2} nm par seconde afin d'obtenir une couche d'épaisseur typique de 22 nm.

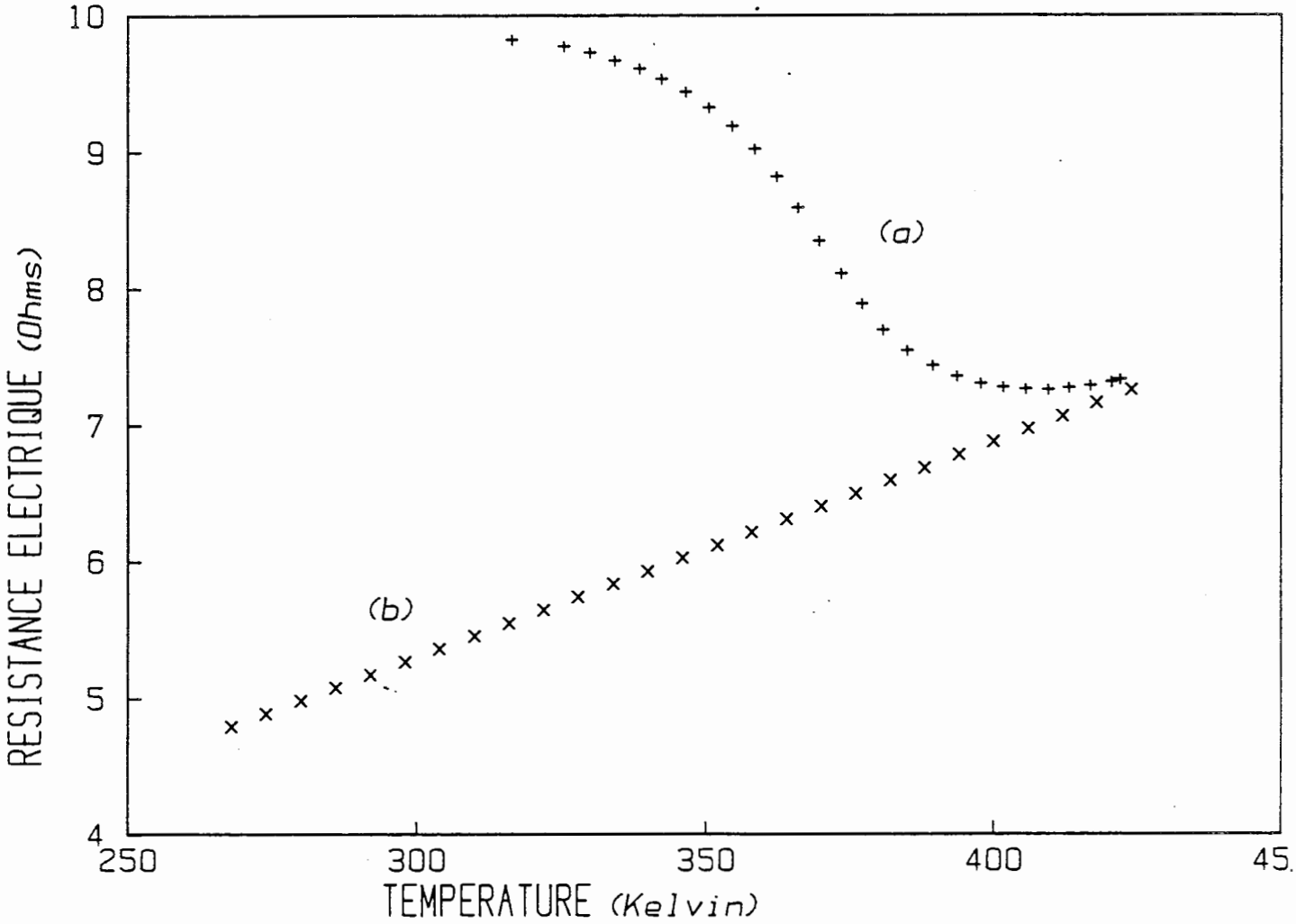
Signalons que le film d'or devient continu pour une épaisseur de l'ordre de 8 nm. Il est à noter que cette couche de base n'est soumise, pendant sa réalisation, à aucun champ électrique qui serait susceptible de modifier le processus de nucléation sur le support.

Ensuite, nous procédons au recuit du film d'or (150° C pendant 30 minutes) : nous arrêtons cette étape quand la résistance électrique reste constante (aux fluctuations du signal près).

Le film d'or a alors la "bonne" structure décrite au § 3.3.1.1. La courbe n° 25a donne l'allure de la variation de la résistance du film d'or fraichement déposé en fonction de la température de recuit : la résistance diminue jusqu'à une température de 405 K, correspondant au minimum de résistance et notée T_m (T_m (Au) = 405 K) avant d'augmenter à nouveau.

Une fois ce recuit terminé la lame est refroidie jusqu'à 77 K (ou 20 K) et le microprocesseur génère une remontée de température (3K par minute). La courbe R =f(T) obtenue (courbe n°25b) est normalement une droite dont nous calculons la pente α si $R = R_o (1 + \alpha T)$: on trouve que $0,025 < \alpha (K^{-1}) < 0,035$.

Cette mesure permet, à partir des dimensions de la couche d'or, d'avoir accès à la valeur de la résistivité du film à température donnée, par exemple 77 K. Connaissant l'épaisseur d'or déposé la loi de Fuchs permet de calculer ρ_∞ une fois que le coefficient p est déterminé :


10
9
8
7
6
5
4
250
300
350
400
45
RESISTANCE ELECTRIQUE (Ohms)
TEMPERATURE (Kelvin)
(a)
(b)

Courbe 25

nous verrons au paragraphe 4.1.3 que p_{Au} vaut 0,85 quelle que soit la température et l'épaisseur de la couche.

D'après la règle de Matthiessen ρ_∞ (77 K) = ρ_{ph} (77 K) + ρ_D et ρ_{ph} (77 K) est connue d'après les mesures effectuées sur le métal massif (réf. 58) :

$$\rho_{ph} \text{ (77 K)} \simeq 0{,}44 \mu\Omega.\text{cm}.$$

En soustrayant ρ_{ph} à ρ_∞ on connaît la valeur de $\rho_{défauts}$. C'est ce que nous avons fait systématiquement à chaque expérience et nous avons répertorié les résultats dans le tableau n° 26 . La valeur moyenne de ρ_D est comprise entre 0,2 et 0,3μΩ.cm.

Il arrive quelquefois que la valeur de ρ_D ainsi trouvée soit beaucoup plus élevée (cas n° 6) : les contacts en or sur la lame de verre n'ont pas été assez épais et la résistance de contact, R_c, voisine dans les meilleurs cas de 0,1 Ω est considérablement augmentée. Mais en supposant que ρ_D = 0,25μΩ.cm. on peut ainsi remonter à la valeur de R_c que l'on déduit alors de tous nos résultats expérimentaux.

4.1.1.2. Dépôt d'une surépaisseur d'or :

Une fois que la couche de base a été réalisée nous amenons l'échantillon à la température choisie (notée Td) que nous maintenons constante. Nous déposons alors de l'or à vitesse constante et égale à 5 pm/s. Simultanément la résistance électrique et la fréquence d'oscillation du quartz sont mesurées toutes les dix secondes.

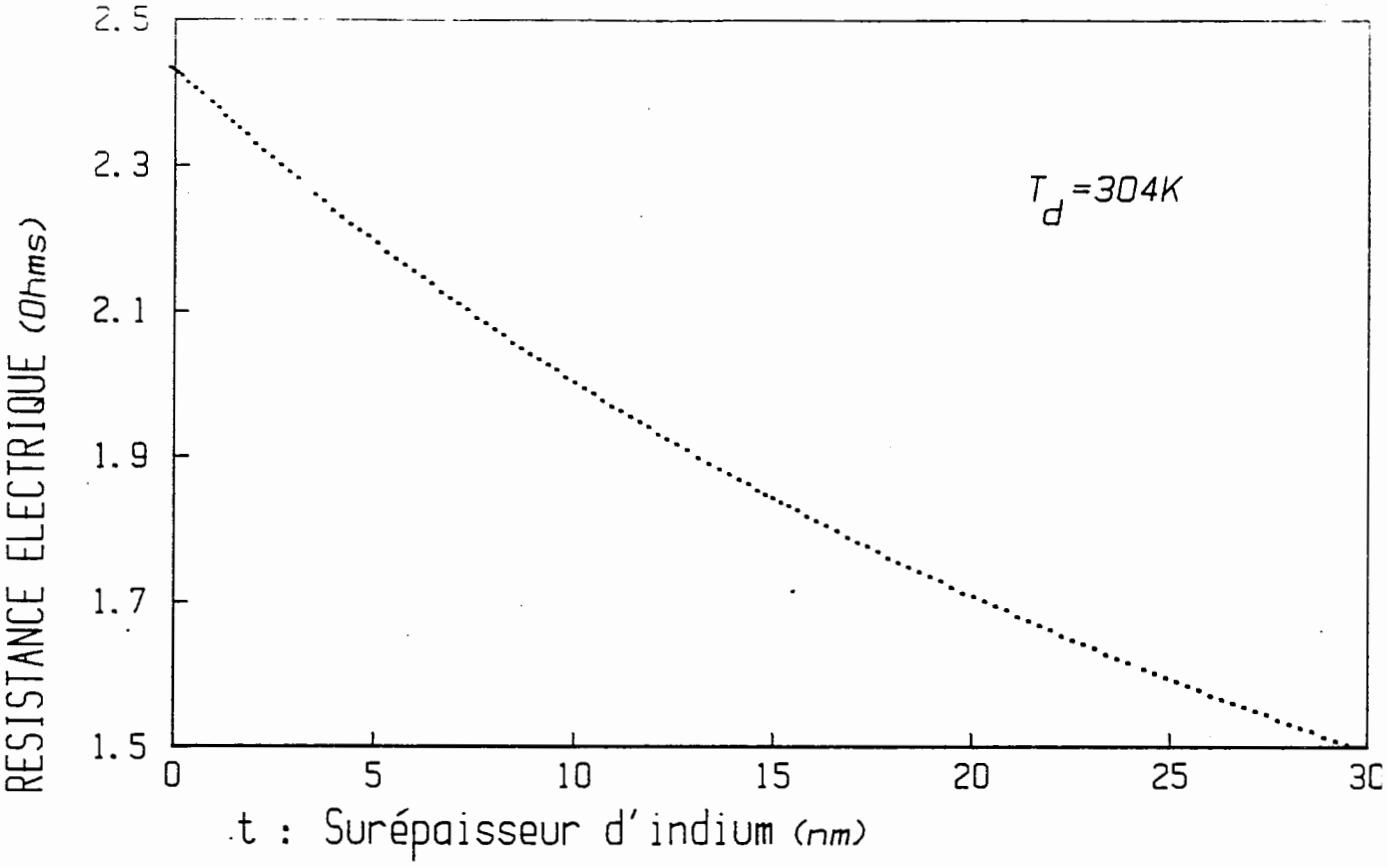
L'épaisseur de la couche <u>totale</u> obtenue en fin d'évaporation est voisine de 52 nm. Pendant toute la durée du dépôt la pression dans l'enceinte reste dans la gamme des 10^{-9} Torr($\simeq 10^{-7}$ Pa).

4.1.2. <u>Résultats</u> :

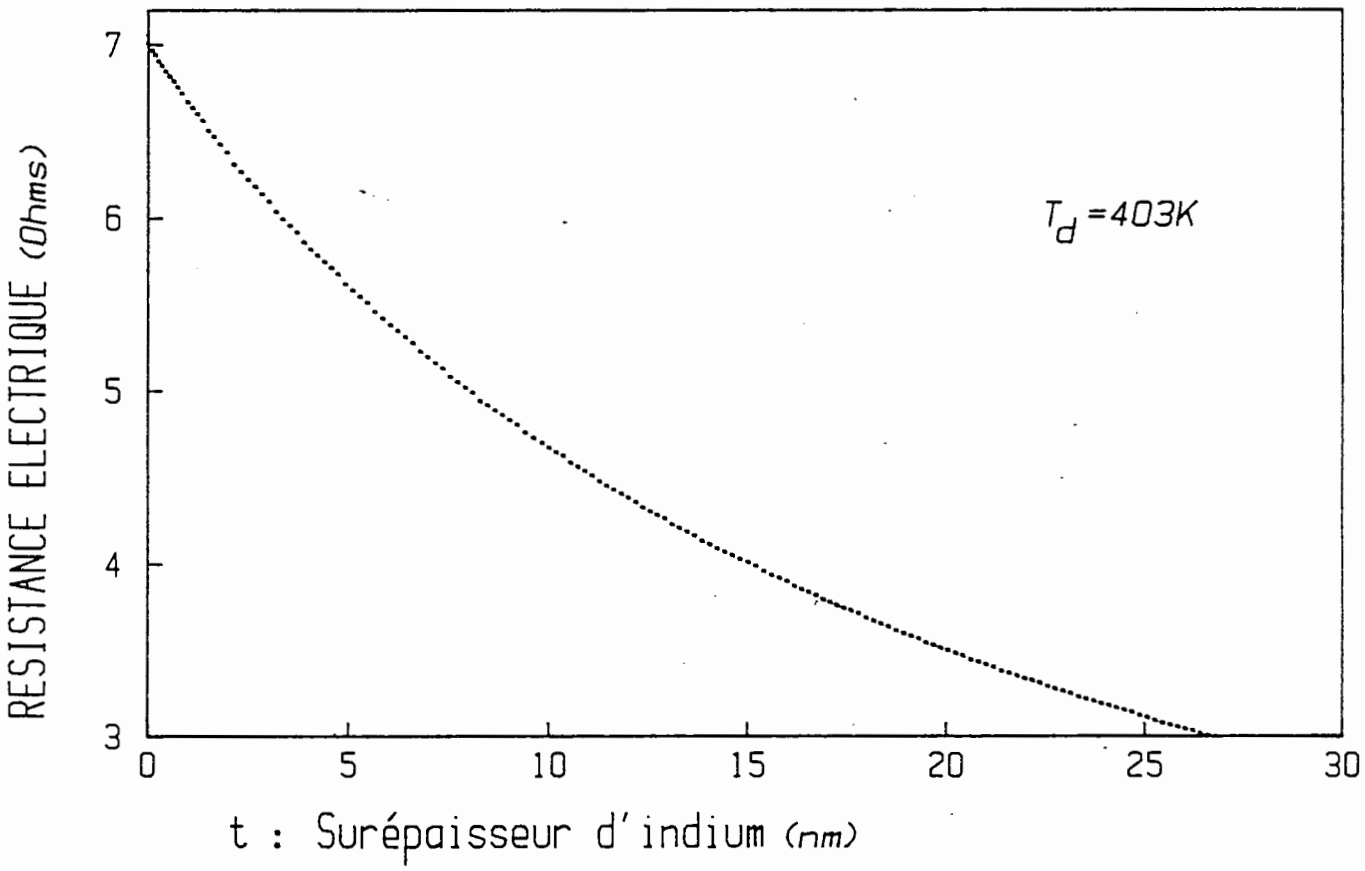
Quelle que soit la température du substrat pendant le dépôt de la surépaisseur d'or (Td), nous observons que dès le début de l'expérience (dès qu'ont été, au minimum, déposés 2.10^{-2} nm d'or) la résistance diminue régulièrement en fonction de t (valeur de la surépaisseur d'or)(courbes n° 27 et 28

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ρ_D ($\mu\Omega$.cm)	0,39	0,32	0,10	0,36	0,24	0,54	0,22	0,19	0,24
e(nm)	22	19	22	22	22	20	24	25	22

Tableau n° 26 : valeurs de la résistivité de défauts de couches d'or recuites obtenues lors de différentes expériences (numérotées i) - l'épaisseur de chaque couche vaut e.



Courbe 27



Courbe 28

Par contre si on trace la résistivité électrique de la couche mince (les dimensions de la couche sont prises conformément au schéma n° 29) en fonction de l'inverse de l'épaisseur totale, $\frac{1}{e}$, nous obtenons de courbes de nature complètement différente suivant que Td est inférieure ou supérieure à Tm.

a) Td > Tm

Par exemple Td = 403 K (cf. courbe n° 30).

Nous obtenons en traçant $\rho = f(\frac{1}{e})$ sensiblement une droite dont la pente est positive. Remarquons que les fluctuations autour de cette droite moyenne s'expliquent par les écarts de température autour de la valeur T_d. Ces dernières sont connues puisque la température est relevée à chaque mesure, toutes les dix secondes : elles valent, dans notre exemple, $\Delta T = 0{,}23$ K (écart quadratique moyen).

Nous mesurons sur la courbe n° 30 le $\frac{\Delta\rho_o}{\rho_o}$ (défini sur cette même courbe) correspondant à $\Delta T \simeq 0{,}23$K : il s'élève à 5 °/₀₀ .

Il est possible d'avoir une valeur approchée du paramètre α, pour une couche d'or recuite, intervenant dans la formule

$$\rho = \rho_o \ (1 + \alpha T) \Rightarrow \frac{\Delta\rho}{\rho_o} = \alpha \Delta T$$

d'où $\alpha = 2{,}6.10^{-2}\ K^{-1}$.

Ce résultat est à comparer avec la valeur déduite des courbes de réchauffement des couches de base : $2{,}5 < \alpha\ (10^{-2}\ K^{-1}) < 3{,}5$

En conséquence , conformément à notre hypothèse de départ , ces fluctuations sont bien dues à une régulation de température pas assez performante : si nous pouvions avoir $\Delta T \ll 0{,}2$K la courbe $\rho = f(\frac{1}{e})$ se rapprocherait de manière plus parfaite de la droite moyenne .

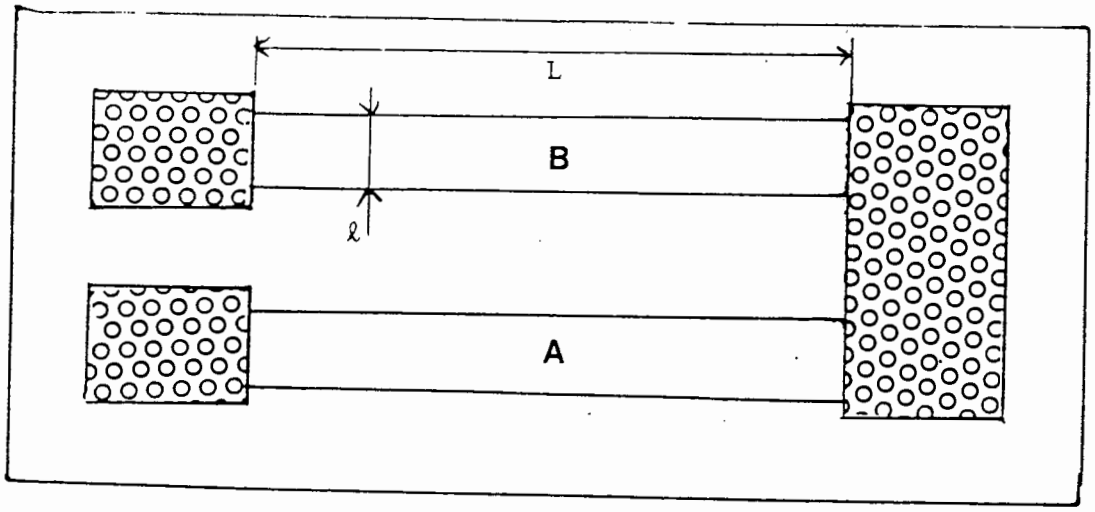
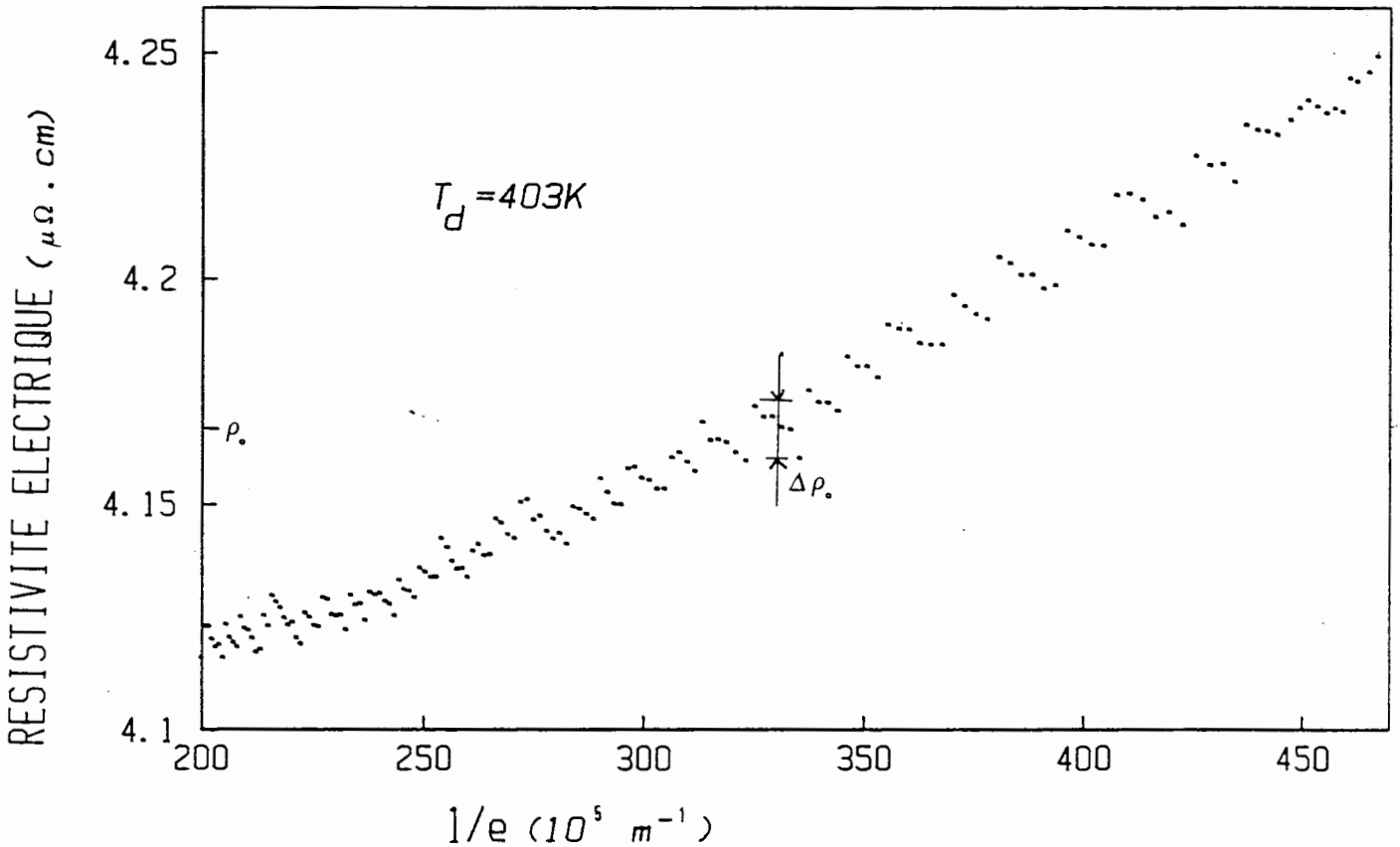


Schéma 29



Courbe 30

b) Td < Tm

Jusque des valeurs de Td au plus égales à 380 K l'aspect de la courbe $\rho=f(\frac{1}{e})$ est complètement différent du cas précédent. La résistivité est une fonction décroissante de $\frac{1}{e}$ et n'est plus linéaire (courbe n° 31).

4.1.3. Discussion :

Pour des températures Td > Tm on s'aperçoit que la formule de Fuchs représente parfaitement les résultats expérimentaux. Celà signifie donc que l'ensemble constitué par la couche de base d'épaisseur e_o et de la surépaisseur t constitue une couche homogène d'épaisseur $e = e_o + t$ dont les paramètres p et ρ_∞, intervenant dans la formule de F.S sont pratiquement constants quelle que soit la valeur de t. Il se produit donc une épitaxie presque parfaite de l'or sur l'or pour Td > Tm : la courbe de recuit de la couche totale (figure n° 32) ne laisse apparaître aucune phase de recristallisation.

A partir de la pente de la droite (figure n° 30) et de l'ordonnée à l'origine, on peut trouver la valeur de p et ρ_∞ (respectivement).

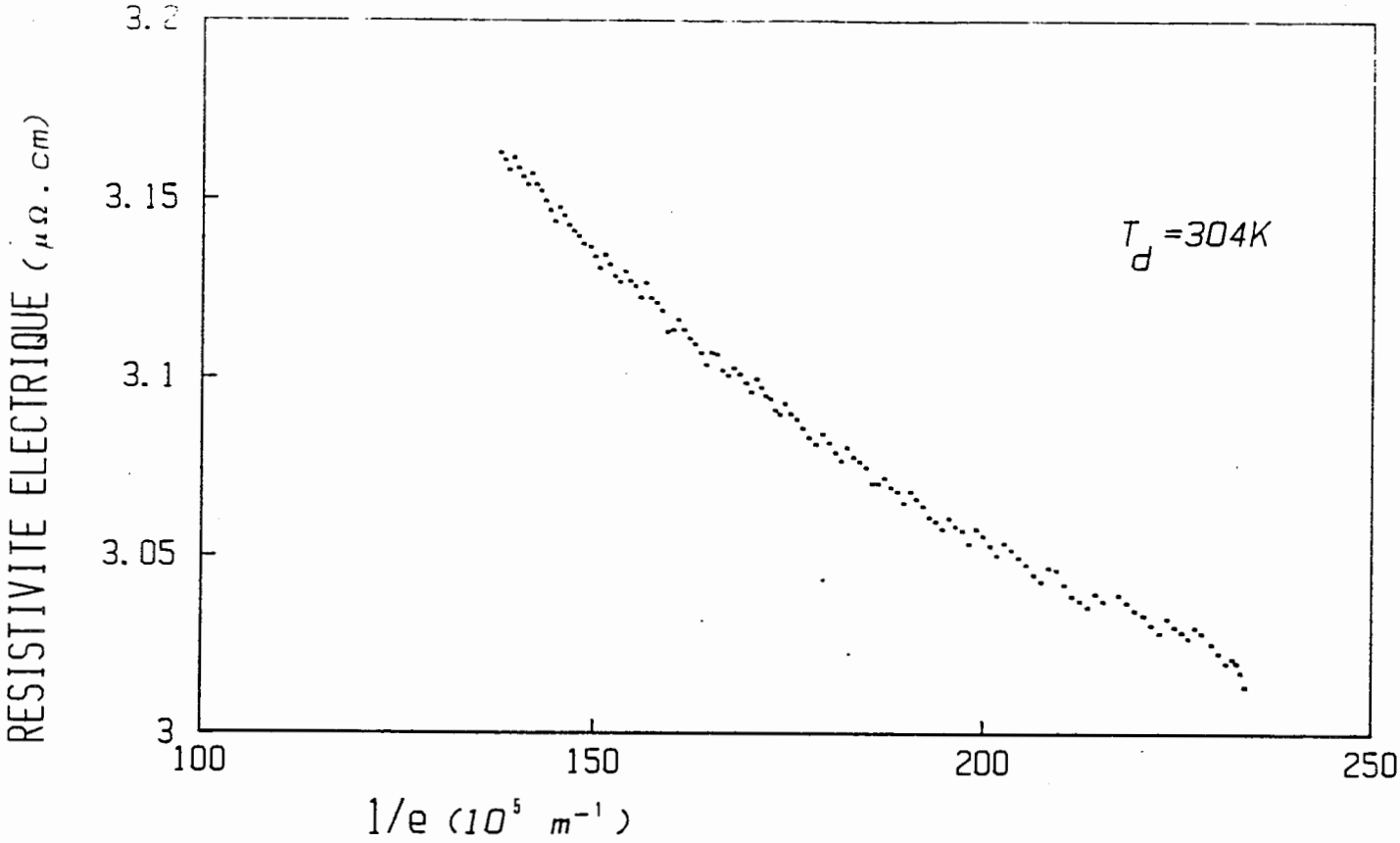
La valeur de $\lambda_\infty \rho_\infty$ a été calculée dans le cadre du modèle de l'électron libre : ce produit est constant quelle que soit la température. Sachant qu'un atome d'or fournit un électron de conduction au film mince un calcul élémentaire donne $\lambda_\infty\rho_\infty = 0{,}90\ 10^{-15}$ S.I. : cette valeur est conforme aux déterminations expérimentales.

Pour $T_d = 403$ K on mesure $p = 0{,}86$ et $\rho_\infty = 3{,}50\ \mu\Omega.cm$

ou ρ_{ph} (403 K) = 3,28 µΩ.cm (réf.58). D'où $\rho_D = 0{,}22\ \mu\Omega.cm$, valeur comparable à celle trouvée au paragraphe 4.1.1.1.

Il faut remarquer que seul le produit $\lambda_\infty\rho_\infty \cdot (1-p)$ est accessible : p est obtenu en prenant la valeur théorique de $\lambda_\infty\rho_\infty$.

Il est possible de savoir si le dépôt de la surépaisseur a introduit des défauts supplémentaires dans le volume. On peut calculer la variation de résistivité de la couche totale, mesurée à 403 K, entre la valeur obtenue à la fin du dépôt, avant le recuit et la valeur (à 403 K) après le recuit à 420 K :



Courbe 31

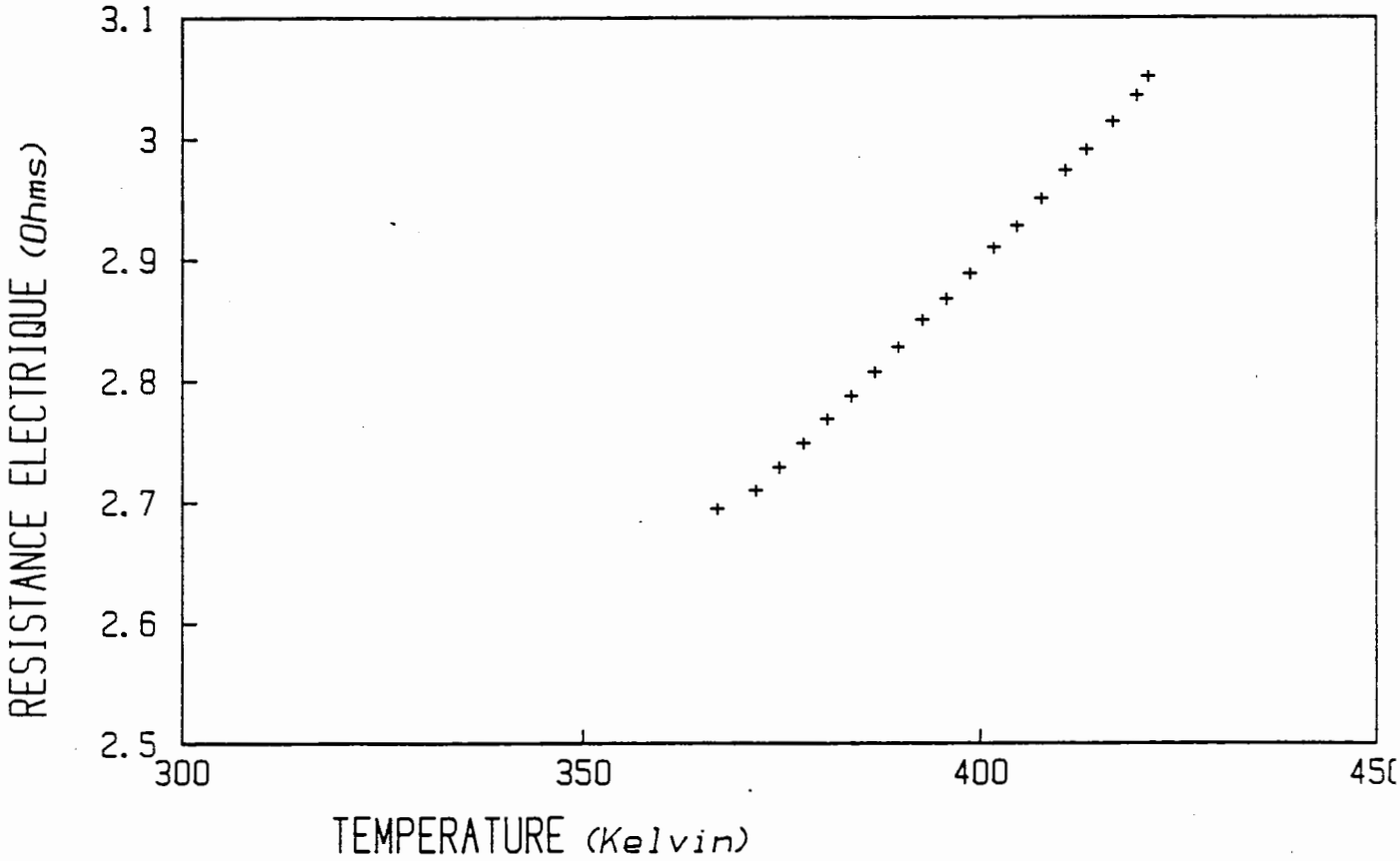


Figure 32

la résistivité diminue de 0,04μΩ.cm ce qui représente une variation relative de ρ_D de 18 %. La courbe (n° 33) de recuit de la couche totale montre que la différence entre les résistances de la couche totale avant et après recuit en fonction de la température décroit régulièrement pour s'annuler vers 410K.

Il est donc apparu pendant le dépôt de la surépaisseur d'or des défauts supplémentaires mais en nombre assez limité (18 % de ce qui existait dans la couche de base) et qui disparaissent pendant le recuit.

La méthode présentée ici permet donc la détermination de p et ρ_∞ (par dépôt en continu) pour des températures suffisamment élevées (T > 400 K). On obtient :

$$p = 0{,}85 \pm 0{,}05 \quad \text{et} \quad \rho_\infty\ (403K) = 3{,}95 \pm 0{,}05 \mu\Omega.cm$$

Un autre type de mesures nous a cependant donné accès aux couples (p, ρ_∞) pour d'autres températures. Nous opérions de la manière suivante : après le dépôt d'une couche de base recuite nous condensions 5nm d'or à 300 K puis, après recuit à 420 K pendant 30 minutes, nous effectuions la mesure de résistance à la température choisie, T_c.

La même opération était reprise plusieurs fois avec des dépôts successifs de 5nm d'or et la courbe $\rho = f(\frac{1}{e})$ nous donnait ρ_∞ et p.

Si T_c = 77 K $\qquad$ p = 0,88 et ρ_∞ = 0,45 μΩ.cm

De l'ensemble de ces mesures on déduit que p est constant quelle que soit la température, lorsque la structure de la couche ne varie pas.

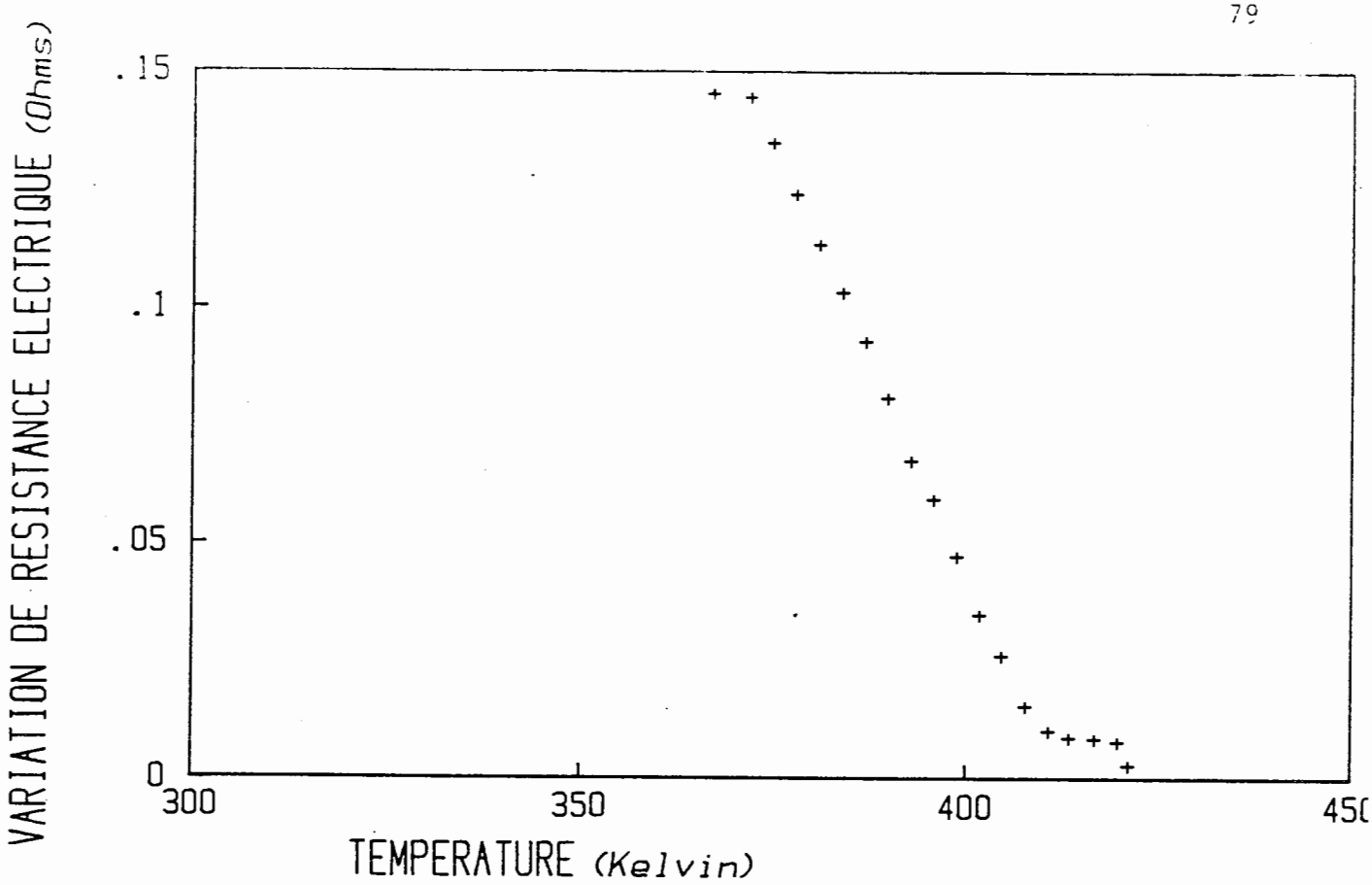
4.2. Dépôt d'indium sur une couche de base d'indium recuit.

4.2.1. Expérience :

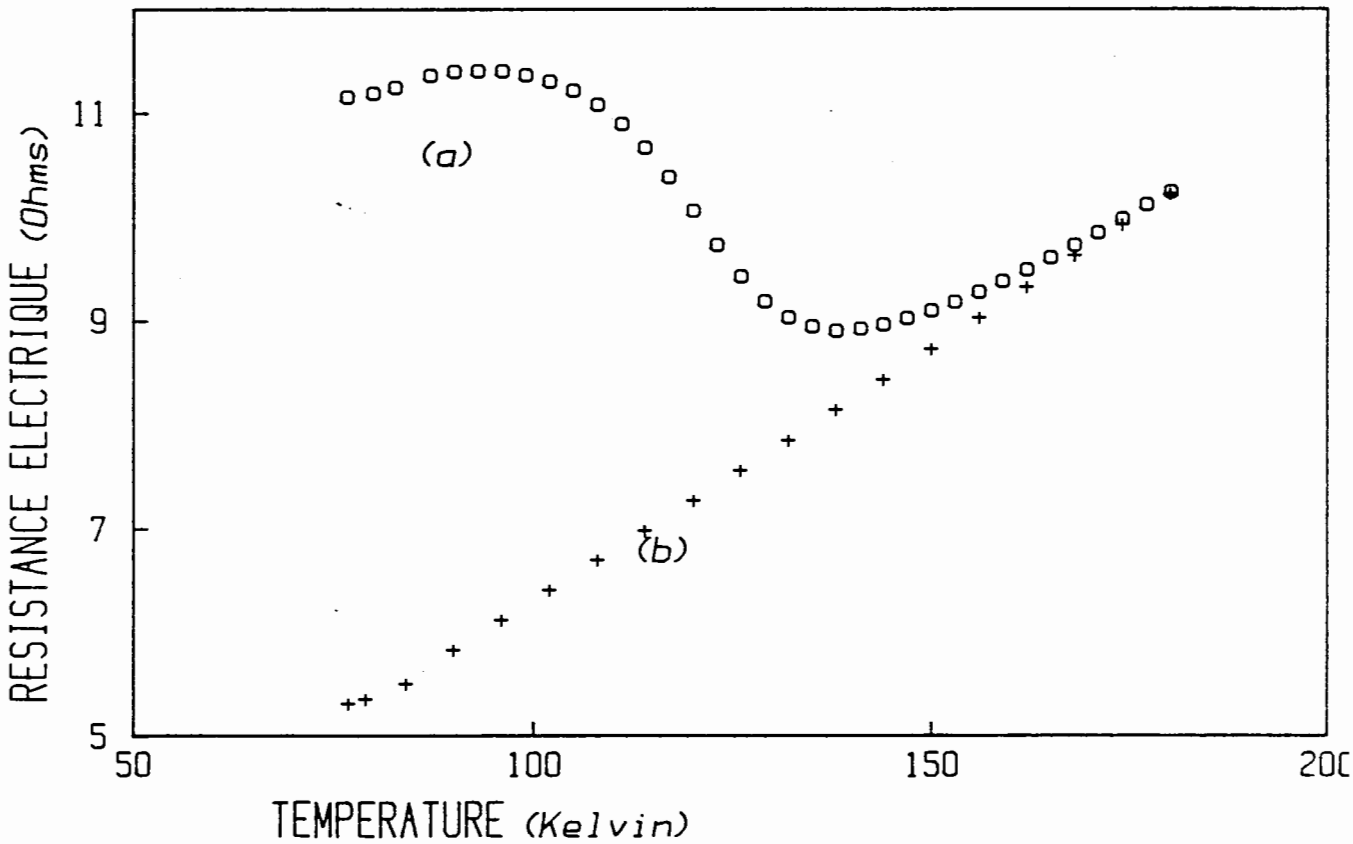
La démarche expérimentale est calquée sur celle utilisée pour l'étude des couches d'or.

a) dépôt d'indium sur support en "floatglass" à 77 Kelvin.

b) recuit : sur la courbe n° 34a nous voyons que la résistance diminue quand la température s'accroît, passe par un minimum pour T_m (In) = 150 K et croît ensuite linéairement.



Courbe 33



Courbe 34

Le recuit se poursuit à 200 K pendant 20 minutes : Au-delà de cette température la couche d'indium se troue; cela se traduit par une augmentation de résistance avec la température plus forte que le prolongement de la loi linéaire obtenue entre 140 et 200 K.

c) réchauffement témoin (courbe n° 34b)

Un deuxième réchauffement donne une loi linéaire pour R = R (T), si tout se passe bien : après recuit la couche d'indium adopte un comportement métallique ordinaire à condition que T reste inférieure à 200K.

d) dépôt d'une surépaisseur d'indium sur le système maintenu à la température T_d à la vitesse constante de 15 m/s.

4.2.2. Résultats :

a) $T_d > 40K$

Quelle que soit la valeur de T_d avec $40 < T_d(K) < 200$, la résistance chute dès le commencement de l'évaporation (courbe n° 35).

Si on trace $\rho = f(\frac{1}{e})$ les points obtenus sont, aux incertitudes et fluctuations thermiques près, alignés (courbe n° 36).

Ainsi quelle que soit $T_d > 40K$ (même si celle-ci est inférieure à Tm, contrairement au cas de l'or) la même loi de Fuchs est vérifiée ce qui montre que la couche d'indium croît par épitaxie.

La valeur de p obtenue est indépendante de la température et vaut

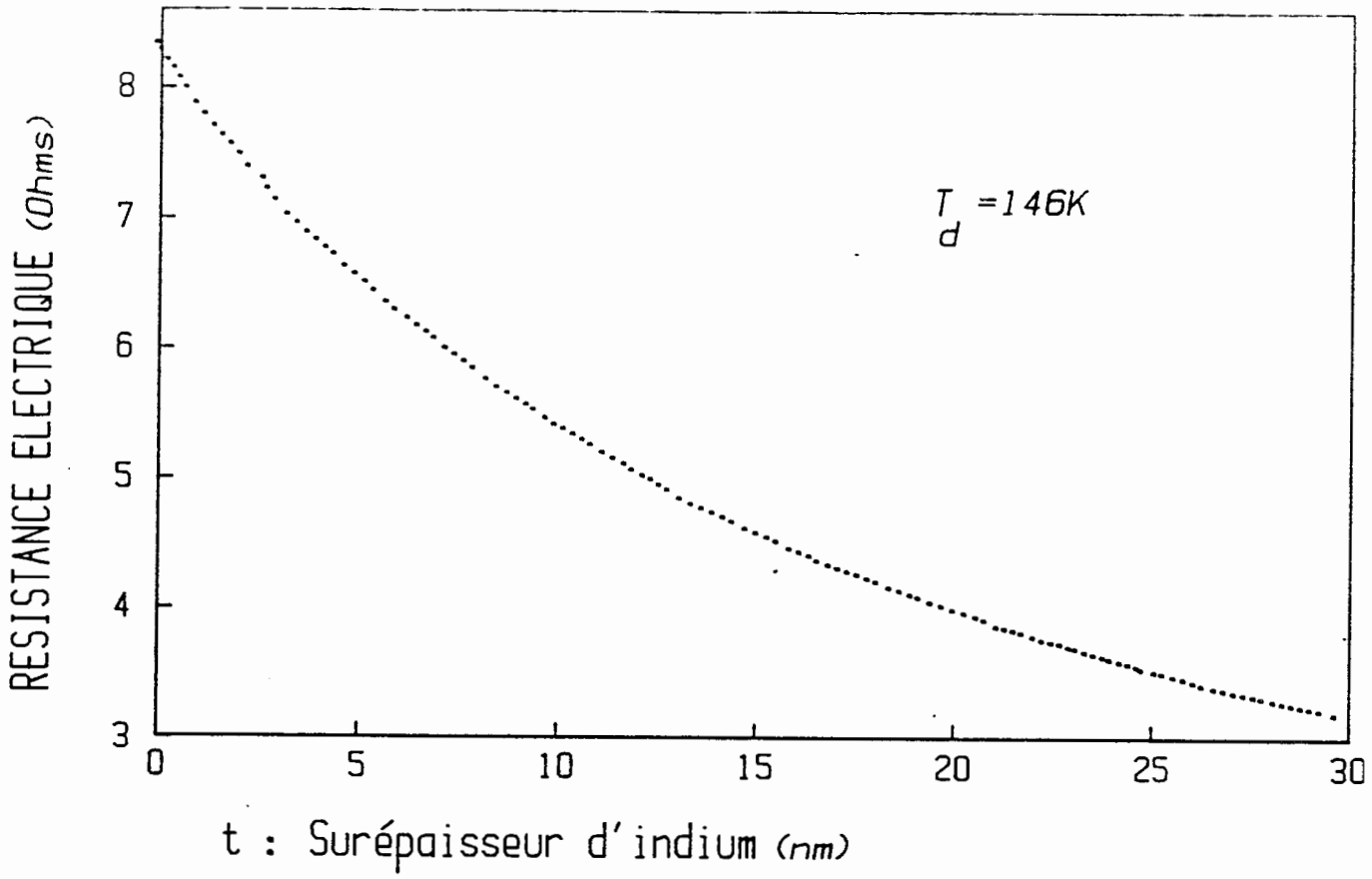
$p_{In} = 0,40 \pm 0,05$

Sur le tableau n° 37 sont répertoriées les valeurs moyennes de ρ_∞ obtenues sur plusieurs mesures pour un échantillon de quelques températures.

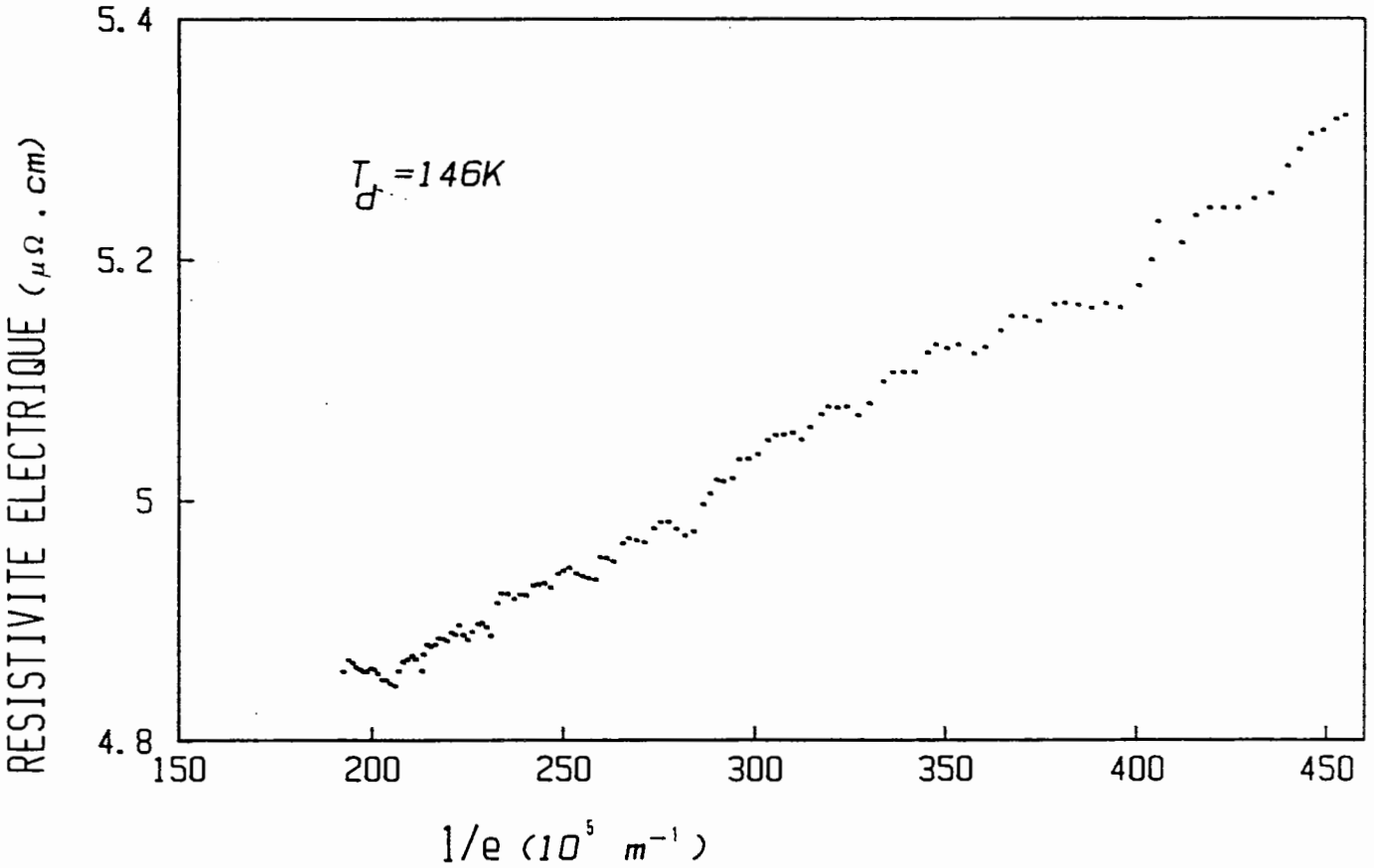
b) $T_d < 40K$

Pour ce domaine de température les mêmes expériences ont été réalisées.

Considérons le cas du substrat le plus froid qu'on puisse obtenir avec notre montage : $T \simeq 20K$.



Courbe 35



Courbe 36

T_d(K)	77	146
ρ_∞($\mu\Omega$.cm)	2,45	4,49

Tableau n° 37 : valeur moyenne de ρ_∞ (In) obtenue sur plusieurs mesures en fonction de la température de dépôt T_d.

Les résultats sont très différents du cas précédent pour des surépaisseurs d'indium surajoutées faibles (<5nm) (figure n° 38). La résistance électrique croît pendant le début de l'évaporation pour atteindre un maximum pour le dépôt d'environ une demi-couche atomique. Puis elle présente des oscillations de faible amplitude dont les minima successifs sont distants d'environ 0,25± 0,03nm, valeur déduite de l'étalonnage de la balance à quartz et qui correspond à 10 % près à d_{111} (In) = 0,27 nm : l'intervalle entre deux oscillations correspond, aux erreurs près, à la distance des plans (111) de l'indium. Remarquons que le premier minimum est obtenu pour une épaisseur de recouvrement de 0,27nm, valeur légèrement supérieure à la période moyenne des oscillations.

Un phénomène analogue avait été observé avec le bismuth (réf.59) Ces oscillations peuvent être interprétées par l'autoépitaxie de l'indium suivant un mécanisme de Franck-Van der Merwe (réf.60). En effet, rappelons-nous que la résistivité est très sensible à l'interaction des électrons de conduction avec les surfaces puisque l'épaisseur de la couche (20nm) est petite devant le l.p.m.(8000nm à 20K) . Aussi le dépôt sur une surface libre initialement lisse , aux marches monoatomiques près, d'atomes en nombre moindre que celui nécessaire à la constitution d'un plan monoatomique crée de nombreux centres diffuseurs (lorsque la mobilité superficielle des adatomes est insuffisante pour permettre un réarrangement le long des marches) responsables de l'augmentation de résistance observée. On peut chiffrer ce phénomène en calculant la variation du coefficient de réflexion spéculaire de la surface libre sur la couche d'indium : $\Delta p = - 0,26 \pm 0,02$.

Les différents minima de la résistance sont dûs à la constitution approximative d'une monocouche bidimensionnelle supplémentaire rendant la surface libre moins rugueuse à l'échelle atomique.

On a relevé dans le tableau n°39 les valeurs de la diminution du coefficient p obtenue entre un minimum et le maximum suivant de résistance : on constate que, quand l'épaisseur déposée augmente les oscillations de rugosité s'amortissent.

Des simulations effectuées sur ordinateur (réf. 61) ont permis d'interpréter ces oscillations de rugosité à l'échelle atomique. Dans ce modèle simple il arrive sur la surface étudiée (lisse ou vicinale du plan (111)) un flux d'atomes constant dont on peut faire varier la valeur. Un atome arrivant au hasard sur la surface y est retenu par des liaisons à caractère métallique relativement fortes mais possède une probabilité qui varie suivant une loi d'Arrhénius, de sauter sur un site voisin. Le processus de condensation aléatoire tend à accroître le désordre à l'échelle atomique alors que la diffusion superficielle des adatomes a l'effet inverse et favorise le retour de la surface vers son état d'équilibre.

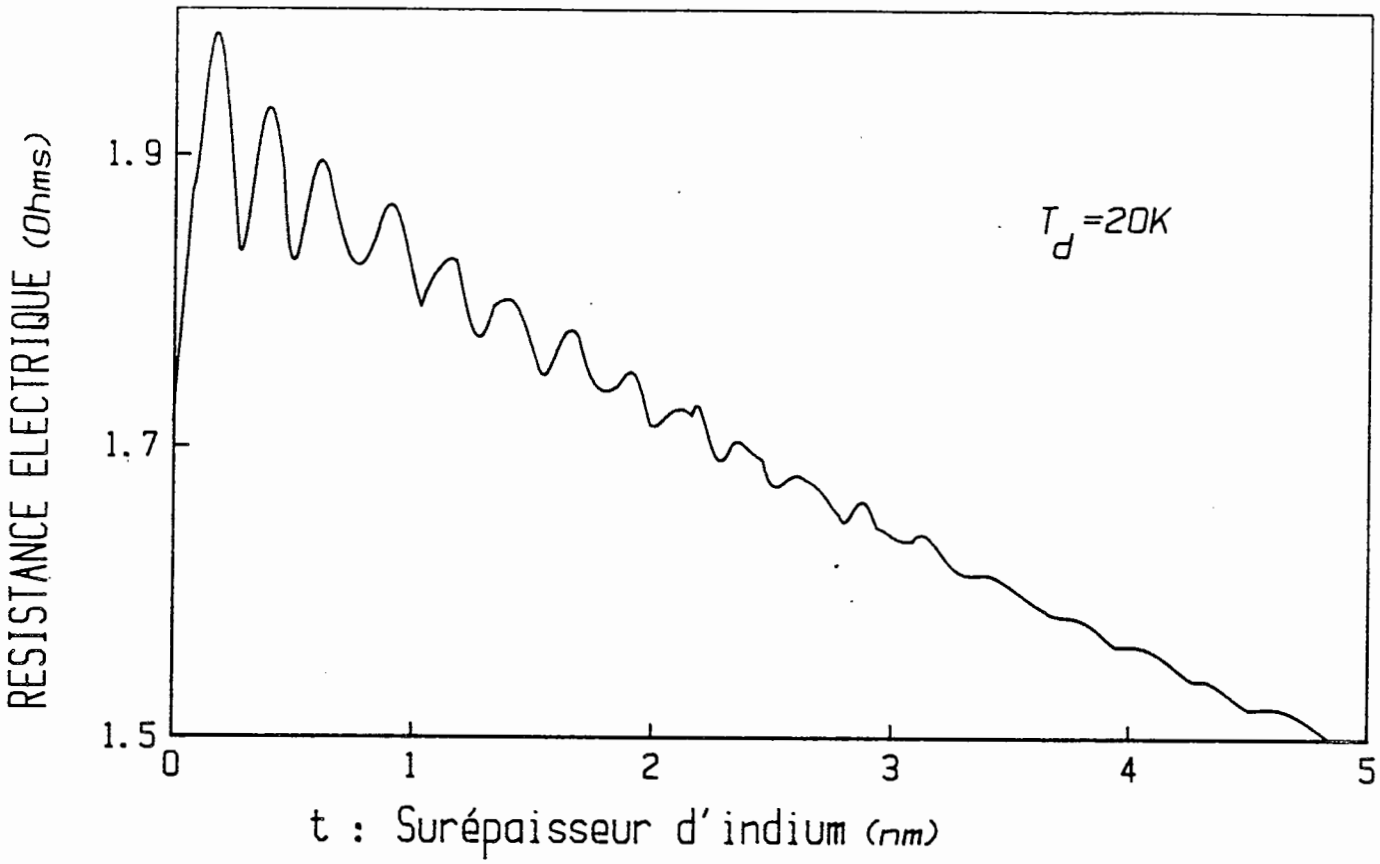


Figure 38

i	1	2	3	4	5	6	7
$-\Delta p$	0,26	0,11	0,08	0,07	0,06	0,05	0,03

Tableau n° 39 : diminution du coefficient de réflexion spéculaire de la surface libre d'une couche d'indium recuite (lors du dépôt d'indium à 20K) entre un minimum et le maximum suivant de la résistance électrique en fonction du numéro (i) du minimum (oscillations de rugosité).

On constate alors que, dans un certain domaine de valeurs du rapport de la vitesse de condensation à la fréquence de saut des adatomes (pratiquement T ≃ 20K pour l'indium) l'amplitude quadratique moyenne, h, des rugosités présente des oscillations pendant le dépôt (figure n° 40a). Or, il se trouve que la résistivité électrique est reliée à h : moyennant certaines hypothèses Soffer a montré que (cf. § 1.2.4.2.) $p = \exp -\left[\frac{4\pi h}{\lambda} \cos \theta\right]^2$.

La résistance électrique présentera alors des oscillations pendant le dépôt corrélées aux variations de la rugosité à l'échelle atomique.

A température plus basse les simulations montrent que les oscillations disparaissent ce qu'il ne nous a pas été permis de constater expérimentalement, ca le substrat ne pouvait être refroidi en dessous de 20K. Par contre, celà a été observé avec le bismuth.

Le modèle montre aussi que la présence de marches atomiques sur la surface initiale déplace la position du premier minimum vers une épaisseur plus grande que la distance entre minima successifs. Si on fait intervenir un type de saut différent de ceux évoqués ci-dessus, à savoir la migration d'adatomes le long de marches, on constate qu'il y a, lors de la croissance, un lissage des marches et donc disparition progressive des oscillations de rugosité. A température élevée (cas d) du § 4.2.2.) ce lissage se produit dès le début du dépôt ce qui explique l'absence complète d'oscillations et d'accroissement de la résistivité.

Dans l'expérience faite à 20K, pour des surépaisseurs d'indium plus grandes que 4nm (courbe n° 40b) les oscillations ont totalement disparues et la résistance décroît régulièrement en fonction de la surépaisseur t et, comme dans le cas a), ρ est une fonction linéaire croissante de $\frac{1}{e}$.
On trouve : à 20 K $p = 0,47$ et $\rho_\infty = 1,02 \mu\Omega$. cm. Par conséquent la surépaisseur d'indium reproduit la structure en volume de la couche de base de manière satisfaisante mais le désordre de la surface augmente pendant le dépôt, entrainant la disparition des oscillations pour t > 4nm : la notion de croissance couche par couche n'est plus valable (croissance tridimensionnelle) en raison d'une mobilité peu importante des adatomes d'indium à 20K.

Signalons que la limite de température, située à 40K, qui sépare les deux cas a) et b) est arbitraire : la transition est progressive mais à 77 K il n'y a plus aucune oscillation de rugosité.

4.2.3. Conclusion :

Il se produit pour des températures comprises entre 15K et 180K une croissance par épitaxie de l'indium sur la couche de base cristallisée. Cette hypothèse se confirme si on examine la courbe de recuit de la couche totale (figure n° 41) où aucune étape de recristallisation n'apparaît. Cependant, un petit recuit peut se produire : il devient perceptible si on trace ΔR, différence entre la résistance de la couche totale avant son recuit et celle après ce recuit, en fonction de la température.

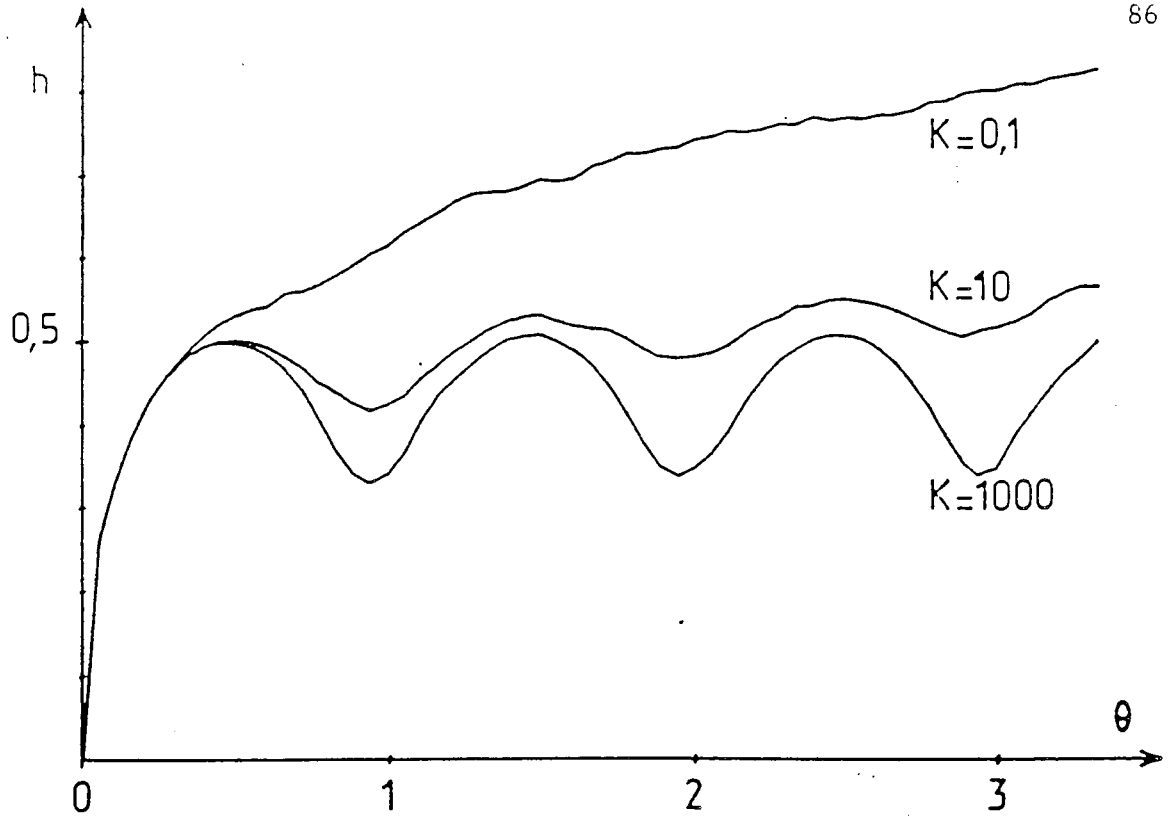
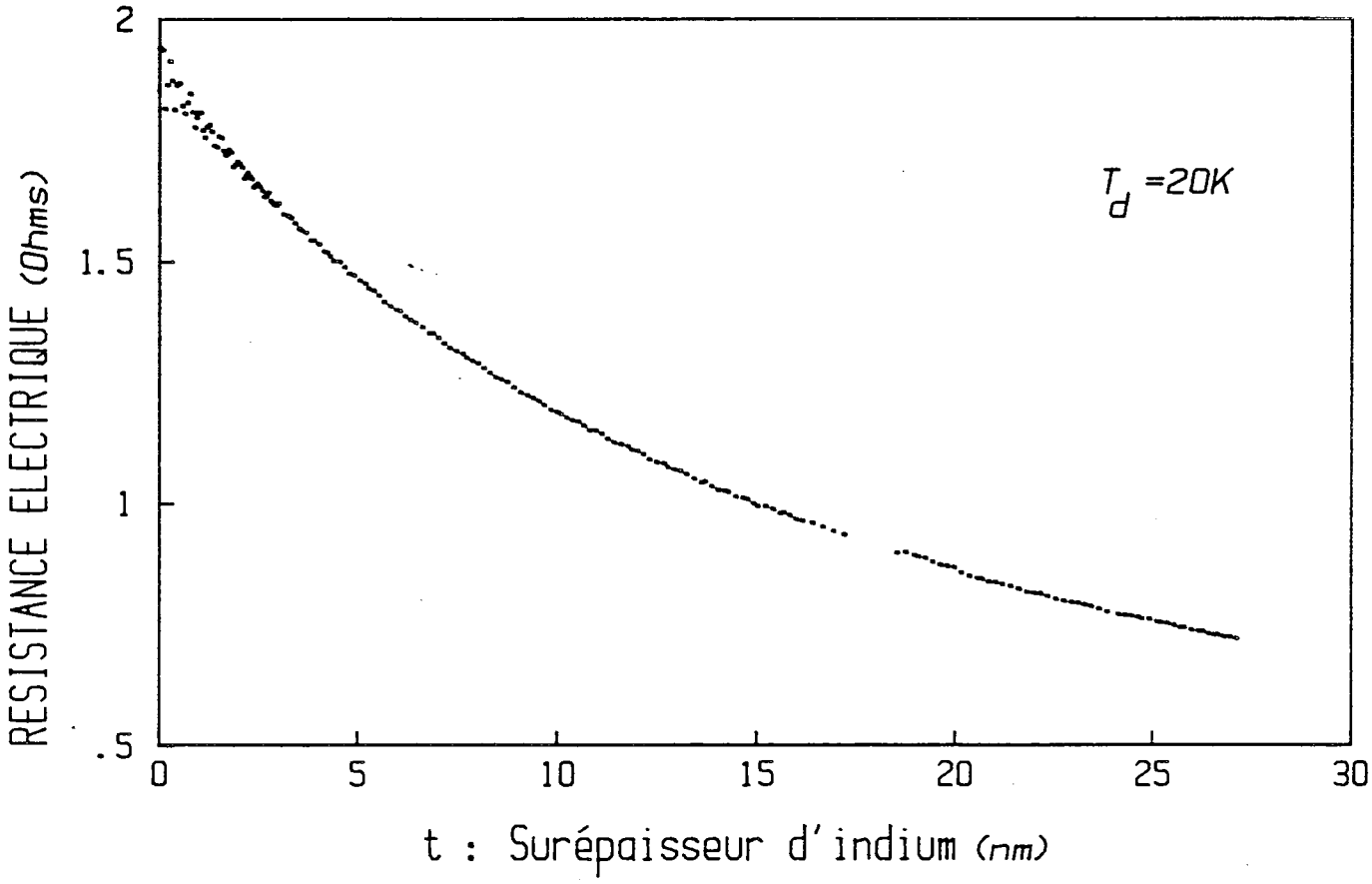


Figure 40a : D'après Chauvineau, réf. 61.



Courbe 40b

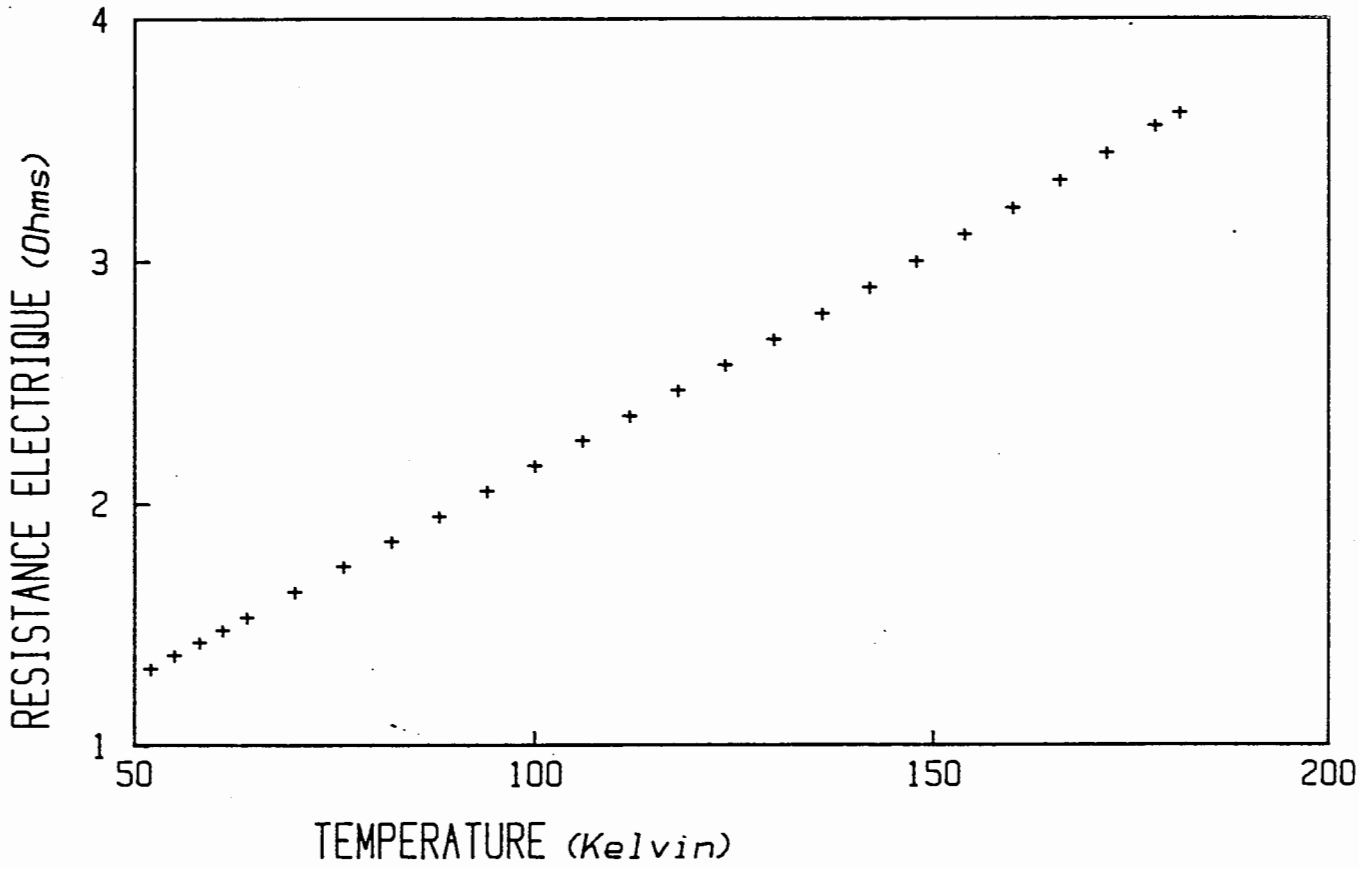

4
3
2
1
50
100
150
200
RESISTANCE ELECTRIQUE (Ohms)
TEMPERATURE (Kelvin)

Figure 41

Si le dépôt a été fait au-delà de 77K (figure n° 42) ce ΔR diminue légèrement mais les points sont très dispersés (nous sommes au niveau du bruit de la mesure) ; s'il a été effectué à 20K, ΔR décroît continûment (courbe 43).

Sur le tableau n° 44 est reporté la différence Δp entre la résistivité de la couche totale avant recuit et celle de la couche totale après recuit en fonction de la température de dépôt. Plus la température de dépôt est élevée moins il y a de défauts supplémentaires. Mais dans tous les cas l'accroissement de la résistivité de défaut est faible.

Les différentes mesures faites montrent que, indépendamment de la température, le paramètre de réflexion spéculaire vaut $p_{In} = 0,35 \pm 0,05$, pour une valeur de $\lambda_\infty \rho_\infty = 6.10^{-16}$ SI calculée avec le modèle à électrons libres dans le cas où chaque atome fournit trois électrons de conduction.

Il est à noter que, malgré des structures cristallographiques voisines (c.f.c. avec a = 0,408 nm pour l'or ; q.f.c. avec a = b = 0,460nm et c = 0,495 pour l'indium) la valeur du coefficient p est plus faible que celle obtenue pour l'or. Mais rappelons-nous que les valeurs données ici sont en fait la moyenne arithmétique des coefficients de réflexion spéculaire aux interfaces vide-métal et substrat - métal $p = \frac{p_s + p_i}{2}$. Or, les couches d'indium sont plus adhérentes sur le verre que celles d'or ; aussi l'interface verre-indium est-elle probablement plus diffusante que la surface libre. C'est pourquoi nous pouvons considérer comme valeur minimale du paramètre de réflexion spéculaire à l'interface In-vide $p_s = 0,35$.

Notons que lors d'une expérience se déroulant à 20K (différente de celle décrite dans le paragraphe précédent) nous avons trouvé $\rho_\infty = 0,95 \mu\Omega.cm$, qui est une valeur comparable à celle obtenue lors de l'autre manipulation à 20K, mais p = 0,72 !... Pourtant les oscillations de rugosité étaient présentes avec la même période, $\rho = f\left(\frac{1}{e}\right)$ était une droite à pente positive... : cette divergence pourrait s'expliquer par une contamination de la surface libre de l'indium par l'oxygène ou la vapeur d'eau dont les pressions partielles peuvent varier d'une expérience à l'autre, même si la pression totale reste constante.

Mais remarquons que les valeurs de p données précédemment sont directement liées au choix du produit $\lambda_\infty \rho_\infty$. La valeur obtenue dans le modèle à électrons libres (6.10^{-16}) est très différente de celles qui ont été déduites des expériences (réf. 63 et 64) : $\lambda_\infty \rho_\infty = 1,5.10^{-15}$ S.I.

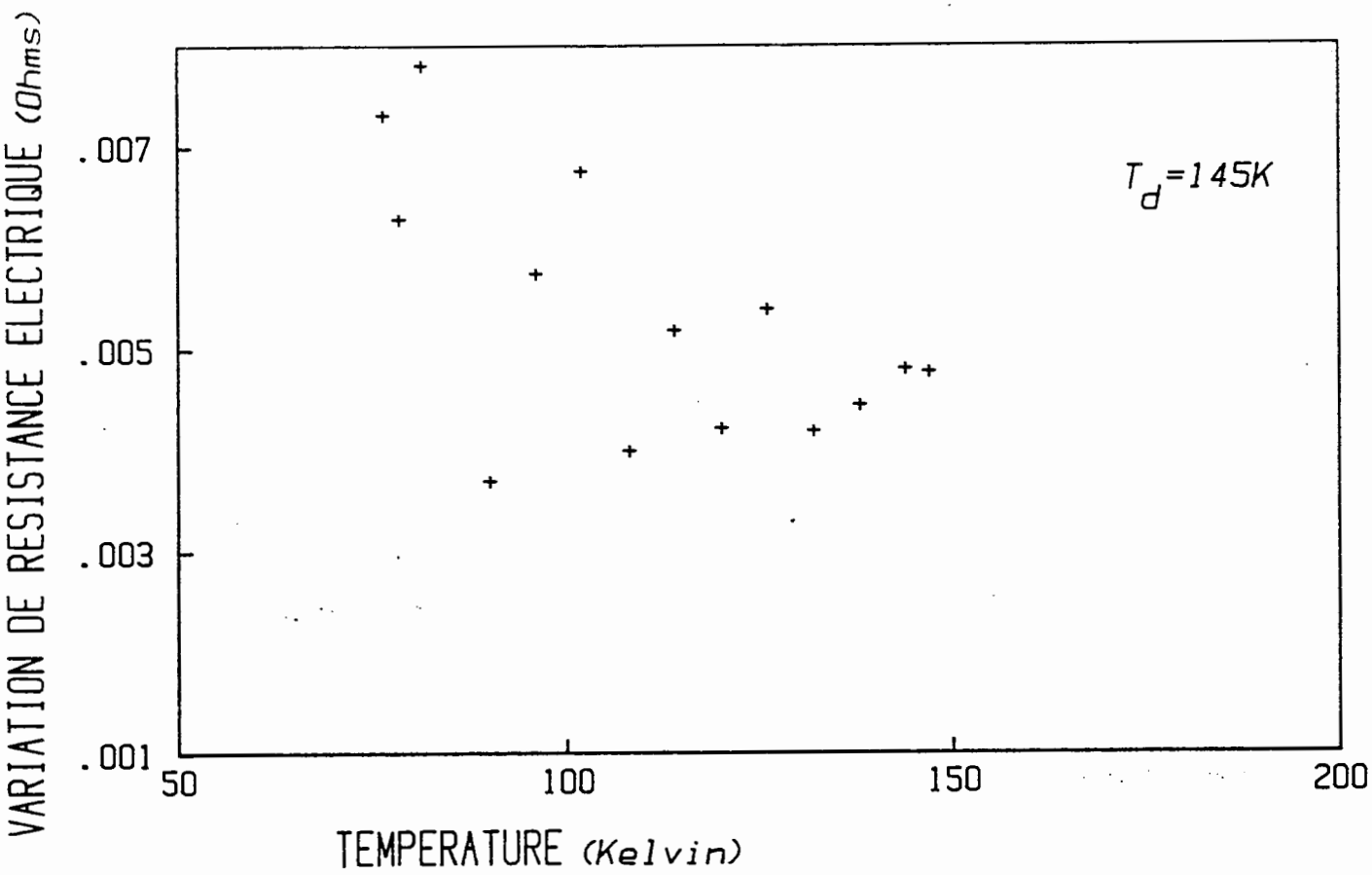
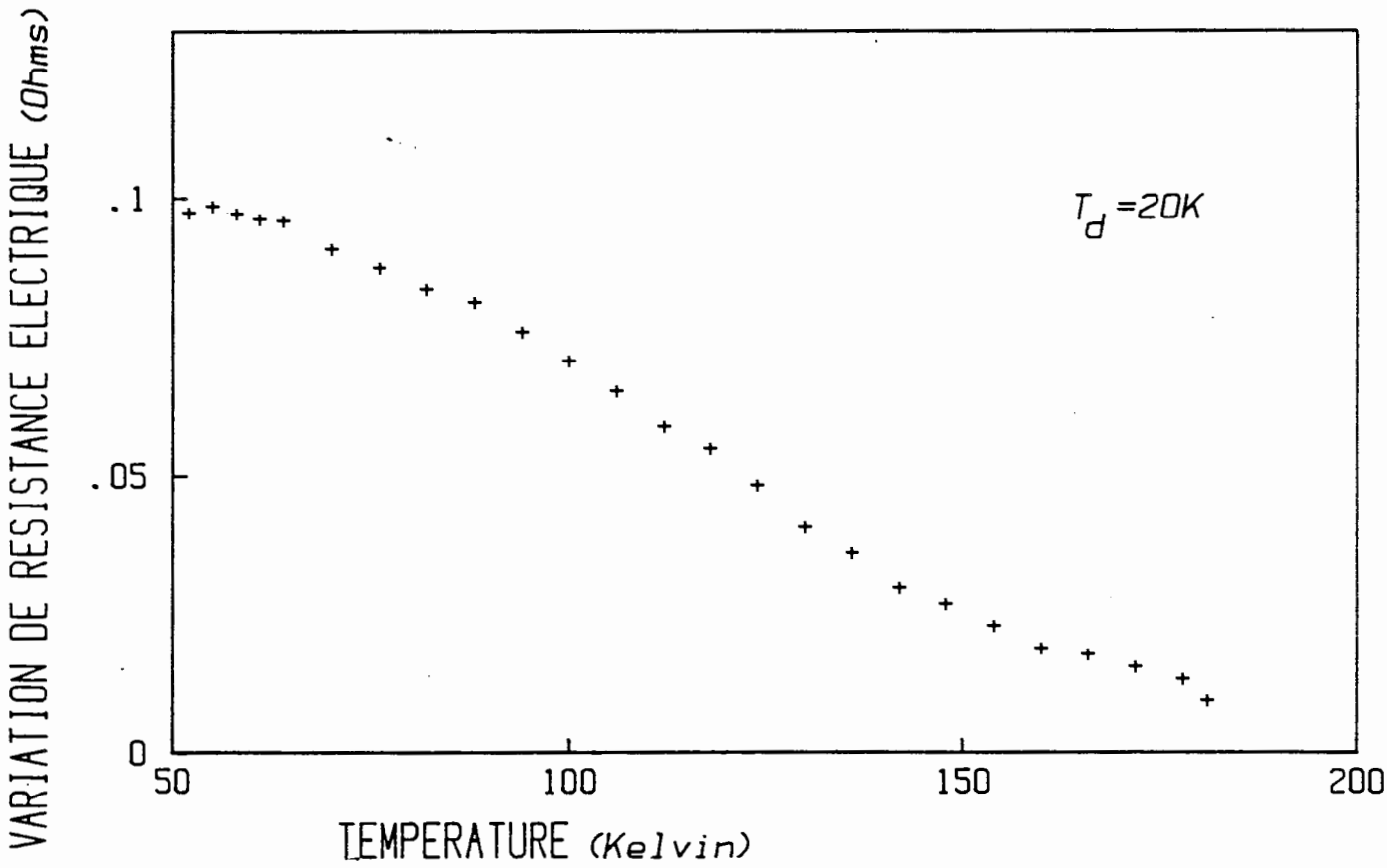


Figure 42



Courbe 43

T (K)	20	77	146
$\Delta\rho$ (10^{-10} $\mu\Omega$.cm)	160	80	5

Tableau n° 44 : $\Delta\rho$ = différences entre les résistivités de la couche totale (couche de base + surépaisseur) d'indium avant et après son recuit en fonction de la température (T) de dépôt de la surépaisseur.

Avec cette dernière valeur, les calculs faits à partir de la pente des courbes $\rho = f\ (\frac{1}{e})$ donnent une valeur de p égale à 0,68 $\pm$ 0,05, plus proche de la valeur du coefficient de réflexion spéculaire pour l'or.

Les valeurs de ρ_{∞} (In) obtenues pour différentes températures lors de l'autoépitaxie puis celles de ρ_D (I) qui s'en déduisent après interpolations des valeurs de ρ_{ph} (In) tabulées dans la référence n° 62 sont répertoriées dans le tableau suivant :

T (K)	20	77	146
ρ_{∞}(μΩ.cm)	0,95	2,39	4,49
ρ_D(μΩ.cm)	0,82	0,68	0,77

En moyenne, sur toutes les mesures aux différentes températures on obtient ρ_D = 0,77 $\pm$ 0,10 μΩ.cm.

Avant de terminer cette partie, insistons sur le fait que les oscillations de rugosité nous donnent un moyen excellent, car direct, d'étalonner notre balance à quartz. L'intervalle séparant deux minima de résistance et représentant donc, d'après ce que nous venons de voir, une monocouche d'indium (d_{111} = 0,271nm) vaut 22 $\pm$ 1 Hz. En comparant avec l'étalonnage indirect du quartz où l'équivalent de la monocouche valait (22,5 $\pm$ 0,8) Hz, nous constatons que les résultats sont compatibles.

5. ETUDE DES COUCHES MIXTES (AU/IN) : RÔLE DE L'INTERFACE DANS LA DIFFUSION DES ELECTRONS DE CONDUCTION.

5.1. Introduction.

Dans cette partie 5 nous allons étudier les couches formées d'une couche de base en or préparée dans les conditions énoncées dans le paragraphe 4.1.1.1. sur laquelle nous déposons de l'indium à vitesse constante.

Signalons tout de suite que, dans le domaine des températures auquel nous limitons cette étude (20<T(K)<230) il a été montré (réf.65) qu'il n'y avait pas formation d'alliage entre l'indiumet l'or, ceux-ci ne se formant qu'à des températures supérieures à 250K.

Nous allons voir que l'examen de ces couches mixtes nous a permis de :

a) vérifier la bonne épitaxie de l'indium sur l'or,

b) voir apparaître un phénomène de quantification de l'énergie du mouvement transversal des électrons de la double couche pour des épaisseurs d'indium très faibles.

c) déterminer la proportion d'électrons de conduction transmis ou réfléchis spéculairement.

d) voir survenir deux changements de structure suivant les surépaisseurs d'indium ajoutées.

e) comparer les résultats obtenus par mesures de travail de sortie et de résistance électrique.

5.2. Dépôt d'indium à 20K sur une couche d'or recuite

La couche d'or recuite d'épaisseur 21,5nm a été refroidie à la température de 20K.

Dès que la résistance électrique prend une valeur constante on procède au dépôt de l'indium à la vitesse de 15 pms^{-1}; une mesure de résitance électrique est effectuée toutes les dix secondes.

Sur la courbe obtenue (courbe n°45) nous observons une brusque augmentation de la résistance électrique qui atteint son maximum pour une épaisseur d'indium déposée voisine de 4 monocouches (≃ 1nm). En supposant que ce dépôt ne provoque qu'une modification du paramètre p de la surface libre d'une couche simple d'or on trouve que la variation de spécularité ainsi crée vaut :

$$\Delta p = 0,70 \pm 0,06$$

La résistance électrique du film ainsi réalisé est équivalente à celle d'une couche d'or dont la surface supérieure diffuserait presque totalement les électrons de conduction (p = 0,88 - 0,70 = 0,18).

A priori, cette diffusion accrue due à la superposition de l'indium peut avoir lieu :

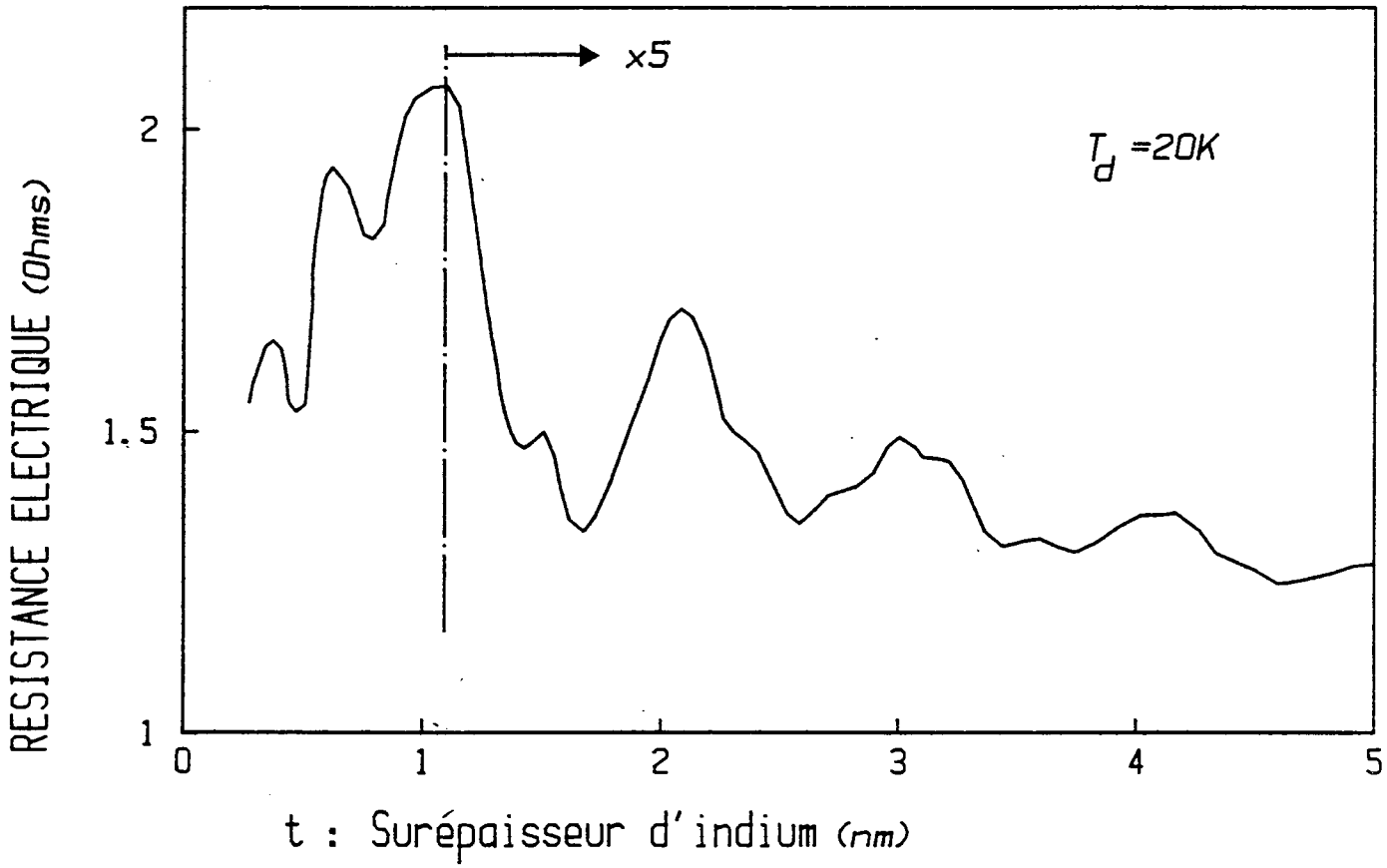
a) à l'interface Au-In : les réseaux cristallographiques des deux métaux étant différents le potentiel que voient les électrons n'a plus la périodicité d'une surface libre d'or.

b) dans la couche d'indium, en raison de la présence de défauts (joints de grains, lacunes...).

c) à la surface libre du film d'indium si elle présente des centres diffuseurs (rugosité à l'échelle atomique).

Mais nous verrons un peu plus loin qu'il est raisonnable d'attribuer à la surépaisseur d'indium sur la couche d'or les mêmes paramètres p et ρ_∞ que ceux déduits de l'autoépixaxie d'indium, c'est à dire de supposer que, sur la surface libre et dans le volume, les structures des surépaisseurs d'indium, que ce soit sur une couche de base en or ou en indium, sont très voisines. Ainsi la grande augmentation de résistivité observée au début du dépôt correspond principalement à la création de l'interface.

Sur la courbe n° 45 il se superpose à la brusque remontée de R des oscillations de faible amplitude et dont la période (≃0,3nm) est voisine du d_{111} de l'indium q.f.c.. Comme dans le cas de l'autoépitaxie d'indium ces oscillations sont attribuées au mode de croissance du type Frank-Van der Merwe de la couche d'indium sur la face (111) des cristaux du film d'or recuit.


x5
T_d =20K
RESISTANCE ELECTRIQUE (Ohms)
2
1.5
1
0
1
2
3
4
5
t : Surépaisseur d'indium (nm)

Courbe 45

Il est possible de dénombrer une vingtaine de périodes successives. Ces oscillations sont amorties pour les raisons évoquées dans le paragraphe (4.2.2.b).

Au delà d'une épaisseur de 1 nm apparaissent des oscillations de plus grande amplitude et de période plus importante que les précédentes. Le phénomène attribué à un effet de taille quantique (E.T.Q.) sera étudié dans le paragraphe suivant.

En conclusion, nous voyons que, même à basse température (T = 20K) la couche d'indium se développe plan atomique par plan atomique sur le film d'or recuit. En fait cette hétéroépitaxie se produira pour des températures comprises entre 20 et 230 Kelvin. D'autre part, la brusque remontée de résistance au début du dépôt d'indium montre que l'interface Au/In devient très diffusante : nous essaierons de quantifier ce phénomène plus loin dans l'exposé.

Intéressons-nous tout d'abord aux oscillations de grandes amplitudes.

5.3. Dépôt d'indium sur or à 77 K.

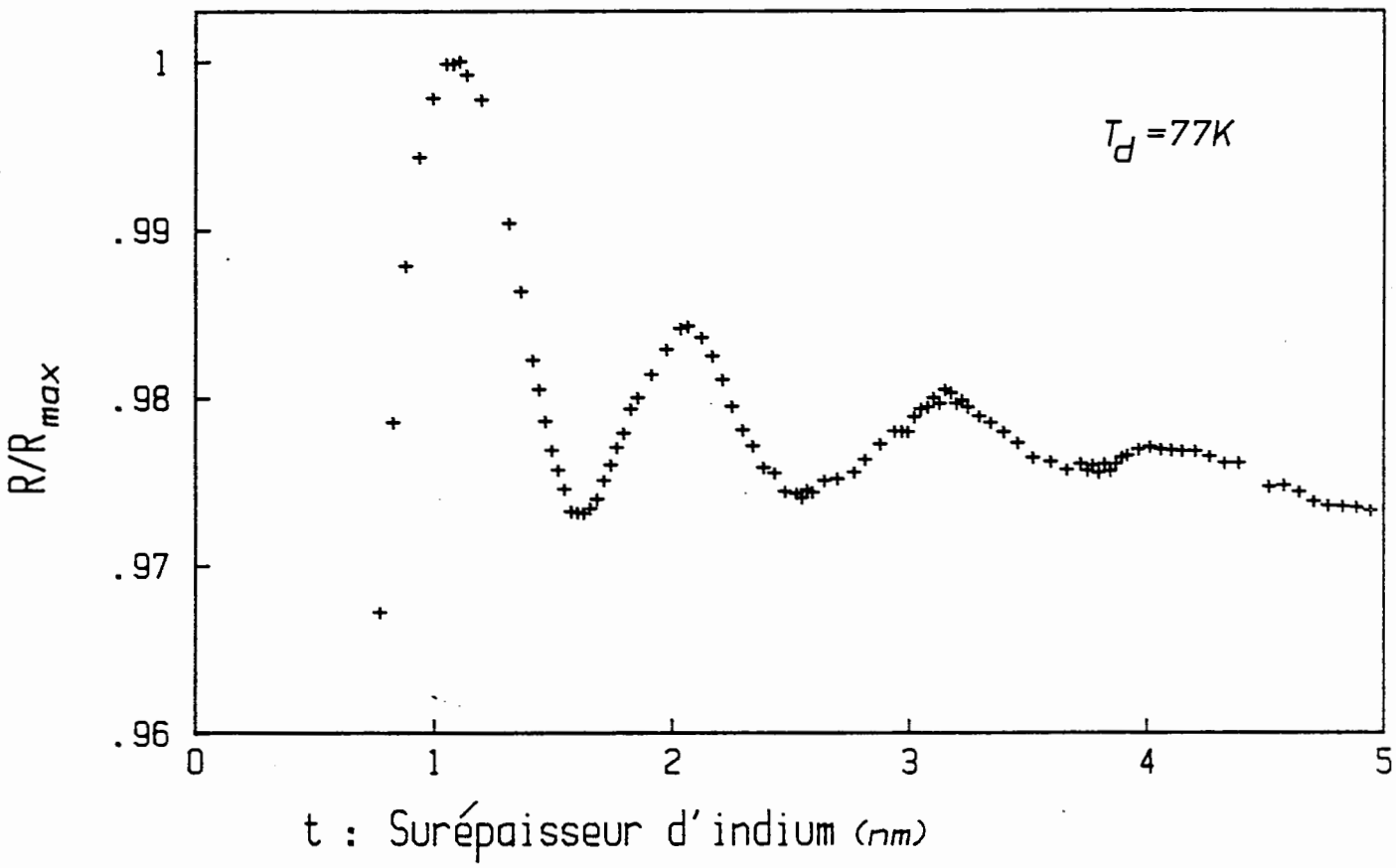
5.3.1. Mesure de résistance électrique

La courbe donnant R = f(t) (courbe n°46) à 77K ressemble beaucoup à celle obtenue à 20K.

5.3.1.1. Oscillations de rugosité.

Elles ont pratiquement disparu à l'exception des deux premières. Il est à rappeler qu'à 77K, dans le cas de l'autoépitaxie d'indium il n'y avait aucune oscillation de rugosité. On peut donc en conclure conformément aux simulations effectuées par J.P. Chauvineau (réf.61) que, puisque les vitesses de dépôt sont les mêmes dans les deux expériences à 20K et à 77K, la mobilité des atomes d'indium sur une surface d'or est plus faible que sur un film d'indium.

La présence d'une deuxième oscillation correspondant à la seconde monocouche d'indium indique que les adatomes de la deuxième couche n'ont pas encore la même mobilité que sur la face (111) d'un cristal d'indium. Ceci suggère que la première monocouche d'indium a une structure différente de celle d'un plan (111) du métal massif, sous l'effet des contraintes imposées par le substrat d'or.



Courbe 46

La comparaison de la position des premiers minima de rugosité peut nous conforter dans l'hypothèse précédente. Nous avions vu que l'étalonnage du quartz donnait pour une monocouche d'indium 22 $\pm$ 1 Hz. Or le premier minimum se trouve pour la couche mixte In/Au (111) à 24 $\pm$ 1 Hz valeur plus élevée que la précédente.

On constate donc que la densité superficielle des adatomes dans la première monocouche est supérieure de 10% environ à celle d'un plan (111) du métal d'indium massif qui vaut

$$n^{\circ}_{In_{(111)}} = 1{,}04.10^{15} \quad at/cm^2$$

Le substrat d'or (111), dont la maille est plus petite que celle de l'indium ($n^{\circ}_{Au(111)} = 1{,}39.10^{15}$ at/cm^2) tend donc à comprimer la première monococouche d'indium.

5.3.1.2. Oscillations de grande période : Effet de taille quantique.

Rappelons brièvement la nature de la surface de Fermi pour l'indium (réf.66 et 67). Dans la troisième zone de Brilloin, la surface de Fermi est constituée de quatre bras β (figure 47). Dans la direction (111) on peut associer aux électrons de conduction de l'indium une longueur d'onde de Fermi $\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F}$ voisine de 3nm. C'est pourquoi on peut s'attendre avec les épaisseurs d'indium déposées à ce qu'il y ait quantification de la composante normale aux surfaces du vecteur d'onde associé aux électrons de conduction donc quantification de la densité d'états : en effet, les variations d'épaisseur locales sont de l'ordre de $d_{(111)} \simeq$ 0,3nm donc faibles devant λ_F.

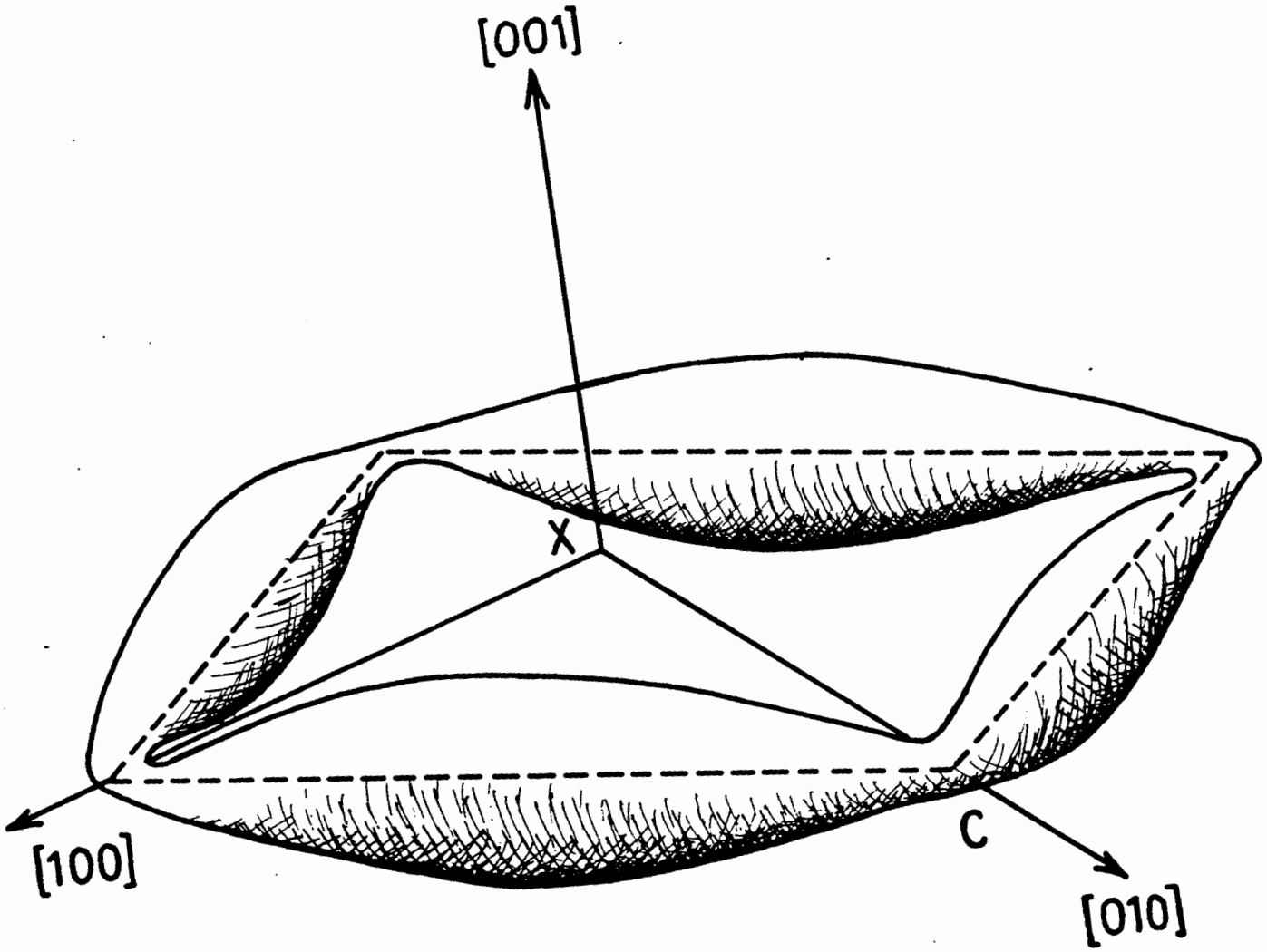


Figure 47 : Troisième zone de la surface de Fermi de l'indium montrant l'anneau des quatre brasβ.
(D'après Hughes et Shepherd, réf.66)

C'est ce que montre simplement un modèle proposé par Chauvineau et Pariset (Réf. 68) : il repose sur l'hypothèse d'électrons libres piégés dans un puits de potentiel dissymétrique (cf.figure n° 48) et suppose que l'énergie de Fermi est indépendante de l'épaisseur des couches. Les auteurs obtiennent alors une densité d'états qui présente, en fonction de la surépaisseur d'indium et pour une énergie donnée (les électrons de conduction ont une énergie pratiquement égale à celle de Fermi) des variations périodiques de période voisine de $\frac{\lambda_F}{2}$. En remarquant que la résistance du film d'indium (surtout pour des épaisseurs inférieures à 5nm) est très grande devant celle de la couche d'or on s'aperçoit que la conductibilité de la couche mixte dépend essentiellement de la fraction d'électrons de conduction de l'or qui sont réfléchis spéculairement par la couche superficielle d'indium.
Comme nous l'avons montré au § 1.3.3. (cf. l'analogie optique de la double couche dans le cas d'une faible surépaisseur) cette fraction est modulée par l'interférence entre les réflexions partielles sur les deux interfaces de la couche d'indium et est très faible car nous avions remarqué que l'interface devenait très fortement diffusante dès le début du dépôt d'indium ; elle dépend donc de :

a) la densité d'états qui oscille d'après le modèle à la période $\frac{\lambda_F}{2}$,

b) du taux de réflexion spéculaire à la surface libre du film superficiel : ainsi, à 20K, on obtient les oscillations de rugosité.

L'expérience donne pour l'E.T.Q. une période de 0,95 $\pm$ 0,05nm, d'où une longueur d'onde de Fermi déduite de 1,9 $\pm$ 0,1nm. L'étude de la surface de Fermi faite par Hughes et Shepherd (réf. 66) qui ont utilisé l'effet de Haas-Van Alphen donne une longueur d'onde associée de l'ordre de 3nm dans la direction perpendiculaire au plan (111) de l'indium q.f.c. Il est à noter, cependant qu'au voisinage de la direction [111] le diamètre des quatre bras β constituant la surface de Fermi dans la troisième zone de Brillouin varie assez rapidement en fonction de l'orientation. De plus, pour l'or et pour cette direction la surface de Fermi présente des cols qui rendent assez peu réaliste un modèle d'électrons libres.

Des théories plus élaborées (réf. 69) en particulier celle de Schulte (réf. 46 et 48) qui justifie à posteriori l'utilisation d'un modèle à électrons libres donnent des résultats analogues, tout en montrant le rôle primordial de la forme de la barrière de potentiel des surfaces.

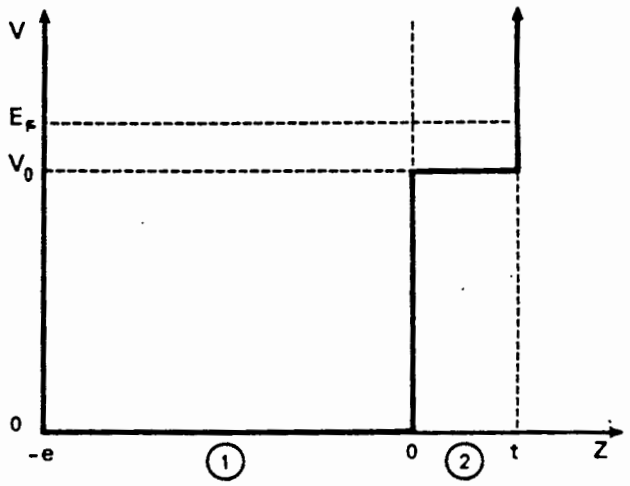


Figure 48 : Modèle de puits de potentiel pour une couche double (D'après Chauvineau et Pariset, réf.68)

Il sera donc nécessaire de connaître avec plus de précision le comportement des électrons de conduction à l'interface ce qui sera fait au paragraphe n° 5.5 .

Remarquons, pour finir que la présence des oscillations d'E.T.Q n'est possible que parce que les variations d'épaisseur locale sont de l'ordre de $d_{(111)} \simeq 0,3$nm donc faibles devant λ_F.

5.3.2. Spectroscopie des électrons Auger

Nous avons pu aussi confirmer le mécanisme de croissance de l'indium sur 1 en utilisant l'effet Auger.

Pour les indications concernant le principe et l'appareillage expérimental on se reportera avec profit au livre de Diparkar Chattarji(réf.70). Notre montage expérimental utilisait un analyseur à miroir cylindrique.Lorsque la croissance a lieu par plans atomiques successifs il est possible de montrer, moyennant certaines hypothèses très simples(réf.71-72)que la courbe donnant la hauteur crête à crête du pic Auger en fonction de la surépaisseur déposée est une ligne brisée, succession de segments rectilignes, et que les ruptures de pente ont lieu à chaque dépôt d'un plan monoatomique complet. Le changement de pente le plus brutal a lieu entre la première et la deuxième couche et décroît ensuite.

Lors du dépôt d'indium sur la couche d'or nous avons mesuré la hauteur du pic Auger caractéristique de l'indium et situé à 404 eV. Nous avons obtenu une succession de quelques segments de droites dont les pentes diminuent avec le dépôt (figure n° 49). Nous avons pu constater que les intersections des deux segments adjacents coïncident avec les minima de résistance des oscillations de rugosité (réf. 73).

On a pu vérifier que, pour des températures comprises entre 20K et 230K la croissance de l'indium sur la couche d'or se fait plan atomique après plan atomique, confirmant ainsi les résultats obtenus dans d'autres expériences.

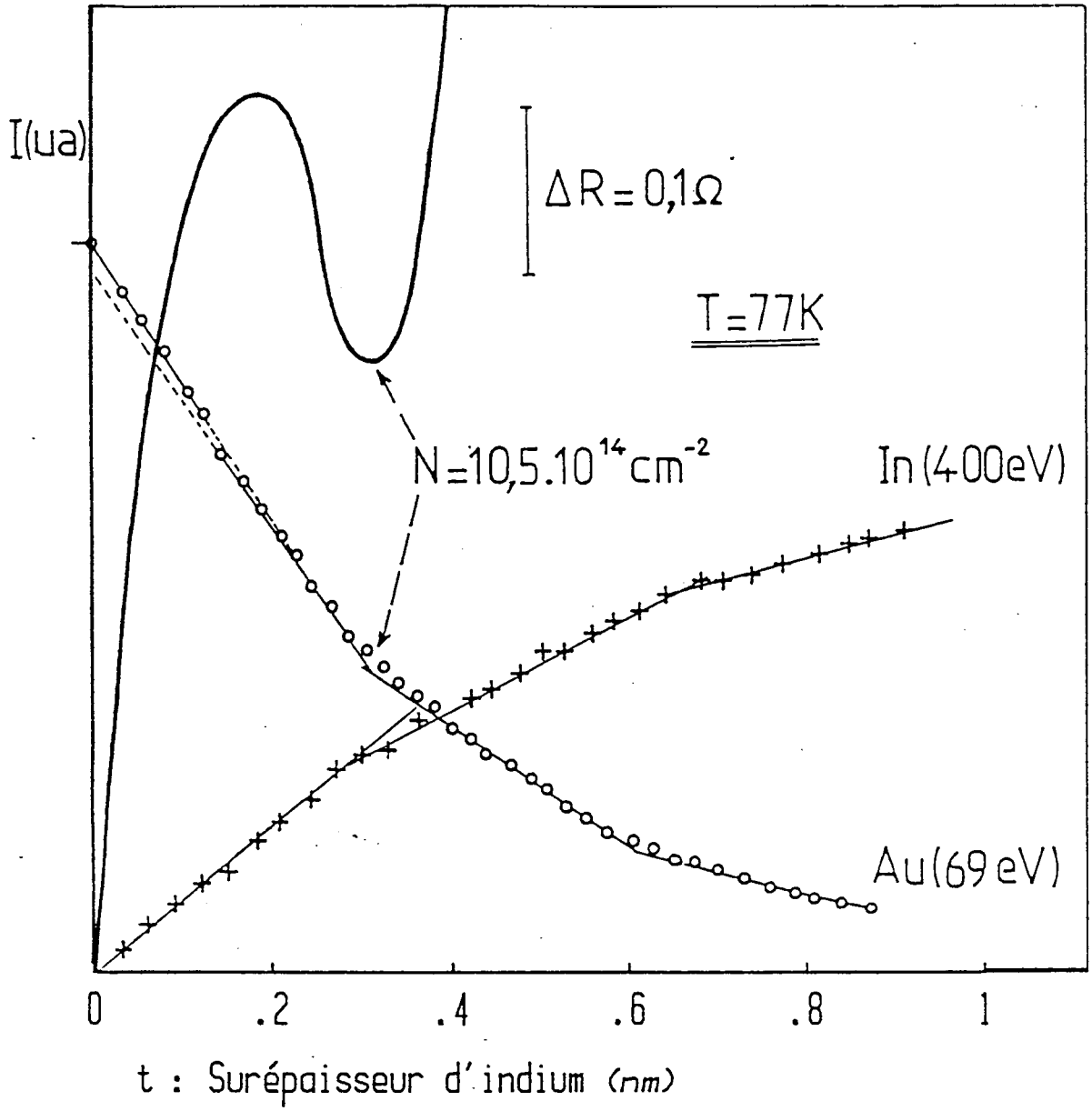


Figure 49 : ° et + : hauteur crête à crête des pics Auger d'or et d'indium (ua = unités arbitraires)
Trait plein : résistance électrique.

5.3.3. Mesure du travail de sortie

Les calculs de Schulte (réf. 46) utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité de Hohenherg et Kohn (réf. 39) et qui ont été présentés au paragraphe 2.3.3. prévoient une modulation du travail de sortie de période voisine de $\frac{\lambda_F}{2}$ quand l'épaisseur d'indium augmente. Mais ce calcul autocohérent repose sur l'hypothèse d'une couche isolée dans l'espace. Cependant Schulte explique (réf. 46) que, si la couche repose sur un substrat isolant dans lequel ne pénètrent pas les fonctions d'onde des électrons du film ultramince alors les oscillations doivent apparaître. Par contre, il exclut la manifestation de l'E.T.Q. sur le travail de sortie si la couche est déposée sur un film conducteur comme c'est le cas dans nos expériences où la couche ultramince est en indium et le support en or. Néanmoins, les mesures de résistance électrique, de même que des expériences plus récentes sur la transmission des électrons de basse énergie (réf.74-76) semblent en contradiction avec cette affirmation.

Nous avons donc réalisé l'expérience consistant à déposer à 77 K sur une couche d'or recuite de 21,5 nm, dans les mêmes conditions que pour la mesure de résistance électrique, de l'indium à vitesse constante et égale à 0,015 $nm.s^{-1}$, tout en mesurant le travail de sortie Ws grâce au montage du pendule.

Signalons que la mesure du travail de sortie fournit un moyen simple pour contrôler le bon déroulement du recuit ; on sait (réf. 77) que cette étape se caractérise par la présence de deux phénomènes :

α) les cristallites constituant le dépôt d'or, se réorientent. La croissance de ceux dont la surface libre est un plan (111) de la structure c.f.c. est favorisée aux dépens des autres.

β) la rugosité de la surface libre diminue : l'épaisseur de la couche tend à devenir uniforme sur toute la surface de la couche.

Or l'expérience montre que le travail de sortie de monocristaux dépend de la nature cristallographique de la surface libre : dans le tableau n° 50 sont répertoriées les différentes valeurs expérimentales de W_s pour l'or. L'étape α) se traduit donc par une diminution du travail de sortie dans le cas de l'or. L'expérience montre aussi que W_s croît quand la rugosité de la surface libre de l'échantillon diminue (cas de l'étape β). Il se trouve, en fait, que l'étape β) est prédominante pour les variations de W_s si bien que globalement le travail de sortie augmente pendant le recuit. Si ce n'est pas le cas il y a lieu de recommencer toute l'expérience.

Plan cristallographique	(110)	(100)	(111)
Travail de sortie (eV)	5,37	5,47	5,31

Tableau n° 50 : Travail de sortie de monocristaux d'or pour différents plans cristallographiques (d'après Michaelson : J. Appl. Phys. 48 (1977) 4729)

Quand la couche d'or est recuite on y dépose (à 77K) de l'indium à la vitesse de 20 pm.s^{-1}. La courbe n° 51 montre que le travail de sortie diminue fortement pendant le dépôt des premières monocouches d'indium. Les valeurs de W sont respectivement de 5,3 eV et 4,1 eV pour l'or et l'indium.

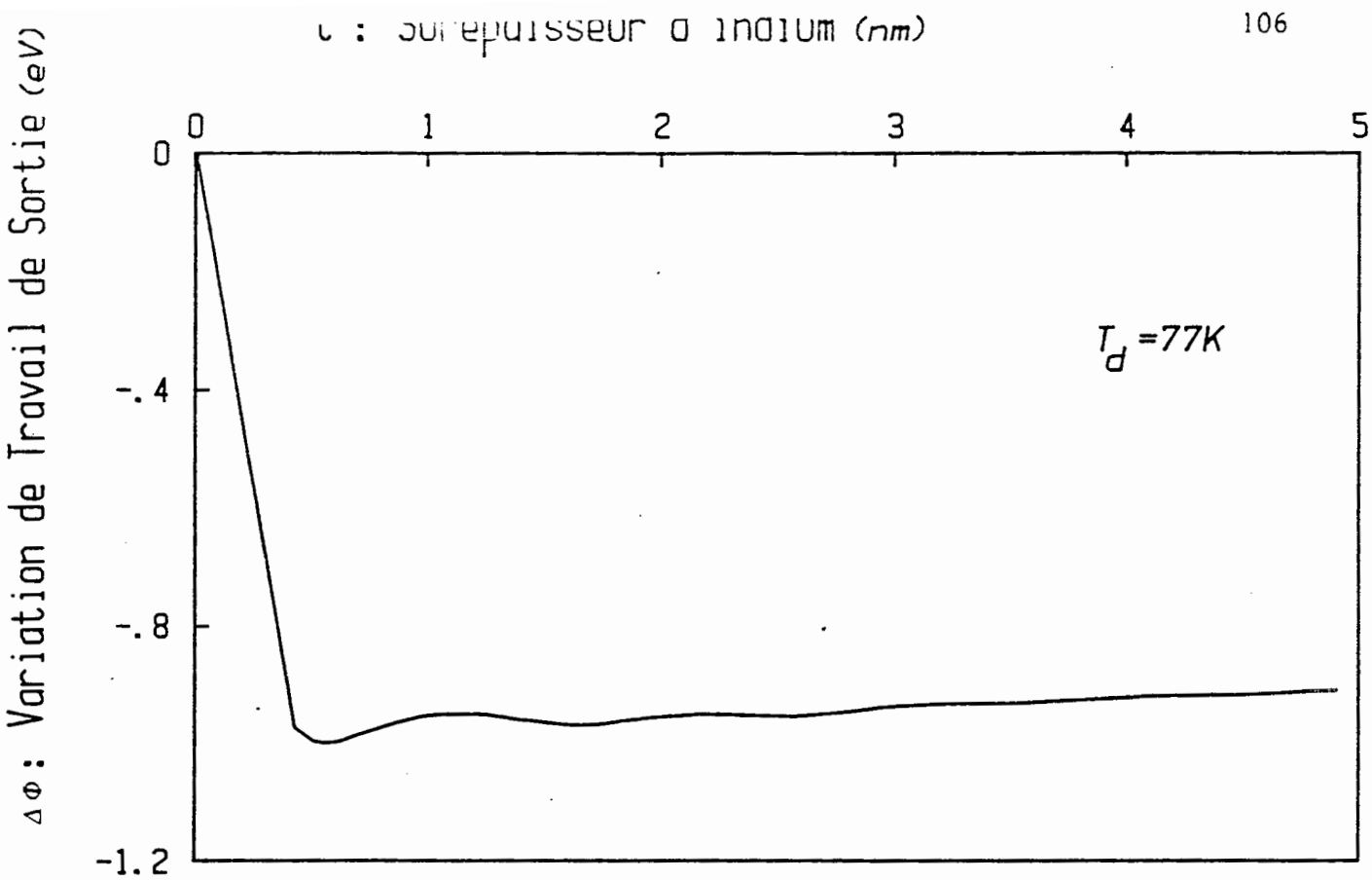
Pour comparer les deux mesures nous avons reporté sur la figure n° 52 les courbes donnant ($-\Delta\emptyset$) et R en fonction de la surépaisseur d'indium.

Il faut cependant insister sur l'étalonnage en épaisseur qui est le point crucial de ces manipulations. La petite taille de l'échantillon ne nous a pas permis de faire un étalonnage direct, par réflexion ou diffraction de rayons X de la balance à quartz sur le montage destiné à la mesure du travail de sortie. En fait cette détermination directe est inutile puisque l'E.T.Q. va nous permettre d'accéder, par le pointé des maxima ou minima des oscillations de résistance à la correspondance entre l'épaisseur déposée et la variation de fréquence du quartz.

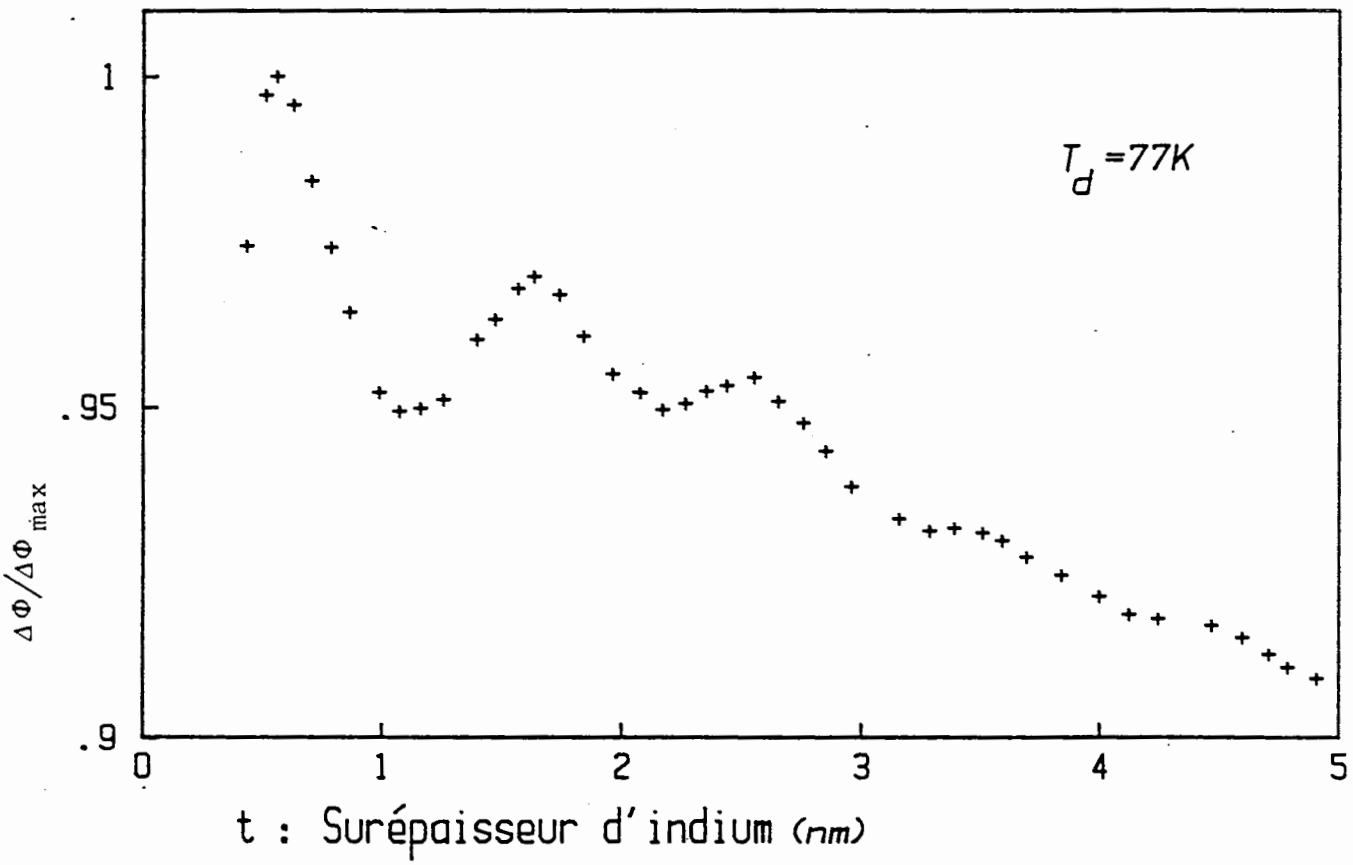
La manière la plus simple d'y parvenir aurait été de mesurer simultanément le travail de sortie et la résistance électrique pour laquelle l'étalonnage a été fait très soigneusement. Malheureusement le branchement du circuit de mesure de la résistance électrique sur la lame centrale perturbe totalement cette dernière mesure : l'électronique d'amplification reçoit de nombreux parasites (effet d'antenne malgré la cage de Faraday que constitue la cloche ultra-vide) et le signal intéressant est totalement brouillé. Aussi a-t-il été nécessaire d'opérer en deux temps.

Dans une première expérience (n°1) l'indium est déposé à ≃ 4 pm/s pendant qu'on mesure le travail de sortie en fonction de la variation de fréquence (courbe n° 52). Le pendule oscille de manière automatique grâce au circuit d'asservissement.

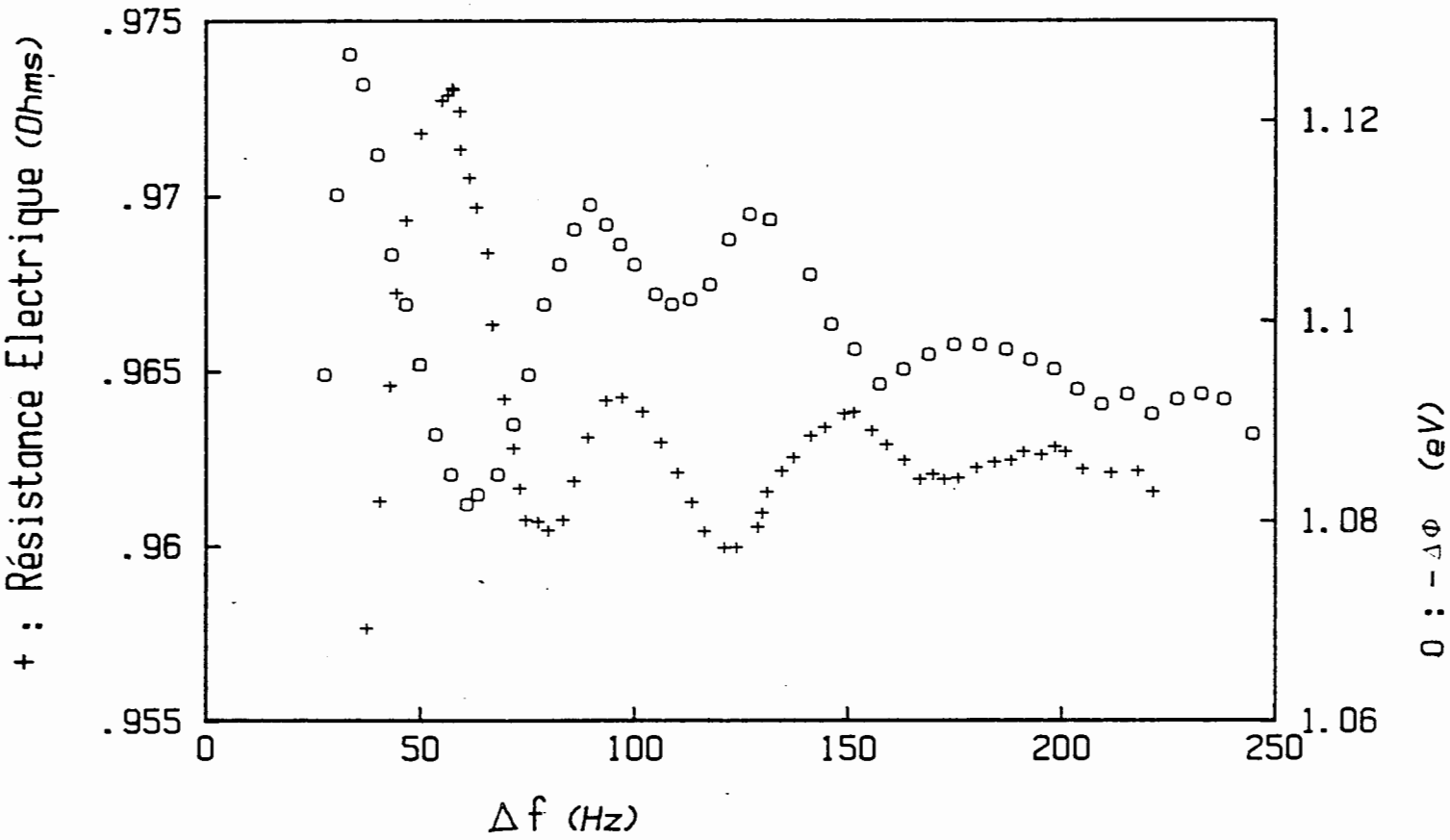
Dans la deuxième expérience (n°2) on utilise la méthode dite "quatre points" de mesure de la conductibilité électrique : cette fois-ci l'asservissement n'est plus possible en raison du nouveau montage électrique adopté. On essaie d'obtenir l'amplitude maximale des vibrations du pendule en accordant la fréquence des impulsions qui alimentent l'électro-aimant (E A de figure n° 18): toutefois l'observation visuelle révèle que l'amplitude maximale reste légèrement inférieure à celle obtenue lors de l'expérience n° 1. Par conséquent, une même variation de fréquence de la balance à quartz ne correspond pas à la même épaisseur d'indium déposée sur le substrat lors des expériences n° 1 et n° 2. C'est pourquoi le positionnement relatif des deux courbes (figure 52) R (t_{In}) et $-\Delta\emptyset$ (t_{In}) le long de l'axe des t_{In} (surépaisseur d'indium) n'est pas parfaitement connu.



Courbe 51a



Courbe 51b : Il s'agit de la même expérience que pour la courbe 51a.


+ : Résistance Electrique (Ohms)
.975
.97
.965
.96
.955
0
50
100
150
200
250
Δf (Hz)
1.12
1.1
1.08
1.06
O : -ΔΦ (eV)

Courbe 52

L'incertitude relative sur ce positionnement (essentiellement due à l'erreur systématique dont l'origine vient d'être présentée) a pu être chiffrée à 15 %. Compte tenu de cette barre d'erreur il est possible d'affirmer que les deux courbes ($-\Delta\emptyset$) et R sont en opposition de phase ainsi qu'on peut le constater sur le tableau n° 53. Sur celui-ci sont répertoriées sur une même ligne les positions (en Hz) des différents minima (respect. maxima) de R (t_{In}) et du maximum (resp. minimum) le plus proche de la courbe $-\Delta\emptyset$ (t_{In}).

Nous constatons que les écarts relatifs ainsi mesurés sont toujours inférieurs à la barre d'erreur.

En conclusion, il est possible d'affirmer que les deux courbes $-\Delta\emptyset$ (t_{In}) et R (t_{In}) présentent des oscillations (d'E.T.Q.) de même période et qu'elles sont en opposition de phase.

i	R_{Max}	R_{Min}	$-\Delta\emptyset_{min}$	$-\Delta\emptyset_{Max}$	écart relat (en %)
1				33,5	
2	55,9		60,5		8
3		78,6		89,2	12
4	96,4		108,5		12
5		122		126,8	4
6	150			157,2	5

Tableau n° 53 : positions (en Hz) des minima et maxima de R = f (t_{In}) et $-\Delta\emptyset$ = g (t_{In}) déduites de la courbe n° 52.
(i numéro des extréma de $-\Delta\emptyset$).

5.4. Dépôt d'indium sur or pour T > 100 K

5.4.1. Mesure de résistance

A 120K (courbe n° 54) ou à 180K (courbe n° 55) les variations de résistance en fonction de la surépaisseur d'indium, dans les mêmes conditions que celles du § 5.3.1., ont des allures très voisines. Une brusque augmentation de R, modulée par une oscillation de rugosité présente dans les deux cas, est suivie par un palier de quelques nanomètres de "largeur". Ensuite la résistance diminue lentement et continûment. Les oscillations d'E.T.Q. ont pratiquement disparu à partir de T = 120K. Ceci est tout à fait normal compte tenu de la diffusion des E.C. par les phonons (réf. 78 et 79) : les sous-niveaux s'élargissent progressivement quand la température augmente et les oscillations d'E.T.Q. se brouillent.

5.4.2. Mesure de travail de sortie

A 170K (courbe n° 56) et plus encore à 215K (courbe n° 57) la courbe $-\Delta\phi = f(t)$ présente une allure complètement différente de celle obtenue à 77K. Il n'y a plus d'E.T.Q. Cependant la forme des courbes suggère l'existence de transformations dans la couche superficielle lorsque son épaisseur augmente.

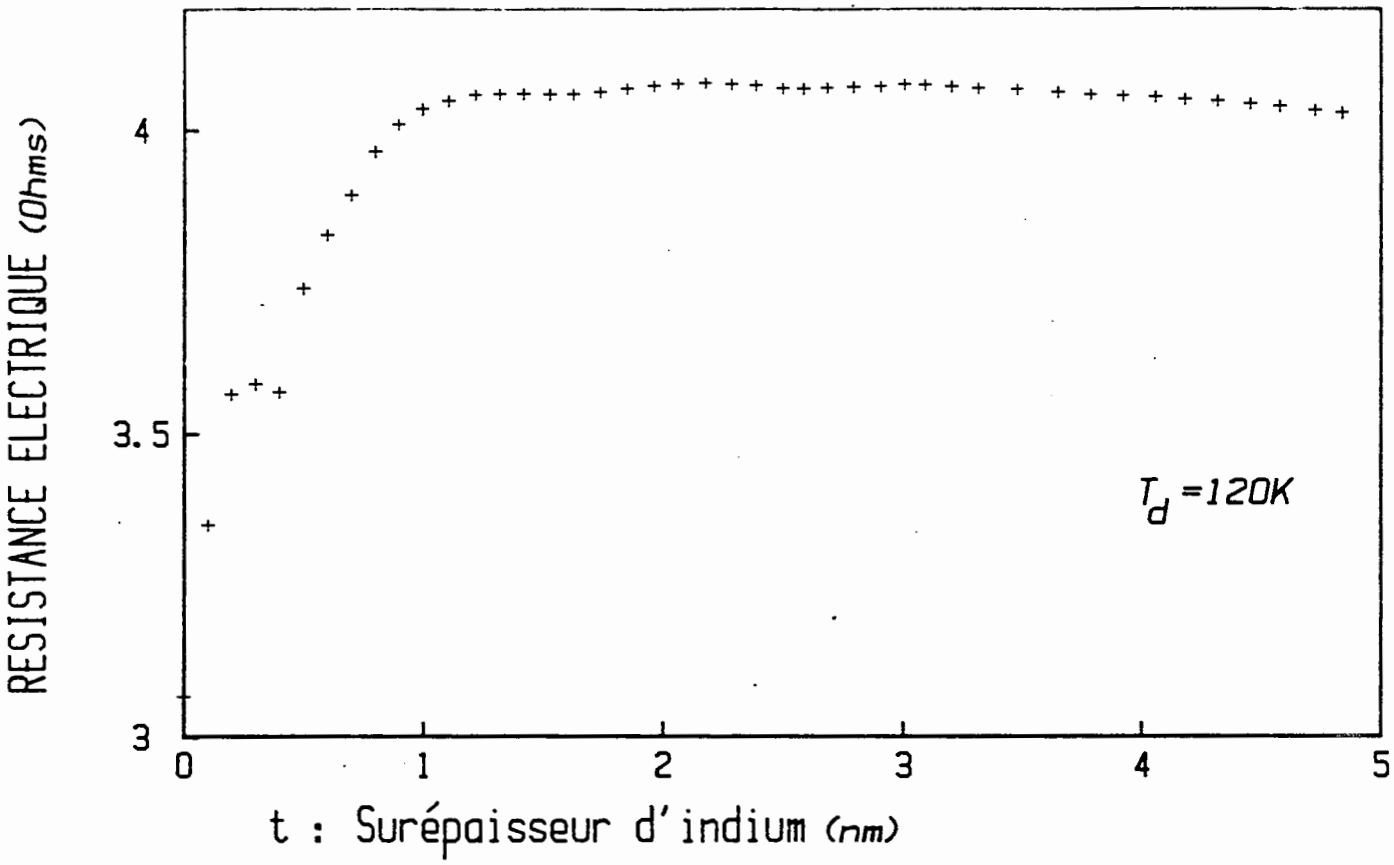
5.4.3. Effet Auger

Quelle que soit la température entre 20K et 220K l'expérience montre (on se reportera au paragraphe n° 5.3.2. pour plus de détails) la croissance de l'indium sur l'or suivant le mécanisme de Frank-Van-der-Merwe, au moins pour les premiers plans atomiques.

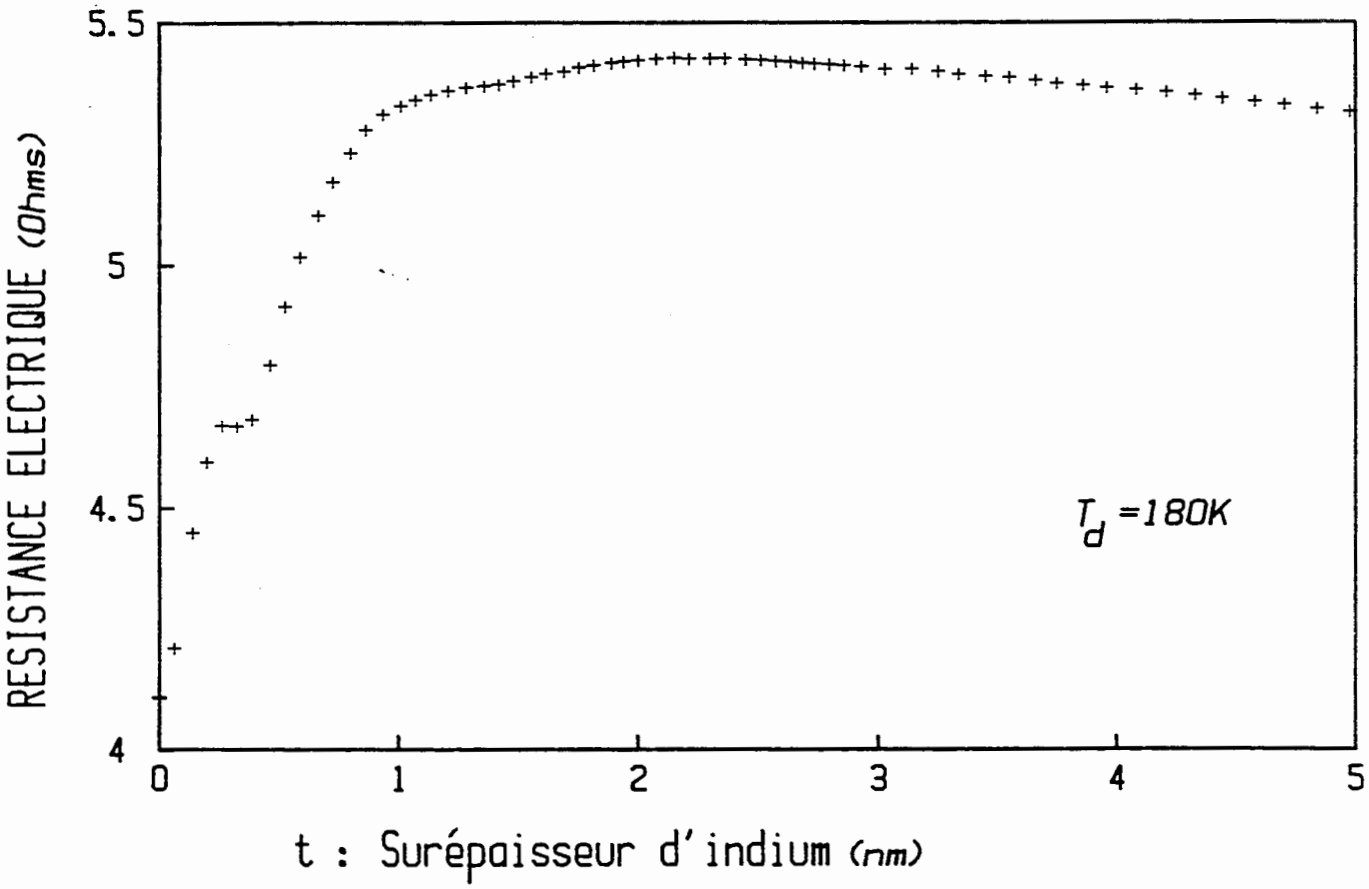
5.5. Détermination des coefficients R et T de la théorie de D.W.

5.5.1. Introduction

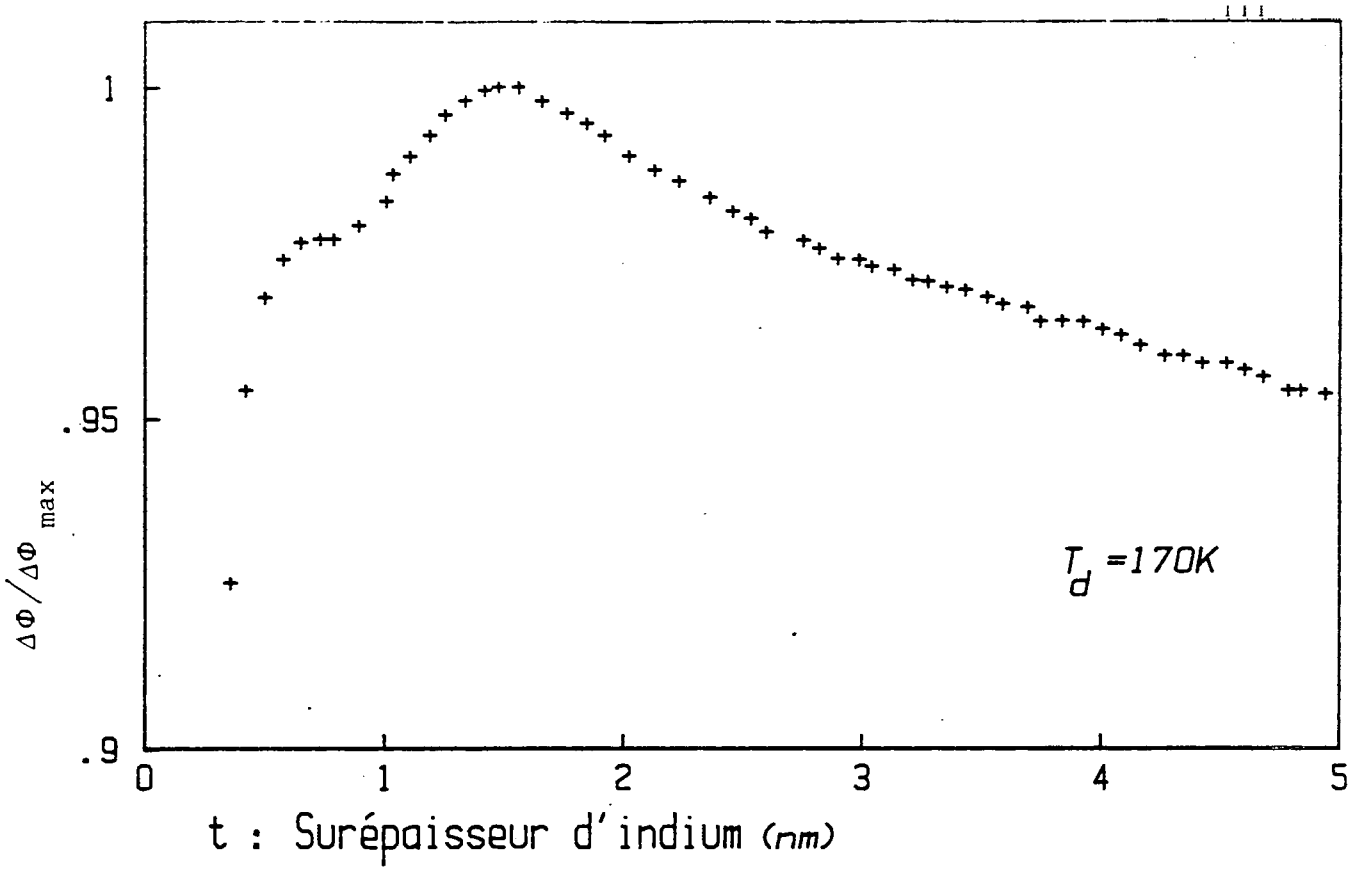
Nous avons vu dans les paragraphes 5.3. et 5.4. , par l'intermédiaire de l'effet Auger entr'autre, que la croissance de l'indium sur l'or était bidimensionnelle dans le domaine des températures 15K-220K. Cependant nous allons voir maintenant que la nature de l'interface Au-In va dépendre de la température de la couche mixte. Les modifications de structure de l'interface avec la température vont se manifester par des changements des valeurs de probabilités de réflexion, R, et de transmission, T, spéculaires qui vont pouvoir être mesurés par les expériences décrites ci-après.



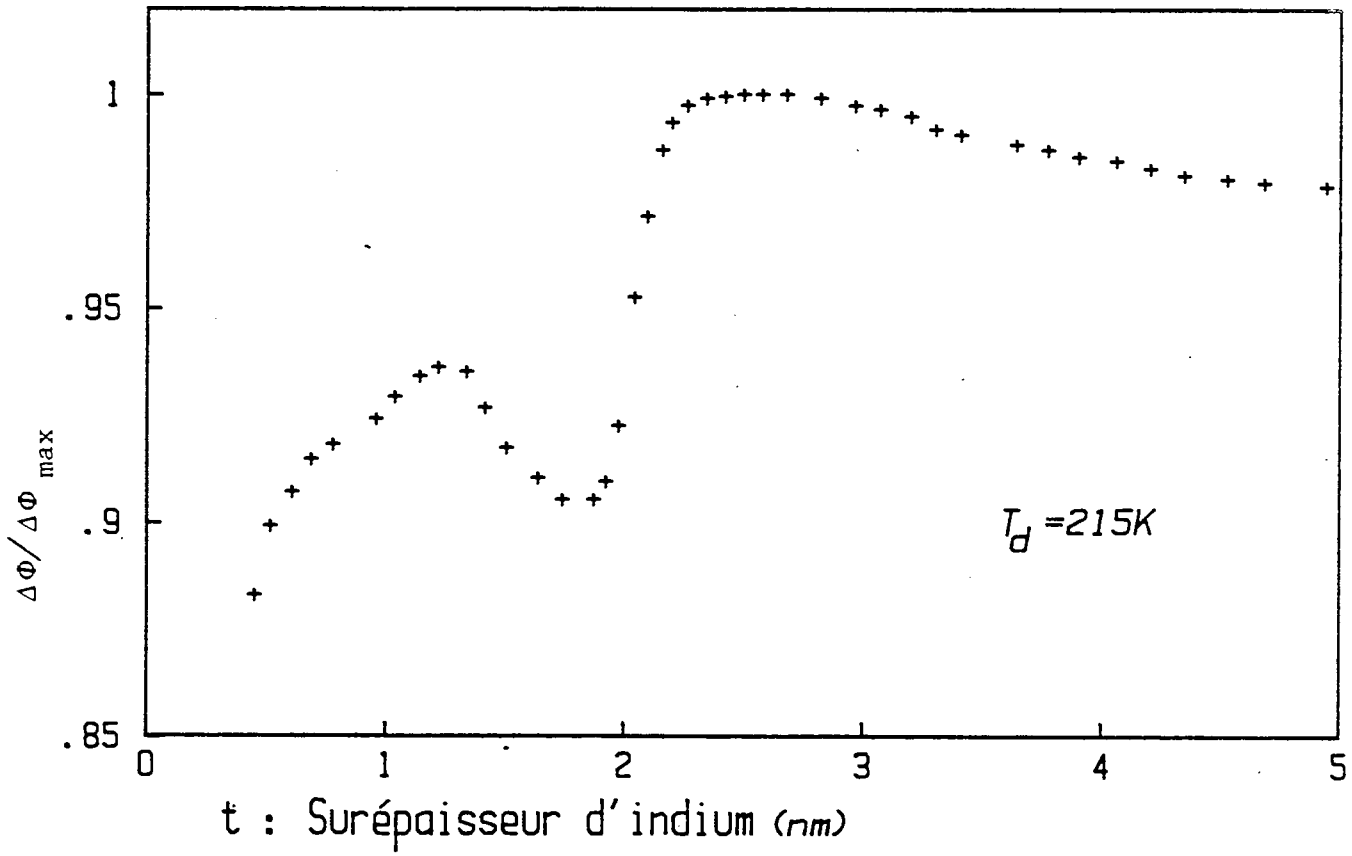
Courbe 54



Courbe 55



Courbe 56



Courbe 57

5.5.2. Détermination expérimentale directe de R et T :

Nous avions vu au paragraphe 1.3.3. comment se simplifie la théorie de Dimmich et Warkusz dans le cas où l'épaisseur du milieu 2 (l'indium) est très faible devant le l.p.m des électrons dans ce matériau. Or, à 180K le l.p.m vaut encore (pour l'indium) 13nm. Comme nous le verrons la surépaisseur déposée sur le film d'or ne dépassera pas 1,6 nm et notre hypothèse simplificatrice sera parfaitement légitime. Nous avions noté que la couche mixte était équivalente à une couche d'or unique avec la même valeur de ρ_∞ et dont le coefficient de réflexion spéculaire de l'interface or-vide ne valait plus p_1 (avant le dépôt d'indium) mais $Q = R + \frac{p_2T^2}{1-p_2R}$. Cette remarque va nous permettre de déterminer les deux coefficients R et T. Pour une structure donnée de l'interface nous allons supposer que celle-ci ne dépend que de la température et pas de l'épaisseur d'indium (ce qui sera justifié dans la suite).

Nous allons donc effectuer la détermination de R et T à température constante. Une variation de la valeur de Q se répercute immédiatement sur la résistance électrique. Puisque R et T sont supposés constants il suffit de modifier p_2, valeur du coefficient de réflexion spéculaire de l'interface indium-vide de la surépaisseur d'indium, d'une quantité connue pour obtenir deux déterminations différentes de Q (déduites des résultats des deux mesures de résistance). Le système de deux équations à deux inconnues peut alors être résolu. Pour modifier p_2 nous utiliserons les oscillations de rugosité de l'indium.

Ainsi deux mesures suffisent mais il est nécessaire de connaître la valeur de ρ_∞ (Au) à la température de mesure qui sera de 20K. Malheureusement nous avions vu au paragraphe 4.1. que ρ_∞ (Au) n'avait pas pu être déterminé de manière satisfaisante (surtout à 20K). Cependant, il est possible de se dispenser de la connaissance de ρ_∞^{20K} (Au) à condition d'effectuer trois mesures de résistance. L'expérience se déroule donc en trois grandes étapes :

a) on mesure la résistance R_1 de la seule couche d'or (préalablement recuite) à la température de 20K.

Le substrat est alors réchauffé puis maintenu à 77K. Nous déposons six couches atomiques d'indium de manière à obtenir une interface stable.

b) l'ensemble est alors porté à la température de recuit T_r, le temps nécessaire à ce que la résistance se stabilise.

Nous choisirons $T_r > 120K$. On supposera qu'à ces températures les défauts présents dans la surépaisseur d'indium disparaissent (hypothèse vraisemblable car l'hétéroépitaxie de l'indium sur l'or n'a pas dû laisser beaucoup d'imperfections se créer pendant la croissance du film d'indium contrairement à ce qui se passe sur un substrat amorphe en "floatglass" où la température de recuit atteint 160K). La valeur de p_2 sera alors prise égale à celle obtenue pour une couche d'indium sur une lame de verre $p_2 = 0,35 \pm 0,05$.

On refroidit ensuite jusqu'à 20K et on mesure la résistance R_2.

c) A cette température (20K) on augmente la rugosité de la surface libre de l'indium en y déposant un demi plan atomique du même métal ce qui nous fournit la résistance R_3 pour une nouvelle probabilité de réflexion spéculaire p'_2 des électrons de conduction sur l'interface In/vide : $p'_2 = p_2 - \delta p_2$ avec $\delta p_2 > 0$.

Puisque la bicouche Au/In est représentée ici par une couche simple d'or dont on modifie le paramètre p_1 de la surface libre, le passage de l'étape a l'étape b) s'est traduit par le changement de p_1 à $p_1 - \delta p_1$ avec $\delta p_1 > 0$ car $R_2 > R_1$.

On a $$\delta p_1 = + \frac{16}{3} \frac{1}{(\lambda_\infty \rho_\infty)_{Au}} \frac{\ell e^2}{L} (R_2 - R_1)$$

où e peut être pris égal à l'épaisseur d'or seulement, ℓ et L sont les dimensions latérales de la couche.

Puisque $\delta p_1 = p_1 - (R + \frac{p_2 T^2}{1-p_2 R})$

On aura $$R + \frac{p_2 T^2}{1-p_2 R} = p_1 - \frac{16}{3} \frac{\ell e^2}{L} \frac{1}{(\lambda_\infty \rho_\infty)_{Au}} (R_2 - R_1)$$

Un raisonnement analogue donne, quand on passe du cas a) au cas c) :

$$R + \frac{p'_2 T^2}{1p'_2 R} = p_1 - \frac{16}{3} \frac{\ell e^2}{L} \frac{1}{(\lambda_\infty \rho_\infty)_{Au}} (R_3 - R_1)$$

Pour obtenir δp_2 (donc p'_2) on suppose que le dépôt d'une demi-monocouche produit la même diminution du p_2 de l'interface In/vide sur les six monocouches d'indium recuites à T_r sur substrat d'or ou sur l'indium d'épaisseur 21,5nm, recuit à 180K, déposé sur la lame de "floatglass", même si T_r est différente de 180K.

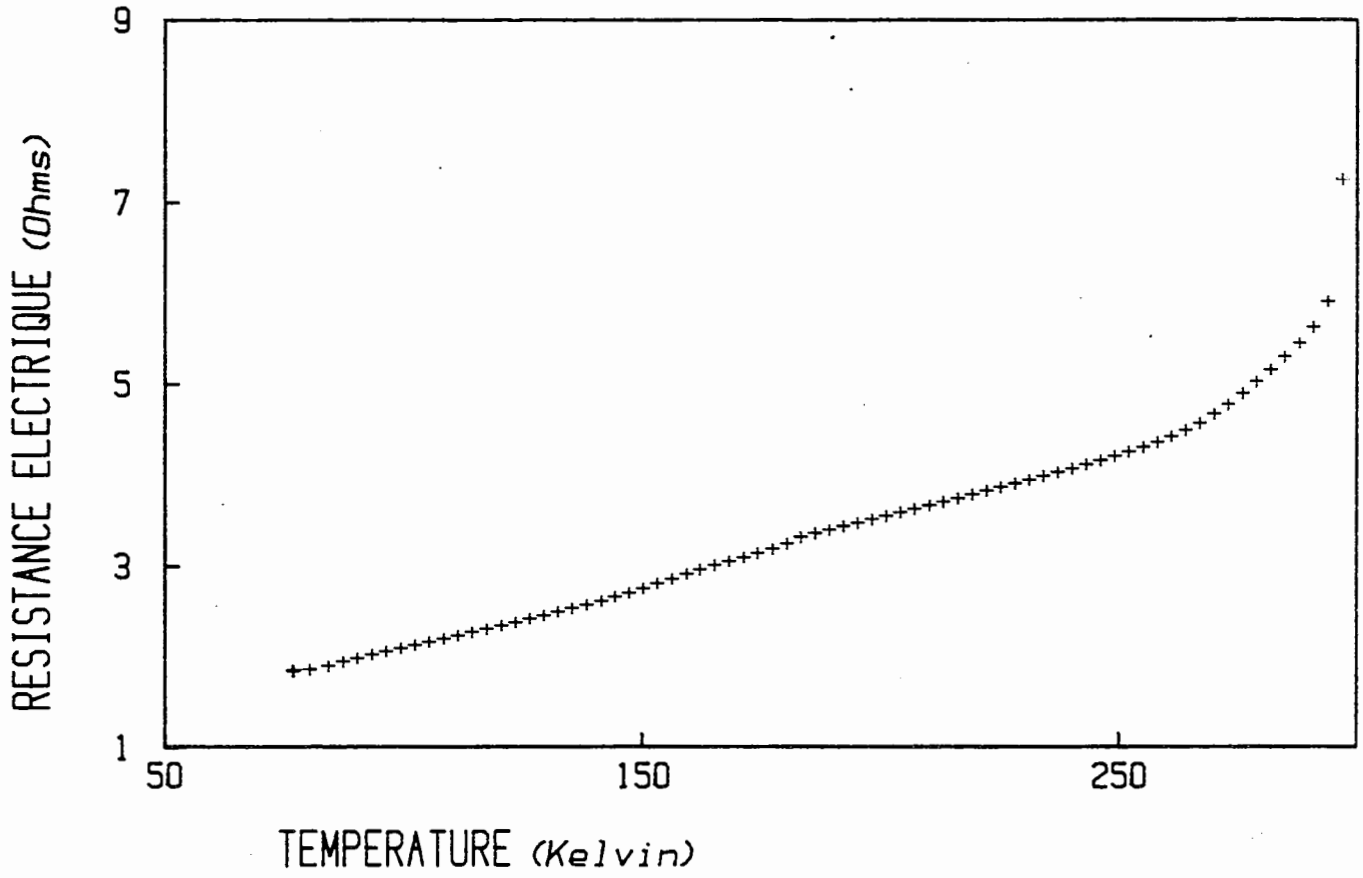
Cette hypothèse est confirmée par l'étude de la courbe de recuit de la bicouche Au/In fabriquée à 77K sur un film d'or préalablement recuit (courbe n° 58). Nous constatons que, comme pour la croissance épitaxiée de l'indium sur une couche du même matériau il n'y a plus d'étape de recristallisation se traduisant par une diminution irréversible de résistance. L'accroissement de résistance qui apparaît au-delà de 250K est dû à la formation d'alliage Au/In.

Remarquons que la variation δp_2 calculée avec la valeur $\lambda\infty\rho\infty(In) = 7,4.10^{-16}$ S.I. lors du dépôt d'une demi couche d'indium sur un film du même matériau dépend de la température de recuit de la couche de base. Si celle-ci vaut 130 Kelvin alors $\delta p_2 = 0,16$ et si elle atteint 180K $\delta p_2 = 0,26$.

C'est cette dernière valeur qui est retenue conformément aux arguments énoncés plus haut. $\delta p_2 = 0,26 \pm 0,05$ pour une demi couche d'indium. On prend $p_2 = 0,35 \pm 0,05$ (cf. paragraphe n° 4.2.2.).

Nous avons reporté dans le tableau n° 59 les valeurs de R et T pour différentes températures de recuit de la bicouche Or/In et pour $\lambda\infty\rho\infty(In) = 0,8.10^{-15}$ S.I. Si nous choisissons la valeur expérimentale (réf. n° 63), $\lambda\infty\rho\infty$ (In) = $1,5.10^{-15}$ S.I., δp_2 vaut alors 0,12 et les valeurs de R et T déduites des expériences décrites ci-dessus sont répertoriés dans le tableau n° 60.

La valeur élevée des incertitudes provient d'une part de la faible différence entre R_2 et R_3 même si ces résistances sont mesurées à 0,5mΩ près, et d'autre part de la difficulté d'arrêter le dépôt de la surépaisseur d'indium à la même valeur choisie égale à une demi couche dans toutes les différentes expériences. De plus la présence des oscillations de résistance attribuées à l'effet de taille quantique contribue à rendre les mesures plus délicates. En effet, il faut prendre soin de déposer la même épaisseur d'indium (soit six monocouches) avant d'effectuer le recuit à la température T_r. S'il n'y avait pas d'effet de taille quantique un petit écart sur cette épaisseur se traduirait par une variation relativement faible des résistances R_2 et R_3. Par contre, la présence des oscillations d'E.T.Q. peut modifier de manière non négligeable R_2 et par conséquent la valeur des coefficients R et T. En fait, si R_2 et R_3 sont augmentées de 0,025Ω (amplitude maximale des oscillations d'E.T.Q. pour l'épaisseur d'indium déposée) on trouve que R passe (dans le cas où T_r = 150K) de 0,08 à 0,11 : cet écart est inférieur aux incertitudes sur R.


9
7
5
3
1
RESISTANCE ELECTRIQUE (Ohms)
50
150
250
TEMPERATURE (Kelvin)

Courbe 58

T_r (K)	120	150	180
R	0,32	0,11	0,05
T	0,43	0,37	0,22
1 - (R + T)	0,25	0,52	0,73

Tableau n° 59 : Paramètres d'interface pour différentes températures de recuit de la double couche In/Au avec p_{In} = 0,36 et

$\lambda_\infty \rho_\infty$ (In) = $0{,}8.10^{-15}$ S.I.

T_r (K)	120	150	180
R	0,08	0	0
T	0,73	0,35	0,30
1 - (R+T)	0,19	0,65	0,70

Tableau n° 60 : Paramètres d'interface pour différentes températures de recuit de la double couche In/Au avec p_{In} = 0,68 et

$\lambda_\infty \rho_\infty$ (In) = $1{,}5.10^{-15}$ S.I.

Dans l'hypothèse vérifiée à postériori où $p_2 . R << 1$ T ne dépend que de $R_3 - R_2$. Nous constatons donc que, même avec l'hypothèse la plus défavorable, les valeurs de R et T ne sont pas modifiées de manière sensible par l'E.T.Q.

Quelles que soient les hypothèses utilisées dans le modèle de description des couches mixtes, l'examen des tableaux 59 et 60 montre que la probabilité des électrons de conduction d'être diffusés à l'interface (mesurée par 1 - (R+T)), s'accroît quant T_r passe de 120K à 180K. De plus, la proportion d'électrons transmis spéculairement par rapport à ceux réfléchis spéculairement croît quand la diffusion interfaciale augmente.

Une question se pose maintenant : peut-on à partir de ces valeurs de R et T vérifier si le modèle de D.W. convient bien pour décrire la conductivité des doubles couches In/Au. Pour celà il faut examiner comment varie la résistance électrique en fonction de la surépaisseur (t) d'indium déposée à température fixée, dans tout le domaine d'épaisseur étudié 0 < t < 30nm.

5.5.3. Comparaison des courbes expérimentales R = R (t_{In}) à température constante avec le modèle de D.W.

5.5.3.1. Courbes expérimentales.

La méthode expérimentale a été exposée à plusieurs reprises (cf. le paragraphe 5.3.1.2.). Nous considèrerons des couches d'indium dont l'épaisseur pourra être plus importante que dans les cas précédents :

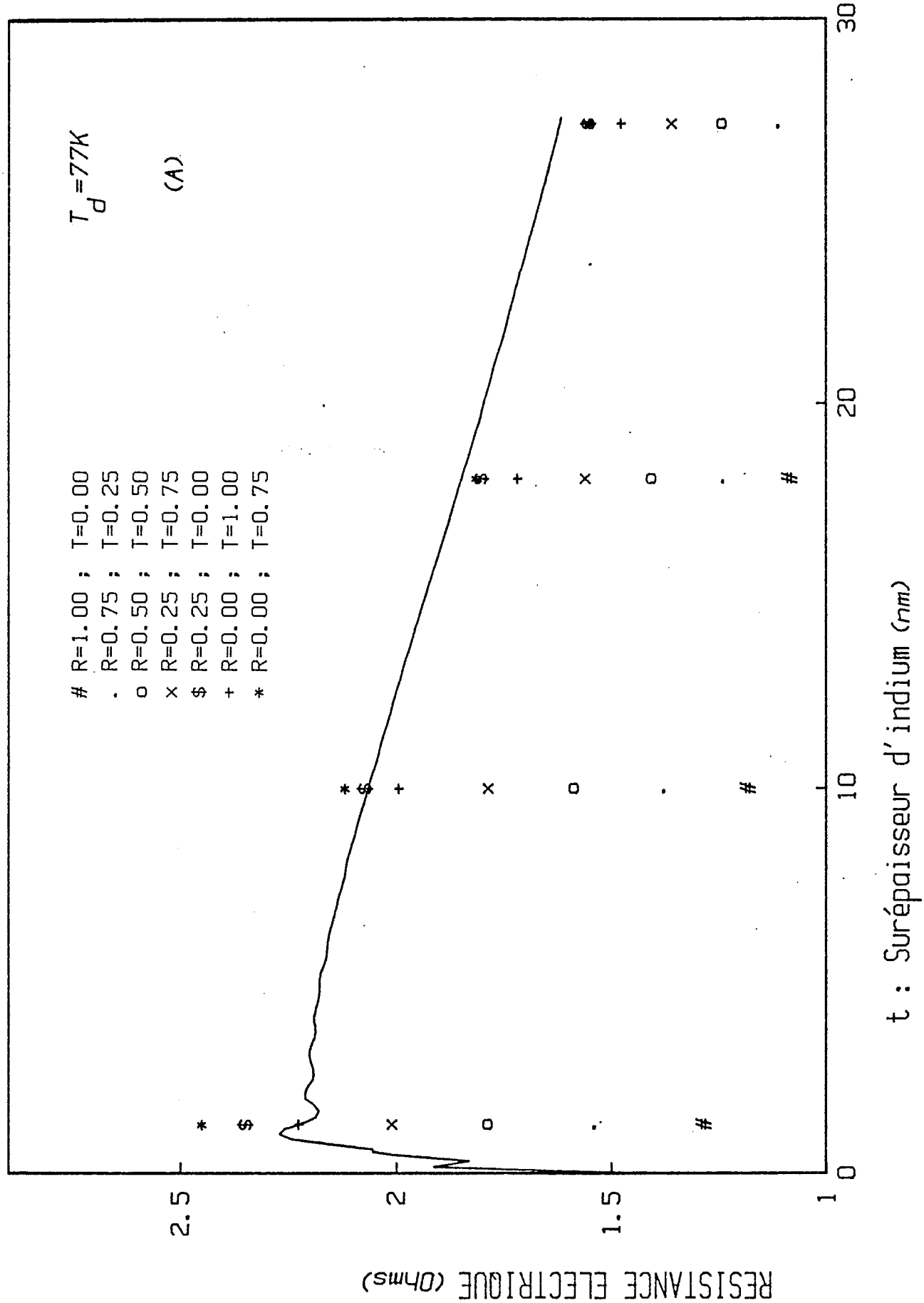
$$0 < t_{In} < 30nm$$

La température est stabilisée à l'une des valeurs suivantes imposée pendant le dépôt : 77K, 120K et 180K.

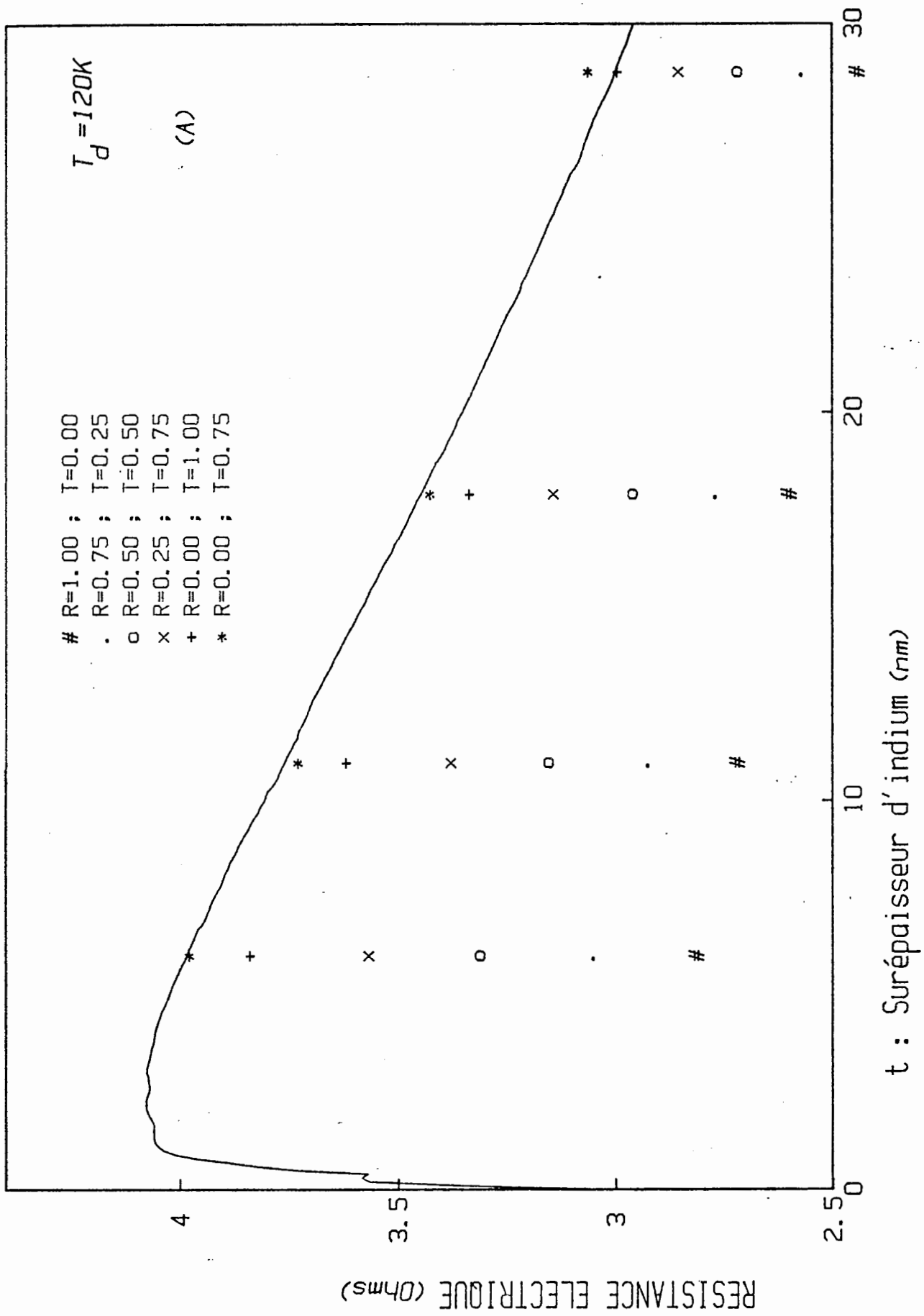
Toutes les courbes (n° 61a, n°62a, n° 63a) présentent la même allure : une brusque montée puis un plateau où la résistance est pratiquement constante suivi d'une diminution lente. Suivant la température il y a toutefois certaines différences :

. Les oscillations d'E.T.Q. apparaissent nettement à 77K, sont fortement estompées à 120K et ont complètement disparu à 180K.

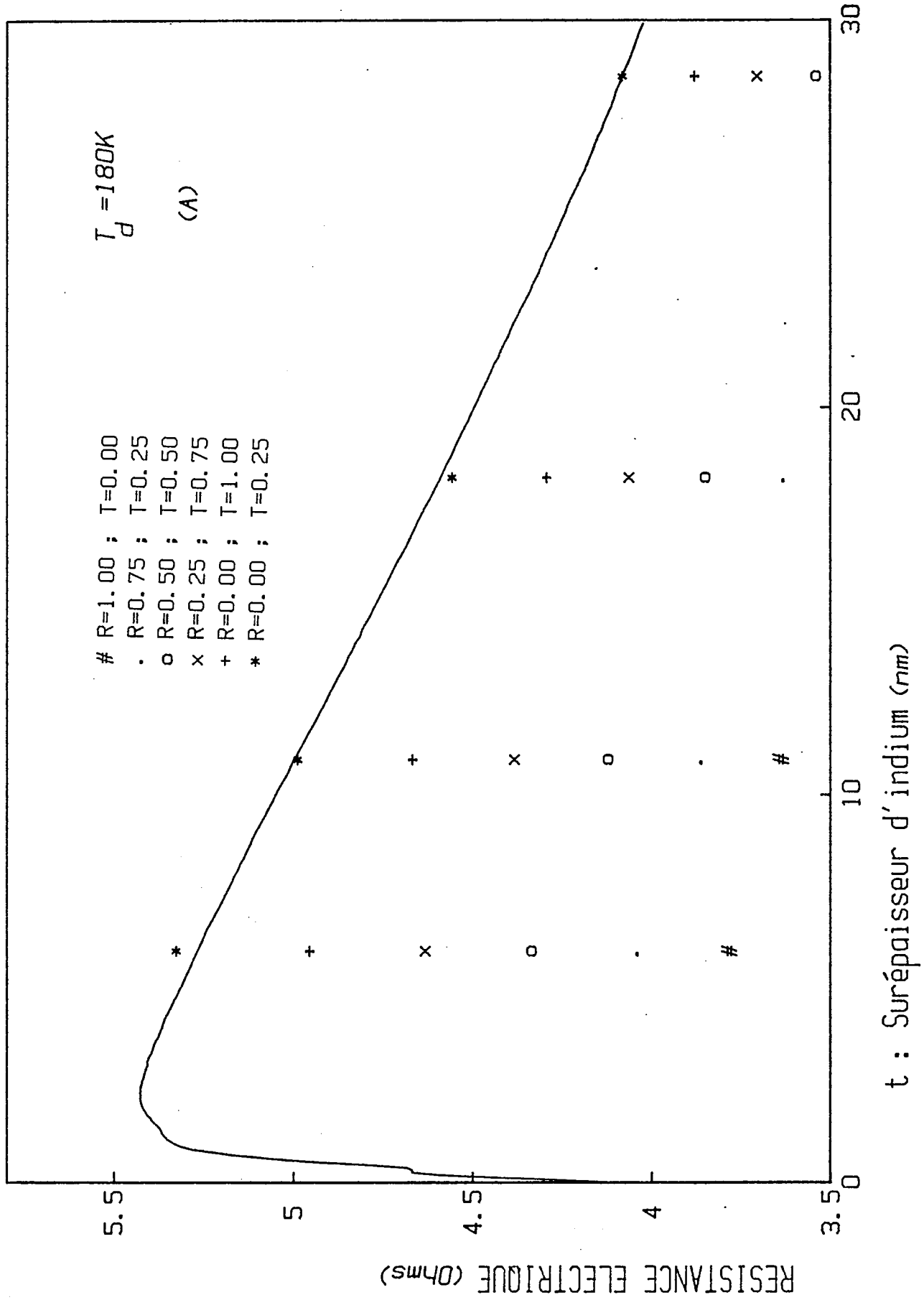
. La première oscillation de rugosité est présente sur ces trois graphes mais est d'autant plus estompée que l'échantillon est à une température plus élevée.


T_d=77K
(A)
R=1.00 ; T=0.00
. R=0.75 ; T=0.25
o R=0.50 ; T=0.50
x R=0.25 ; T=0.75
$ R=0.25 ; T=0.00
+ R=0.00 ; T=1.00
* R=0.00 ; T=0.75
RESISTANCE ELECTRIQUE (Ohms)
2.5
2
1.5
1
0
10
20
30
t : Surépaisseur d'indium (nm)

Courbe 61a


T_d=120K
(A)
R=1.00 ; T=0.00
. R=0.75 ; T=0.25
o R=0.50 ; T=0.50
× R=0.25 ; T=0.75
+ R=0.00 ; T=1.00
* R=0.00 ; T=0.75
RESISTANCE ELECTRIQUE (Ohms)
4
3.5
3
2.5
0
10
20
30
t : Surépaisseur d'indium (nm)

Courbe 62a


T_d =180K
(A)
R=1.00 ; T=0.00
. R=0.75 ; T=0.25
o R=0.50 ; T=0.50
x R=0.25 ; T=0.75
+ R=0.00 ; T=1.00
* R=0.00 ; T=0.25
RESISTANCE ELECTRIQUE (Ohms)
5.5
5
4.5
4
3.5
0
10
20
30
t : Surépaisseur d'indium (nm)

Courbe 63a

5.5.3.2. Simulations

5.5.3.2.1. Principe

La théorie de D.W. permet-elle d'interpréter la forme des graphes précédents ? La valeur de la résistance de la couche mixte dépend d'un grand nombre de paramètres : les conductivités des deux matériaux pour une épaisseur infinie ($\sigma_{1\infty}$, $\sigma_{2\infty}$), les coefficients de réflexions spéculaires aux interfaces (matériau 2/vide) - soit p_{In} - et (substrat/matériau 1) soit p_{Au} - les ℓ.p.m. dans chacun des deux milieux, λ_∞ (Au) et λ_∞ (In), les épaisseurs e_{Au} et t_{In} et enfin les deux coefficients R et T. Mais dans le cadre de la théorie des électrons libres, la résistivité et le ℓ.p.m. sont reliés par $\lambda_\infty \rho_\infty$ = Cst. Les épaisseurs sont connues avec une bonne précision. Il nous reste alors six paramètres qu'il va falloir ajuster afin de faire coïncider au mieux les résultats du calcul et les courbes expérimentales. L'unicité de la solution, en supposant qu'elle puisse être trouvée numériquement, n'est pas prouvée. Heureusement l'étude des couches doubles faite dans la partie 4 donnent des valeurs réalistes pour les résistivités ρ_∞ (In) et ρ_∞ (Au) et les probabilités de réflexion spéculaire p_{In} et p_{Au}. Nous faisons donc l'hypothèse que pour l'or (respectivement l'indium) le paramètre ρ_∞ est celui trouvé au paragraphe 4.1. (respect. 4.2.), c'est-à-dire que les défauts de volume du film d'or seul (resp. indium) sont similaires à ceux de l'or (resp. indium) dans la bicouche Au/In.

De même les coefficients de réflexion spéculaire aux interfaces or/verre (p_{Au}) et indium/vide (p_{In}) sont pris égaux à ceux obtenus pour des couches simples : les surfaces extrêmes de nos bicouches sont supposées identiques à celles des films à un seul matériau.

Nous distinguerons deux cas suivant que les valeurs de $\lambda_\infty \rho_\infty$ (In) et p_{In} sont prises égales à $0{,}8.10^{-15}$ SI et 0,36 respectivement ou égales à $1{,}5.10^{-15}$ S.I et 0,68 respectivement. Les deux cas seront comparés l'un à l'autre.

Les valeurs de ℓ.p.m. se déduisent des formules $\lambda_\infty \rho_\infty$ = Cst.

Pour que les calculs puissent avoir un sens il faut rajouter la résistance de contact aux valeurs de résistance données par la simulation numérique, calculées à partir des dimensions réelles des échantillons. On évalue la résistance de contact en soustrayant la valeur de la résistance calculée par la formule de Fuchs pour la couche d'or nue à la valeur expérimentale obtenue pour cette même couche.

Les deux seuls paramètres ajustables sont R et T en supposant que les précédents ont une valeur correcte et indépendante de l'épaisseur d'indium. L'intégration des expressions n° 23 et 25 de l'article (réf. 25) a été faite numériquement sur un microordinateur. La précision assurée est meilleure que 10^{-2}. Un test permet de savoir si le couple (R,T) choisi donne des résultats compatibles avec l'expérience à mieux de 10 %. Nous nous sommes limités au cas des coefficients R et T prenant leurs valeurs dans l'ensemble {0 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75 ; 1} - $R + T \leq 1$ - et nous avons calculé la résistance de la couche mixte pour quatre épaisseurs d'indium différentes.

5.5.3.2.2. Résultats

a) Cas 1 : $\lambda_\infty \rho_\infty(In) = 0{,}8.10^{-15}$.S.I. et $p_{In} = 0{,}36$

Des remarques communes aux trois courbes (T = 77K : courbe61a ; T = 120K : courbe 62a ; T = 180K : courbe 63a) peuvent être faites :

. Les courbes expérimentales sont toutes situées en-dessous des simulations correspondant à R + T = 1.

. A R + T =Cst la résistance calculée décroît si R augmente quelle que soit l'épaisseur. Ce sont en effet les électrons dans l'or qui jouent le rôle primordial en raison d'un l.p.m.supérieur à celui existant dans l'indium : si R croît les électrons parcourent dans l'or un chemin apparent dû à la réflexion allant en augmentant jusqu'à la limite du l.p.m.et contribuent donc à accroître la conductivité de l'ensemble. Cet effet est surtout important pour les électrons de l'or.

Quelles sont les valeurs qui correspondraient au mieux à la réalité ?

A 180 K le "bon" couple est R = 0 et T = 0,25. C'est le seul qui rende le test positif. Il y a alors 75 % d'électrons diffusés à l'interface.

A 120 K le test est positif pour R = 0 et T = 0,75. La diffusion est alors de 25 %.

Comparons avec les valeurs expérimentales de R et T : à 180 K l'accord est bon ; à 120K il l'est beaucoup moins mais le calcul donne une proportion d'électrons diffusés compatible avec celle mesurée.

A 77 K le résultat des calculs est plus incertain : deux couples de valeur peuvent convenir (R = 0 et T = 0,75) ou (R = 0,25 ; T = 0).

Au vu des résultats expérimentaux l'une de ces solutions est trop diffusante et on peut ainsi ne garder que (R = 0 ; T = 0,75).

Nous touchons ici la limite de ces calculs : en nous astreignant à ne faire varier que deux paramètres nous voyons que, sur le cas 77 K, plusieurs réponses sont possibles. Et n'oublions pas que les valeurs de ρ_∞(In), ρ_∞(Au), etc... peuvent aussi être ajustées. Cependant plusieurs échantillons étudiés à la même température donnent les mêmes résultats et les solutions retenues sont tout à fait acceptables physiquement. Ainsi le modèle de D.W. permet d'interpréter convenablement nos résultats : entre 120 K et 180 K il y a une augmentation notable de la diffusion à l'interface.

b) Cas 2 : $\lambda_\infty \rho_\infty$ (In) = $1{,}5.10^{-15}$ S.I. et p_{In} = 0,68

Les résultats généraux exposés ci-dessus sont toujours valables.

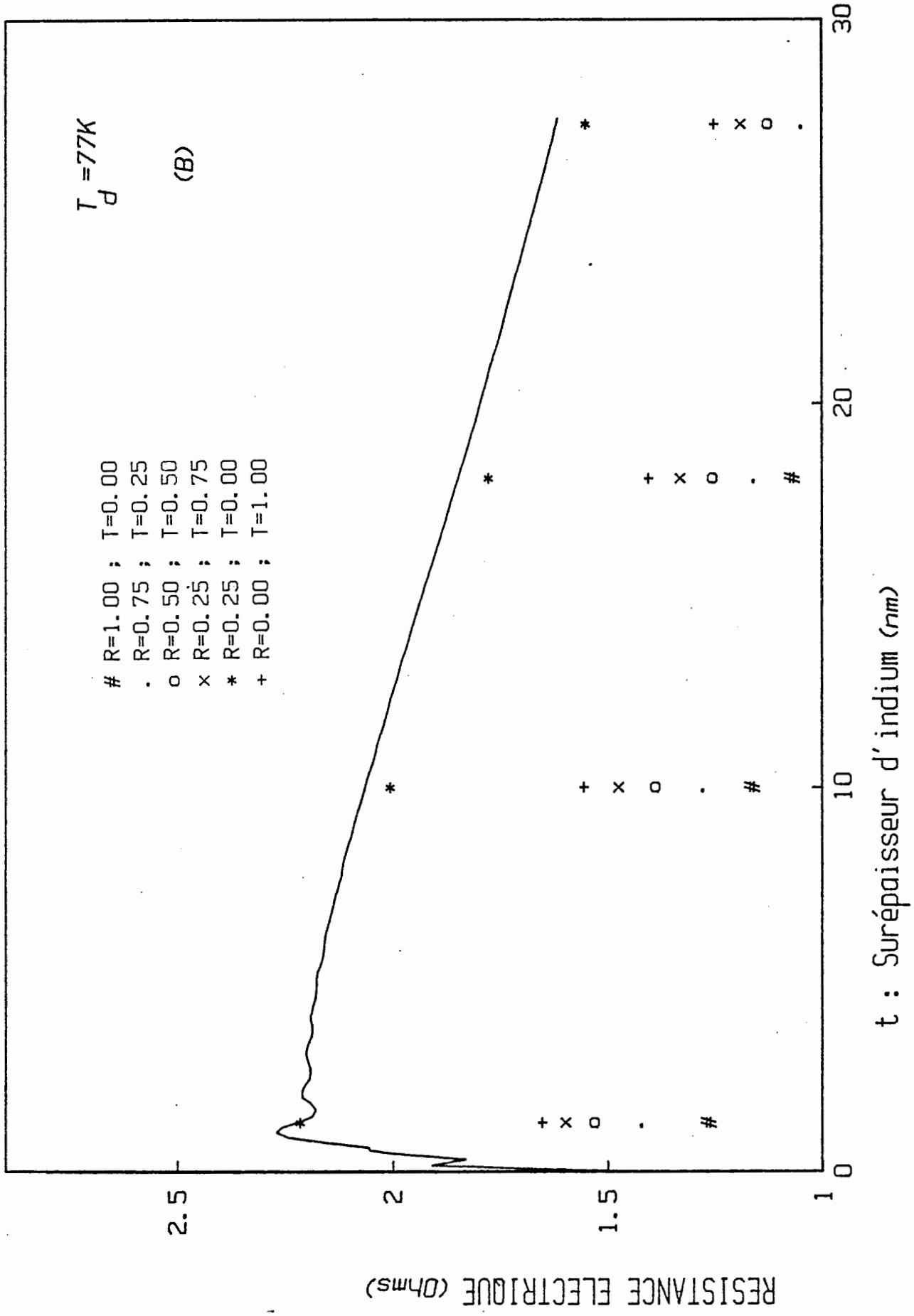
A 77 K les valeurs calculées correspondent à celles déduites de l'expérience à mieux de 10 % si R = 0,25 et T = 0 (courbe 61b)

A 120 K il en est de même si R = 0 et T = 0,35 (courbe 62b)

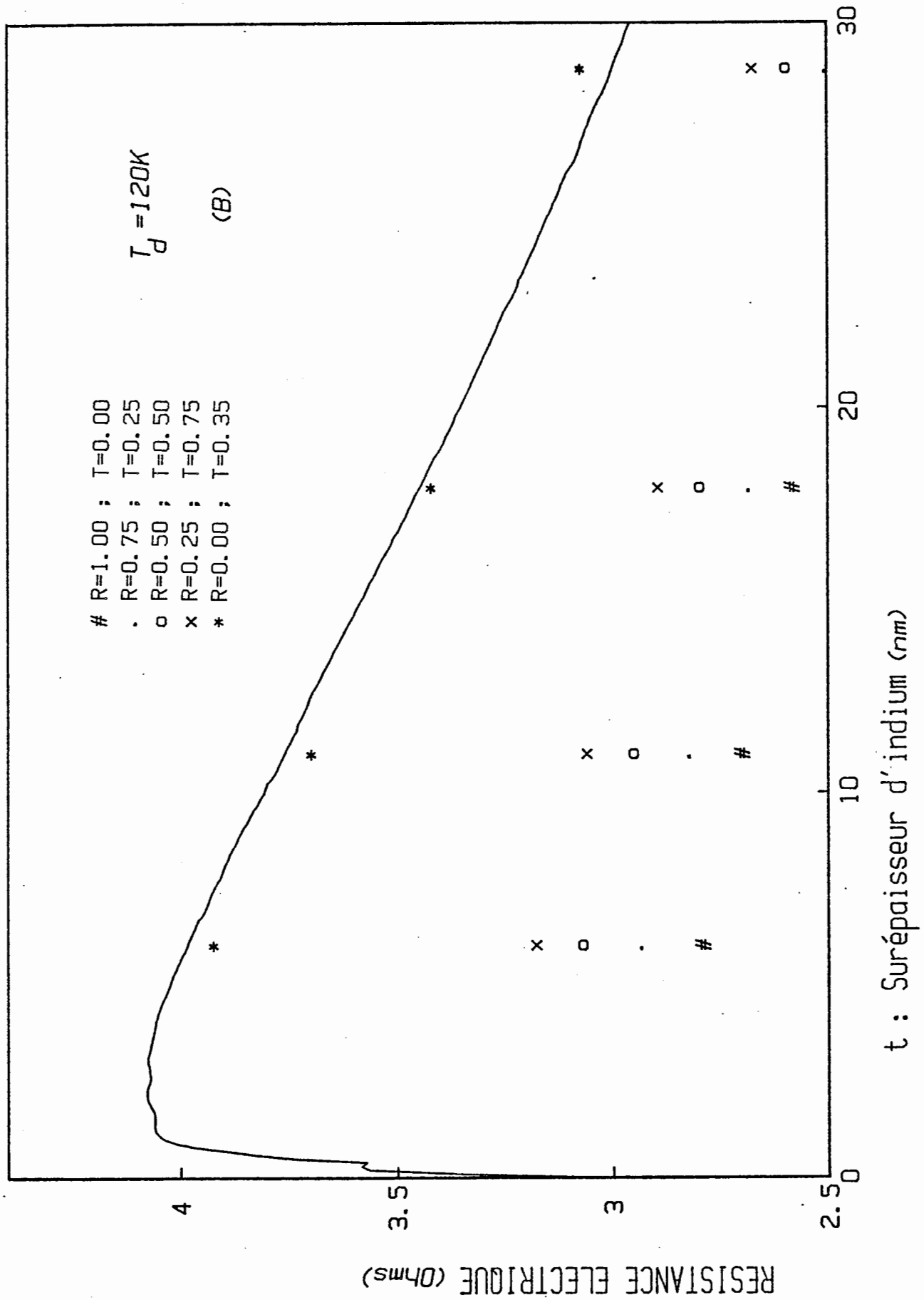
A 181 K il en est de même si R = T = 0 (courbe 63b)

On constate donc que, par rapport au cas a), pour T $\leqslant$ 120 K la diffusion totale (mesurée par 1 - R - T) est beaucoup plus importante dans le cas b) : les valeurs ainsi trouvées diffèrent beaucoup des résultats de l'expérience de détermination directe (tableau n° 60).

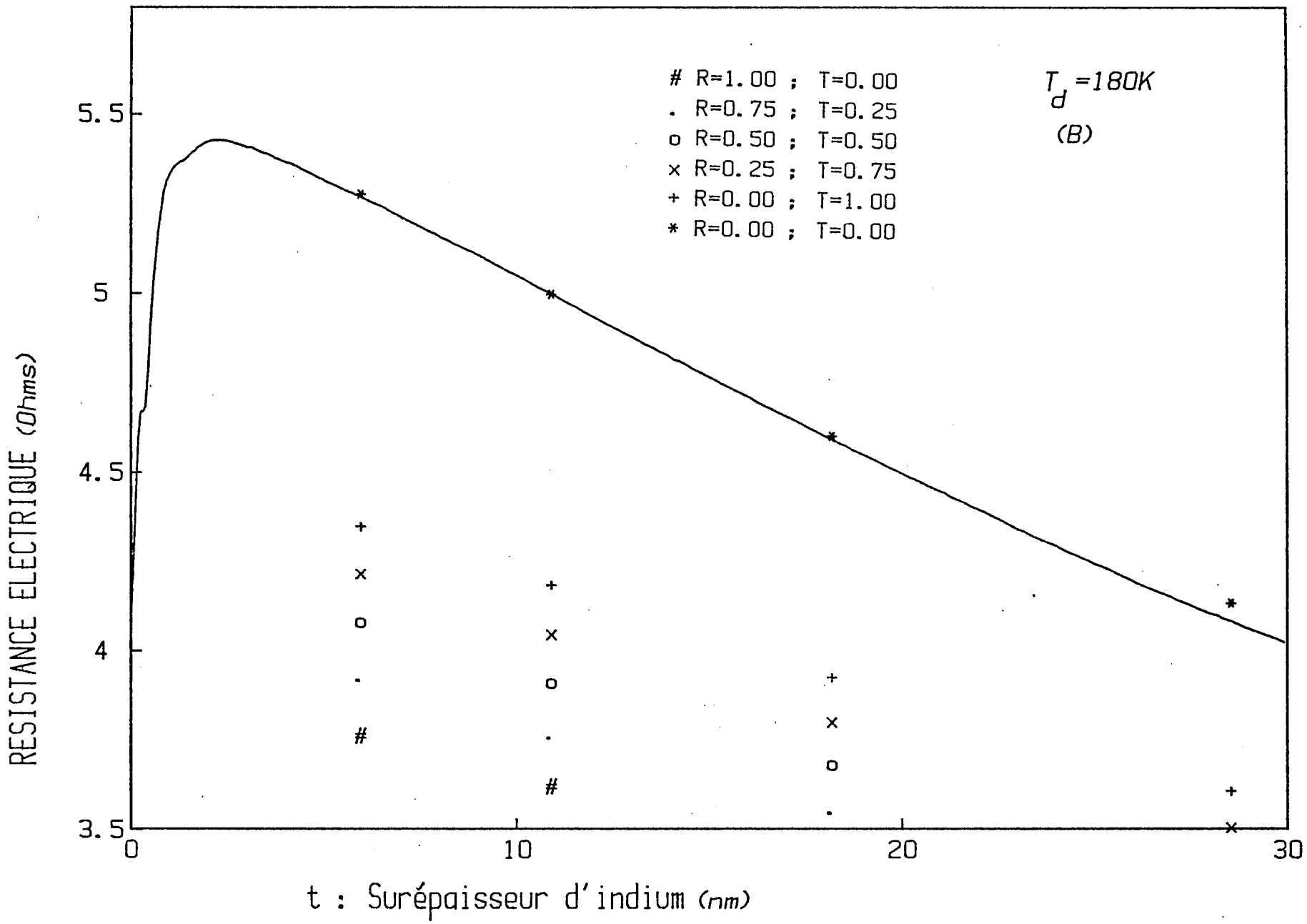
Nous constatons que le meilleur accord entre les expériences du paragraphe 5.5.2. et le résultat des simulations est obtenu quand on retient les valeurs de $\lambda_\infty \rho_\infty$ (In) et p_{In} déduites du modèle d'électron libre.


T_d =77K
(B)
R=1.00 ; T=0.00
. R=0.75 ; T=0.25
o R=0.50 ; T=0.50
x R=0.25 ; T=0.75
* R=0.25 ; T=0.00
+ R=0.00 ; T=1.00
RESISTANCE ELECTRIQUE (Ohms)
2.5
2
1.5
1
0
10
20
30
t : Surépaisseur d'indium (nm)

Courbe 61b


R=1.00 ; T=0.00
. R=0.75 ; T=0.25
o R=0.50 ; T=0.50
x R=0.25 ; T=0.75
* R=0.00 ; T=0.35
T_d=120K
(B)
RESISTANCE ELECTRIQUE (Ohms)
4
3.5
3
2.5
0
10
20
30
t : Surépaisseur d'indium (nm)

Courbe 62b


R=1.00 ; T=0.00
. R=0.75 ; T=0.25
o R=0.50 ; T=0.50
x R=0.25 ; T=0.75
+ R=0.00 ; T=1.00
* R=0.00 ; T=0.00
T_d =180K
(B)
RESISTANCE ELECTRIQUE (Ohms)
5.5
5
4.5
4
3.5
0
10
20
30
t : Surépaisseur d'indium (nm)

Courbe 63b

Il faut noter que les auteurs des mesures donnant $\lambda_\infty\rho_\infty$ (In) (réf. 63 et 64) utilisaient des couches (ou des fils) d'indium non recuites : $\lambda_\infty\rho_\infty$ (In) était déduit (d'une manière analogue à ce qui est expliqué dans le § 4.2.) de la pente de la droite donnant la résistivité ρ en fonction de l'épaisseur d'indium en supposant que le coefficient p de la loi de Fuchs est nul.

Si nous comparons la valeur de $\lambda_\infty\rho_\infty$ donnée par ces auteurs avec celle de $(1-p).\lambda_\infty\rho_\infty$ obtenue dans nos expériences nous obtenons respectivement $1,5.10^{-15}$ $\Omega.m^2$ et $0,5.10^{-15}$ $\Omega.m^2$: nous voyons que l'écart est considérable. Celà n'a rien d'étonnant si on se rappelle que les expériences citées (réf. 63 et 64) ont été faites avec des vides de 10^{-6} Torr. A ces pressions la contamination de l'indium par l'atmosphère résiduelle n'est pas négligeable et les couches étudiées par Toxen ou Blatt sont de nature probablement très différente des nôtres. D'autre part, le non recuit des films d'indium (réf. 63 et 64) altèrent fortement la reproductibilité de ces expériences.

En conclusion, nous voyons que le modèle de D.W. donne globalement des résultats satisfaisants compte tenu des incertitudes expérimentales sur les valeurs expérimentales des paramètres p, ρ_∞ ,λ_∞ de l'or ou de l'indium : les valeurs de R et T déterminées par les simulations sont voisines de celles obtenues par l'expérience directe à condition de prendre pour $\lambda_\infty\rho_\infty$ (In) la valeur calculée à partir du modèle d'électrons libres ($3e^-$ libres par atome d'indium).

5.6. Influence de l'épaisseur d'indium sur les changements à l'interface In/Au et dans la structure de la couche d'indium.

5.6.1. Introduction:

Dans cette partie 5.6. nous allons étudier les transformations pouvant survenir dans les bicouches Au/In lors des différents recuits.

Des informations importantes sur la nature de l'interface nous seront données par l'amplitude des oscillations d'E.T.Q. En effet, les travaux de Jonker et al. (réf. 74,75 et 76) que nous exposerons rapidement dans le paragraphe 5.6.1. ont montré que l'E.T.Q. est très sensible à la structure des interfaces substrat/dépôt et vide/dépôt. Puis dans les paragraphes 5.6.3. jusqu'à 5.6.7. nous donnerons les résultats expérimentaux obtenus par nos mesures de résistance électrique. Au paragraphe 5.6.8. une hypothèse utilisant la notion de dislocations d'interface sera proposée pour essayer d'interpréter nos résultats. Enfin, la partie 5.6.9. traitera des recuits jusqu'à une température de 250 K des bicouches Au/In.

Rappelons que l'indium adsorbé sur l'or préalablement recuit a une surface libre voisine du plan (111) de la structure q.f.c. de l'indium massif. Ceci est justifié par les deux expériences suivantes :

i) la période des oscillations de rugosité à 20K (cf. § 5.2.) est voisine du $d_{(111)}$ de l'indium q.f.c.

ii) des couches or-indium réalisées sous ultra-vide et à basse température avec une épaisseur d'indium grande devant celle de l'or ont été étudiées (à température ambiante) par la diffraction de rayons X. On observe les raies de l'alliage $AuIn_2$ et celles d'une couche superficielle résiduelle d'indium pur, orientée (111) par rapport au substrat (réf. 80).

5.6.2. Influence de la nature des interfaces dépôt/substrat ou dépôt/vide sur l'E.T.Q.

Jonker et Park (réf. 74,75 et 76) ont étudié des échantillons constitués d'un substrat en tungstène (110) et d'une surépaisseur épitaxiée d'argent (111) ou de cuivre (111). Les auteurs ont mesuré le courant d'électrons en fonction de l'énergie d'un faisceau d'électrons arrivant sous incidence normale, transmis par ces échantillons et étudié les oscillations d' E.T.Q. que présentait ce courant transmis. La structure des interfaces W/Ag (ou W/Cu) et Ag/vide (ou Cu/vide) pouvait être modifiée par bombardement d'ions Ar^+ ou par adsorption d'atomes d'oxygène.

La nature des interfaces était contrôlée par mesure du travail de sortie ou étude de l'élargissement de taches des diagrammes obtenus par LEED (Diffraction d'électrons de faible énergie).

Les auteurs, se basant sur un modèle unidimensionnel simple (réf. 74 et 68) ont ainsi pu montrer que l'amplitude des oscillations d'E.T.Q. dépendait fortement de la forme des barrières de potentiel aux interfaces dépôt/substrat ou dépôt/vide et en particulier de leur largeur, c'est-à-dire la distance sur laquelle le potentiel vu par les électrons varie notablement. Expérimentalement, la largeur de la barrière aux interfaces pouvait être augmentée en accroissant la rugosité atomique (par bombardement ionique par exemple). Dans ces cas particuliers Jonker et al. ont trouvé que l'amplitude des oscillations d'E.T.Q. était réduite d'un facteur 2 lorsque la densité de marches atomiques passait de 0 à 6,5 % et était quasi-nulle pour une densité de marche de 12 % (réf.75).

Ainsi selon ces auteurs l'E.T.Q. fournit une indication concernant la largeur du potentiel d'interface et, de manière plus générale, sur la réflectivité de l'interface dépôt/substrat vis-à-vis des électrons de basse énergie : cette indication est au moins aussi sensible que l'élargissement des taches LEED et les mesures de travail de sortie.

Rappelons (cf. § 5.4.) que les mesures d'E.T.Q. doivent être faites à basse température (T ≃ 77K par exemple) pour que la disparition de l'E.T.Q. ne soit pas dû à un élargissement thermique des sous niveaux.

Nous allons voir dans les paragraphes suivants que la présence ou non d'oscillations d'E.T.Q. lors de la mesure de la résistance électrique donne des renseignements très précieux sur la transparence de l'interface Au/In pour les électrons de conduction.

5.6.3. Présentation des expériences

Les expériences se déroulent selon le schéma suivant :

Une couche d'or d'épaisseur typique 22nm a été déposée sur la lame de verre (à la température ambiante) puis recuite. Après refroidissement à 77K, on procède à un réchauffement progressif piloté par ordinateur jusqu'à la température de 300K. C'est le témoin $R_1 = R_1$ (T).

Puis à 77K ou à 20K suivant les expériences on condense une épaisseur donnée d'indium.

Le microprocesseur commande une nouvelle remontée de température : nous obtenons $R_2 = R_2$ (T). Cette opération peut être renouvelée plusieurs fois de suite.

Notons que quelle que soit la masse d'indium déposée la courbe R_2(T) (courbe n° 58) est pratiquement rectiligne à l'exception de la brutale remontée vers 250K attribuée à la formation de l'alliage : il n'y a pas (ou très peu) de reconstruction en volume et aux surfaces libres dans ces bicouches.

Pour pouvoir déterminer le rôle de l'interface sur les courbes de recuit et pour mieux mettre en évidence les phénomènes nous sommes amenés à tracer les courbes $\Delta R(T) = R_2$ (T) - R_1 (T). De la sorte nous éliminons la contribution en volume de la couche d'or qui masque les phénomènes de surface et d'interface.

Après un premier dépôt d'indium et un ou plusieurs réchauffements on peut, suivant les expériences, refaire ensuite une autre évaporation du même matériau avant d'augmenter de nouveau la température du substrat. Différentes manipulations ont été faites en modifiant les épaisseurs de la couche d'indium et/ou en changeant les températures maximales de recuit. Les résultats ont été répertoriés sur les tableaux n° 64A, 64B et 64C.

Une même ligne (repérée par l'indice J) de carrés (numérotés de gauche à droite par l'indice I) correspond à une même expérience. Celle-ci débute à la première colonne de la gauche non vide puis l'étape suivante se trouve décrite dans le premier carré de droite non vide. Les dépôts sont représentés schématiquement dans les colonnes avec $I \in \{1,3\}$.

Dans chaque carré correspondant à un recuit, on porte, sur l'axe des Y, ΔR exprimé en ohms en fonction de la température en kelvins (axe des X).

Nous allons voir dans la série d'expériences proposées, que des processus irréversibles se produisent pour $50 < T(K) < 250$ et que leur nombre et leur nature dépendent de l'épaisseur de la couche d'indium.

Sauf indication contraire, lors du dépôt d'une épaisseur d'indium inférieure à 6nm la vitesse de condensation sur le substrat d'or vaut approximativement 2,5 pm s^{-1}. Pour les épaisseurs de l'ordre de 30nm, cette vitesse est égale à 11 pm.s^{-1}.

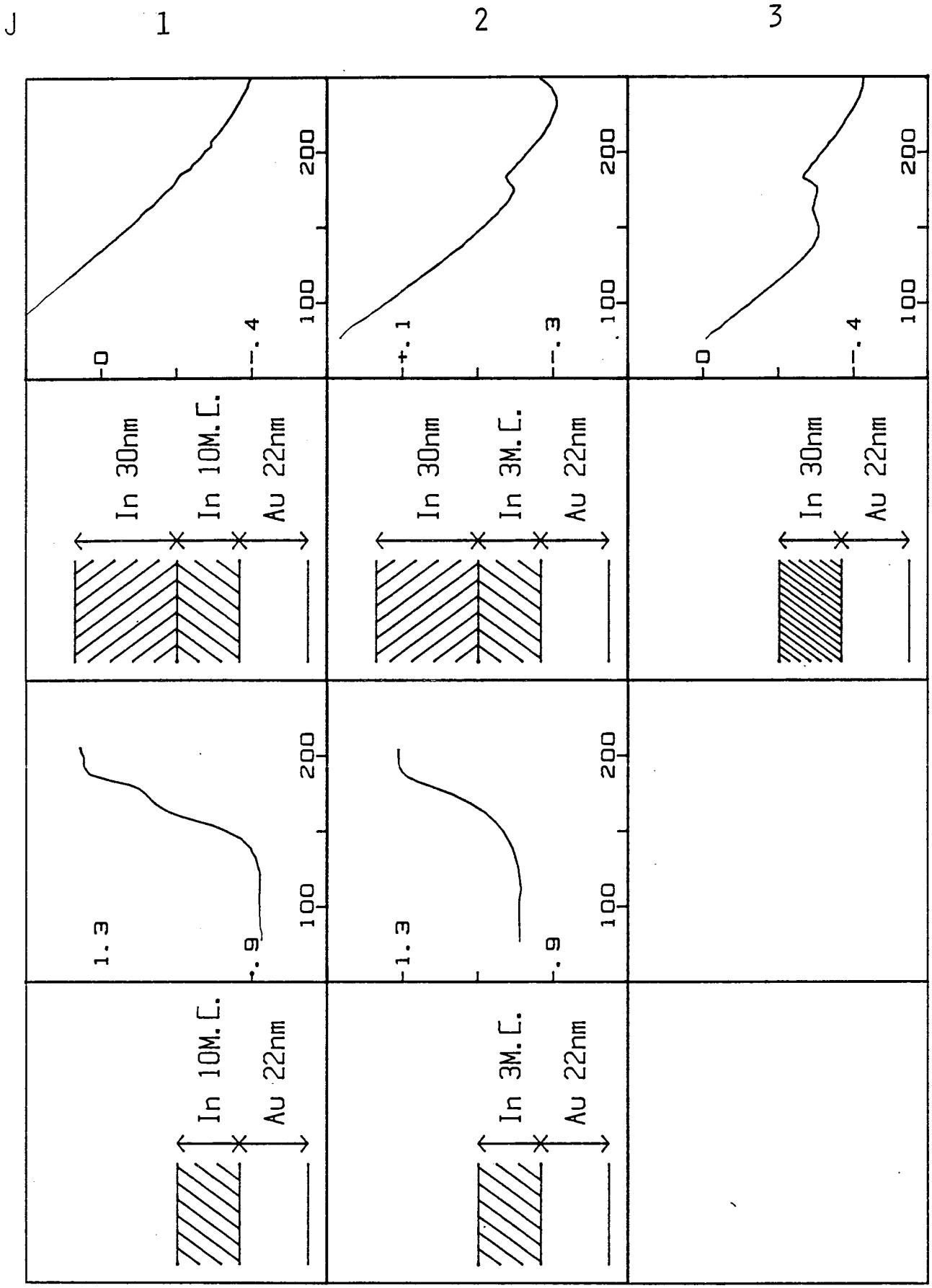

J
1
2
3
In 30nm
In 10M.C.
Au 22nm
In 30nm
In 3M.C.
Au 22nm
In 30nm
Au 22nm
In 10M.C.
Au 22nm
In 3M.C.
Au 22nm
0
-.4
+.1
-.3
0
-.4
1.3
.9
1.3
.9
100
200
100
200
100
200
100
200
100
200

Tableau 64A

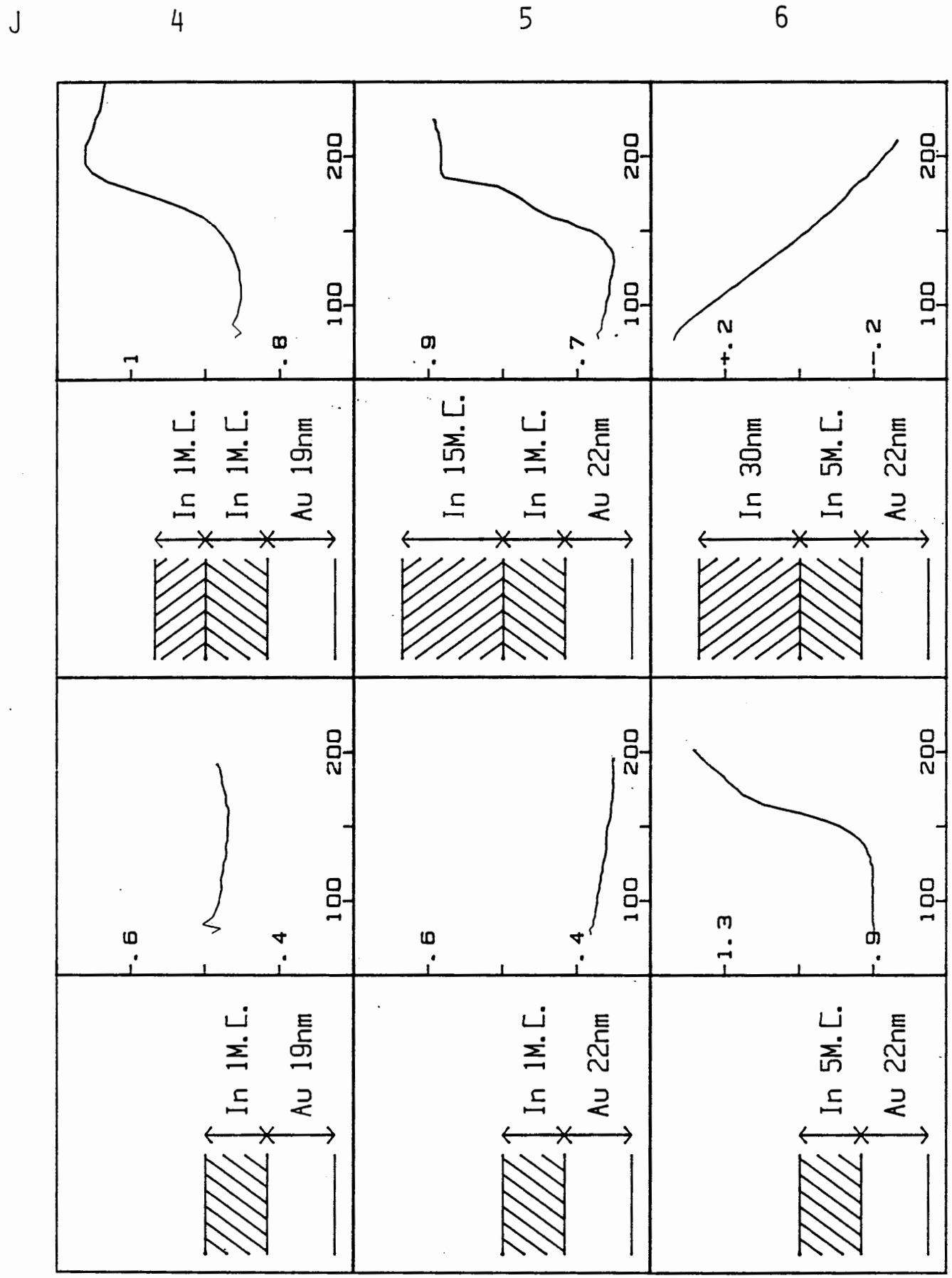

J
4
5
6
In 1M.C.
Au 19nm
In 1M.C.
In 1M.C.
Au 22nm
In 5M.C.
Au 22nm
In 1M.C.
Au 19nm
In 15M.C.
In 1M.C.
Au 22nm
In 30nm
In 5M.C.
Au 22nm
.6
.4
.6
.4
1.3
.9
1
.8
.9
.7
+.2
-.2
100
200

Tableau 64B

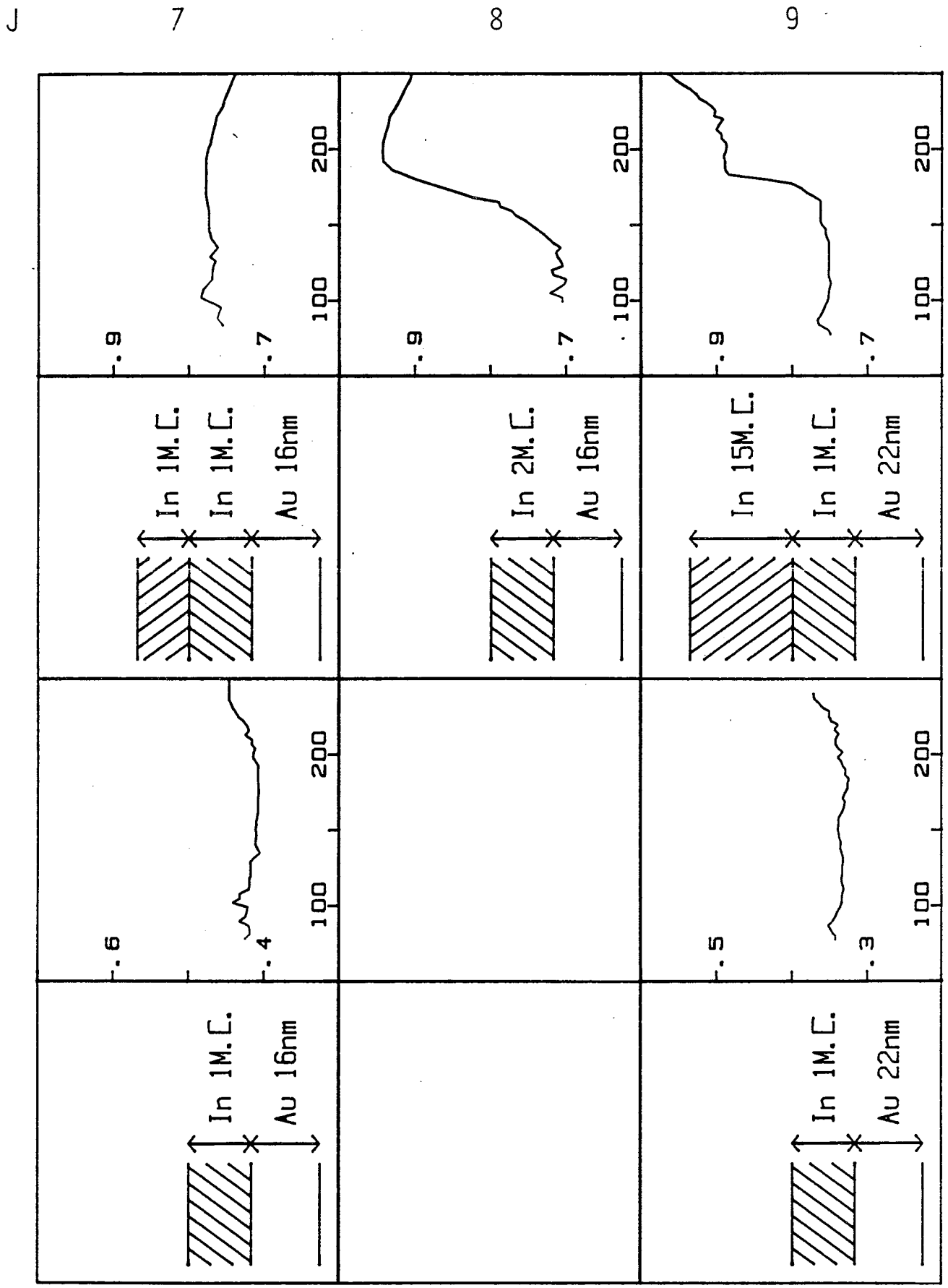

J
7
8
9
In 1M.C.
Au 16nm
In 1M.C.
In 1M.C.
Au 16nm
In 2M.C.
Au 16nm
In 1M.C.
Au 22nm
In 15M.C.
In 1M.C.
Au 22nm
.6
.4
.9
.7
.9
.7
.5
.3
.9
.7
100
200
100
200
100
200
100
200

Tableau 64C

5.6.4. Dépôt d'indium d'épaisseur supérieure à 6 monocouches :

5.6.4.1. 1er dépôt (10 monocouches)

On se reportera à la ligne n° 1 du tableau 64A (10 monocouches). Entre 77K et 130K puis entre 200 et 230 Kelvins ΔR est constant aux incertitudes expérimentales près. Il ne se passe donc aucune transformation à l'interface ou dans le volume. Par contre, entre 140K et 200K il y a une importante augmentation de ΔR qui se produit en deux étapes : si on repère les points d'inflexion en traçant la dérivée de ΔR par rapport à T en fonction de T (courbe n° 65) la première de ces étapes (I) se situe à 160K et l'autre (étape II) à 180K. Ceci pour une surépaisseur d'indium supérieure à 6 M.C. L'amplitude du phénomène se produisant autour de 160K vaut 0,3Ω et celle du deuxième 0,2Ω.

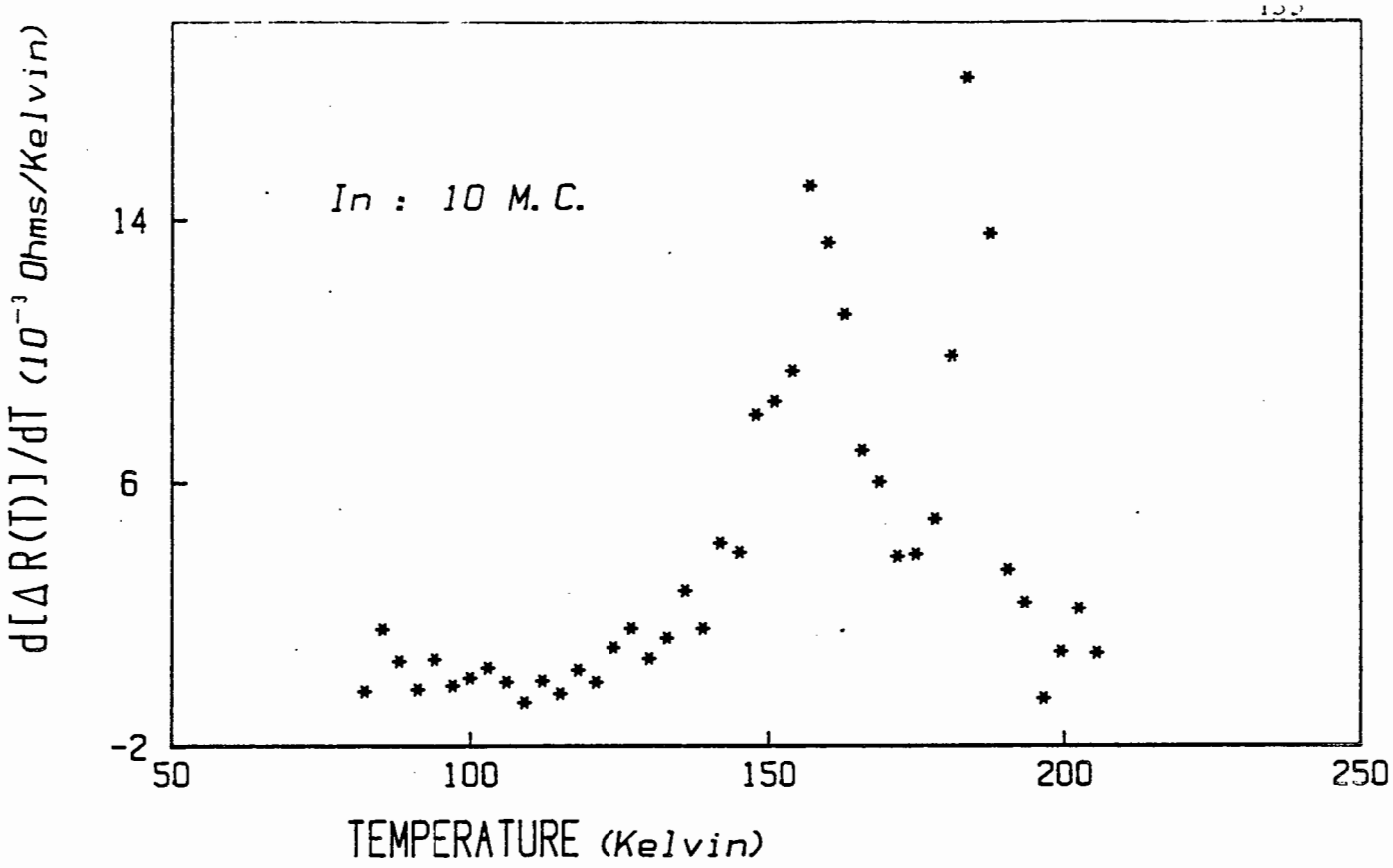
5.6.4.2. Deuxième dépôt : 30 nm

Dans une autre expérience le réchauffement cesse à 200K ; en-dessous de cette température se produisent les phénomènes décrits dans le paragraphe précédent (ligne n° 1 du tableau n° 64A). Dès que la résistance atteint sa valeur limite le porte-substrat est refroidi à l'azote liquide. ΔR garde à 77K la même valeur qu'à 200K. On dépose ensuite 30nm d'indium en continu.

La courbe (figure n° 66) donnant $R = R\ (t_{In})$ à 77K décroît régulièrement. On procède ensuite au recuit de l'ensemble et on trace ΔR(T) (colonne 4 de la ligne 1 du tableau n° 64A). Cette courbe présente une décroissance régulière et pratiquement linéaire de 77K à 220K. Cette évolution est réversible avec la température.

5.6.4.3. Remarque

Les deux étapes observées et commentées au paragraphe a) se produisent aux mêmes températures quelle que soit la valeur de la surépaisseur d'indium à condition d'être supérieure à 6 monocouches ce qui explique le choix que nous avons fait pour la présentation des résultats. Si nous déposons 30nm d'indium à 77K en une seule fois et que nous recuisons l'ensemble, la courbe ΔR(T) révèle deux "bosses" : l'une à 160K, l'autre à 180K sur un fond quasiment linéaire et décroissant dont l'origine sera expliquée au paragraphe suivant (ligne 3 du tableau 64A).



Courbe 65

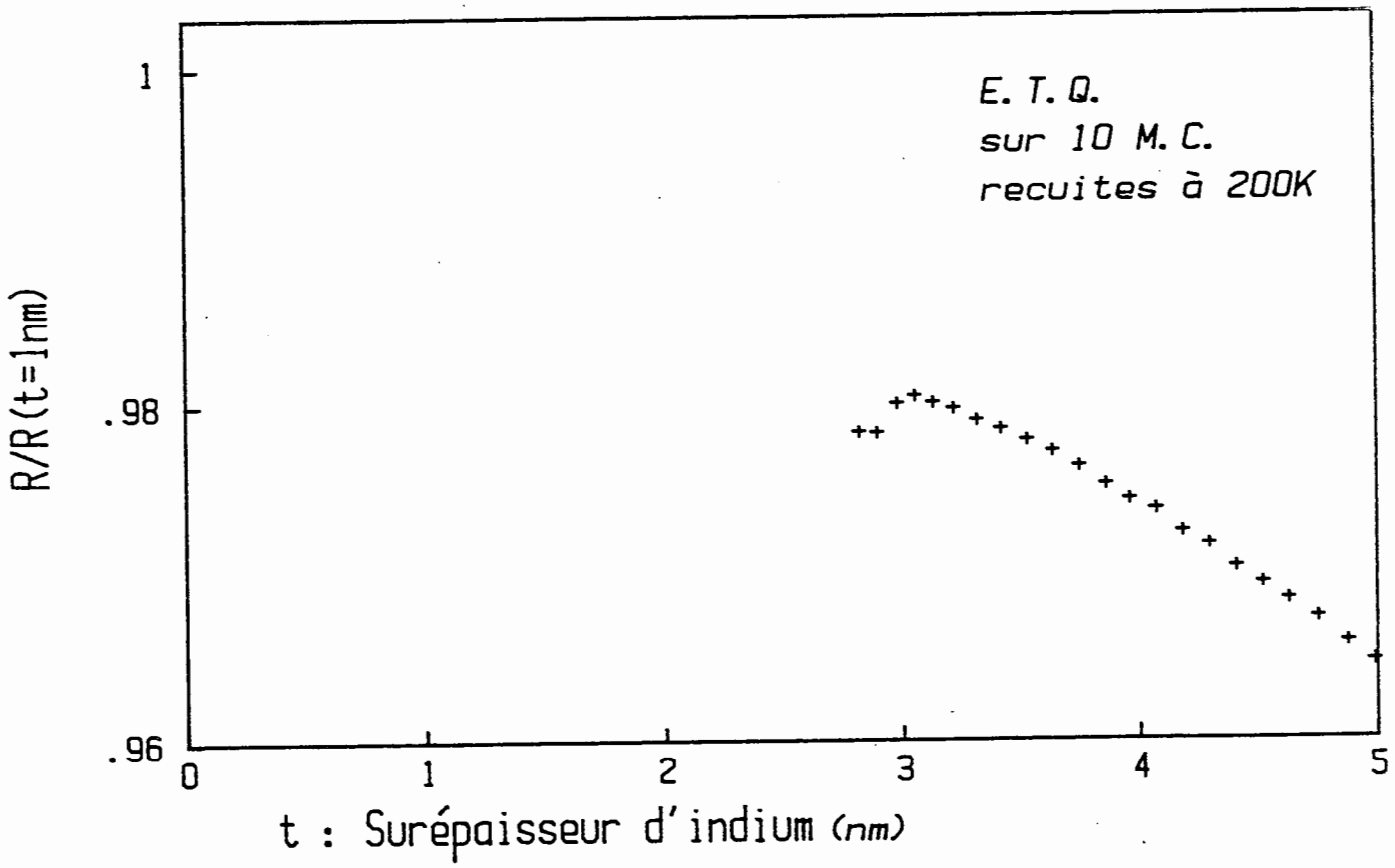


Figure 66

5.6.4.4. Interprétation

Nous avions vu que (§5.5.), entre 100 et 180K l'interface Au/In devenait beaucoup plus diffusante pour les électrons de conduction qu'elle ne l'était quand T < 100K. Une au moins des deux étapes que nous avons trouvées dans l'expérience précédente correspond à cette modification de l'interface. Cette hypothèse est justifiée par plusieurs observations :

- sur la couche {Or + 10 monocouches d'indium} recuite jusqu'à 200K le dépôt des 30nm de l'indium à 77K (courbe n° 66) ne montre plus aucune oscillation d'E.T.Q. Or celles-ci ne peuvent apparaître que si la proportion d'électrons transmis spéculairement par l'interface Au-In n'est pas négligeable (réf. 74).

- si, après le recuit de l'or et des dix monocouches d'indium, l'interface est complètement diffusante, on doit s'attendre à ce que la bicouche soit constituée de deux résistances en parallèle, l'une en or d'épaisseur 21,5nm et de coefficient de température α_1, l'autre en indium de coefficient de température α_2; α_1 et α_2 sont définis par les relations typiques du comportement métallique :

$$R_i = R_{oi}\ (1 + \alpha_i . t) \qquad \alpha_i \in \{1,2\} \quad \text{et} \quad t = (T - 273)$$

et se mesurent à partir des pentes de recuits témoins des couches simples de même épaisseur que celles qui ont été déposées sur le floatglass.

$$\alpha_1 \simeq 3{,}1.10^{-2}\ K^{-1} \quad \text{et} \quad \alpha_2 = 3{,}4.10^{-2}\ K^{-1}$$

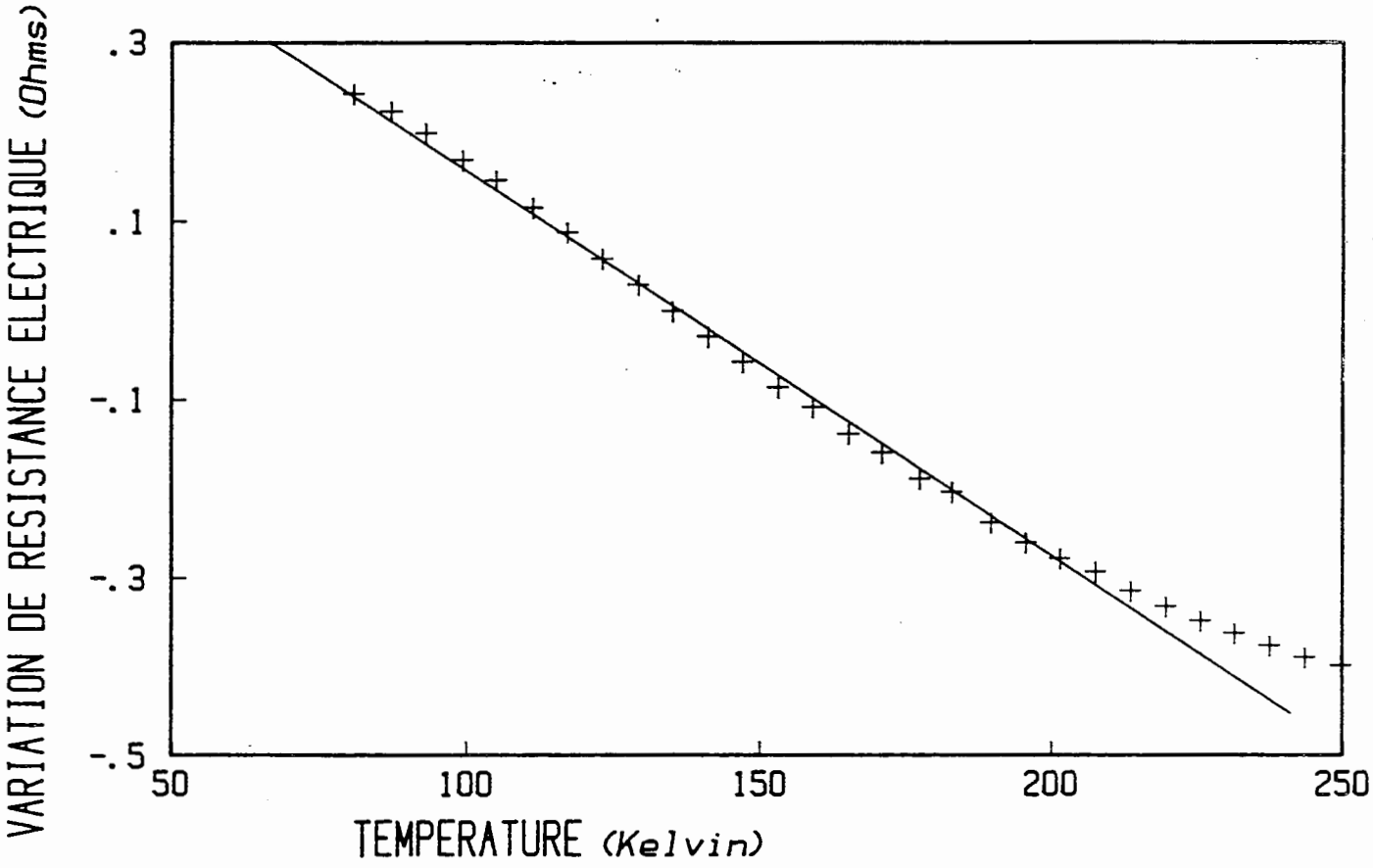
On doit alors s'attendre à ce que la courbe $\Delta R\ (T) = \dfrac{-R_1^{\ 2}}{R_1+R_2}$ présente une variation analogue à celle obtenue sur la courbe expérimentale. Une simulation sur calculateur vérifie bien cette assertion (courbe n° 67).

Les résultats exposés ci-dessus sont valables pour toutes épaisseurs d'indium supérieures à 6 monocouches.

5.6.5. <u>Dépôt d'indium d'épaisseur comprise entre 2 et 5 monocouches</u> :

5.6.5.1. Premier dépôt

On opère dans les mêmes conditions qu'au paragraphe 5.5.4.2. Nous donnons les résultats (ligne 2 du tableau 64A) dans le cas particulier où le taux de recouvrement (θ) vaut 3 monocouches (M.C.) (θ = 3 M.C.).



Courbe 67 :

+ : résultats expérimentaux

Trait plein : résultat de la simulation (voir texte).

Lors du recuit ΔR (T) ne laisse plus apparaître qu'une seule étape (III) dont le point d'inflexion se situe autour de 180K (courbes n° 68a et 68b). Cette transition où ΔR croît fortement entre 130K et 190K est irréversible comme nous le montre la série de recuits successifs suivants (courbe n° 69).

α) le film (or + 3 monocouches d'indium) est réchauffé jusqu'à 120K deux fois de suite (courbe n° 69) : les deux graphes obtenus sont parfaitement superposables (à l'exception des premiers points : la régulation de température met un certain temps avant de fonctionner correctement) et ΔR est pratiquement constante.

β) l'ensemble est chauffé jusqu'à 180K : la partie qui correspond à T < 130K se superpose aux courbes décrites au paragraphe α). Autour de 180K nous retrouvons la brusque variation de ΔR.

ε) la bicouche est réchauffée deux fois de suite de 77K à 180K : les deux courbes (x et ø) sont parfaitement superposables et ΔR reste constant quelle que soit la température. Cette constante est la limite atteinte lors de la remontée de température β) quand on laisse la résistance se stabiliser.

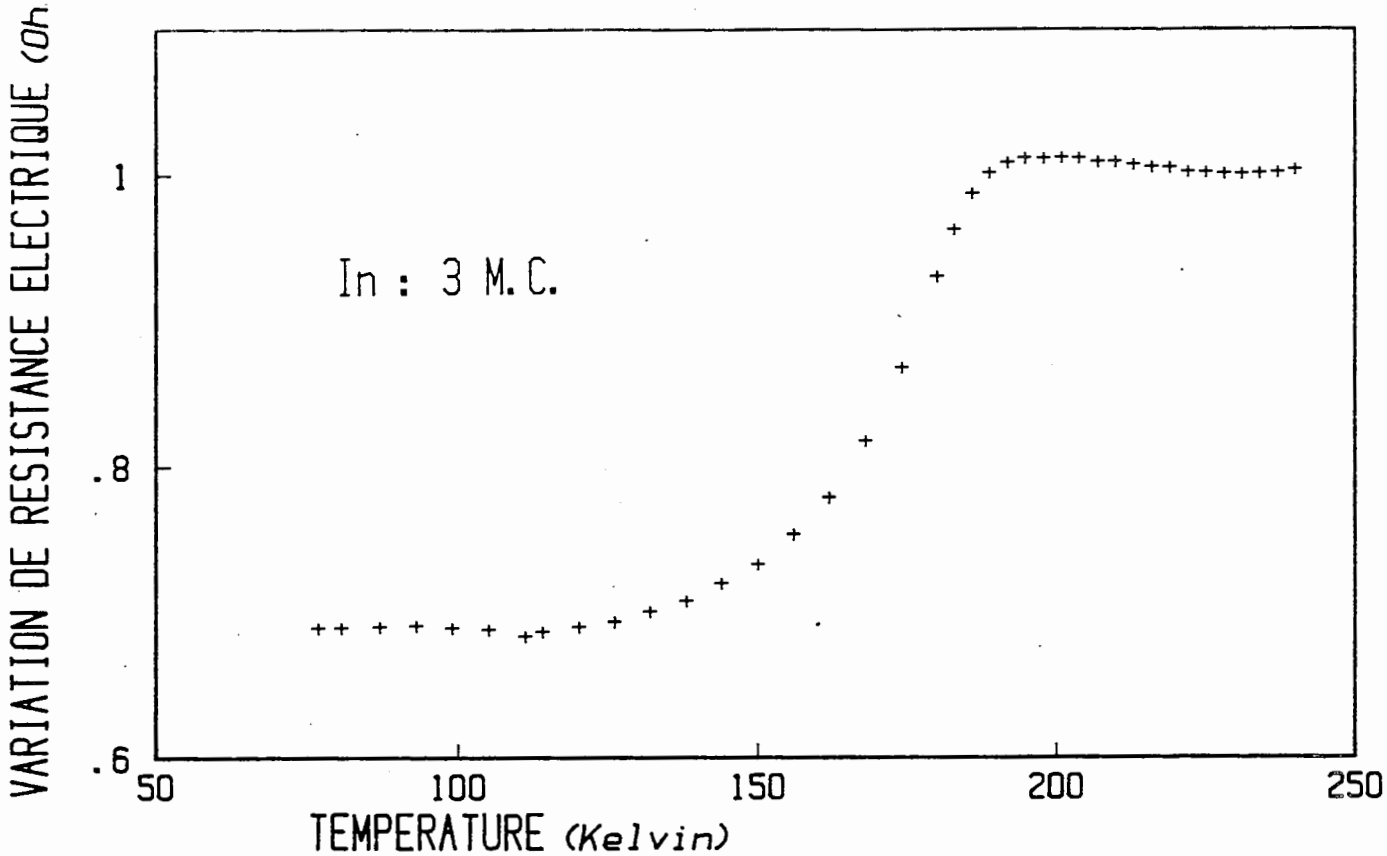
Dans les deux cas α) et ε) l'interface et la surépaisseur d'indium ne se modifient pas car ΔR = Cst. Il est essentiel de remarquer qu'il n'apparaît plus sur la courbe 69 qu'une seule étape située vers 180K pour 2 < θ(M.C.)< 5

La question qui se pose est de savoir si cette transformation correspond à l'étape II de la colonne 2 de la ligne 1 du tableau 64A comme on pourrait s'y attendre puisque pour θ > 6 M.C. cette étape se produit à 180K. Pour pouvoir y répondre nous avons fait l'expérience suivante :

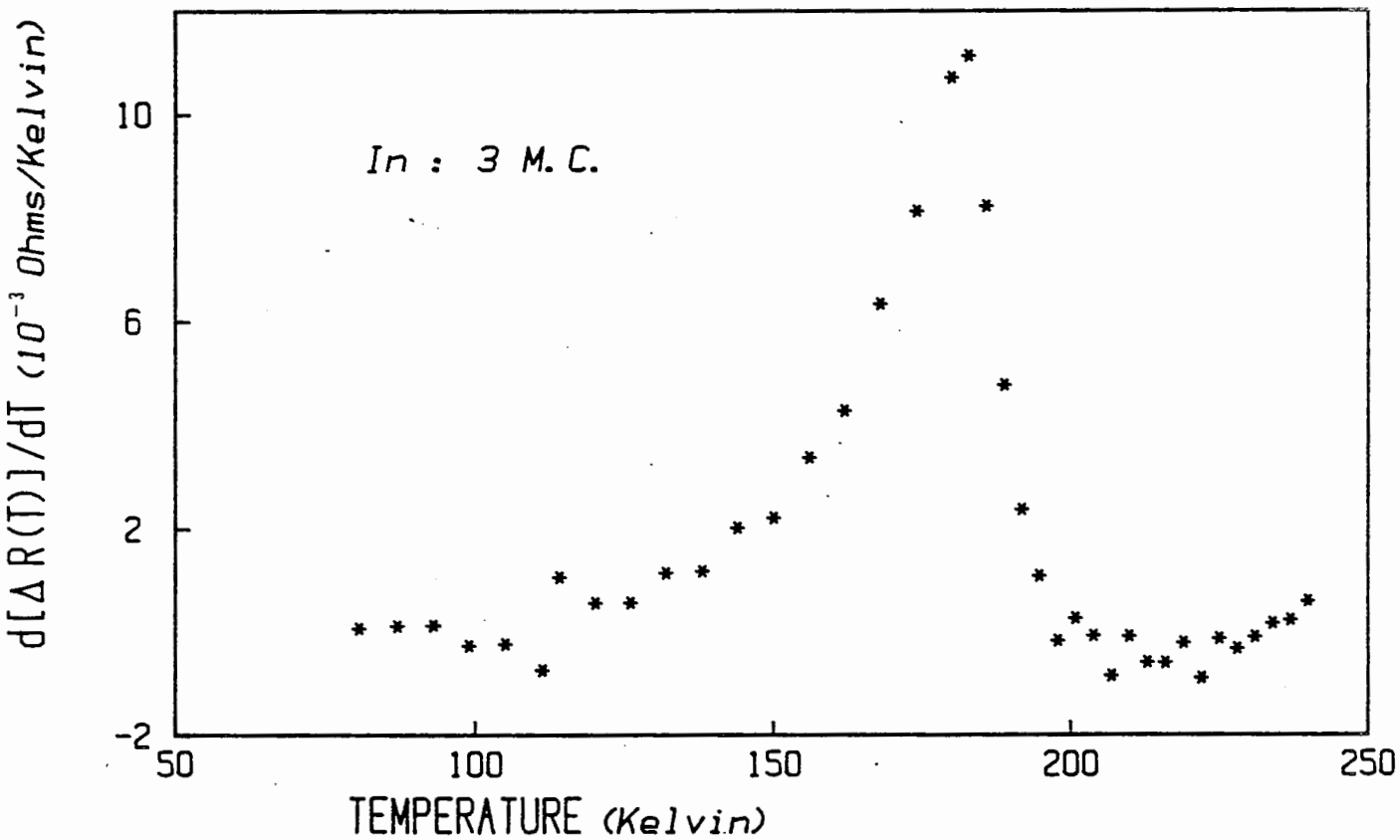
5.6.5.2. Dépôt de 30nm

Sur la bicouche { or + 3 M.C d'indium, recuit à 200K } on dépose 30nm d'indium à 77K. La courbe n° 70 donnant R (t_{In}) ne présente pas d'oscillations d'E.T.Q. : l'interface Au/In n'est plus transparente aux électrons de conduction. La courbe 70 est à comparer avec la courbe 71 donnant R (t_{In}) quand l'indium est déposé directement sur l'or à 77K.

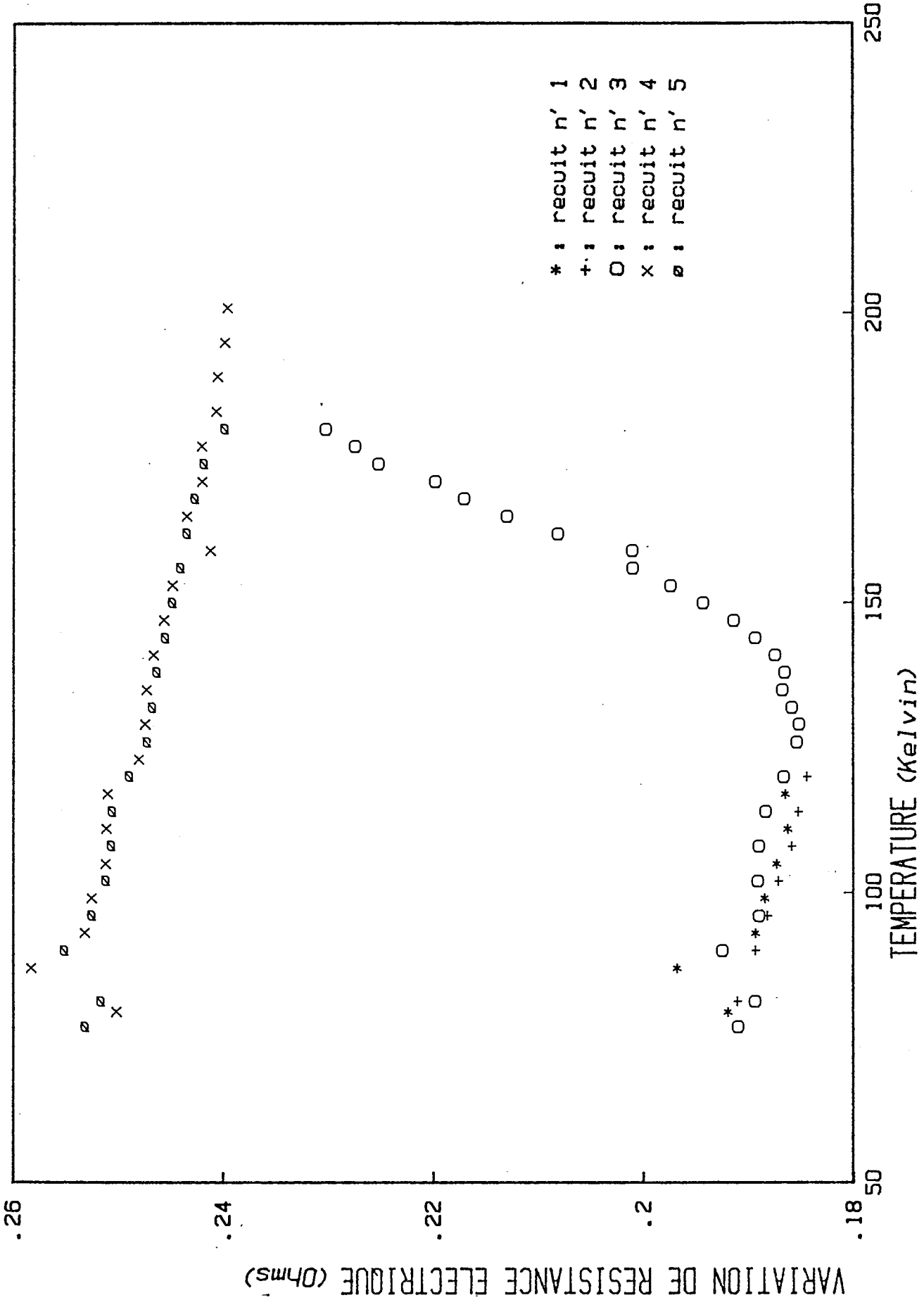
La courbe de la colonne 4 de la ligne 2 du tableau 64A présente une décroissance régulière avec la température à l'exception d'une bosse centrée sur 180K.



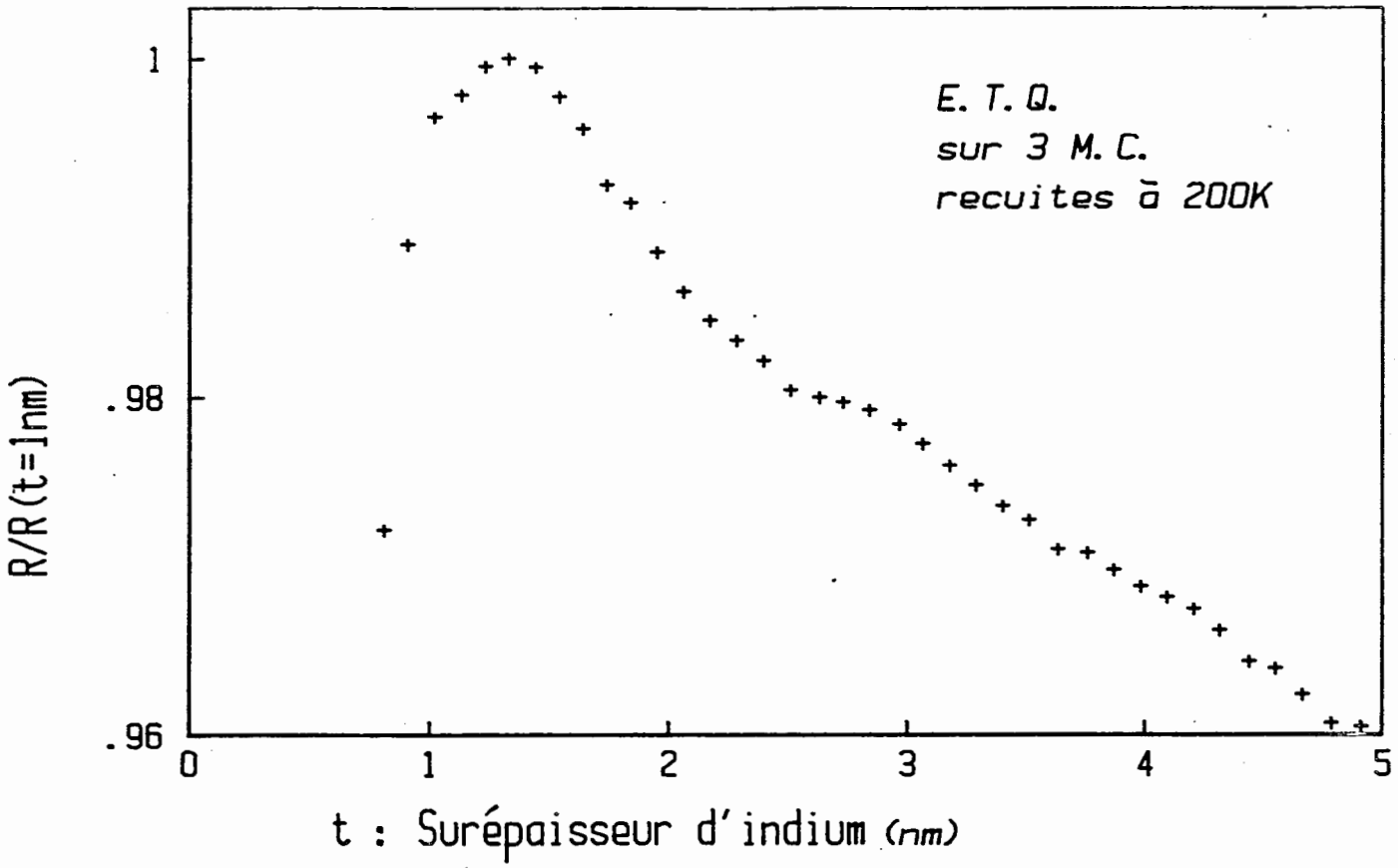
Courbe 68a



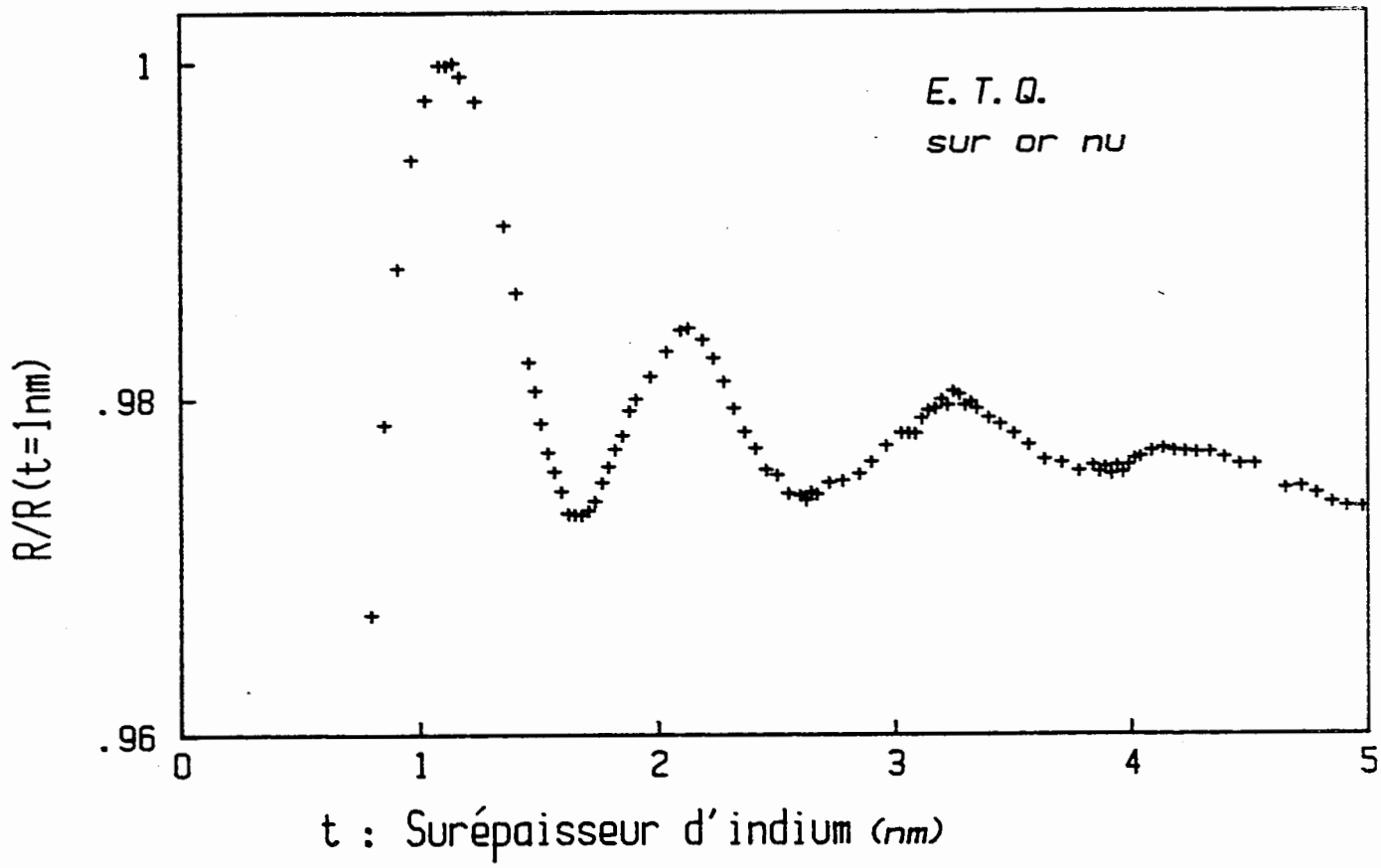
Courbe 68b


* : recuit n' 1
+ : recuit n' 2
O : recuit n' 3
X : recuit n' 4
ø : recuit n' 5
.26
.24
.22
.2
.18
50
100
150
200
250
VARIATION DE RESISTANCE ELECTRIQUE (Ohms)
TEMPERATURE (Kelvin)

Courbe 69



Courbe 70



Courbe 71

L'étape II du paragraphe 5.6.4. a donc toujours lieu. Par contre, l'étape I a disparu. Cette étape II est irréversible : si le système entier est de nouveau refroidi à 77K, un nouveau recuit nous donne une courbe ΔR_2 (T) de pente presque constante et qui rejoint la courbe ΔR_1 (T) au-delà de 180K.

5.6.5.3. Interprétation

A partir de ces observations nous pouvons conclure que la transformation II ne se produit que pour $\theta_{In} > 6$ M.C et pour une température voisine de 180K (quel que soit θ). C'est pourquoi le recuit des 30nm d'indium déposés sur le système {or + 3 M.C d'indium} recuit à 200K donne une bosse à 180K.

Montrons que l'étape III est effectivement associée à la transformation de l'interface de la bicouche Au-In :

α) la simulation de la courbe de variation de résistance en fonction de la surépaisseur d'indium déposée à 77K sur l'ensemble {or + 3 M.C d'indium} préalablement recuit à 200K (courbe n° 72), au moyen de la théorie de D.W., montre que la solution à retenir est $R + T \simeq 0$. Ceci implique donc que :

i) l'épitaxie In/In se poursuit de manière satisfaisante puisqu'il y a bon accord entre l'expérience et la théorie qui repose sur l'hypothèse essentielle d'une couche n° 2 d'épaisseur constante sur tout l'échantillon.

ii) l'interface devient presque totalement diffusante : la résistance du système {or + 3.M.C + 30nm} s'interprète comme le résultat de deux résistances en parallèle variant linéairement avec la température (voir § 5.6.4.4.).

β) l'expérience servant de support à la simulation présentée au paragraphe α) (courbe n° 72) ne laisse plus apparaître d'oscillations d'E.T.Q. La transparence de l'interface Au/In vis à vis des électrons de conduction a fortement diminué pendant la transformation III.

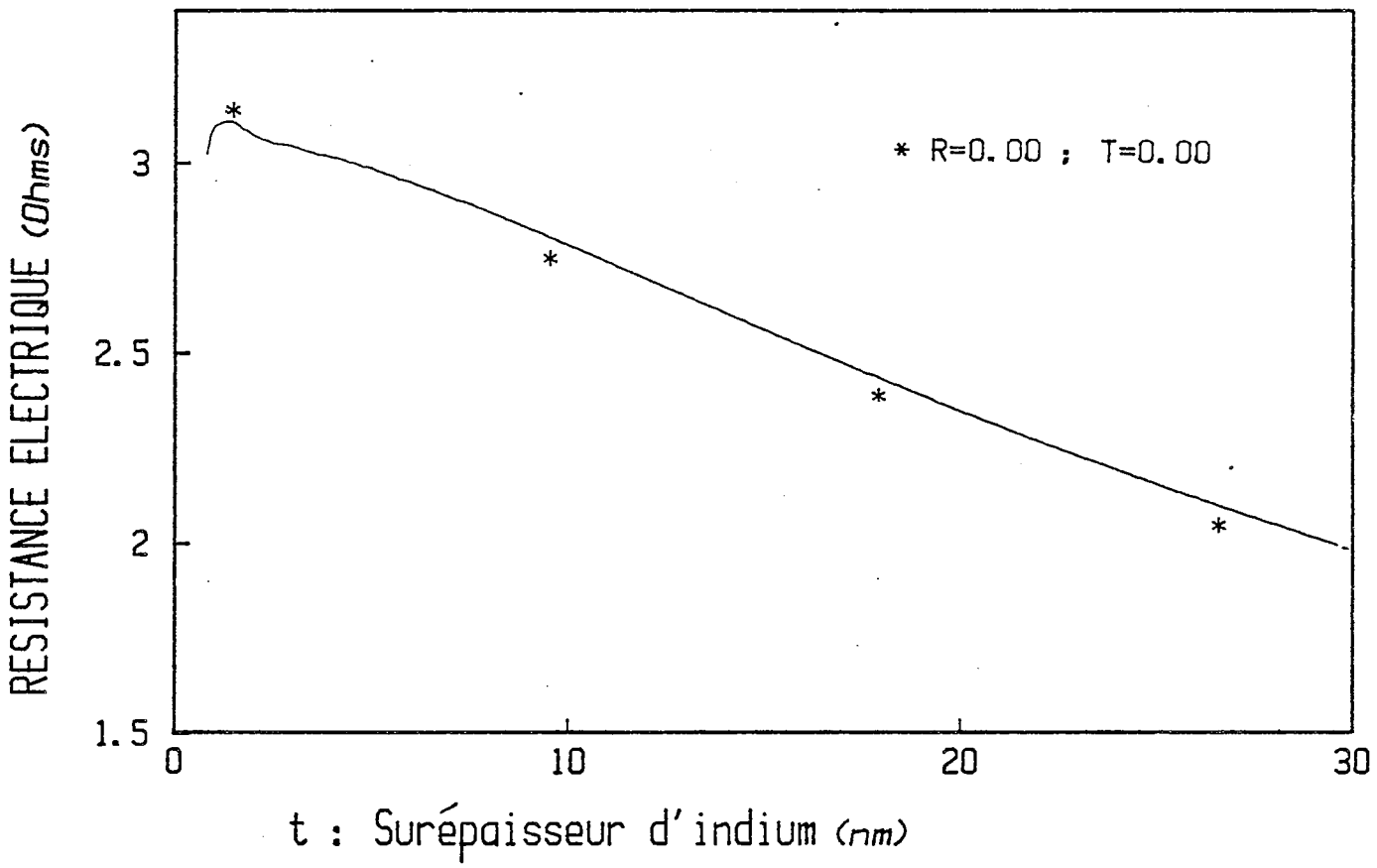
En conclusion, l'interface se modifie irréversiblement autour de 160K pour des épaisseurs d'indium supérieures ou égales à 2.M.C.

5.6.6. <u>Dépôt d' 1 M.C. d'indium</u>

5.6.6.1. Premier dépôt

Il s'agit de l'expérience présentée sur la ligne n° 4 du tableau 64B.

ΔR est pratiquement constant entre 20K et 200K : ceci est particulièrement manifeste quand on compare aux courbes de recuit des cas où $\theta > 2$ M.C. Il ne se passe donc rien dans cette gamme de températures qui modifie la structure de la monocouche d'indium.


RESISTANCE ELECTRIQUE (Ohms)
3
2.5
2
1.5
0
10
20
30
* R=0.00 ; T=0.00
t : Surépaisseur d'indium (nm)

Courbe 72

A la fin du recuit (200K) on refroidit le substrat à 77K et on dépose une deuxième monocouche d'indium. Puis on procède à un réchauffement jusqu'à 250K : on obtient $\Delta R'$ (T).

$\Delta R'$ (T) présente alors un accroissement notable entre 150K et 200K, comparable avec ce qui se produit dans le cas de deux monocouches déposées en une seule fois et recuites dans les mêmes conditions (colonne 4 de la ligne 5 du tableau 64B). Celà prouve donc que la modification d'interface (étape I ou III) ne peut se produire que si $\theta >$ 2M.C.

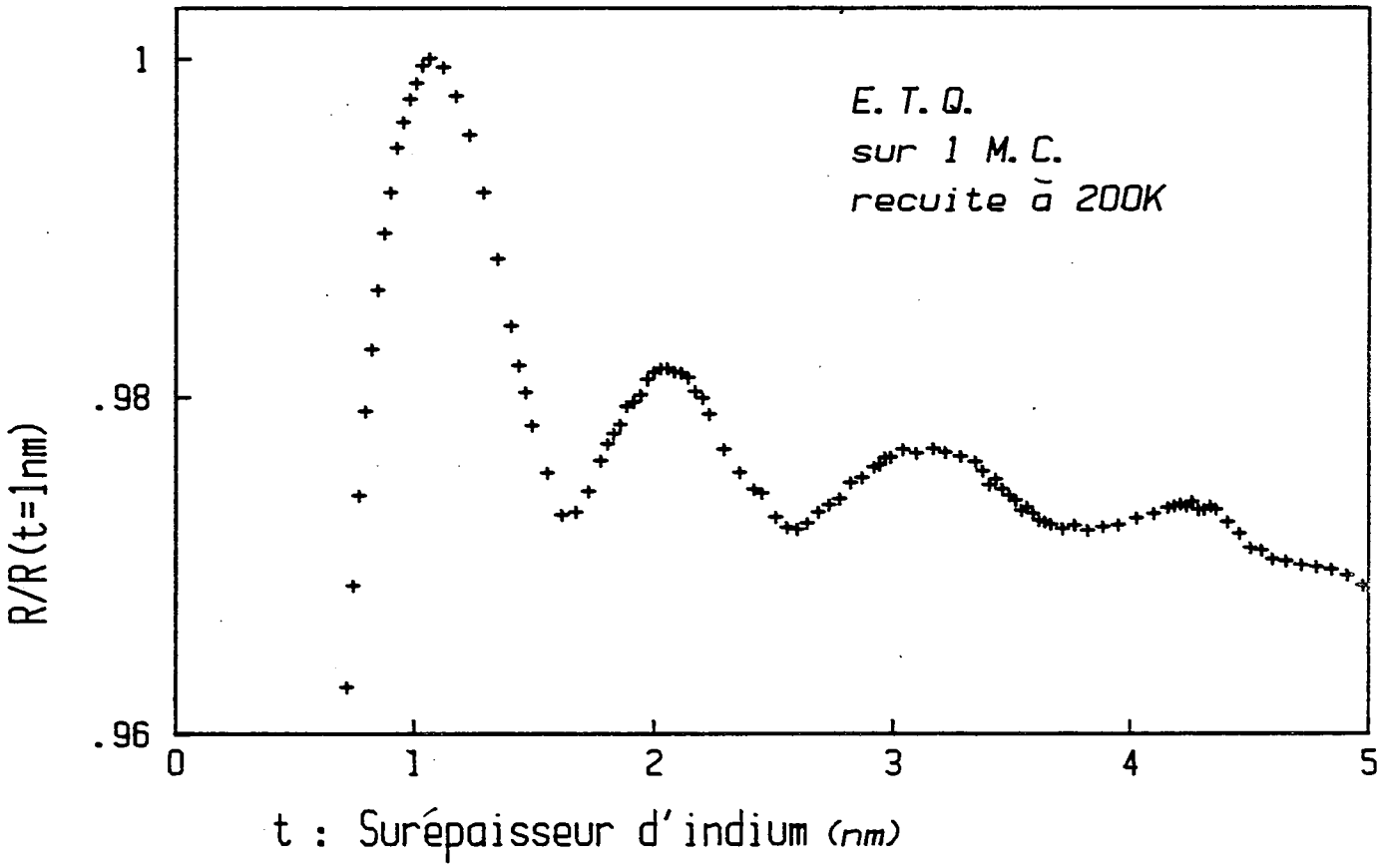
5.6.6.2. Dépôt d'épaisseur supérieure à 6 M.C.

Sur l'ensemble { 21,5nm d'or + 1 M.C. d'indium } préalablement recuit à 200K nous déposons 15 M.C. d'indium à 77K. La courbe n° 73 donne la résistance électrique de la bicouche en fonction de l'épaisseur totale en indium : nous y voyons de belles oscillations d'E.T.Q. semblables à celles que l'on obtient en déposant l'indium sur l'or seul à 77K. Quand les quelques 15 M.C. d'indium ont été déposées nous procédons au recuit de la bicouche (ligne n° 5 du tableau 64b). La courbe $\Delta R(T)$ ressemble à celle obtenue pour le dépôt de 10 M.C. d'indium sur de l'or nu à 77 K (colonne 2 de la ligne 1 du tableau 64A) : les deux étapes I et II sont présentes.

5.6.7. Remarque sur les épaisseurs limites

Il est maintenant nécessaire de préciser quelles sont les valeurs limites des épaisseurs des couches d'indium. Signalons avant toute chose que la croissance peut ne pas être parfaitement bidimensionnelle et qu'il peut y avoir par endroits formation de deux niveaux superposés d'atomes d'indium sans que la première couche monoatomique soit complète partout : ce phénomène peut intervenir dans l'explication des oscillations de rugosité (cf. § 5.2.).

Le comportement du cas $\theta <$ 1 M.C. (paragraphe 5.6.6.) a pu être observé jusqu'à des dépôts d'épaisseur équivalente à 1,25 monocouches d'indium. Mais si on suppose, comme le permettent les observations expérimentales que l'importante augmentation du ΔR (étape III) est liée à la présence d'une deuxième monocouche d'indium il se pose alors la question de savoir pourquoi l'épaisseur limite n'est pas un nombre entier ? Rappelons d'abord que notre étalonnage en monocouches a été fait d'après les indications de la balance à quartz.


E. T. Q.
sur 1 M. C.
recuite à 200K
1
.98
.96
R/R(t=1nm)
0
1
2
3
4
5
t : Surépaisseur d'indium (nm)

Courbe 73

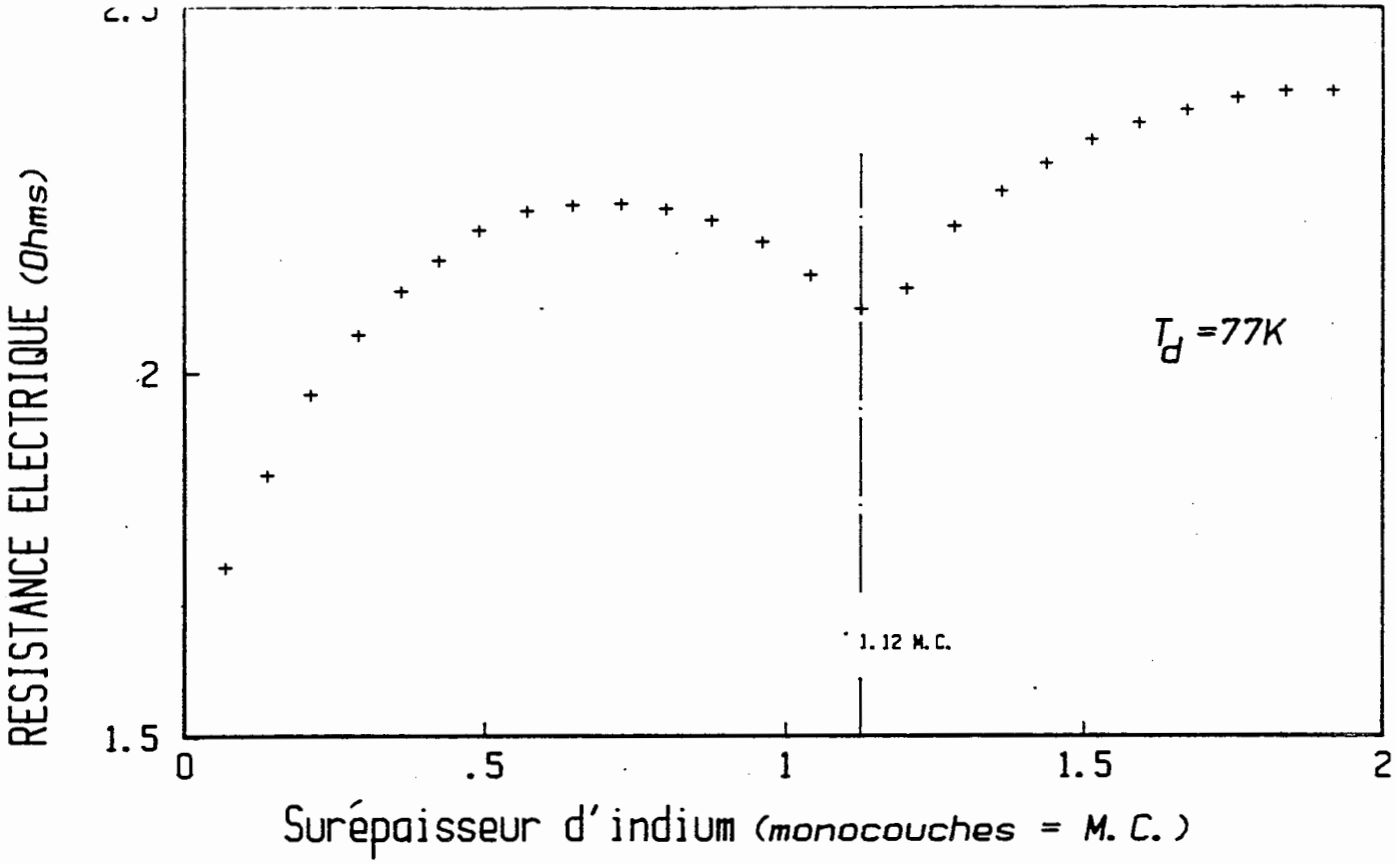
Or celle-ci a été calibrée pour des dépôts d'indium d'une part sur support amorphe en floatglass (§ 3.3.2.2.) et d'autre part sur indium cristallisé (oscillations de rugosité).

Mais comme nous l'avions déjà noté le minimum de la première oscillation de rugosité de l'indium déposé sur l'or a 77K est obtenu pour une masse d'indium supérieure de 12 % à celle qui correspond à une monocouche d'indium massif (courbe n° 74) : une explication probable est que la première monocouche d'indium déposée sur l'or est contrainte d'adopter une structure plus compacte voisine de celle des plans (111) de l'or. Ainsi une monocouche d'indium déposée sur un substrat en or correspond-elle à 1,12 fois ce que nous avions appelé "monocouche d'indium" dans tout notre exposé. En résumé le cas $\theta < 1$ monocouche d'indium sur or peut donc être obtenu jusqu'à une épaisseur équivalente de 1,12 M.C. (monocouche d'indium sur indium).

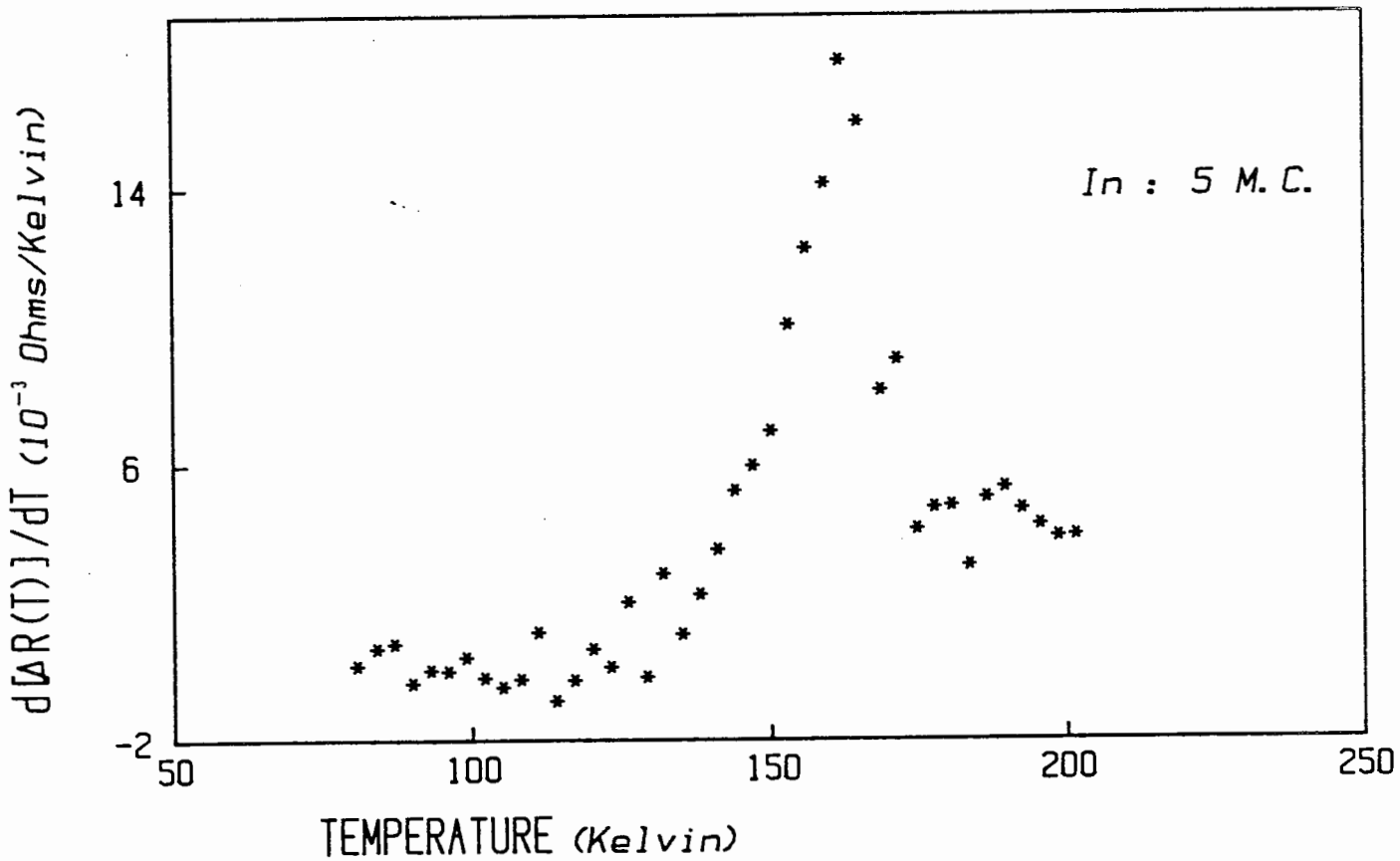
Au-delà de 1,12 M.C. le comportement $\theta > 2$ M.C. apparaît progressivement et l'étape (III) ne sera décelable qu'au-delà de la limite déterminée par la sensibilité de la mesure.

Nous allons maintenant chiffrer cette sensibilité. L'importante augmentation de ΔR obtenue dans le cas $\theta > 2$ M.C. peut être attribuée à la deuxième monocouche d'indium et vaut approximativement 0,2 Ω. La sensibilité de nos mesures, compte tenu des incertitudes expérimentales, a pu être chiffrée à 0,02 Ω. Alors le comportement $\theta < 1$ M.C. sera valable jusqu'à 1,12 + 0,10 M.C. = 1,22 M.C., résultat pas très éloigné des 1,25 monocouches obtenues expérimentalement compte tenu de l'incertitude sur l'étalonnage de la balance à quartz estimée à 0,05 monocouche.

Après le dépôt de 5 M.C. à 77K nous réchauffons l'échantillon jusqu'à 200K. ΔR (T) présente un aspect intermédiaire entre celui des courbes obtenues dans le cas où $2 < \theta$ (M.C.) < 5 et celui du cas où θ (M.C.) > 6. La dérivée de ΔR (T) en fonction de la température (courbe n° 75) est nulle jusqu'à 130K ; elle passe par un maximum pour T = 160K et devient constante et égale à $4.10^{-3}\ \Omega\ K^{-1}$ pour T > 170K. Il n'y a donc plus qu'un seul pic pour $\frac{d(\Delta R(T))}{dT}$ et il est situé à 160K. Cependant la résistance continue à croître irréversiblement au-delà du domaine de température de l'étape I.



Courbe 74



Courbe 75

Dans la suite de l'expérience l'échantillon est refroidi à 77K et on dépose 30nm d'indium : la courbe (n° 76) donnant la résistance de la bicouche en fonction de l'épaisseur d'indium ne présente plus aucune oscillation d'E.T.Q. Le recuit du système ainsi obtenu ne laisse plus apparaître de bosses (colonne 4 de la ligne 6 du tableau 64B).

Remarquons que si nous réchauffons pour la deuxième fois le système total { or + 5 M.C.(In) + 30 nm (In) } la courbe obtenue (n° 77) est très semblable à celle du premier recuit de ce système. Cependant ΔR_1 obtenu pour T ≃ 100K est plus grand sur ce premier recuit que sur le deuxième. En traçant $\Delta(\Delta R) = \Delta R_{1er\ recuit} - \Delta R_{2e\ recuit}$ on s'aperçoit que $\Delta(\Delta R) = f(T)$ décroît de 77K à 160K pour tendre vers zéro au-delà de 160K (courbe n° 78). Cette faible décroissance peut s'interpréter par une diminution du nombre de défauts présents dans le volume de la surépaisseur d'indium, exactement comme ce qui était obtenu dans le cas du recuit d'un film d'indium déposé sur un substrat en verre (ce recuit se terminait aussi vers 160K). Le troisième réchauffement consécutif de l'ensemble or et indium est parfaitement superposable à celui du 2ème recuit.

5.6.8. Discussion :

5.6.8.1. Interprétation des résultats expérimentaux obtenus

a) Récapitulation

Nous allons rappeler rapidement les principaux résultats obtenus dans la partie 5.6. Pour plus de détails le lecteur pourra se reporter au tableau n° 79 où sont répertoriés les résultats relatifs aux différents recuits des bicouches et aux E.T.Q.

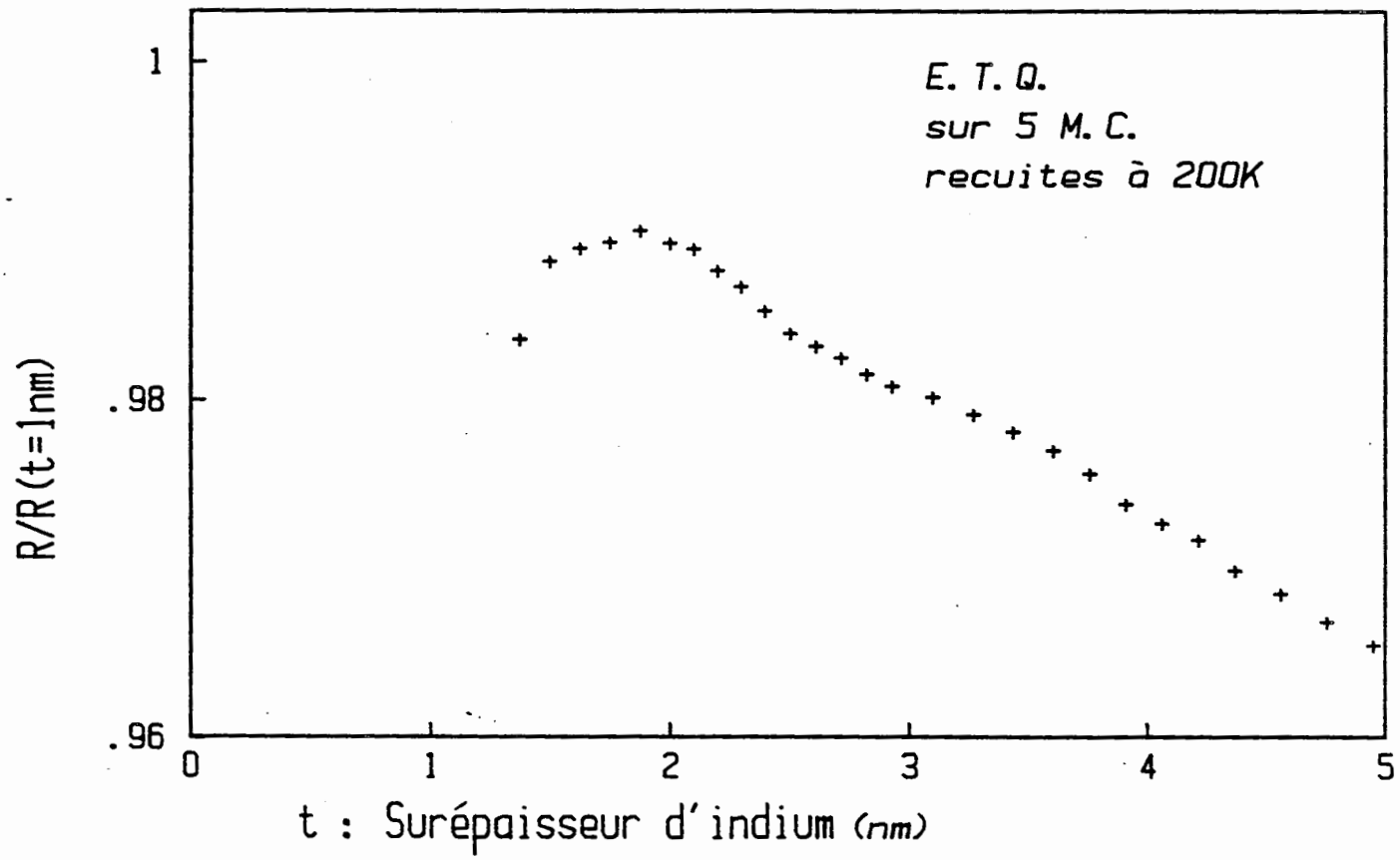
i) Entre l'état initial { or nu } et l'état final { or + couche épaisse d'indium (t_{In} > 5 M.C.) recuit à 200K } on observe toujours deux étapes (vers 160 - 180K) quel que soit le mode de fabrication.

ii) Une étape apparaît toujours à 180K (II) et seulement lorsque t_{In} > 5 ou 6 M.C.

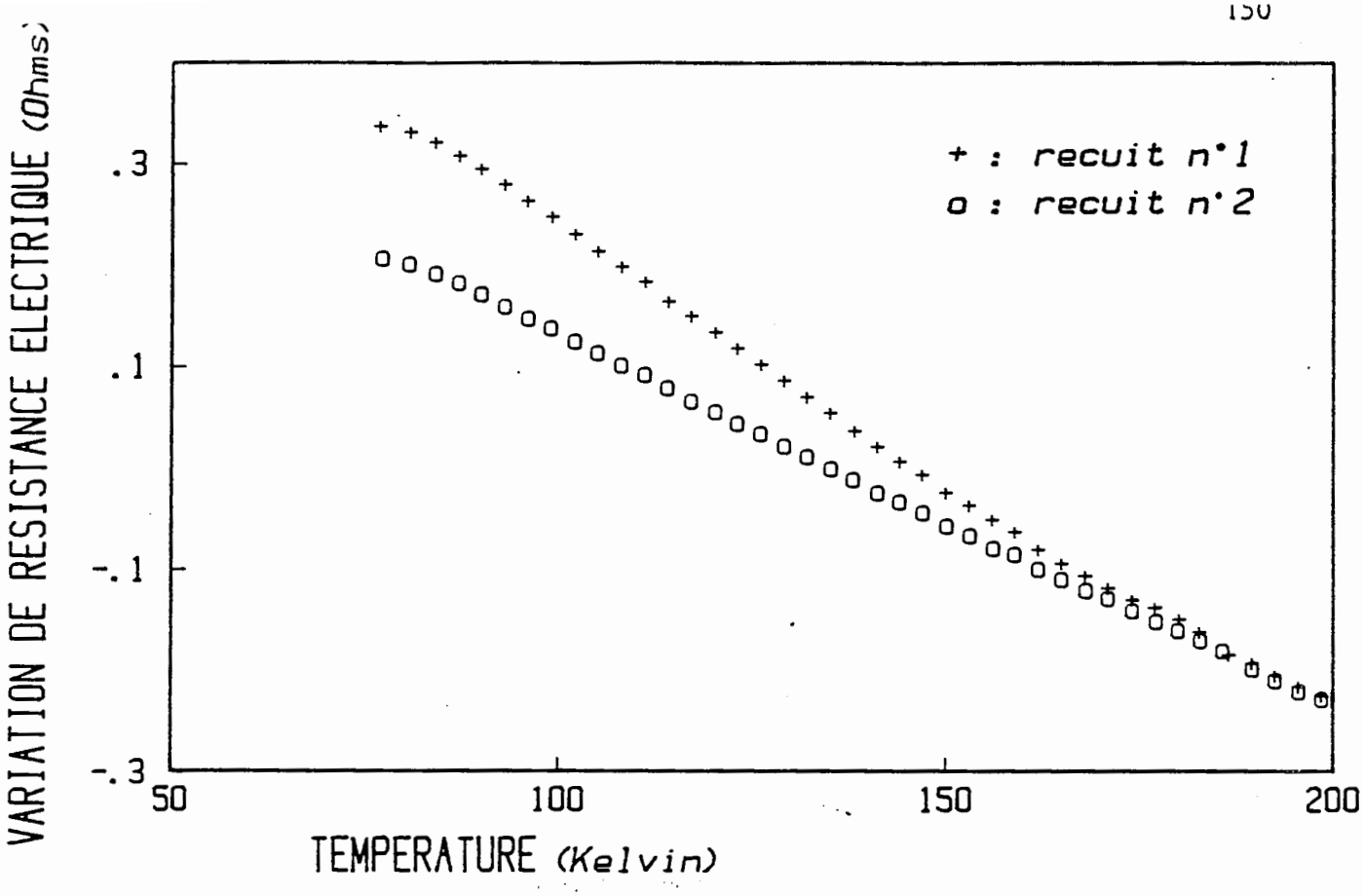
iii) Une autre étape se produit :

- soit vers 170-180K lorsque 1 < t_{In}(M.C.) < 5 (étape III).
- soit vers 160K lorsque t_{In} > 6 M.C. (étape I).

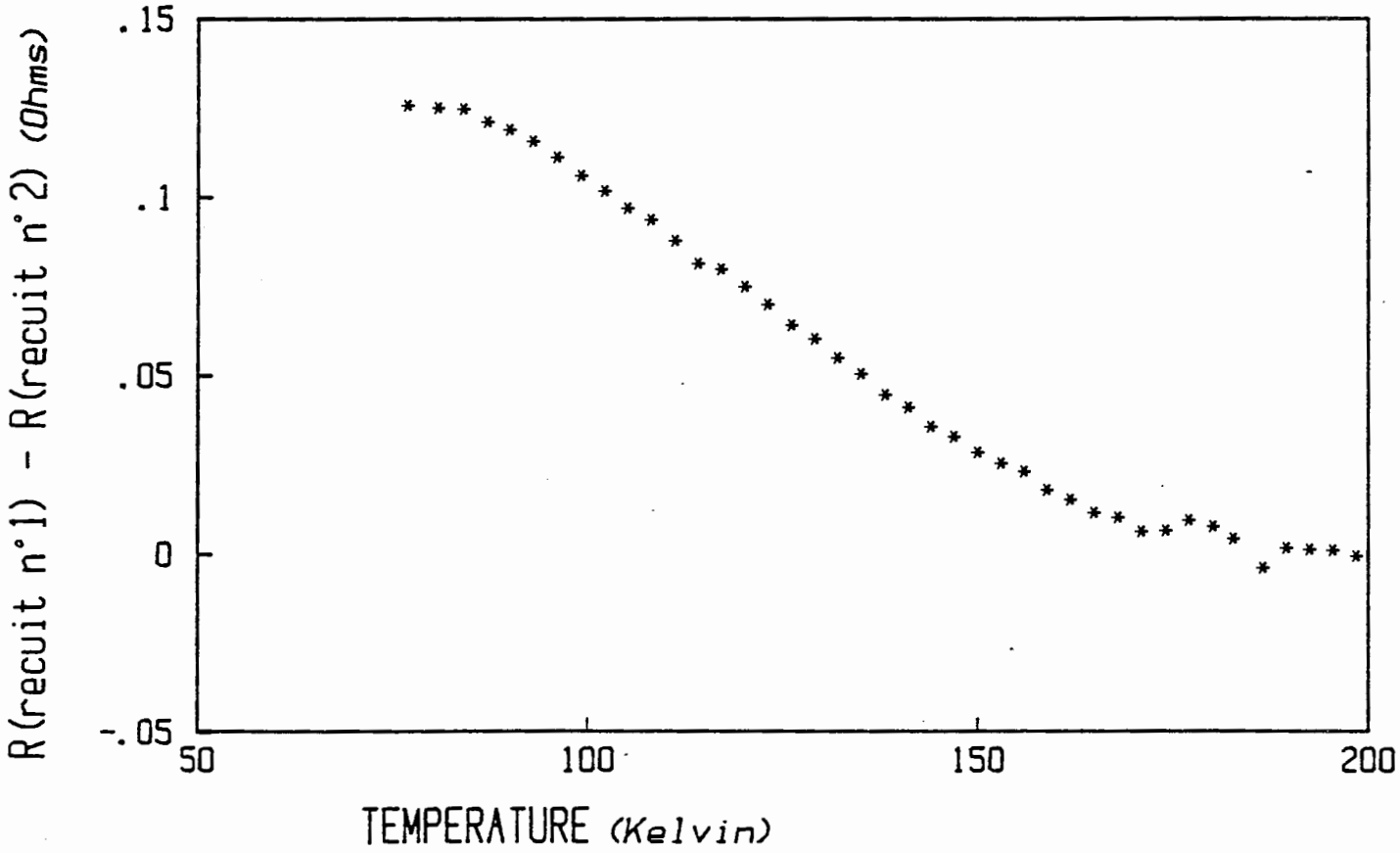
Cette étape (I ou III) survient dès que l'on a déposé 2 M.C. d'indium sur l'or : il s'agit donc d'un réarrangement irréversible localisé à l'interface.


E. T. Q.
sur 5 M. C.
recuites à 200K
1
.98
.96
R/R(t=1nm)
0
1
2
3
4
5
t : Surépaisseur d'indium (nm)

Courbe 76



Courbe 77



Courbe 78

t_1 (M.C.)	Nb. de transf. irrévers. (T < 200 K) pendant le recuit jusqu'à 200 K	Sur t_1 recuit à 200K E.T.Q. à 77 K	Nb. de transf. irrévers. sur le système{or+ t_1+30nm d'indium} pendant le recuit à 200 K.
1	0	normal	2 (étapes I et II)
2	1 (étape III)	très faible	1 (étape II)
5	étapes (I/III) + étape II	non	0
10	2 (étapes I et II)	non	0
0		normal	2 (étapes I et II)

Tableau n° 79 : tableau récapitulatif donnant le nombre de transformations irréversibles de bicouches Au/In se produisant pendant les recuits jusqu'à 200K et indiquant si des oscillations d'E.T.Q. peuvent apparaître - t_1 est l'épaisseur du premier dépôt d'indium sur la couche d'or en monocouches(= M.C.).

Il augmente la résistance électrique et affaiblit les oscillations d'E.T.Q. Par conséquent la transparence de l'interface aux électrons de conduction a été diminuée.

b) Hypothèses

Pour expliquer l'origine des étapes I ou III nous pouvons formuler l'hypothèse d'un réarrangement limité à la première (ou aux deux premières) monocouche(s) d'indium qui étai(en)t fortement contrainte(s) par le substrat d'or, compte tenu du désaccord des réseaux caractérisé par le paramètre de désaccord P que nous allons maintenant calculer.

La surface libre de l'or est voisine d'un plan (111) de la structure c.f.c. de l'or massif : la distance entre plus proches voisins est, dans ce plan, de ℓ_1 = 0,288nm. Mais dans le plan (111) de la structure q.f.c. de l'indium (structure adoptée par la surépaisseur d'indium comme il avait été noté dans le § 5.6.1.) ces mêmes distances sont au nombre de deux : ℓ'_2 = 0,325nm et ℓ''_2 = 0,338nm dans deux directions ($[\bar{1}10]$ et $[101]$ respectivement) qui ne sont pas superposables simultanément avec les directions analogues dans l'or. Nous constatons que dans tous les cas $P > 0$: les valeurs extrêmes sont 13 % ($[\bar{1}10]$) et 17 % ($[101]$). Rappelons que la position du premier minimum de résistance (≃ 1,12 M.C.) correspond à une densité superficielle des atomes d'indium de la première monocouche augmentée de 12 % par rapport à la valeur du massif. Ce fait va donc dans le sens d'un arrangement plus compact, sans atteindre cependant la densité superficielle de l'or (111).

La reconstruction évoquée plus haut pourrait consister en un relâchement de la structure contrainte de la surépaisseur d'indium quand la température augmente. Les théories de F.D.M. et de M.M. prévoient que le paramètre de désaccord doit être inférieur à Pms (cf § 1.4.). Comme le montre la figure 80 la valeur P = 17% ne peut convenir puisque P = 17% > Pms, quelle que soit la théorie considérée (F.D.M. ou M.M.). Par contre la valeur P = 13% est inférieure à Pms dans l'approximation harmonique (F.D.M.) et à celle obtenue dans la théorie de M.M. à condition que le paramètre β (réf. 31) soit inférieur à 1.

Nos expériences montrent aussi que la stucture déformée, engendrée pendant la condensation de l'indium sur la face (111) de l'or à 77K, devient de plus en plus instable lorsque l'épaisseur de la couche d'indium augmente.

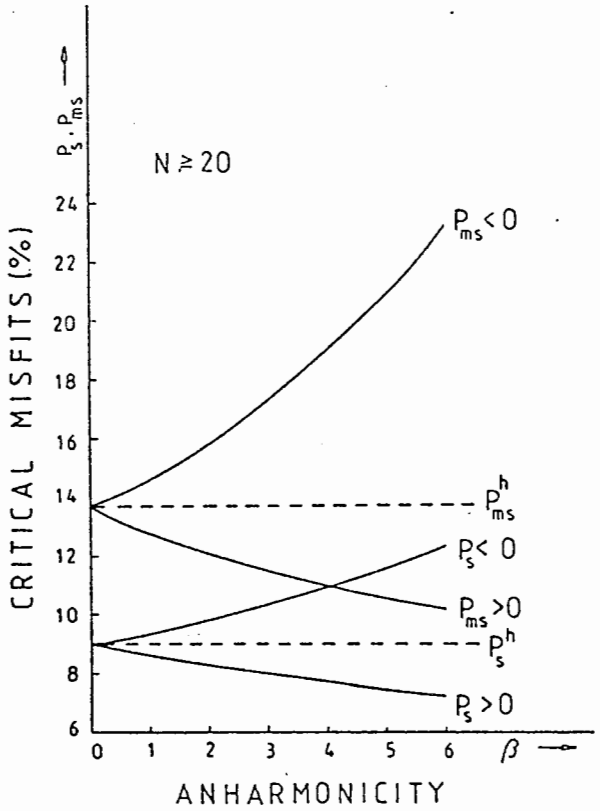


Figure 80 : D'après Markov et Milchev, réf.32.

Paramètres de désaccord critiques en fonction de l'anharmonicité, obtenus par les théories de Markov-Milchev (traits pleins) et de Frank-Van der Merwe (traits pointillés).

On observe en effet un déplacement progressif de l'étape, notée III et observée à 180K pour t_{In} = 2 M.C. vers l'étape I qui apparaît à 160K lorsque t_{In} > 6 M.C.

Par contre, l'étape notée II n'apparaît qu'à partir de 5 M.C. environ et reste sensiblement dans le même domaine de température lorsque l'épaisseur d'indium augmente.

Enfin on note que lorsque ces différentes étapes ont eu lieu une première fois, elles n'apparaissent plus lors du recuit d'une surépaisseur d'indium déposée à 77K sur la double couche initialement recuite à 200K (voir ligne 1 du tableau 64A et ligne 6 du tableau 64B). Ceci suggère que la surface de la double couche initialement recuite à 200K possède une structure comparable à celle d'une face (111) d'un monocristal d'indium non déformé. En conséquence, l'étape II pourrait être attribuée à la formation de dislocations d'interface qui relâchent les contraintes au voisinage de l'interface lorsque l'épaisseur d'indium dépasse 5 à 6 M.C. : nous verrons au paragraphe 5.6.8.2. que des méthodes expérimentales directes ont permis de trouver des phénomènes analogues sur d'autres bicouches et de vérifier la théorie de Van der Merwe (réf. 84 et 85).

Dans les deux cas, les transformations irréversibles que nous détectons par la variation de résistance seraient donc localisées au voisinage immédiat de l'interface et rendent celle-ci pratiquement diffusante vis-à-vis des électrons de conduction. Cette conclusion est confirmée d'une part par les déterminations des coefficients R et T faites au paragraphe 5.5. et d'autre part par la disparition de l'effet de taille quantique pendant la croissance de l'indium sur une sous-couche de base dans laquelle les transformations sont intervenues (courbe n° 76).

5.6.8.2. Dislocations d'interface : théorie de Van der Merwe et expériences de Hila et Gillet.

La rupture du pseudomorphisme et l'apparition de dislocations d'interface évoquées plus haut ont pu être mises directement en évidence (réf. 81 et 82) par F. Hila et M. Gillet. Les auteurs ont fabriqué des bicouches épitaxiées sous U.H.V. : la surépaisseur est déposée à 250°C sur un substrat recuit préalablement. Différents couples de matériaux ont été étudiés : nous retiendrons les cas d'un dépôt de palladium sur de l'or (111) (Pd/Au) pour lequel le paramètre de désaccord vaut P = - 4,7 % et celui d'un dépôt de nickel sur de l'or (111) (Ni/Au) pour lequel P = - 14,7 %.

Les échantillons fabriqués ont été ensuite étudiés par microscopie et diffraction électroniques en transmission.

Dans le cas Pd/Au trois stades principaux ont pu être distingués au cours de la croissance du palladium en fonction de l'épaisseur du dépôt t_{Pd}.

i) Si $t_{Pd} < 1$ nm la croissance de Pd est pseudomorphique.

ii) Pour $1\text{nm} < t_{Pd} < 3\text{nm}$ il y a apparition de dislocations interfaciales (type I) résultant de la rupture du pseudomorphisme.

iii) Pour $t_{Pd} > 3\text{nm}$ apparaît un nouveau type de dislocations, que Gillet et Hila appellent "dislocations rectilignes".

Par contre dans le cas Ni/Au il n'a pu être observé que le deuxième type de dislocations (dislocations rectilignes) : le pseudomorphisme ne peut plus s'effectuer en raison d'une trop grande valeur du paramètre de désaccord.

Hila et Gillet (réf. 82) ont alors interprété ces deux types de dislocations d'interface en utilisant la théorie de Van der Merwe (réf. 83 et 86).

a) dislocations de type I : dislocations interfaciales.

La théorie de Van der Merwe prévoit deux modes d'accommodation des paramètres dépôt-support à l'interface : soit une déformation élastique et homogène du dépôt pour des faibles épaisseurs de celui-ci, soit une déformation élastique du dépôt associée à des dislocations interfaciales dès que le dépôt atteint une certaine épaisseur critique.

b) dislocations de type II : dislocations rectilignes

Dans le cas précédent a) il avait été supposé que le support était indéformable et que, de ce fait, seul le dépôt pouvait être le siège d'une déformation élastique. Cependant on peut admettre que, suivant les caractéristiques élastiques du support, ce dernier peut lui aussi être soumis à des contraintes suffisamment importantes pour provoquer des déformations. Dans cette hypothèse le désaccord paramétrique dépôt-substrat est accommodé d'une part par une déformation élastique provenant en partie du dépôt et en partie du support et d'autre part par des dislocations interfaciales. Les contraintes existant dans le support peuvent induire un glissement des dislocations y préexistant qui aboutit à l'apparition d'un réseau de lignes droites sur les images de microscopie électronique en transmission.

Le mécanisme n'intervient que si la force F appliquée aux dislocations est supérieure à une valeur critique F_c qui dépend des propriétés mécaniques du substrat et de l'adsorbat (réf. 87). Ainsi ces dislocations apparaissent lors de l'adsorption de palladium sur des films d'or (111) ou (001) de 40nm d'épaisseur mais ne se forment plus dans la situation inverse où l'or est adsorbé sur du palladium (001) (réf. 82).

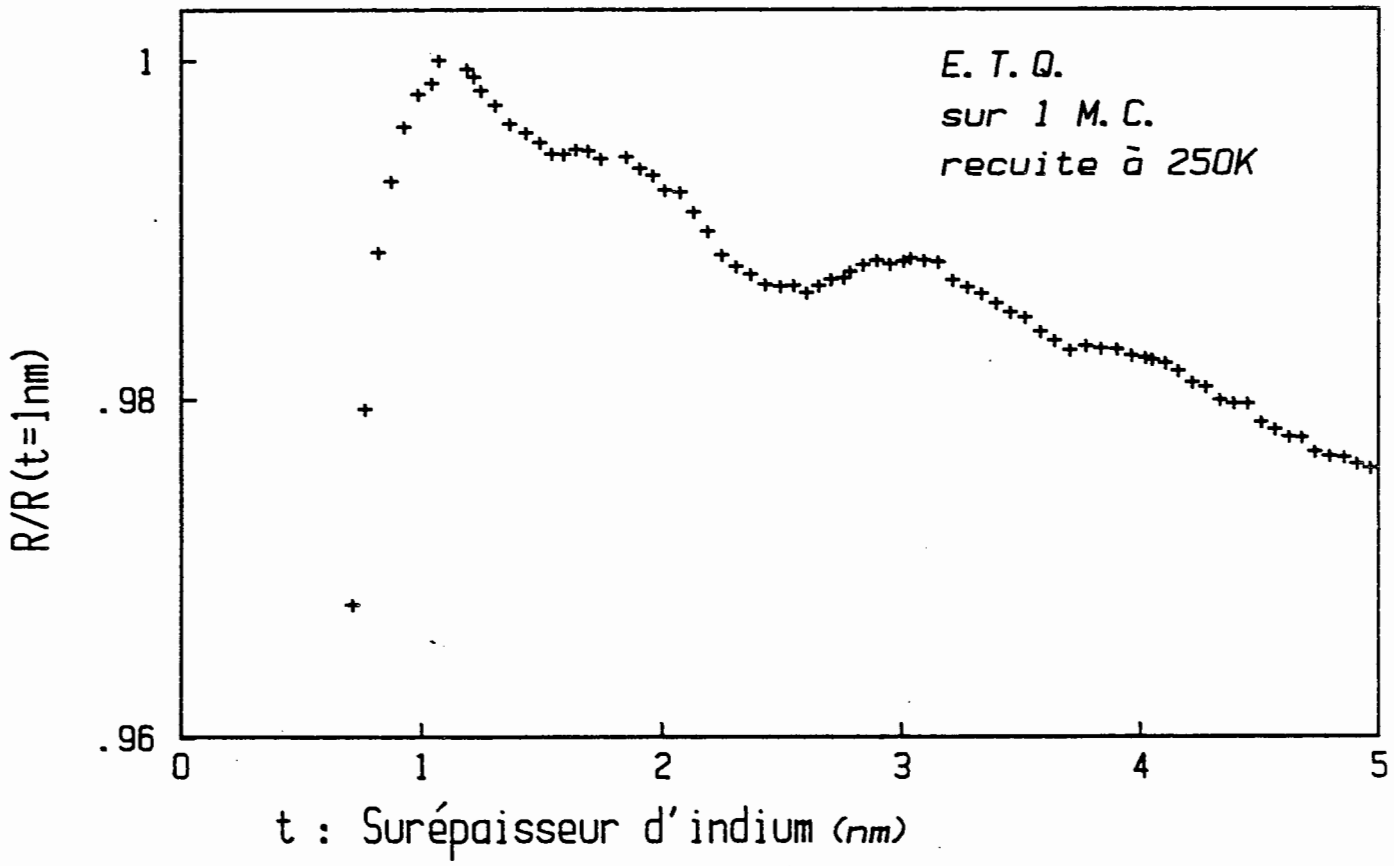
Il est clair qu'une étude similaire effectuée sur le système In/Au (111) permettrait très certainement de préciser les changements de structure que nous avons détectés par la mesure de la résistance électrique. Notons cependant que cette étude implique l'utilisation d'un microscope électronique qui permet à la fois de refroidir les échantillons (50 < T (K) < 250) et de déposer les couches "in situ" dans de bonnes conditions de vide.

5.6.9. Cas où la température maximale du premier recuit de la bicouche In/Au atteint 250K :

5.6.9.1. Dépôt d'1 M.C. d'indium

Décrivons d'abord l'expérience présentée sur la ligne 7 du tableau 64C. Une monocouche d'indium est déposée sur le film d'or à 77K, puis on procède à un recuit: ΔR (T) pour T < 200K a la même allure que celle décrite au paragraphe 5.6.6.1. Entre 200K et 250K il se produit un faible accroissement ΔR = 0,05 Ω. Après ce recuit à 250K on dépose à 77K sur le système {or + 1 M.C. d'indium} une deuxième monocouche d'indium. La courbe (colonne 4 de la ligne 7 du tableau 64C) ΔR (T) ne présente plus l'augmentation importante Δ'R (T) qui se produisait entre 150K et 200K pour le système { or + 1 M.C. d'indium recuit à 200K + 1 M.C. } (cf. ligne 4 du tableau 64B) ou pour le système { or + 2 M.C. d'indium } (cf. ligne 8 du tableau 64C).

Une autre expérience peut être faite sur le système { or + 1 M.C. d'indium, recuit à 250K } : elle est décrite sur la ligne 9 du tableau 64C. On dépose 15 monocouches d'indium sur la précédente bicouche à 77K : la courbe 81 donne R=R(t) pendant le dépôt d'indium à 77K. Quand on recuit l'ensemble, ΔR (T) ne présente qu'une augmentation importante, située autour de 180K (étape II vraisemblablement). Il apparait donc que le recuit à 250K de la première monocouche d'indium entraine dans les deux cas la disparition de la première étape (I ou III observée vers 160K. Cependant l'amplitude de l'accroissement irréversible de la résistance qui intervient entre 200 et 250K est inférieure à celle des étapes I et III obtenues après le recuit à 200K.


E. T. Q.
sur 1 M. C.
recuite à 250K
1
.98
.96
R/R(t=1nm)
0
1
2
3
4
5
t : Surépaisseur d'indium (nm)

Courbe 81

Il s'agit donc d'un réarrangement différent des atomes à l'interface, pouvant éventuellement mettre en jeu un déplacement des atomes d'or, compte tenu de la température à laquelle le réarrangement intervient. Sans pouvoir donner plus de précision sur ce phénomène nous mentionnerons qu'il lui correspond un comportement particulier du travail de sortie mesuré dans des conditions analogues (courbe 82).

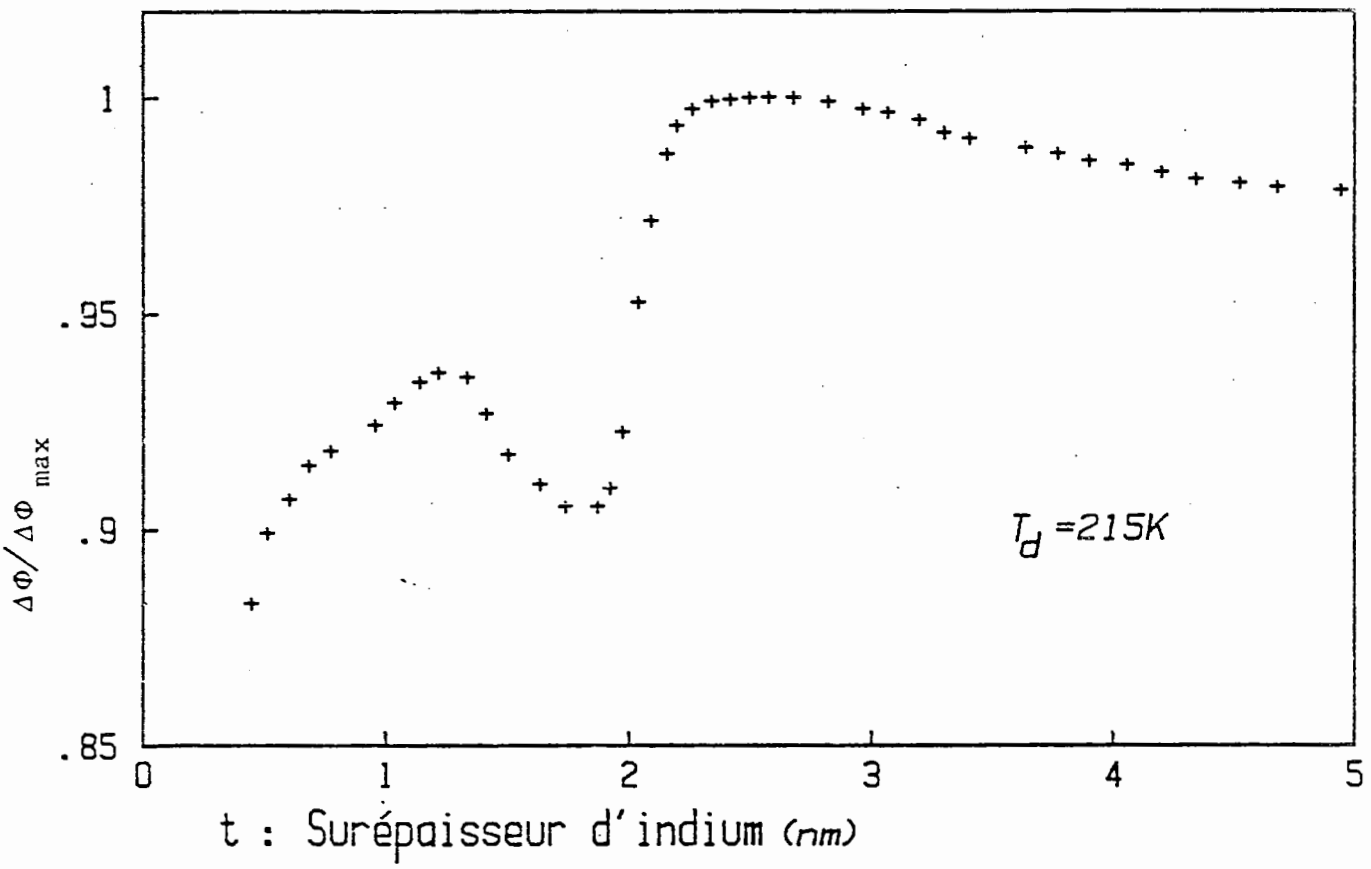
5.6.9.2. Dépôt de θ monocouches avec $\theta > 2$ M.C.

Si le recuit du système { or + θ M.C. d'indium avec $\theta > 2$ M.C. } est poursuivi jusqu'à 250K nous voyons qu'à partir de 200K ΔR (T) peut, suivant la série d'expériences, présenter deux allures :

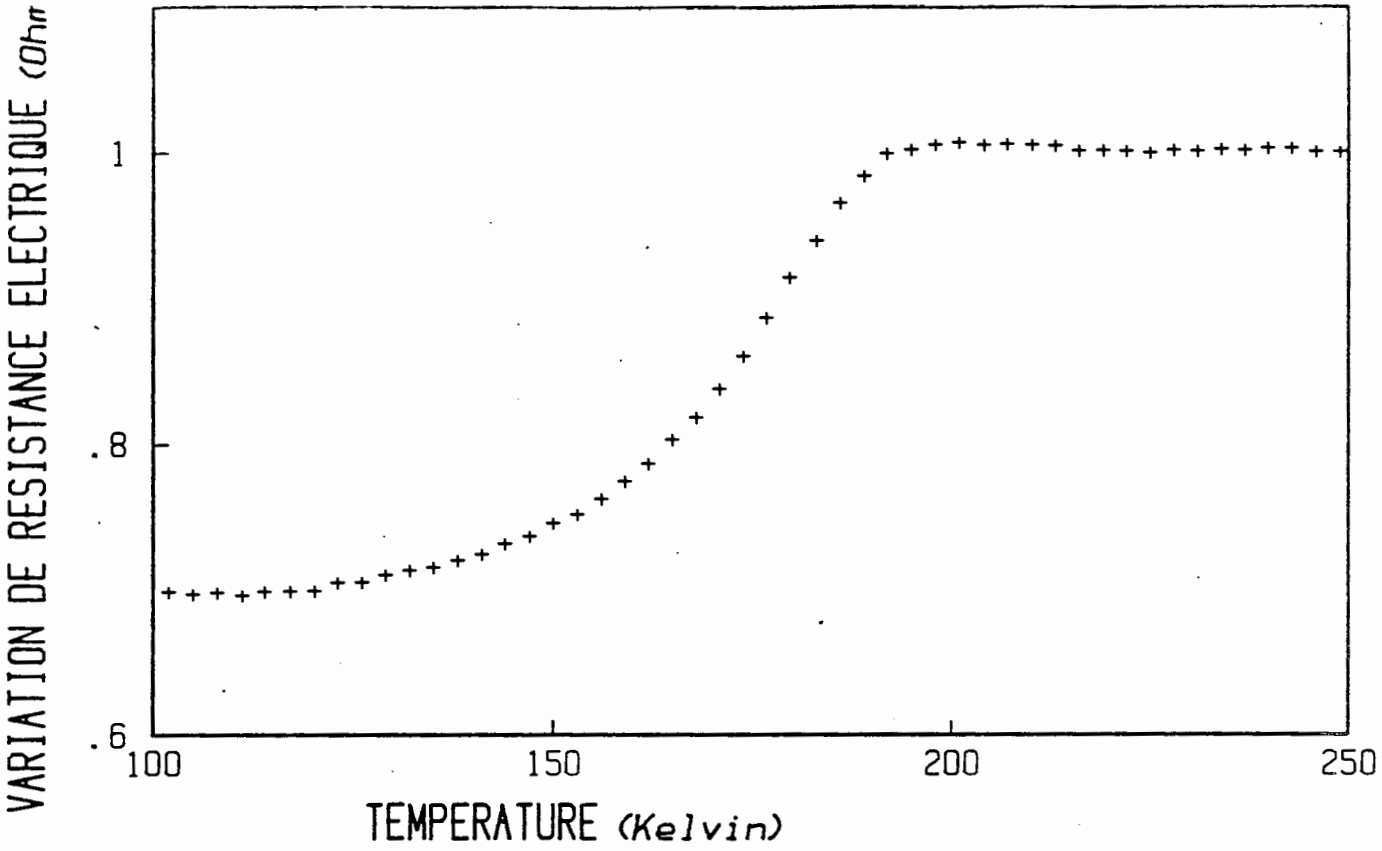
α) ou rester quasiment constante (courbe n° 83),

β) ou diminuer légèrement de manière irréversible (courbe n° 84).

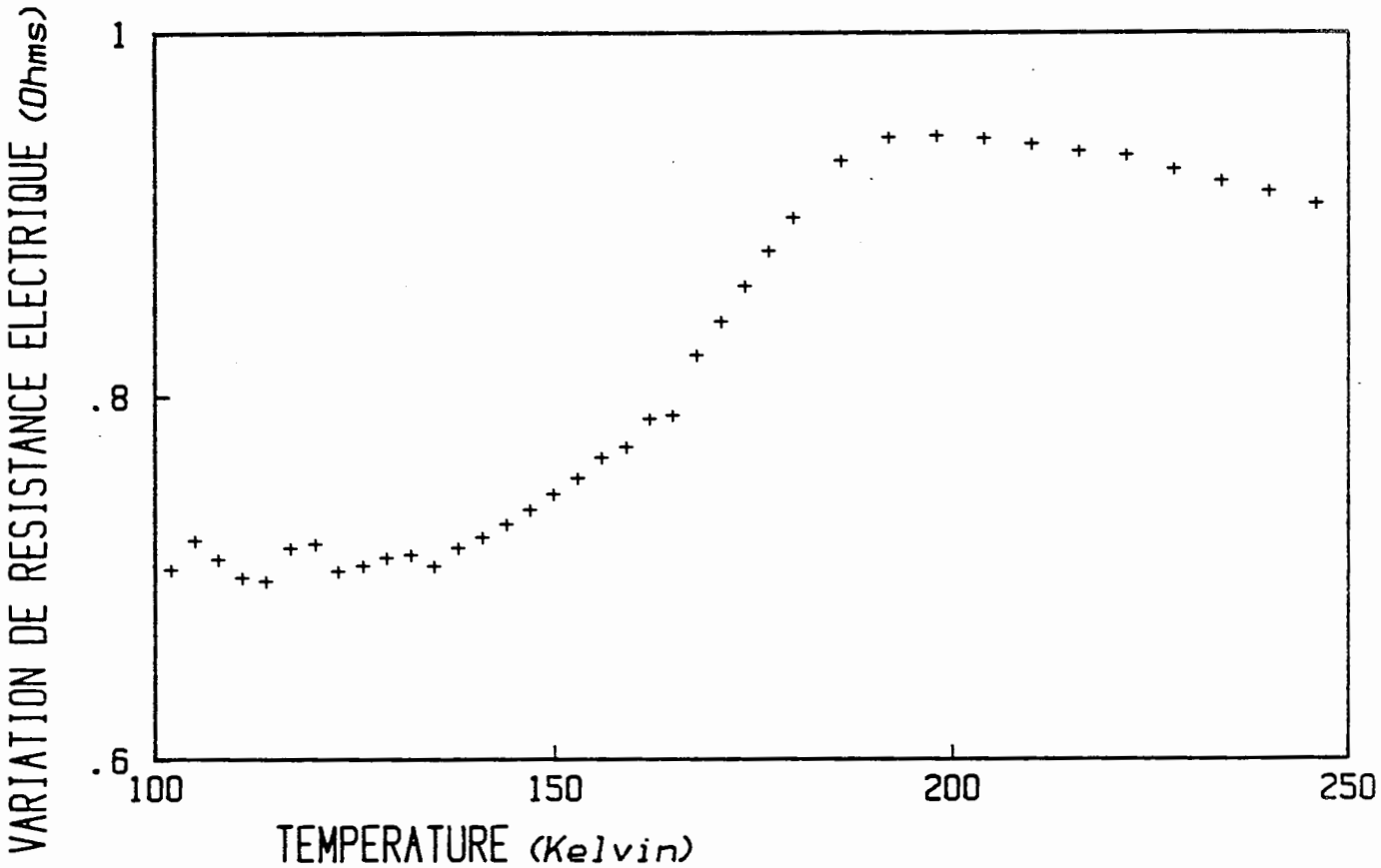
Les conditions expérimentales étaient apparemment les mêmes dans ces deux séries d'expériences. Les phénomènes n'ont pas reçu d'explication satisfaisante pour l'instant.



Courbe 82



Courbe 83



Courbe 84

CONCLUSION

Au cours du travail présenté ici nous avons étudié les propriétés des surfaces et interfaces de bicouches constituées par un substrat en or avec une surépaisseur d'indium, au moyen de la mesure de la résistance électrique ou du travail de sortie.

Le montage original de détermination du travail de sortie qui autorise la mesure pendant le dépôt des éléments évaporés sur le substrat nous a permis d'obtenir le résultat suivant :

- lors du dépôt d'indium à 77K sur le substrat d'or préalablement recuit, nous avons mis en évidence la présence d'oscillations d'effet de taille quantique (E.T.Q.) de période voisine de $\frac{\lambda F}{2}$ où λ_F est la longueur d'onde de Fermi de l'indium. Ce phénomène lié à la quantification de la composante normale aux surfaces du vecteur d'onde associé aux électrons de conduction montre que la barrière de potentiel à l'interface Au/In réfléchit partiellement les électrons de conduction contrairement aux conclusions de F. Schulte qui prévoyait l'existence de l'E.T.Q. uniquement dans les couches isolées. D'autre part les mesures ont montré que les oscillations d'E.T.Q. qui modulent la variation du travail de sortie lors du dépôt d'indium sont en opposition de phase (aux erreurs expérimentales près) avec celles qui avaient été observées dans les expériences de mesure de la résistance électrique.

Tout comme pour le travail de sortie la méthode de mesure de la résistan électrique ne perturbe pas les surfaces étudiées, contrairement à d'autres techniques expérimentales qui utilisent des électrons ou ions extérieurs au système pouvant ainsi contaminer ou chauffer localement l'échantillon. La sensibilité de cette méthode est grande et nous a permis de déceler des transfor mations localisées à l'interface Au/In survenant lors des recuits de ces bicouches.

Signalons que les propriétés électriques de cette interface peuvent être décrites dans le cadre de la théorie de Dimmich et Warkusz que nous avons adaptée au cas où l'une des deux couches a une épaisseur très faible devant le libre parcours moyen des électrons de conduction (E.C.) dans ce milieu. Ainsi nous avons pu proposer et réaliser une série d'expériences simples qui permettent de déterminer directement les deux coefficients R et T qui caractérisent le comportement des E.C. à l'interface entre les deux métaux : R (resp. T

est la probabilité pour un E.C. d'y subir une réflexion (resp. transmission) spéculaire - c'est à dire sans y être diffusé.

En contrepartie les causes de variation de résistance sont nombreuses et les interprétations souvent délicates. Cependant la mesure précise, in situ, des épaisseurs et l'association à d'autres techniques ont permis d'émettre des hypothèses qui peuvent expliquer les transformations d'interface décelées expérimentalement et que nous allons rappeler :

Nous avons étudié les courbes de variation de la résistance électrique pendant le recuit de bicouches constituées par un dépôt d'indium réalisé à 77K et d'épaisseur variable sur un substrat en or préalablement recuit. Nous avons montré que suivant l'épaisseur d'indium déposé (t_{In}) et la température maximale de recuit il se produit zéro, une ou deux augmentation (s) irréversible (s) de la résistance des bicouches :

→ la transformation II se produit autour d'une température de 180K pour t_{In} > 5 M.C. (M.C. = monocouche).

→ la transformation I a lieu pour t_{In} > 2 M.C. à une température qui décroît quand t_{In} augmente et qui reste constante (160K) au-delà de t_{In} = 5 M.C.

Nous avons pu montrer qu'il s'agissait d'un réarrangement irréversible localisé à l'interface qui augmente la résistance électrique et affaiblit les oscillations d'E.T.Q.

Nous avons vérifié que la transparence de l'interface aux électrons de conduction diminue fortement quand l'ensemble des deux transformations (I et II) se produit. Pour celà nous avons chiffré, pour différentes températ des bicouches, les coefficients de réflexion spéculaire R et de transmission spéculaire T déduits de la théorie de Dimmich et Warkusz. Utilisant les valeur des différentes grandeurs physiques - résistivités, ℓ.p.m. des électrons - que nous avions préalablement déterminées expérimentalement nous avons pu montrer le bon accord entre les résultats de la théorie de Dimmich et Warkusz et ceux de nos expériences à condition de prendre, pour les produits ℓ.p.m. de électrons de conduction par la résistivité du métal massif les valeurs obtenu dans le cadre du modèle à électrons libres avec un électron de conduction par atome d'or et trois par atome d'indium.

De plus, nous avons noté que le système { or + 1 monocouche d'indium recuit à 200K } se comportait comme une couche d'or nue , que ce soit vis-à-vis de l'E.T.Q. ou pour les dépôts ultérieurs d'indium suivis de recuit à 200K. Il est apparu aussi que la première monocouche d'indium sur l'or (111) était plus compacte (12 %) que celle déposée sur un substrat en indium (111).

A 77K la couche d'indium déposée sur l'or (111) croît par plans atomiques successifs. La première monocouche est comprimée en raison du désaccord des réseaux. Les contraintes induites dans la couche d'indium se relâchent au cours du recuit :

- l'étape (I) pourrait être associée à un réarrangement dans lequel la structure de la couche d'indium se rapproche de celle du métal massif, avec l'apparition de dislocations interfaciales.

- l'étape (II) pourrait être due à des "lignes de dislocations rectilignes"

Des expériences de microscopie électronique, par exemple, pourraient vérifier ces hypothèses. Cependant, l'appareillage utilisé devrait permettre d'atteindre des pressions de 10^{-10} Torr avec une pression partielle d'oxygène la plus faible possible afin d'en éviter le piégage par l'indium.

Nous avons ainsi vu que les méthodes d'investigation utilisées dans ce travail, en dépit de leur simplicité, ont fourni des renseignements précieux sur la croissance cristalline de deux matériaux l'un sur l'autre et pourraient être employées avec d'autres bicouches, voire multicouches.

-=-=-=-

BIBLIOGRAPHIE

1 J.P. Changeux, in : L'homme neuronal, 1983, Ed. Fayard, p. 64.

2 G. Bastard, E.E. Mendez, L.L. Chang et L. Esaki, Phys. Rev. B 26 (1982) 1974.

3 J.P. Chauvineau, J. Corno, D. Naccache, L. Névot, B. Pardo et L. Valiergue, J. Optics (Paris) 15 (1984) 265.

4 N. Hosoïto, K. Kawaguchi, T. Shinjo, T. Takada et Y. Endo, J. Phys. Soc. Japan 53 (1984) 2657.

5 M.S.P. Lucas, Appl. Phys. Letters 4 (1964) 73.

6 J.M. Ziman, in : Electrons and Phonons, 1967, Ed. Oxford Univ. Press, p. 285.

7 M. Kohler, Z. Phys. 126 (1949) 495.

8 S. Kawata et T. Kino, J. Phys. Soc. Japan 39 (1975) 684.

9 T. Endo et T. Kino, J. Phys. Soc. Japan 46 (1979) 1515.

10 K. Fuchs, Proc. Camb. Philos. Soc. 34 (1938) 100.

11 E.H. Sondheimer, Adv. in Phys. 1 (1952) 1.

12 M.S.P. Lucas, Appl. Phys. Letters 4 (1964) 73.

13 E.J. Gillham, J.S. Preston et B.E. Williams, Phil. Mag. 46 (1955) 1051.

14 A.E. Ennos, Brit. J. Appl. Phys. 8 (1957) 113.

15 K.L. Choppra, L.C. Bobb et M.H. Francombe, J. Appl. Phys. 34 (1963) 1699.

16 J.E. Parrot, Proc. Phys. Soc. 85 (1965) 1143.

17 J.M. Ziman, in : Electrons and Phonons, 1967, Ed. Oxford Univ. Press, p. 456.

18 S.B. Soffer, J. Appl. Phys. 38 (1957) 1710.

19 J.P. Chauvineau et P. Croce, C. R. Acad. Sci. 266-B (1968) 1622.

20 A.F. Mayadas, M. Shatzkes et J.F. Janak, Appl. Phys Letters 14 (1969) 345.

21 C.R. Tellier et A. J. Tosser, in : Size Effects in Thin Films, 1982, Ed. Elsevier Publishing Company.

22 M.S.P. Lucas, Appl. Phys. Letters 4 (1964) 73.

23 M.S.P. Lucas, J. Appl. Phys. 36 (1965) 1632.

24 K.L. Chopra et M.R. Randlett, J. Appl. Phys. 38 (1967) 3144.

25 R. Dimmich et F. Warkusz, Thin Solid Films 109 (1983) 103.

26 J.P. Chauvineau et C. Marlière, Thin Solid Films (à paraître).

27 A. J. Finch et A. G. Quarrell, Proc. Phys. Soc. (London) 48 (1934) 148.

28 I. Markov et A. Milchev, Surf. Sci. 136 (1984) 519.

29 F.C. Frank et J.H. Van der Merwe, Proc. Roy. Soc. (London) A198 (1949) 205.

30 F.C. Frank et J.H. Van der Merwe, Proc. Roy. Soc. (London) A198 (1949) 216.

31 A. Milchev et I. Markov, Surf. Sci. 136 (1984) 503.

32 I. Markov et A. Milchev, Surf. Sci. 136 (1984) 519.

33 I. Markov et A. Milchev, Surf. Sci. 145 (1984) 313.

34 J.H. Van der Merwe, J. Appl. Phys. 34 (1963) 117.

35 J.H. Van der Merwe, J. Appl. Phys. 34 (1963) 123.

36 E. Wigner et J. Bardeen, Phys. Rev. 48 (1935) 84.

37 J. Bardeen, Phys. Rev. 49 (1936) 653.

38 J. Hölzl et F.K. Schulte, in : Solid Surface Physics, vol. 85 (1979), Ed. Springer.

39 P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B136 (1964) 864.

40 W. Kohn et L.J. Sham, Phys. Rev. A140 (1965) 1133.

41 N.D. Lang, in : Solid State Physics, Eds F. Seitz, D. Turnbull et H. Ehrenreich (Academic Press, N.Y., 1973), vol. 28, p. 225.

42 N.D. Lang et W. Kohn, Phys. Rev. B7 (1973) 3541.

43 J.R. Smith, Phys. Rev. A181 (1969) 522.

44 D. Steiner et E.P. Gyftopoulos : " An equation for the prediction of bare work functions " ; in : Proc. 27th Conf. on Phys. Electronics, Cambridge, Mass., 1967, p. 160.

45 R. Smoluchowski, Phys. Rev. 60 (1941) 661.

46 F.K. Schulte, Surf. Sci. 55 (1976) 427.

47 J. Friedel, Phil. Mag. Supplement 3 (1954) 446.

48 F. K. Schulte, Phys. Stat. Sol. (b) (1977) 149.

49 R. Stratton, Phys. Letters 19 (1965) 556.

50 J.P. Chauvineau, Surf. Sci. 93 (1980) 471.

51 J. Hölzl et P. Schrammen, Appl. Phys. 3 (1974) 353.

52 P. Schrammen, Thesis TU Clausthal (1973).

53 J.P. Chauvineau, P. Croce, G. Devant et M.F. Verhaeghe, J. Vacuum Sci. Tech. 6 (1969) 776.

54 L. Névot et P. Croce, R. Phys. Appl. 15 (1980) 761.

55 W.K. Burton, N. Cabrera et F.C. Frank, Phil. Trans. Roy. Soc. London A243 (1951) 299.

56 L. Névot, Acta Electr. 24 (1981) 255.

57 P. Croce, M. Gandais et A. Marraud, Rev. Opt. 40 (1961) 555.

58 G.T. Meaden, in : Electrical Resistance of Metals, Ed. Heywood.

59 J.P. Chauvineau et C. Pariset, Surf. Sci. 36 (1973) 155.

60 F.C. Frank et J.H. Van der Merwe, Proc. Roy. Soc. (London) A198 (1949) 205.

61 J.P. Chauvineau, J. of Crystal Growth 53 (1981) 505.

62 G.T. Meaden, in : Electrical Resistance of Metals, Ed. Heywood.

63 F.J. Blatt, A. Burmester et B. La Roy, Phys. Rev. 155 (1967) 611.

64 A.M. Toxen, Phys. Rev. 123 (1961) 442.

65 C. Pariset, Thèse, Univ. Paris XI, 1976.

66 A.J. Hughes et J.P.G. Shepherd, J. Phys. C (Solid St. Phys.) 2 (1969) 661.

67 J.A. Rayne, Phys. Rev. 129 (1963) 652.

68 J.P. Chauvineau et C. Pariset, J. Physique 37 (1976) 1325.

69 V.B. Sandomirskii, Sov. Phys. JETP 25(1967) 101.

70 D. Chattarji, in : The Theory of Auger Transitions, 1976, Academic Press, p. 235.

71 T.E. Gallon, Surf. Sci. 17 (1969) 486.

72 D.C. Jackson, T.E. Gallon et A. Chambers, Surf. Sci. 36 (1973) 381.

73 J.P. Chauvineau, C. Marlière et C. Pariset, Proc. 9th Int. Vacuum Congress, Madrid (1983) 141, Ed. J.L. de Segovia.

74 B.T. Jonker, N.C. Bartelt et R.L. Park, Surf. Sci. 127 (1983)183.

75 B.T. Jonker et R.L. Park, Surf. Sci. 146 (1984) 93.

76 B.T. Jonker et R.L. Park, Surf. Sci. 146 (1984) 511.

77 J. Hölzl et F.K. Schulte, in : Solid Surface Physics, vol. 85 (1979), Ed. Springer, p. 89.

78 Yu. F. Komnik, E.I. Buckhshtab, Yu. V. Nikitin, F.I. Chuprinin et C. Sulkowski, Thin Solid Films 11 (1972) 43.

79 I.O. Kulik, JETP Letters 5 (1967) 345.

80 C. Pariset, Thèse, Univ. Paris XI, 1976, p. 127.

81 F. Hila et M. Gillet, Thin Solid Films 98 (1982) 23.

82 F. Hila et M. Gillet, Thin Solid Films 98 (1982) 33.

83 J.H. Van der Merwe, Proc. Phys. Soc. (London) A63 (1950) 616.

84 J.H. Van der Merwe, J. Appl. Phys. 34 (1963) 117.

85 J.H. Van der Merwe, J. Appl. Phys. 34 (1963) 123.

86 J.H. Van der Merwe, Treatise Mater. Sci. Technol. 2 (1973) 1.

87 J. Friedel, in : Dislocations, 1964, Ed. Pergamon Press.

-=-