

INTERPRETATION DE CERTAINES PROPRIETES DE FILMS GRANULAIRES DE NICKEL

S. MONCHAUD, S. ROLLAND, et R. GRANGER

Institut National des Sciences Appliquees, Département de Physique, 35031 – Rennes Cedex, France

(Received December 10, 1973, in final form April 22, 1974)

Des films granulaires de nickel (grains de 100 Å environ) sont obtenus par évaporation sur substrat d'alumine en ultra-vide puis recouverts d'une couche d'alumine. La structure et la conductivité électrique de ces grains sont étudiées. La mise en oeuvre de l'analyse par rétrodiffusion d'ions Hélium et les examens au microscope électronique permettent d'estimer les effets d'une oxydation thermique sur ces condensats.

Granular nickel films (mean particle size 100 Å) are obtained through evaporation on alumina substrates under high vacuum then coated with alumina. The structure and conductivity of these films are studied. An estimation of the oxidation of the nickel particles has been obtained through electron microscopy and Helium ion back scattering.

1 INTRODUCTION

L'étude de la conduction électrique à travers de petites particules métalliques (dimension de l'ordre de 100 Å) a fait, l'objet d'un grand nombre de travaux tant expérimentaux que théoriques.

Certains concernent la pulvérisation simultanée de petites particules métalliques et d'isolant^{1,2}. D'autres se rapportent à des films granulaires discontinus^{3,4} déposés sur substrat diélectrique ionique^{5,6,7} ou isolant^{8,9}.

Néanmoins la dégradation rapide de ces films, résultat de mécanismes complexes de pollution et d'oxydation rend délicate l'interprétation des résultats expérimentaux.

C'est pourquoi nous avons réalisé plusieurs configurations constituées à partir de particules de nickel recouvertes d'alumine.

2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1 *Préparation des Echantillons*

Les films métalliques granulaires étudiés sont constitués de particules de nickel déposées par évaporation sur un substrat d'alumine. Pour assurer l'homogénéité du milieu dans lequel se trouvent les particules et éviter une pollution de la surface, on les recouvre d'une couche d'alumine.

Cette configuration n'a, à notre connaissance, jamais été étudiée. Les échantillons sont réalisés dans

un banc d'évaporation à ultra-vide ULTEK à pompage ionique et sublimation de titane; le vide atteint est de l'ordre de 10^{-8} Torr en fin d'évaporation; les évaporations sont réalisées, à température ambiante, à l'aide d'un canon à électrons à quatre creusets qui permet une succession d'opérations sans ouverture de l'enceinte.

Le substrat est une plaquette de corindon, ou une couche épaisse d'alumine ou encore une couche d'aluminium oxydé.

On réalise les contacts électriques par évaporation d'or sur le substrat, puis on dépose entre ces contacts, à température ambiante, les particules de nickel.

Pour permettre une étude de la couche granulaire au microscope électronique, une grille de carbone est placée dans l'enceinte à ultravide à côté du substrat d'alumine. Les matériaux utilisés pour la réalisation des échantillons sont de pureté 5N.

L'étude électrique est faite sur des échantillons de surface utile 20 mm^2 , de largeur 5 mm, la distance entre les électrodes est de 4 mm. Pour étudier l'influence de l'oxydation des particules de nickel, certains échantillons ont été chauffés à 270°C environ pendant une heure dans un tube en quartz sous un courant d'oxygène humide. Ces échantillons oxydés sont ensuite recouverts d'alumine.

2.2 *Structure et épaisseur des films granulaires*

2.2.1 *Contrôle des paramètres d'évaporation*
L'épaisseur moyenne des couches granulaires de nickel est estimée par la méthode interférentielle, à

l'aide d'un "Åscope Varian" et par extrapolation de résultats obtenus sur des couches de plus de 100 Å d'épaisseur.

Cette épaisseur *moyenne* est de 12 Å environ. Cela nous permet simplement de donner un ordre de grandeur de cette épaisseur.

La variation de fréquence d'oscillation d'un quartz vibrant qui reçoit la même épaisseur de matériau évaporé que l'échantillon, nous sert de repère pour assurer la reproductibilité des couches granulaires

étudiées. Cette variation de fréquence est notée Δf . La vitesse d'évaporation a été maintenue constante et identique pour tous les échantillons ($\Delta f/\Delta t = 20$ Hz minute environ).

2.2.2 Micrographies électroniques des couches

Les visualisations faites au microscope portent sur les trois types de couches granulaires notées N_1 , N_2 ou N_3 (Figure 1). Pour étudier une éventuelle influence de la nature du substrat sur la topologie des

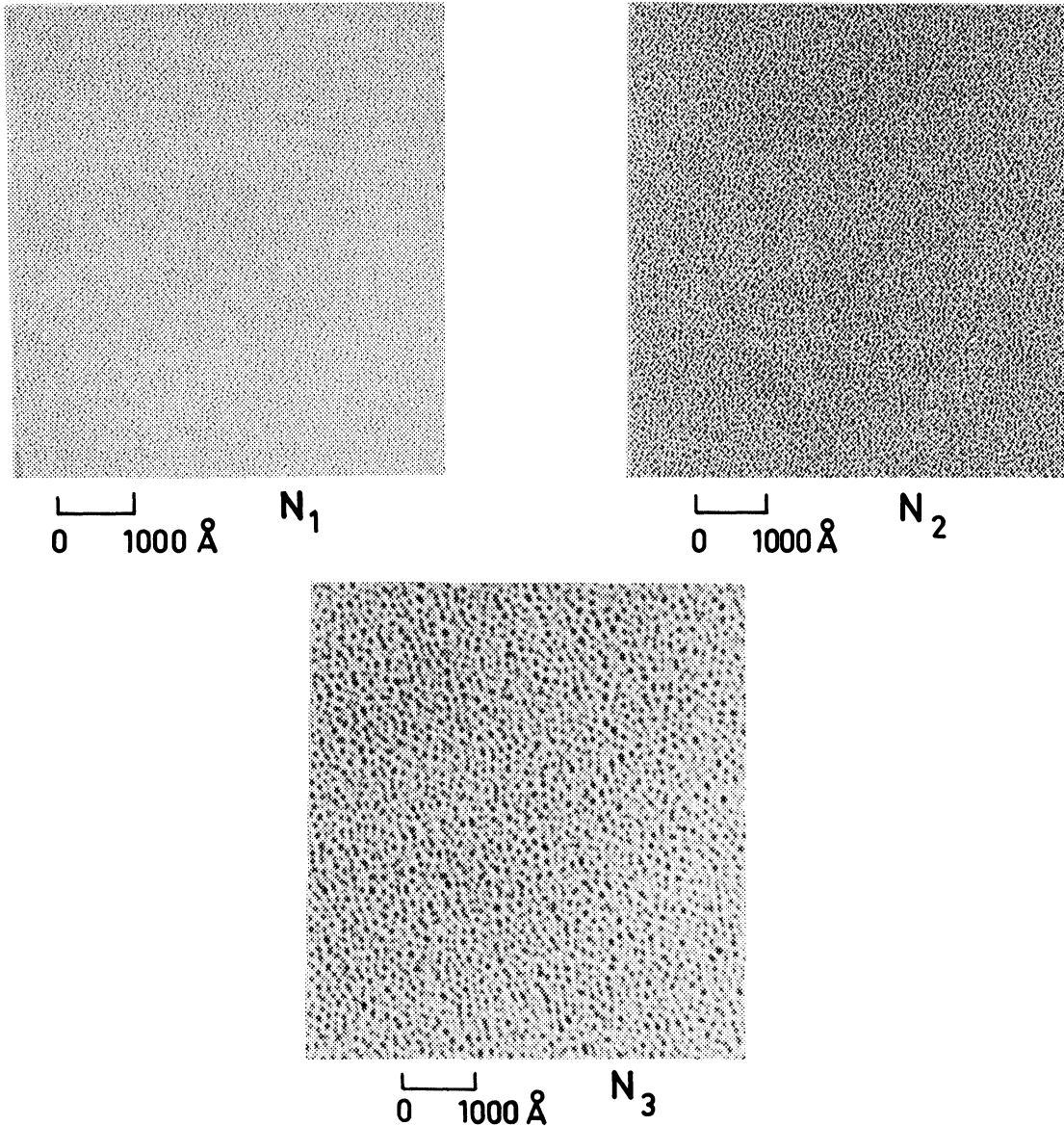


FIGURE 1 Micrographies de couches granulaires de nickel déposées par évaporation sur un substrat de carbone amorphe.

grains de la couche, des dépôts de nickel de type N₁ ont été réalisés sur une plaquette clivée de NaCl qui a été dissoute avant examen, sur une fine couche d'alumine et sur un substrat de carbone. L'examen des micrographies, obtenues par la technique des répliques, n'a pas révélé de différences appréciables d'aspect des couches ainsi obtenues.

Sur la Figure 1 on constate que la taille des grains croît de N₁ à N₃ ainsi que la distance entre grains; L'examen des micrographies nous a permis d'évaluer le densité *moyenne* d'ilôts notée No (Tableau 1).

TABLEAU 1

Estimation de la taille des particules et de la distance entre particules

Type de l'échantillon	N ₁	N ₂	N ₃
Variation de fréquence du quartz vibrant Δf(Hz)	80	90	100
Densité <i>moyenne</i> d'ilôts No 10 ⁻¹⁰ (mm ⁻²)	1.56	1.06	0.61
2a (Å) (d'après la formule de Hill)	76	276	360
d (Å) (avec les résultats ci-dessus)	10	18	75
2a (Å) (d'après le modèle d'Hartman)	103	272	296

On peut constater la bonne concordance des tailles obtenues à partir des deux modèles.

3. PROPRIETES ELECTRIQUES DES FILMS GRANULAIRES

Les couches granulaires étudiées ont des résistances très élevées (supérieures au MΩ). On mesure simultanément la tension continue appliquée à l'échantillon et le courant qui circule dans celui-ci par la tension aux bornes d'une résistance en série, le domaine de température exploré est 77°K-300°K.

Les variations du logarithme népérien de la conductance des couches (ln σ) en fonction de √F_x apparaissent sur la Figure 2 où F_x est le champ électrique moyen appliqué dans le plan de la couche.

La conductance est indépendante du champ électrique jusqu'à 100 V/cm pour N₁, 50 V/cm pour N₂, 20 V/cm pour N₃. Au-delà de ces valeurs une dépendance linéaire en fonction de √F_x apparaît.

On a étudié la variation de conductance des couches en fonction de la température (cf. Figure 3) pour des valeurs de champ F_x inférieures à 20 V/cm.

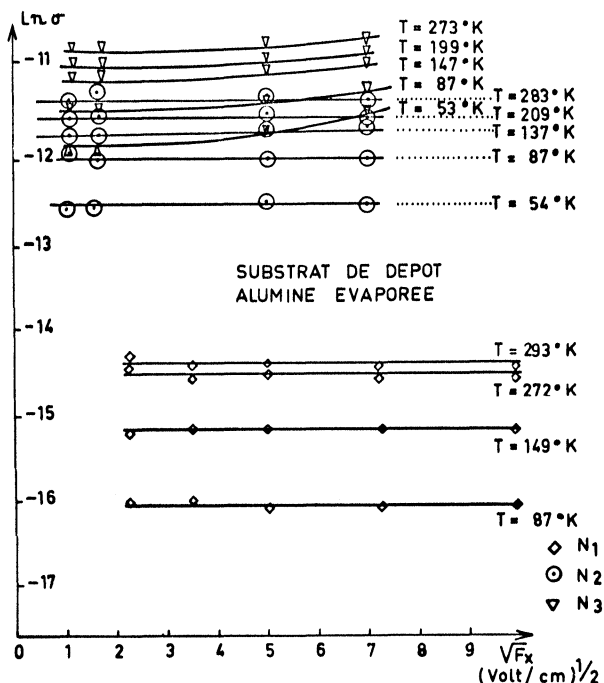


FIGURE 2 Variation du logarithme de la conductance des couches granulaires en fonction de √F_x où F_x est le champ électrique moyen appliqué dans le sens de la couche.

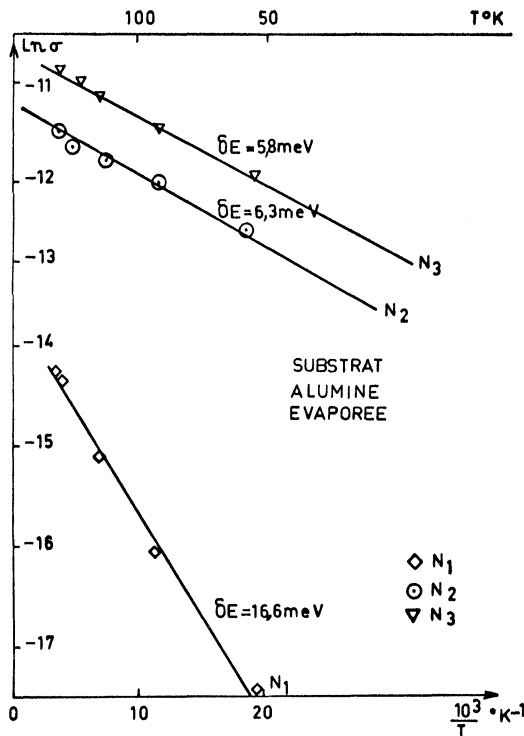


FIGURE 3 Variation du logarithme de la conductance de couche, en fonction 1/T où T est la température de l'échantillon.

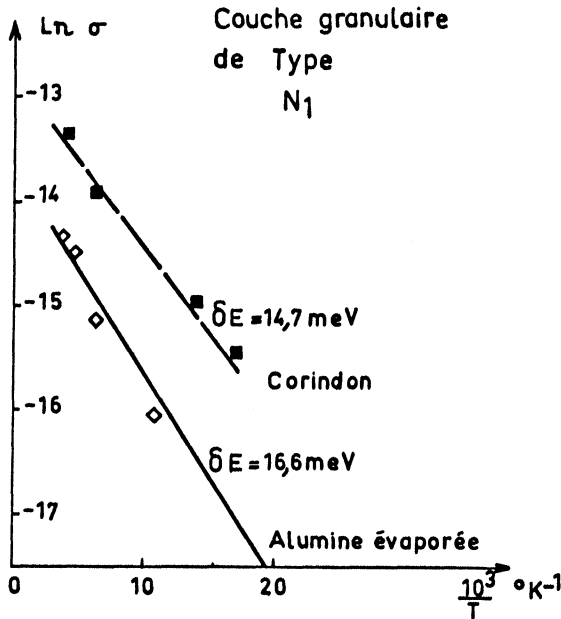


FIGURE 4 Variations de $\log \sigma$ en fonction $1/T$ pour deux échantillons de type N_1

On constate que pour toutes les couches, les variations de $\ln \sigma$ avec $1/T$ sont linéaires. D'autre part la conductance des couches diminue de N_3 à N_1 .

La Figure 4 montre les variations de $\log \sigma$ en fonction de $1/T$ pour deux échantillons de type N_1 préparés l'un sur substrat de corindon, l'autre sur substrat d'alumine évaporée. A champ électrique faible ces variations sont tout à fait comparables.

4. ESSAIS D'INTERPRETATION

4.1 Mise en évidence d'un processus tunnel active entre grains

Les courbes des Figures 3 et 4 correspondent à une loi de variation de la forme $\log \sigma = -\Delta\phi/KT + \text{Cte}$, ceci caractérise soit une conduction tunnel avec une énergie d'activation $\delta E = \Delta\phi$, soit une conduction thermoélectrique à laquelle correspond le travail d'extraction de l'électron $W = \Delta\phi$.

De la pente des courbes, on déduit $\Delta\phi$

Pour N_1 $\Delta\phi = 16,6$ meV

Pour N_2 $\Delta\phi = 6,3$ meV

Pour N_3 $\Delta\phi = 5,8$ meV

Cette valeur de $\Delta\phi$ est très petite par rapport à la valeur de l'énergie nécessaire pour transférer un

électron de nickel dans l'alumine, cette énergie, mesurée expérimentalement, étant de l'ordre de 1 eV^{10} . Le mécanisme de conduction apparaît être un processus tunnel activé entre grains avec $\Delta\phi = \delta E$ comme l'a établi Nifontoff¹¹.

4.2 Détermination de la distance entre particules et de leur taille

Les résultats précédents, obtenus à champ électrique faible, permettent de déduire des valeurs de δE une valeur moyenne de la taille des particules à l'aide de la formule de Hill³.

$$\delta E = \frac{e^2}{\epsilon_r \epsilon_0} \left(\frac{(a+d)}{a(2a+d)} \right) - F_x e(2a+d) \quad (1)$$

où a est le rayon d'une particule (supposée sphérique); ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide; ϵ_r la constante diélectrique relative du diélectrique; F_x le champ électrique appliqué.

Aux faibles champs F_x on peut se limiter au premier terme de cette expression. Hartman⁹ a donné, à partir d'une autre approche l'expression de δE :

$$\delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ms(2a)\epsilon_r} \quad (2)$$

où m est la masse de l'électron; ϵ_r la constante diélectrique relative du diélectrique; s la distance entre les atomes plus proches voisins du matériau constituant un grain; $2a$ est la dimension moyenne de la particule.

Un film granulaire est assimilé à un ensemble de particules de forme et de taille identiques équiréparties dans un plan. Nous avons choisi la forme hémisphérique pour représenter les particules parce qu'elle nous paraît une bonne approximation de la forme réelle des particules. L'examen des micrographies conduit à prendre pour configuration celle de l'arrangement compact.

Le motif élémentaire est un triangle équilatéral de côté $(d+2a)$ où d est la distance entre les particules et $d+2a$ la distance entre les deux centres de ces mêmes particules. Sa surface est $\sqrt{3}(2a+d)^2/4$. Une particule étant commune à six motifs élémentaires formés chacun de trois particules on peut considérer qu'une demi-particule est associée à chaque motif élémentaire; on en déduit le nombre de particules contenues dans une surface de film $L \cdot l$

$$N = \frac{L \cdot l}{(\sqrt{3}/2)(2a+d)^2}$$

où

$$2a + d = \left(\frac{2Ll}{\sqrt{3N}} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Le volume total correspondant à ces N particules est $V = 2\pi a^3 N/3$

Les résultats sont présentés dans le Tableau 1 où on a pris pour constante diélectrique de l'alumine la valeur habituelle $\epsilon_r = 8.8^{12}$ et pour distance entre atomes plus proches voisins du nickel $s = 2.49 \text{ \AA}$.

5 ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'OXYDATION DES PARTICULES DE NICKEL

Nous avons déposé une couche granulaire de Nickel de type N_1 , sur un substrat d'alumine. Après oxydation thermique à 270°C sous courant d'oxygène humide pendant une heure, les films préalablement recouverts d'alumine présentent une impédance non mesurable avec notre appareillage (supérieure à $100 \text{ M}\Omega$).

Par suite de la forte diminution du courant tunnel observé dans le domaine de températures de nos expériences ($77^\circ\text{K} - 300^\circ\text{K}$), on peut seulement en déduire la conclusion qualitative que la distance entre particules a augmenté après oxydation.

La diffraction électronique a révélé l'existence d'oxyde de nickel sur des couches de type N_1 oxydées (cf. Figure 5).

L'analyse par rétrodiffusion d'ions He^+ a été faite sur une couche granulaire de nickel de type N_1 déposée sur un film d'aluminium oxydé dont le support est une plaquette de verre. Cette méthode¹³ consiste à bombarder l'échantillon par des ions He^+ monocinétiques. La perte d'énergie d'ions rétrodiffusés est caractéristique de la nature des milieux rencontrés par les ions et du trajet parcouru dans ceux-ci. Le nombre d'ions rétrodiffusés augmente avec la masse de matériau rencontré.

La Figure 6 représente le nombre d'ions rétrodiffusés en fonction de leur énergie. La masse de matériau rencontré est proportionnelle à l'aire du pic correspondant. L'échantillon non oxydé sert de référence. Après oxydation la courbe en trait plein montre une diminution de la masse de nickel, une augmentation de la masse d'alumine et un déplacement vers le substrat des pics caractéristiques de ces deux matériaux.

Ceci traduit l'oxydation incomplète des particules de nickel et la poursuite de la formation de l'alumine au dépend de l'aluminium.

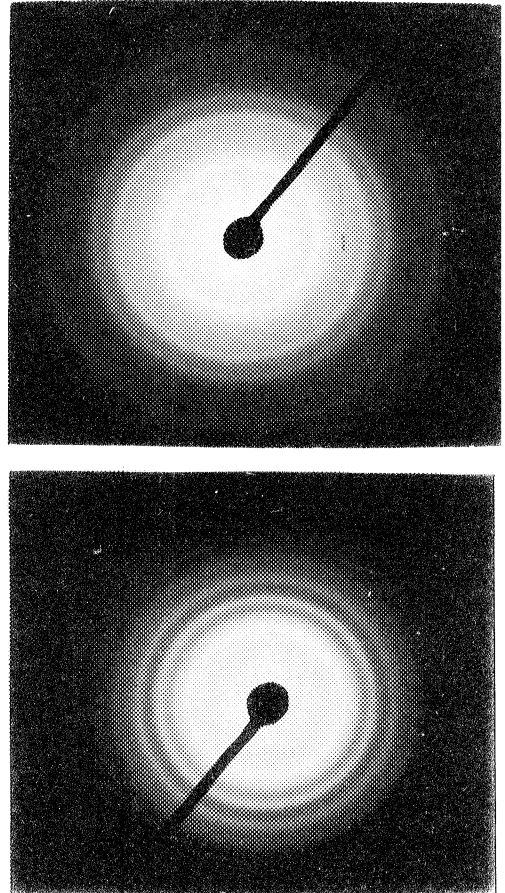


FIGURE 5 Diffraction électronique sur un ensemble de particules de nickel.

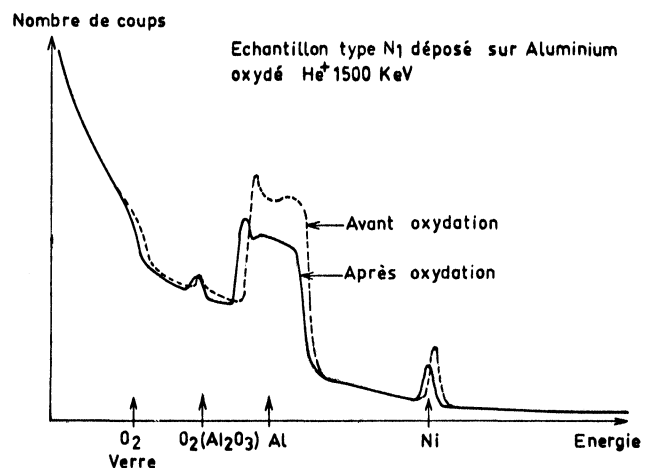


FIGURE 6 Analyse par rétrodiffusion d'ions He^+

A partir de cette étude, nous pourrions tenter de donner une estimation de la taille des particules et de la distance entre les particules du film oxydé. Supposons que l'arrangement compact décrit bien la topologie des grains après oxydation et que la densité *moyenne* des grains reste inchangée après oxydation; dans ces conditions $d + 2a$ reste constant pour un échantillon de type N_1 , $d + 2a = 86 \text{ \AA}$.

D'autre part le rapport des aires sous les pics caractéristiques du nickel sur la figure après et avant oxydation doit être égal au rapport des masses de nickel libre après et avant oxydation soit $M'/M = 0,67$ si on pose que M représente la masse de nickel déposé sur la surface de l'échantillon. On tire alors de la formule 3 pour l'échantillon de type N_1 oxydé

$$\left(\frac{a'}{a}\right)^3 \approx 0,67 \text{ où } a' \text{ est le nouveau rayon de la particule}$$

d'où

$$2a' \approx 66 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad d' \approx 20 \text{ \AA}$$

Ces résultats (en particulier la distance entre particules) ne sauraient expliquer quantitativement la très forte augmentation de résistance de nos films après oxydation. Il est probable que simultanément à l'oxydation il se produit une migration des particules de nickel et peut-être une coalescence¹⁵. Une étude approfondie serait nécessaire pour donner une interprétation complète du phénomène.

6 CONCLUSION

Le but de cette étude était d'étudier la structure de films granulaires de nickel préparés dans des conditions satisfaisantes de reproductibilité. Cette reproductibilité a été assurée par l'utilisation d'une technique originale de préparation des échantillons: évaporation en ultra-vide du film granulaire de nickel sur substrat d'alumine suivie de l'évaporation d'une couche d'alumine. On a pu ainsi éviter la pollution ultérieure et le vieillissement du film granulaire avec le temps. En outre le film se trouve ainsi dans un milieu parfaitement défini. Il faut noter ici que les coefficients de dilation thermique du nickel et de l'alumine sont du même ordre de grandeur et très faibles $[(\Delta/l_0) \approx 10^{-5} \text{ K}^{-1}]$.¹⁴ De plus ces effets sont d'autant plus faibles que l'adhésion entre le grain métallique et l'isolant qui l'entoure est meilleure³, cas

dans lequel nous nous sommes efforcés de nous placer. Pour ces deux raisons nous avons négligé l'influence de ces effets.

L'étude de la conduction électrique de ces films noyés dans l'alumine, a mis en évidence une conduction tunnel entre particules avec énergie d'activation. Nous avons pu déterminer expérimentalement cette énergie qui est liée directement à la dimension des particules.

Partant d'un modèle simple nous avons pu estimer la taille *moyenne* des grains et la distance *moyenne* entre ceux-ci.

Une analyse par rétrodiffusion d'ions H_e^+ a permis de suivre le processus d'oxydation thermique des ces films.

Cette méthode d'analyse est à notre connaissance utilisée pour la première fois dans ce genre d'étude.

On a pu en déduire une estimation des effets de l'oxydation sur un film métallique granulaire.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Monsieur Guivarc'h, du Centre National d'Etudes et Télécommunications de Lannion-France, pour l'aide apportée à l'étude structurale de nos échantillons.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Devenyi, R. Manilad and R. M. Hill, *Phys. Rev. Lett.* **29** 1738 (1972).
2. P. Sheng and B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.* **28** 34 (1972).
3. R. M. Hill, *Proc. R. Soc. A.* **309** 377 (1969).
4. D. S. Herman and T. N. Rhodin, *J. Appl. Phys.* **37** 1594 (1966).
5. L. Y. Wei, *J. Chem. Phys.* **39** 2709 (1963).
6. L. S. Palatnik and B. T. Boiko, *Sov. Phys. - Dokl.* **14** 1211 (1970).
7. B. T. Boiko and L. S. Palatnik, *Sov. Phys. - Solid State* **12** 1882 (1972).
8. C. A. Neugebauer and M. B. Webb, *J. Appl. Phys.* **33** 74 (1962).
9. T. E. Hartman, *J. Appl. Phys.* **34** 943 (1963).
10. B. Bouat, Thèse de 3^{ème} Cycle, Montpellier (1966) *Non Publiée*.
11. M. N. Nifontoff, *Comptes Rendus Acad. Sci. France.* **236** 2486 (1953).
12. K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena* (McGraw-Hill, New York 1969) p. 472.
13. A. Guivarc'h and L. Berthou, *Document de Travail CPM/PMT/12 CNET Lannion*.
14. R. K. Kirby, *American Institute of Physics Handbook* (McGraw-Hill, New York 2^{ème} Éd. 1963).
15. J. J. Meotois, M. Gauch and A. Masson, *Surface Sci.* **30** 43 (1972).



Hindawi

Submit your manuscripts at
<http://www.hindawi.com>

