

Numéro d'ordre :

THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

NGUYEN Tân Tuấn Anh

1^{re} THESE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ADSORPTION ET DE LA
NUCLÉATION DE L'INDIUM SUR SUBSTRATS DE SILICIUM**

2^e THESE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 21 mai 1973 devant la Commission d'Examen

MM. J.-C. BARBIER

Président

M. RODOT

P. DUCROS

J.B. HUDSON

B.K. CHAKRAVERTY

} *Examineurs*

J'exprime ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur L. Néel, Prix Nobel de Physique, qui m'a accueilli dans son Laboratoire.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur J.C. Barbier, Monsieur M. Rodot, Directeur de Recherche au C.N.R.S., et Monsieur le Professeur P. Ducros d'avoir bien voulu accepter de siéger en qualité de Président et d'Examineurs du Jury de cette thèse.

Monsieur J.B. Hudson, Professeur au Rensselaer Polytechnic Institute de Troy (New York), a toujours bien voulu s'intéresser à ce travail et m'a fait profiter de ses expériences et de ses conseils. Qu'il trouve ici l'expression de mes vifs remerciements.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur B.K. Chakraverty, Maître de Recherche au C.N.R.S., Directeur du Groupe des Transitions de Phases, qui m'a proposé le sujet de cette étude et qui a dirigé mon travail.

Je remercie Monsieur R. Cinti, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour les discussions fructueuses que nous avons eues tout au long de ce travail.

Mes remerciements s'adressent à tous mes camarades techniciens et chercheurs du Groupe qui m'ont toujours apporté leur aide efficace et dévouée, en particulier Messieurs Grieco, Mistral, Salle, Brozy et Plante. Je remercie Madame MAIO pour le soin avec lequel elle a assuré la dactylographie de ce mémoire.

S O M M A I R E

	<u>P.</u>
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - ADSORPTION ET NUCLEATION ETAT ACTUEL DES THEORIES ET DES EXPERIENCES	4
I.1. Accommodation thermique	4
1 - Définitions	4
2 - Echange d'énergie	5
I.2. Adsorption	
1 - Formation de la population d'adatomes	8
2 - Temps moyen de séjour	10
3 - Energie d'adsorption	14
4 - Variations de l'énergie d'adsorption	21
5 - Remarque	
I.3. Nucléation hétérogène sur substrats solides	23
1 - Théorie capillaire	25
2 - Autres modèles théoriques de la nucléation	31
3 - Vérifications expérimentales	35
CHAPITRE II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE	37
II.1. Choix du système dépôt-substrat et de la technique expérimentale	37
II.2. La méthode de spectrométrie de masse	38
1 - Principe	38

2 - Mesures d'adsorption	39
3 - Coefficient de collage	43
4 - Accommodation thermique	43
5 - Sursaturation critique de nucléation	45
II.3. Montage expérimental	45
1 - Bâti d'ultra-vide	46
2 - Source	46
3 - Substrat et son four	47
4 - Cache rapide	48
5 - Spectromètre de masse	49
6 - Circuit de commande	49
II.4. Mode opératoire - Etalonnages	50
1 - Préparation d'une expérience	50
2 - Etalonnages :	51
. Sensibilité du spectromètre de masse	51
. Cellule de Knudsen	52
. Température du substrat	53
CHAPITRE III. RESULTATS EXPERIMENTAUX	54
III.1. Coefficient de collage et coefficient d'accommodation thermique	54
III.2. Adsorption	55
1 - Temps moyen de séjour τ des adatoms	55
2 - Populations d'équilibre d'adatoms	57
3 - Isothermes et isostères d'adsorption	57
4 - Désorption flash	58
III.3. Nucléation	60
1 - Sursaturation critique de nucléation	60
2 - Populations critiques d'adatoms	62
3 - Vitesse de croissance	62

CHAPITRE IV - INTERPRETATIONS DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS	64
IV.1. Accommodation thermique	64
IV.2. Adsorption	65
1. Temps de séjour τ des adatoms	65
2. Energie d'adsorption	66
1. Définitions	66
a) monocouche équivalente	66
b) chaleur ou énergie d'adsorption et de désorption	67
2. Déterminations expérimentales de E_a	69
a) par la méthode des réponses transitoires	69
b) à partir des isostères d'adsorption	70
c) par désorption flash	71
d) discussion	73
3. Estimations théoriques de E_a	74
4. Discussion sur l'énergie d'adsorption	80
3. Le facteur préexponentiel τ_0	82
1. Limites de la relation de Frenkel	82
2. Variations d'entropie à l'adsorption	83
IV.3. Nucléation	92
1. Sursaturations critiques S^*	92
1 - Comparaison avec les valeurs théoriques	93
2 - Discussion	96
2. Modèle de nucléation et de croissance	97
CONCLUSION	100
APPENDICE	

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES UTILISES

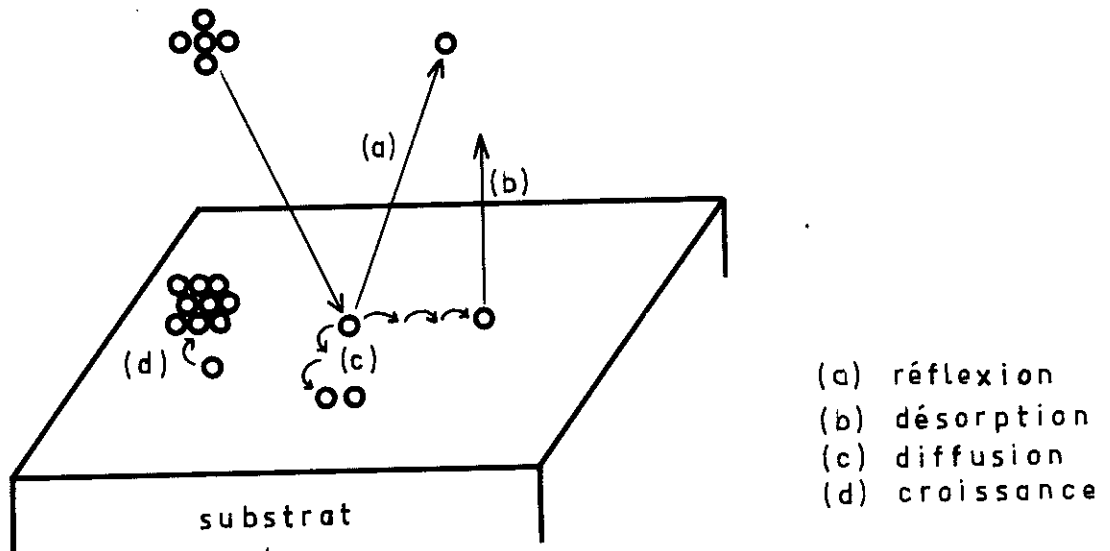
a_0	paramètre du réseau, distance d'un saut de diffusion
A_i	embryon contenant i atomes
α_c	coefficient de collage
α_T	coefficient d'accommodation thermique
d	diamètres des noyaux
D_i	coefficient de diffusion de l'embryon de taille i
E	énergie
E_a	énergie d'adsorption
E_c	énergie cinétique
E_d	énergie de désorption
E_{dif}	énergie de diffusion
E_{sub}	énergie de sublimation
f	fonction de partition
$f_{g\ tr}$	fonction de partition de translation du gaz
$f_{a\ tr}$	fonction de partition de translation des atomes adsorbés
$f_{a\ tr.1}$	fonction de partition de translation du gaz bidimensionnel parfait
f_z	fonction de partition de vibration des atomes adsorbés suivant la perpendiculaire à la surface
ΔG_d	énergie libre de diffusion à travers l'interface noyau-phase mère
ΔG_i	énergie libre de formation d'un noyau de i atomes
ΔG_{surf}	énergie libre de création d'interface d'un noyau
ΔG_{vol}	énergie libre de condensation dans la formation d'un noyau
ΔG_s	énergie libre d'origine statistique
ΔG_v	énergie libre libérée par la condensation d'une unité de volume de phase condensée
$\Delta G_{v\ crit}$	énergie libre libérée par la condensation d'une unité de volume de phase condensée à la sursaturation critique

ΔG^*	énergie de formation d'un noyau critique
i	courant de sortie du spectromètre de masse
I	Fréquence de nucléation
J_i	flux atomique incident
J_o	flux atomique d'évaporation libre d'une surface
J_r	flux atomique réévaporé du substrat
J_v	flux atomique d'évaporation
K	constante de force, constante de réaction
m	masse d'un atome
m_a	masse d'un atome de l'adsorbant ou du dépôt
m_m	masse d'un atome du substrat
M	masse atomique
n	population d'atomes adsorbés ou nombre d'atomes déposés, par cm^2 de surface
$n(i)$	nombre d'agrégats de i atomes
n_o	population d'atomes adsorbés à l'équilibre d'adsorption
n_{cr}	population critique d'adatoms
n_s	densité de sites de surface
ν, ν_o, ν_1	fréquence de vibration
ν_z	fréquence de vibration des adatoms suivant la perpendiculaire à la surface
Ω	volume d'un atome du condensat
P	pression de vapeur
P_e	pression de vapeur saturante du condensat
P_i	pression de vapeur équivalente du flux J_i
ϕ	travail de sortie
ϕ_a	travail de sortie de l'adsorbant
ϕ_m	travail de sortie du substrat
ϕ_e	travail de sortie de la surface composite
r	rayon de courbure du noyau

r^*	rayon de courbure du noyau critique
r_a	rayon atomique de l'adsorbat ou du dépôt
r_M	rayon atomique du substrat
ρ	masse spécifique
S	sursaturation
S^*	sursaturation critique
S_a	force angulaire de l'orbitale de valence de l'adsorbat
S_M	force angulaire de l'orbitale de valence du substrat
σ_{a-n}	énergie interfaciale couche adsorbée-noyau
σ_{n-s}	énergie interfaciale noyau-substrat
σ_{n-v}	énergie interfaciale noyau-vapeur
σ_{s-v}	énergie interfaciale substrat-vapeur
t	temps
T_i	température des atomes incidents
T_P	température du pic de désorption
T_r	température des atomes réémis
T_s	température du substrat
τ	durée moyenne de séjour des atomes adsorbés sur la surface
τ_0	facteur préexponentiel de la formule de Frenkel
τ_r	temps de relaxation
$\tau_{\theta=0}$	durée moyenne de séjour à couverture nulle
τ_{θ_0}	durée moyenne de séjour à couverture d'équilibre
θ	degré de couverture de surface, angle de contact
μ	moment dipolaire
x	électronégativité
Z	facteur de non équilibre de Zeldovich

INTRODUCTION

L'interaction entre les atomes incidents et le substrat solide, telle que l'on peut l'observer au cours d'un dépôt obtenu par évaporation sous vide, fait intervenir plusieurs processus qui sont résumés sur la figure ci-dessous.



a) Les atomes incidents peuvent rebondir élastiquement ou inélastiquement sur la surface, en conservant la totalité ou presque de leur énergie initiale. C'est le degré d'accommodation thermique des atomes et de la surface qui régira l'existence de ce processus.

b) Les atomes peuvent aussi, et c'est le cas le plus général, échanger de l'énergie avec le substrat et former de ce fait une phase adsorbée dans laquelle ils séjournent pendant un temps moyen τ avant de

désorber de manière diffuse, avec la température du substrat.

c) Au cours de leur marche aléatoire de diffusion de surface, les atomes adsorbés forment par rencontre des agrégats qui croissent ou qui disparaissent. C'est la théorie classique de la nucléation ou théorie capillaire ⁽¹⁾ qui définit les conditions critiques au-delà desquelles la croissance de la phase condensée commence.

d) Après la nucléation, la couche croît aux dépens de la population adsorbée et par coalescence des noyaux sous-critiques.

Nous exposerons dans ce mémoire, nos résultats sur l'étude quantitative des trois premiers processus de l'interaction que nous venons d'esquisser : l'accommodation thermique, l'adsorption et les conditions de nucléation d'un faisceau d'atomes d'indium d'origine thermique sur une surface de silicium.

L'intérêt d'une étude quantitative de l'adsorption n'est sûrement pas à démontrer. En effet, il y a actuellement très peu de données expérimentales précises sur ce sujet, en particulier avec des atomes métalliques, alors que l'on assiste ces toutes dernières années à la publication de travaux théoriques très intéressants, dont certains se fondent sur l'analogie étroite entre les problèmes d'adsorption et ceux bien connus maintenant des alliages dilués. En plus, la connaissance approfondie de l'adsorption a un important intérêt pratique (catalyse, pollution, énergie ionique ...).

Les problèmes de la nucléation, bien que n'étant plus autant d'actualité, demeurent et il est toujours important d'étudier dans des conditions expérimentales bien définies l'existence des grandeurs prévues par les théories : nucléation, sursaturation critique et population critique.

Nous avons choisi les substrats de silicium pour pouvoir bénéficier des résultats de nombreux travaux sur la préparation d'une surface

propre et à cause de l'importance technologique de ce matériau. L'indium est facile à évaporer ; sa masse atomique de 115 le place loin du spectre des gaz résiduels du groupe d'ultra-vide.

Nous utilisons la méthode de spectrométrie de masse. Cette méthode originale, développée la première fois par J.B. Hudson, est la seule qui permette des mesures quantitatives, in-situ, sur surface propre et sous ultra-vide.

Dans une première partie, nous ferons le point sur l'état actuel des connaissances dans le domaine d'adsorption et de nucléation.

La méthode expérimentale et le montage seront ensuite décrits.

Dans la troisième partie seront rassemblés les résultats expérimentaux.

La dernière partie sera consacrée aux interprétations des résultats et à leur discussion.

Chapitre I

ADSORPTION ET NUCLEATION - ETAT ACTUEL DES THEORIES ET EXPERIENCES

I.1. ACCOMMODATION THERMIQUE

I.1.1. Définitions

Le terme accommodation thermique a été introduit par Knudsen (2) pour décrire le degré d'échange thermique entre une surface et les atomes adsorbés. Ce coefficient s'écrit :

$$\alpha_T = \frac{T_i - T_r}{T_i - T_s} \quad (I.1)$$

où T_i et T_r sont les températures des atomes incidents et réémis respectivement et T_s celle du substrat.

Lorsque l'accommodation thermique est complète ($\alpha_T = 1$), les adatoms désorbent de la surface avec une température moyenne égale à celle du substrat. Une réflexion élastique des atomes incidents ou un échange d'énergie incomplet entre les atomes adsorbés et le substrat se traduit par un coefficient α_T inférieur à un.

Cette réflexion élastique introduit un autre coefficient, appelé coefficient de collage α_c que l'on définit comme

$$\alpha_c = \frac{\text{nombre d'atomes adsorbés ou piégés sur la surface}}{\text{nombre total d'atomes incidents}}$$

Dans les théories de nucléation, on suppose que les coefficients de collage α_c et d'accommodation thermique α_T sont égaux à l'unité, et il importe de vérifier cette hypothèse lorsque l'on veut tester ces théories.

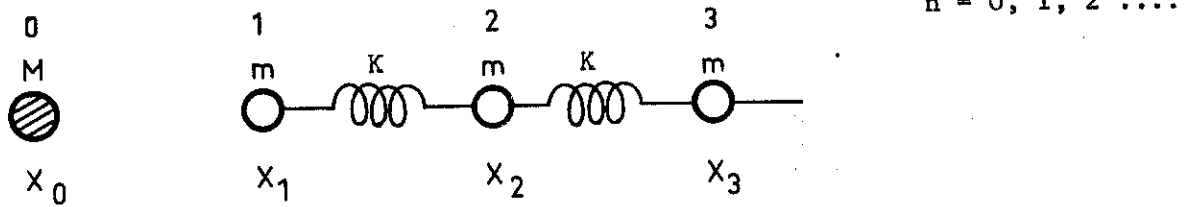
I.1.2. Echange d'énergie

En s'approchant d'un substrat solide, un atome (ou molécule) de vapeur est d'abord accéléré par le potentiel d'interaction avant de percuter la surface. Si après cette collision l'atome possède encore assez d'énergie, il peut rebondir. Cet atome est capturé, si par suite de la perte d'énergie due à la collision, son énergie cinétique est insuffisante pour le faire quitter la surface. Il subit alors une transition qui l'amène à un état localisé et lié et oscille dans le puits de potentiel d'interaction avant d'être éjecté de la surface par les vibrations thermiques.

Pour avoir une estimation de l'échange d'énergie au cours de l'adsorption, Langmuir ⁽³⁾ a donné le raisonnement qualitatif suivant : l'accommodation thermique doit être complète si le temps de séjour τ des adatoms est grand devant le temps de relaxation τ_r de transfert d'énergie entre l'atome et la surface. D'après ses évaluations, τ_r est compris entre 10^{-15} s (pour les métaux) et 10^{-12} s (pour les isolants), cet auteur en conclut que dans le cas d'une forte interaction entre les atomes et la surface, quand la durée de séjour τ est très supérieure à la période de vibration atomique ($\sim 10^{-13}$ s), l'échange d'énergie doit être parfait.

L'échange d'énergie et la probabilité de transition dans le cas des fortes interactions entre l'atome et la surface ont été traités quantitativement par Lennard-Jones et al ⁽⁴⁾ d'après le modèle d'activation à un phonon. Cabrera ⁽⁵⁾ et Zwanzig ⁽⁶⁾ ont montré récemment que le modèle utilisé par Lennard-Jones était insuffisant et que dans le cas de fortes interactions, c'est un processus à phonons multiples qui doit avoir lieu. Par exemple, le coefficient de collage α_c , voisin de l'unité, des atomes d'or sur une surface de cuivre ⁽⁶⁾, ne pourrait être expliqué qu'en faisant intervenir au moins six phonons. Ils ont aussi montré qu'il serait très difficile de traiter le problème réel par la mécanique quantique et ont utilisé pour ce faire l'approximation classique de Schrödinger ⁽⁷⁾ d'une chaîne linéaire d'atomes.

Dans leur modèle à une dimension, les atomes du substrat, de masse m , séparés à l'équilibre par une distance a_0 , sont connectés les-uns aux autres par des forces harmoniques K et forment une chaîne semi-infinie. Leur position à chaque instant est donnée par $x_n = (1 + \xi_n) a_0$ $n = 0, 1, 2, \dots$



La propagation du mouvement le long de la chaîne est calculée en utilisant les solutions données par Schrödinger (7). Cabrera pose que l'interaction entre l'atome incident 0 et l'atome 1 en bout de chaîne ne prend effet que si leur distance reste inférieure à une valeur limite :

$$x_1 - x_0 < (1 + \alpha) a_0 \quad (I.2)$$

où α est une constante, reliée au puits de potentiel d'interaction E_a par la relation $E_a = \frac{1}{2} m \omega^2 \alpha^2 a_0^2$

L'atome arrive sur la surface avec une vitesse normale $v = 2 \omega a_0 \beta$; β est une constante liée à l'énergie cinétique E_c de l'atome.

Dans ces conditions, les déplacements élémentaires ξ_n peuvent être calculés explicitement en fonction de α et β , en particulier les termes ξ_0 et ξ_1

Si l'on écrit la différence $(x_1 - x_0)$ sous la forme

$$x_1 - x_0 = a_0 (1 + \alpha \Delta)$$

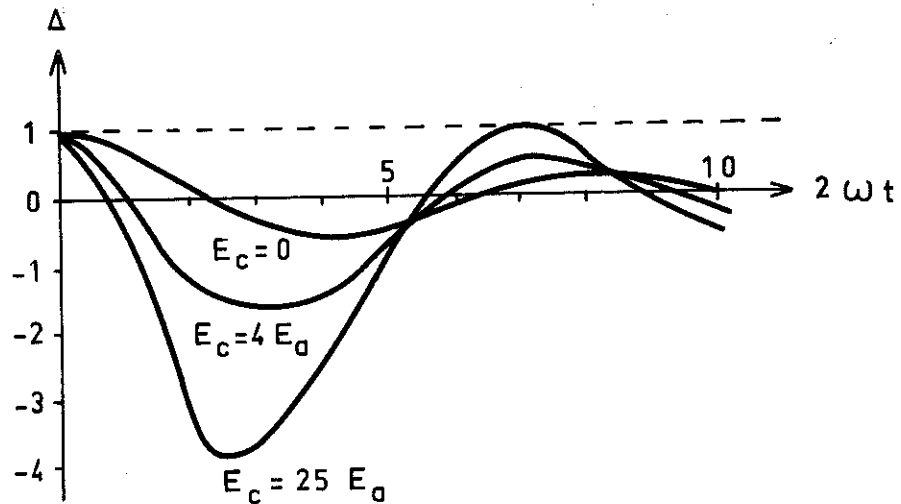
on voit que l'atome peut s'échapper de la surface si $\Delta > 1$.

Cabrera a calculé Δ et a trouvé que Δ s'exprime en fonction de ωt par :

$$\Delta = \frac{1}{\omega t} (J_1 - 3 J_3) - \frac{2\beta}{\alpha} (J_1 + J_3)$$

où J_1 et J_3 sont les fonctions de Bessel d'ordre 1 et 3, t est le temps.

En traçant Δ en fonction de ωt , cet auteur a trouvé que la condition $\Delta > 1$ n'est remplie que si $\frac{2\beta}{\alpha} > 5$, ce qui correspond, d'après les origines de α et de β , à une énergie cinétique de l'atome incident 25 fois supérieure à l'énergie de liaison E_a .



Zwanzig ⁽⁶⁾ a appliqué le même type de calcul aux différents modèles de potentiel d'interaction et pour différents rapports de masse entre l'atome incident et l'atome du solide. Il a trouvé des résultats similaires et a aussi montré qu'avec des faisceaux d'atomes d'énergie thermique, au moins 75 % de l'énergie cinétique de l'atome incident doit être transféré au substrat si ce substrat est au zéro absolu.

En conclusion, ces études théoriques montrent que dans les cas d'adsorption d'une vapeur métallique monoatomique sur métaux ou sur semi-conducteurs pour lesquels l'interaction est forte, l'accommodation thermique doit être complète.

Ces prédictions théoriques sont généralement vérifiées par les expériences ⁽¹⁾. Citons quelques exemples typiques de ces mesures. α_T est

trouvé égal à 1 avec du cadmium sur surface propre de W ⁽⁸⁾, du potassium sur surface de Cu, W et Au ⁽⁹⁾. Le coefficient d'accommodation α_T devient inférieur à 1 lorsque la surface est contaminée ⁽¹⁰⁾, ou lorsqu'il y a réaction chimique avec la surface ⁽⁹⁾.

I.2. ADSORPTION

I.2.1. Formation de la population d'adatomes

Lorsqu'une surface solide est soumise à partir du temps $t = 0$ à un flux d'atomes J_i , il se forme à la surface une population d'adatomes n dont la variation en fonction du temps est :

$$\frac{dn}{dt} = \alpha_c J_i - J_r \quad (I.3)$$

J_r étant le flux réémis.

Vue la définition du temps moyen de séjour τ le flux réémis J_r s'écrit :

$$J_r = \frac{n}{\tau} \quad (I.4)$$

Si τ ne dépend pas de la population d'adatomes n , on peut intégrer l'équation (I.3) qui donne avec la condition limite $n = 0$ à $t = 0$

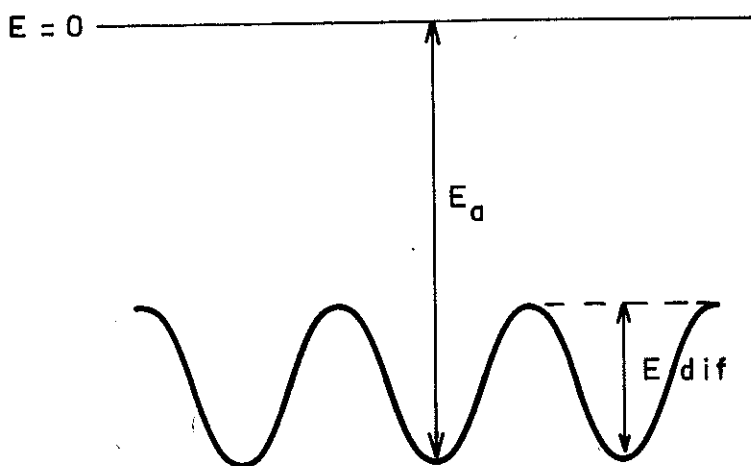
$$n = \alpha_c J_i \tau (1 - \exp \frac{-t}{\tau}) \quad (I.5)$$

La population d'adatomes croît donc exponentiellement avec le temps et si aucun évènement ultérieur n'intervient, elle atteint une valeur limite

$$n_0 = \alpha_c J_i \tau = J_r \tau \quad (I.6)$$

Le flux réémis est alors égal au flux incident et l'équilibre d'adsorption est atteint.

La surface du substrat est caractérisée par un réseau de puits de potentiel régulièrement répartis que l'on peut représenter par le schéma suivant.



E_a est l'énergie d'adsorption et E_{dif} l'énergie de diffusion de surface.

Lorsque E_{dif} est faible devant l'énergie thermique kT des adatoms, ces derniers se déplacent librement sur la surface et se comportent comme un gaz bidimensionnel. La population adsorbée forme alors une "couche parfaitement mobile". L'autre cas extrême, adsorption immobile ou adsorption sur sites, a lieu lorsque la barrière entre les puits de potentiel est si élevée que la probabilité de saut d'un site à l'autre est presque nulle. Chaque adatome reste localisé dans un puits de potentiel (11).

En réalité, la couche adsorbée a souvent un comportement intermédiaire entre ces deux cas extrêmes. Au cours de leur séjour sur la surface,

les adatoms visitent un grand nombre de sites avec une fréquence de saut $\nu = \nu_0 \exp \frac{-E_{\text{dif}}}{kT}$ d'un site au site voisin, ν_0 étant un facteur de fréquence. Suivant les valeurs de E_a , E_{dif} et de la température T_S la couche adsorbée est plus ou moins soit "mobile", soit "immobile".

1.2.2. Temps moyen de séjour

Le temps moyen de séjour τ des atomes dans la phase adsorbée est reliée à l'énergie d'adsorption E_a par la relation de Frenkel (12) :

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_a}{kT_r} \quad (1.7)$$

où τ_0 est la période de vibration des adatoms suivant la perpendiculaire à la surface,

T_r est la température, en °K, des atomes réémis.

En établissant cette formule, Frenkel a supposé que les atomes adsorbés sont entièrement libres de se mouvoir sur la surface et il a trouvé que τ_0 est du même ordre de grandeur que la période de vibration des atomes de la surface, c'est-à-dire environ 1×10^{-13} s.

Plus récemment, de Boer (10, 13) et Kruyer (14) ont démontré que cette valeur de $\tau_0 = 1 \times 10^{-13}$ s qui est universellement employée, ne permet pas d'avoir une explication satisfaisante de tous les résultats expérimentaux. Ces auteurs ont reconsidéré les calculs de Frenkel et les ont étendus aux deux principaux types de couches adsorbées : adsorption mobile et adsorption immobile. Ils ont procédé de la manière suivante :

A l'équilibre d'adsorption, les potentiels thermodynamiques de la phase gazeuse μ_g et de la phase adsorbée μ_a sont égaux. Cette condition d'équilibre peut être exprimée, en utilisant la mécanique statistique,

par la relation

$$\frac{g^f}{N_g} = \frac{a^f}{N_a} \exp\left(\frac{E_{ao}}{kT}\right) \quad (I.8)$$

dans laquelle N_g et N_a sont respectivement les nombres de molécules dans la phase gazeuse et dans la phase adsorbée, g^f et a^f leur fonction de partition, E_{ao} étant l'énergie d'adsorption au zéro absolu.

Dans le cas d'une adsorption mobile, la relation (I.8) s'écrit

$$\frac{g_{tr}^f \times g_{rot}^f \times g_{vib}^f}{N_g} = \frac{a_{tr}^f \times a_{rot}^f \times a_{vib}^f}{N_a} \exp\left(\frac{E_{ao}}{kT}\right) \quad (I.9)$$

où g_{tr}^f , g_{rot}^f et g_{vib}^f sont les fonctions de partition, de translation, de rotation et de vibration des molécules gazeuses et a_{tr}^f , a_{rot}^f et a_{vib}^f les fonctions correspondantes des molécules adsorbées.

La fonction de partition g_{tr}^f est donnée en fonction de la pression P du gaz par la relation

$$g_{tr}^f = \frac{(2 \pi m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{N_g k T}{P}$$

avec m la masse de la molécule. De la même manière, dans le cas d'une translation libre d'un gaz bidimensionnel sur la surface, la fonction de partition $a_{tr.l}^f$ s'écrit

$$a_{tr.l}^f = \frac{2 \pi m k T}{h^2} \cdot S$$

S étant la surface totale de l'adsorbat. Si on remplace dans (I.9) les fonctions de partition de translation par leur valeur, on fait apparaître le rapport $\frac{N_a}{S}$ qui est égal à la population n d'adatoms. Au cours de l'adsorption, les degrés de vibration interne de l'atome restent inchangés,

la seule modification possible est apportée par f_z qui traduit la vibration perpendiculaire à la surface, consécutive à une perte de 1 degré de translation. On a alors :

$$n = \frac{N_a}{S} = \frac{P}{(2 \pi m k T)^{1/2}} \left[\frac{h}{k T} \times f_z \times \frac{a^{f_{tr}}}{a^{f_{tr}.1}} \times \frac{a^{f_{rot}}}{g^{f_{rot}}} \right] \exp \frac{E_{ao}}{k T} \quad (I.10)$$

$\frac{P}{(2 \pi m k T)^{1/2}}$ est le nombre d'atomes qui frappent l'unité de surface en une seconde, alors

$$n = \frac{P}{(2 \pi m k T)^{1/2}} \tau \quad (I.11)$$

D'après les relations (I.10) et (I.11)

$$\tau = \left[\frac{h}{k T} \times f_z \times \frac{a^{f_{tr}}}{a^{f_{tr}.1}} \times \frac{a^{f_{rot}}}{g^{f_{rot}}} \right] \exp \frac{E_{ao}}{k T} \quad (I.12)$$

Le terme préexponentiel τ_0 n'est plus alors seulement relié à la vibration de l'adatome perpendiculairement à la surface, mais dépend aussi des libertés de translation et de rotation.

$$\tau_0 = \left[\frac{h}{k T} \times f_z \times \frac{a^{f_{tr}}}{a^{f_{tr}.1}} \times \frac{a^{f_{rot}}}{g^{f_{rot}}} \right] \quad (I.13)$$

Kruyer ⁽¹⁴⁾ a montré que dans le cas de gaz bidimensionnel parfait, τ_0 est de l'ordre de 1×10^{-13} s comme prévu par Frenkel, mais qu'une gêne dans la translation ou la rotation au cours de l'adsorption peut conduire à des τ_0 beaucoup plus faibles (jusqu'à 10^{-16} s).

Les calculs de τ_0 sont différents avec une adsorption immobile. On

doit ici faire intervenir la fonction de partition de localisation qui donne le nombre de façons de distribuer les N_a atomes sur les N_s sites de surface. D'autre part la perte de deux degrés supplémentaires de translation fait apparaître les fonctions de partition f_x et f_y de vibration le long de la surface. Dans ce cas τ_o est donné par

$$\tau_o = (1 - \theta) \frac{h}{k T} \frac{h^2 n_s}{2\pi m k T} f_x f_y f_z \frac{a f_{rot}}{g_{rot}} \quad (I.14)$$

avec θ = degré de couverture de surface, n_s = densité de sites d'adsorption.

Nous remarquons ici qu'à la température de 300°K et avec une valeur moyenne de densité de sites $n_s = 10^{15}$ par cm^2 , le facteur

$\frac{h^2 n_s}{2\pi m k T}$ est égal à 6×10^{-3} et on peut s'attendre à ce que la valeur de τ_o soit beaucoup plus faible dans le cas d'une adsorption localisée qu'en adsorption mobile.

La fréquence de vibration ν_z des atomes adsorbés suivant la perpendiculaire à la surface peut être calculée d'une manière approchée en assimilant ces atomes de surface à des oscillateurs harmoniques de fréquence propre.

$$\nu_z = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K}{\bar{m}} \right)^{1/2}$$

K constante de rappel

\bar{m} masse réduite

En supposant qu'un adatome est relié à quatre atomes de la surface et que la constante K de l'oscillateur est égale à l'énergie d'adsorption E_a ,

Lévine et Gyftopoulos (15) ont trouvé pour ν_z :

$$\nu_z = \frac{1}{2 \pi (r_a + r_m) \cos \beta} \left[\frac{E_a (m_a + 4m_m)}{2 m_a m_m} \right]^{1/2} \quad (1.15)$$

où r_a et r_m sont les rayons des atomes adsorbés et des atomes du substrat, m_a et m_m leur masse, E_a l'énergie d'adsorption, et $(r_a + r_m) \cos \beta$ l'épaisseur de la couche adsorbée.

Dans le modèle à une dimension utilisé par Goodman (16) le substrat est décrit par une chaîne semi-infinie d'atomes de masse m_m couplés par une force K , l'adatome, considéré comme une impureté, de masse m_a est connecté au bout de la chaîne par une force K_0 . Avec un potentiel d'interaction du type Morse, cet auteur montre que la fréquence de vibration ν_z s'exprime par

$$\nu_z = \frac{\alpha}{\pi} \left[\frac{D (m_a + m_m)}{2 m_a m_m} \right]^{1/2} \quad (I.16)$$

dans laquelle a et D sont les coefficients du potentiel de Morse $V(q)$ en fonction du déplacement q de l'adatome par rapport à sa position d'équilibre:

$$V(q) = D \left[\exp(-2aq) - 2 \exp(-aq) \right]$$

Dans le cas de l'adsorption de Na, Rb, Cs, Ba, H et O sur du tungstène, cet auteur montre que la formule ci-dessus s'exprime sous la forme

$$\nu_z \approx 0,22 \times 10^{12} \left[\frac{E_a \left(1 + \frac{m_a}{m_m} \right)}{\frac{m_a}{m_m}} \right]^{1/2} \quad \text{K.cal}^{-1/2} \text{ mole}^{1/2} \text{ s}^{-1} \quad (I.17)$$

Résultats expérimentaux

A partir des valeurs expérimentales d'entropie d'adsorption, dans une série d'articles, de Boer et Kruyer ⁽¹⁷⁾ ont utilisé les formules (I.13) et (I.14) pour estimer le facteur préexponentiel τ_0 . Ils ont démontré, en particulier :

- que dans les cas d'adatoms parfaitement mobiles τ_0 serait voisin de 10^{-13} s ($2,2 \times 10^{-13}$ s pour l'argon sur charbon actif à 283 °K ; $1,45 \times 10^{-13}$ s pour le chlorure d'éthyle sur charbon actif à 331° K),
- qu'avec du benzène sur du mercure, la molécule adsorbée se déplace librement sur la surface, mais sa rotation y est gênée. Il s'en suivrait un τ_0 égal à $1,1 \times 10^{-16}$ s,
- qu'avec de la vapeur d'eau sur charbon actif à 300°K, l'adsorption est localisée et τ_0 serait égal à 1×10^{-16} s.

Le temps de résidence τ des atomes métalliques sur substrats métalliques ou semi-conducteurs à température élevée peut être mesuré par la technique de spectrométrie de masse (voir chapitre II). Citons les mesures effectuées par cette technique : du Cd sur du W propre ou contaminé par Hudson et Sandejas ^(8, 10), de l'Ag sur W (110) par Hudson et Lo ⁽¹⁸⁾, de l'Ag et du Cu sur des surfaces de W propre et oxydée par Cho ⁽¹⁹⁾, de Cu, Cr, Be, Ni, Fe et Ti sur les mêmes surfaces de W par Shelton et Cho ⁽²⁰⁾, du Ga, As₂, P₂ et Bi sur du Ga As (111) et ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) ⁽²¹⁾. Les valeurs du facteur préexponentiel trouvées s'échelonnent entre quelques 10^{-15} s à environ 1×10^{-10} s. Hudson et al ^(8, 10, 18) ont trouvé en particulier qu'il existe avec les systèmes Cd / W et Ag / W deux phases d'adsorption, l'une fortement liée et l'autre faiblement liée, qui sont décrites toutes les deux par la formule (I, 7)

I.2.3. Energie d'adsorption

Il n'existe pas à l'heure actuelle de théorie qui puisse permettre de calculer exactement l'énergie d'adsorption. Généralement, dans les études

de surface, on se contente de donner les valeurs mesurées et d'expliquer qualitativement l'ordre de grandeur de l'énergie trouvée en s'appuyant sur les liaisons chimiques ou les forces de Van der Waals qui sont en cause. Pendant ces dernières années, on a assisté à un très rapide développement des calculs de l'échange électronique et de l'énergie mise en jeu au cours de l'adsorption (22). En fait, le problème est très complexe, et seuls les cas d'adatoms hydrogénénoïdes sur les métaux représentés par le modèle d'électrons libres ou d'adatoms de transition sur métaux de transition ont été abordés. Même dans ces cas simples, les accords entre les valeurs expérimentales et théoriques sont loin d'être parfaits. Pour avoir une valeur approchée de l'énergie d'adsorption, on a recours soit à la théorie chimique, soit aux calculs à caractère phénoménologique de Gyftopoulos.

a) Théorie chimique

Avec cette théorie, on commence d'abord par examiner le caractère covalent ou ionique de la liaison de chimisorption et on fait un calcul approché de l'énergie de cette liaison.

Dans le cas d'une liaison mixte (partiellement covalente et partiellement ionique) entre les adatoms et les atomes de surface, Eley (23), en prenant comme exemple l'adsorption de l'hydrogène sur du tungstène, a utilisé la formule de Pauling (24) qui s'écrit dans ce cas particulier

$$E (W - H) = \frac{1}{2} \left[E (W - W) + E (H - H) \right] + 23,06 (x_W - x_H)^2 \quad (I.18)$$

en Kcal /mole

dans laquelle $E (W - H)$ est l'énergie de liaison entre l'atome d'hydrogène et l'atome de surface du tungstène, $E (W - W)$ et x_W sont l'énergie de liaison entre deux atomes et l'électronégativité du tungstène, $E (H - H)$ et x_H sont les valeurs correspondantes pour l'hydrogène.

L'énergie de liaison $E (W - W)$ est prise égale à $\frac{1}{6}$ de l'énergie

de sublimation du W, car dans le massif chaque atome W a douze proches voisins. Eley a suggéré que la différence $(x_W - x_H)$ est égale au moment dipolaire μ de la liaison W - H. En général, ce moment dipolaire μ qui doit correspondre à une couverture de surface tendant vers zéro est très difficile à mesurer, et Stevenson ⁽²⁵⁾ a montré qu'avec un métal on obtient une bonne approximation de l'électronégativité x_m par la relation

$$x_m = 0,355 \phi_m \quad (I.19)$$

ϕ_m étant le travail de sortie du métal.

Avec une couche adsorbée ionique, l'énergie d'adsorption est évaluée en considérant deux étapes. Le transfert d'un électron de valence de l'adsorbat d'énergie d'ionisation V_i au métal de travail de sortie ϕ_m libère une énergie $\phi_m - V_i$. La surface métallique étant considérée comme parfaitement plane et conductrice, la force d'image électrostatique due à la présence d'un ion positif à la distance r_o est égale à $\frac{e^2}{4 r_o^2}$.

Il s'en suit pour l'énergie d'adsorption :

$$E_a = \phi_m - V_i + \frac{e^2}{2 r_o} \quad (I.20)$$

b) Théorie phénoménologique de Gyftopoulos

En physique moléculaire, une liaison chimique est en général considérée comme partiellement ionique et covalente. Dans leurs calculs Lévine et Gyftopoulos ⁽²⁶⁾ étendent cette conception aux liaisons de chimisorption et écrivent :

$$E_a = H_i + H_c$$

où H_i et H_c sont respectivement les contributions ionique et covalente à l'énergie d'adsorption E_a .

La contribution ionique H_i due à la fraction F de charge transférée entre l'adotome et le substrat est donnée par une expression analogue à la relation (I.20) précédente

$$H_i = F \phi_e - F^2 V_i + \frac{F^2 e^2}{R} = F \phi_e (1 + \delta)$$

où ϕ_e est le travail de sortie de la surface métallique sur laquelle s'est formée une couche adsorbée. ϕ_e peut être calculé en fonction de la couverture de surface et des propriétés du substrat et de l'adsorbat (27). R est la somme des rayons atomiques du substrat et de l'adsorbat. δ a été calculé pour des cas typiques et a été trouvé très voisin de zéro (rarement supérieur à 0,03). La fraction F de la charge transférée peut être obtenue soit à partir du moment dipolaire mesuré, soit par l'intermédiaire de calculs :

$$F = \frac{0,422 (\phi_m - \phi_a) G(\theta)}{R \left(1 + \frac{\alpha}{R^3}\right)} \quad (I.21)$$

dans laquelle ϕ_m et ϕ_a sont les travaux de sortie du substrat et de l'adsorbat, $G(\theta) = 1 - 3\theta^2 + 2\theta^3$ une fonction du degré de couverture θ , α la polarisabilité des dipôles de surface.

Pour calculer la contribution de covalence, ces auteurs ont utilisé le raisonnement de Pauling (24) suivant lequel l'énergie de liaison des molécules diatomiques doit être proportionnelle à l'énergie de sublimation E_{sub} et au carré de la force angulaire S_a de l'orbitale de valence de l'atome considéré. On a donc :

- pour l'adsorbat, une contribution proportionnelle à

$$(E_{sub})_a S_a^2 q_a$$

- pour le substrat, une contribution proportionnelle à

$$(E_{sub})_m S_m^2 q_m$$

les charges de valences q_a et q_m sont introduites pour assurer la condition

$H_c = 0$ si $q_a = q_m = 0$. Pour satisfaire à cette condition et la supposition suivant laquelle H_c doit être égale à la chaleur de sublimation dans le cas d'adsorbat et d'adsorbant de même nature, Gyftopoulos et al (26) ont montré qu'on doit faire une moyenne géométrique normalisée :

$$H_c = \left[(E_{sub})_a (E_{sub})_m \frac{4 S_a^2 S_m^2}{(S_a^2 + S_m^2)^2} \cdot \frac{4 q_a q_m}{(q_a + q_m)^2} \right]^{1/2}$$

qui peut encore s'écrire en fonction du nombre v d'électrons de valence de l'adsorbat et si on considère le substrat métallique comme un "réservoir" d'électrons

$$H_c = \left[(E_{sub})_a (E_{sub})_m \right]^{1/2} S_{am} Q_{am} \quad (I.22)$$

avec $S_{am} = \frac{2}{(S_a/S_m) + \frac{S_m}{S_a}}$ et $Q_{am} = \left(1 - \frac{F^2}{v^2}\right)^{1/2}$

Il s'en suit que l'énergie d'adsorption est donnée par la formule :

$$E_a = \underbrace{F \phi_e (1 + \delta)}_{\text{partie ionique}} + \underbrace{\left| (E_{sub})_a \cdot (E_{sub})_m \right|^{1/2} S_{am} Q_{am}}_{\text{partie covalente}} \quad (I.23)$$

c) Théorie quantique

Une façon commode de traiter par la mécanique quantique le système formé d'un adatome sur une surface est d'utiliser le formalisme développé par P.W. Anderson (28) pour étudier théoriquement les alliages dilués (22,29,30).

Dans ce modèle le substrat avec sa surface libre est décrit dans l'approximation à un électron. Les fonctions d'onde du substrat sont périodiques dans le massif et décroissent exponentiellement à la surface. Pour pouvoir

traiter convenablement le problème, seul le cas d'adotome avec un seul électron de valence est considéré. L'hamiltonien total du système s'écrit alors :

$$H = \sum_{\sigma} E_a n_{a\sigma} + \sum_{k,\sigma} E_k n_{k\sigma} + \sum_{k,\sigma} (v_{ak} c_{a\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + v_{ak}^{\star} c_{k\sigma}^{\dagger} c_{a\sigma}) + U n_{a\sigma} \cdot n_{a-\sigma} \quad (I.27)$$

dans cette expression :

- les indices a et k indiquent respectivement l'atome et le substrat, σ le spin,
- $c_{a\sigma}^{\dagger}$ et $c_{a\sigma}$ sont respectivement les opérateurs de création et de destruction des électrons dans l'orbitale atomique, de spin σ ; $c_{k\sigma}^{\dagger}$ et $c_{k\sigma}$ les quantités correspondantes pour le substrat,
- $n_{a\sigma} = c_{a\sigma}^{\dagger} c_{a\sigma}$ est l'opérateur du nombre d'occupation,
- E_a et E_k sont les valeurs propres correspondant aux états propres de l'atome et du substrat,
- v_{ak} est le potentiel d'interaction,
- U est le potentiel de Coulomb.

En résolvant cet hamiltonien de façon self consistante dans l'approximation de Hartree-Fock et par les fonctions de Green (22, 29, 30), on trouve que l'adsorption entraîne un élargissement $\Gamma(E)$ et un déplacement $\Lambda(E)$ du niveau de l'adotome :

$$\Gamma(E) = \pi |v_{ak}|^2 N(E) \quad (I.28)$$

$$\Lambda(E) = \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(E')}{E - E'} dE' \quad (I.29)$$

où $N(E)$ est la densité des états k avec une énergie E dans le substrat, et P indique la partie principale de l'intégrale.

L'énergie d'adsorption est alors donnée par :

$$E_a = \sum_{\sigma} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Arc tg} \left[\frac{\Gamma(E)}{E - E_{a\sigma} - \Lambda(E)} \right] dE - E_a - U \langle n_{a\sigma} \rangle \langle n_{a-\sigma} \rangle$$

(I.30)

Comparaisons avec les résultats expérimentaux

La théorie chimique d'Eley, avec l'affinité électronique du métal calculée par la méthode de Stevenson, a été appliquée avec succès pour calculer les énergies d'adsorption de l'hydrogène sur des métaux de transition (31). Avec les autres gaz ou les vapeurs métalliques, les résultats sont médiocres. Par exemple, pour l'adsorption du Cadmium sur tungstène étudiée par Hudson (32), cette théorie donne une énergie de 19,2 Kcal/mole, alors que la valeur expérimentale est de 41,1 Kcal/mole.

La théorie de Gyftopoulos appliquée aux cas d'adsorption des métaux alcalins et alcalins-terreux et du Thorium sur substrats de tungstène vérifie l'allure générale de la variation de l'énergie d'adsorption avec l'adsorbat (26). Les résultats expérimentaux cités sont très dispersés, mais en moyenne l'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales est assez bon.

Il existe très peu d'applications de la théorie quantique pour calculer l'énergie d'adsorption. L'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales ne s'obtient généralement qu'à l'aide des paramètres ajustables (22).

I.2.4. Variations de l'énergie d'adsorption

Pour un système adsorbat - substrat donné, l'énergie d'adsorption peut varier avec la température et le degré de couverture θ de la surface ; les contaminations de la surface au cours de l'expérience sont supposées absentes. Les différentes énergies d'adsorption trouvées expérimentalement aux températures éloignées les unes des autres sont attribuées à la nature physique ou chimique, ou au caractère mobile ou immobile (13) de l'adsorption à ces températures. Dans le cas de la chimisorption qui nous intéresse ici, et pour un type d'adsorption, la dépendance de la température est faible car, comme Levine et Gyftopoulos (15) l'ont signalé, cette dépendance vient des dilatations thermiques du réseau du substrat et est par conséquent un effet du 2ème ordre.

Par contre, la chaleur de chimisorption montre presque toujours une grande dépendance avec le degré de couverture de surface θ . Elle diminue généralement lorsque θ augmente. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer cette décroissance :

- a) hétérogénéité de la surface : la surface serait constituée d'un ensemble de sites d'énergies différentes et ce sont les sites les plus profonds qui sont remplis les premiers, d'où une forte énergie d'adsorption au départ. L'existence de ces catégories de sites a été mise en évidence notamment par les différentes phases de désorption observées en désorption flash (33).

- b) interaction entre atomes adsorbés. On attribue la décroissance de l'énergie d'adsorption aux répulsions entre les dipôles de surface. Dans les calculs de Gyftopoulos (26, 27), cet effet de dépolarisation de dipôles entraîne une variation du travail de sortie ϕ_e et du transfert de charge F ,

variation qui se répercute sur l'énergie d'adsorption.

Récemment, Grimley ⁽³⁴⁾ en utilisant le formalisme de la mécanique quantique a montré qu'il existe une interaction indirecte à longue distance (en inverse du cube de la distance) entre deux adatoms par l'intermédiaire du substrat. Les "queues" des fonctions d'ondes des deux atomes adsorbés, au lieu de décroître exponentiellement peuvent être raccordées l'une à l'autre par des oscillations périodiques dans le solide. Grimley et Walker ⁽³⁵⁾ ont ensuite étendu les calculs pour évaluer la variation de la chaleur d'adsorption en fonction du degré de couverture de surface θ . Ils ont montré que l'énergie d'adsorption pour une couverture θ peut s'écrire

$$E_a = E_{ao} - \frac{1}{2} \sum_s' g(\vec{R}_{st}) \phi(\vec{R}_{st}) \theta + O(\theta^2) \quad (I.31)$$

dans laquelle E_{ao} est l'énergie à couverture nulle, $\phi(\vec{R}_{st})$ est l'énergie d'interaction d'une paire d'atomes situés aux sites s et t distants de \vec{R}_{st} , et $g(\vec{R}_{st})$ est une fonction de corrélation de paire.

Ces auteurs ont montré que dans certains cas simples, on peut résoudre l'hamiltonien de type Anderson ⁽²⁸⁾ qui décrit le système formé du substrat et de N adatoms en interaction et calculer la pente à l'origine de la courbe énergie d'adsorption E_a en fonction de la couverture θ .

Les variations de E_a en fonction de la couverture de surface observées expérimentalement n'ont été expliquées souvent que qualitativement. Avec du Cs sur du W, Levine et Gyftopoulos ⁽²⁶⁾ ont montré que les interactions dipôle - dipôle calculées par leur théorie conduisent à un très bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales. Il n'existe pas d'application connue de la théorie de Grimley et Walker, à part l'exemple numérique donné par les auteurs dans leur travail. En prenant une surface W (110), une énergie de Fermi $E_F = 11,9 \times 10^{-19}$ J, et en supposant que l'adsorption produise un niveau virtuel d'élargissement $\Gamma = 1,602 \times 10^{-19}$ J et avec un potentiel de Hartree Fock $|V| = 2\Gamma$, ces derniers prévoient qu'à faible

couverture θ la pente à l'origine de la courbe énergie d'adsorption E_a en fonction de θ pourrait être négative ou positive suivant que l'adsorption est immobile ou mobile.

I.2.5. Remarque

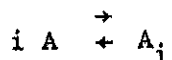
Pour terminer l'historique sur l'adsorption, il nous semble important de souligner qu'il existe encore très peu d'études d'adsorption de métaux sur substrats métalliques ou semiconducteurs, à côté d'une immense quantité de travaux portés soit sur les gaz (hydrogène, oxygène, azote, hydrocarbures, etc...), soit sur les alcalins et alcalins-terreux. Même dans ces cas, il semble qu'on s'intéresse plus aux phénomènes qui débouchent sur les applications (volume de gaz adsorbé, variation du travail de sortie) qu'à l'aspect fondamental du problème.

I.3. NUCLEATION HETEROGENE SUR SUBSTRATS SOLIDES

C'est dans son traitement sur l'équilibre entre les phases hétérogènes que Gibbs ⁽³⁶⁾ a introduit pour la première fois la notion de capillarité dans la création d'interface au cours d'une transition de phase (gaz - solide, solide - liquide, ferromagnétique - paramagnétique). Les théories de nucléation reprennent généralement cette idée de capillarité et prévoient les sursaturations, ou excès d'énergie libre, et les noyaux critiques qui caractérisent la barrière d'énergie à franchir pour que la deuxième phase devienne stable et se développe.

Les atomes adsorbés, au cours de leur séjour sur la surface, migrent de site d'adsorption à site d'adsorption. Au cours de cette marche aléatoire, ils interagissent les uns sur les autres pour former des agrégats qui croissent ou qui disparaissent et il s'établit sur la surface un équilibre dynamique entre les monomères (atomes isolés) et les agrégats de différentes

tailles. Cet équilibre peut être représenté par la réaction chimique :



à laquelle on peut appliquer la loi d'action de masse

$$K(i) = \frac{\frac{n(i)}{\sum_{i=1} n(i)}}{\frac{n(1)}{\sum_{i=1} n(i)}} = \frac{n(i)}{n(1)} \quad \text{quand } n(1) \gg n(i) \quad (I.32)$$

où $n(1)$ est la concentration d'atomes isolés
et $n(i)$ celles des agrégats de i atomes.

Si ΔG_i est l'énergie libre de formation d'un agrégat de i atomes,
on doit avoir,

$$K(i) = \exp \frac{-\Delta G_i}{k T}$$

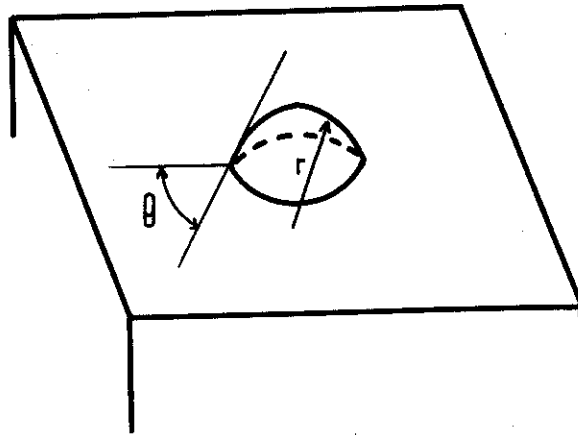
ce qui donne

$$n(i) = n(1) \exp \frac{-\Delta G_i}{k T} \quad (I.33)$$

C'est l'évaluation de cette énergie ΔG_i qui amènera la définition
de noyau critique et de vitesse de nucléation. Un noyau critique formé de
 i atomes est tel que l'addition d'un atome supplémentaire fait décroître
l'énergie de formation ; ce noyau peut donc croître spontanément. Les théories
de nucléation évaluent cette énergie et ce noyau critique.

I.3.1. Théorie capillaire (1, 37, 38)

Dans cette théorie on utilise les propriétés thermodynamiques macroscopiques pour décrire les noyaux et leur énergie de formation. En supposant que les énergies libres de surface et d'interface sont isotropes, les noyaux ont la forme de calotte sphérique de rayon de courbure r et d'angle de contact θ avec la surface.



L'énergie de formation d'un noyau de taille i est la somme de deux termes $\Delta G_i = \Delta G_{vol} + \Delta G_{surf}$ dans laquelle ΔG_{vol} est l'énergie libérée par la condensation de l'embryon de la nouvelle phase et ΔG_{surf} l'énergie nécessaire pour créer une nouvelle surface.

ΔG_{vol} est donnée par la relation:

$$\Delta G_{vol} = \frac{4}{3} \pi r^3 \phi_1(\theta) \cdot \Delta G_v$$

où $\phi_1(\theta)$ est une fonction géométrique de l'angle de contact θ , ΔG_v est l'énergie libre de sur-saturation par unité de volume de la phase condensée

$$\Delta G_v = \frac{-kT}{\Omega} \ln\left(\frac{P}{P_e}\right) \quad (I.34)$$

dans laquelle Ω est le volume moléculaire de la phase condensée, P_e sa tension de vapeur à la température T , et P la pression de la vapeur qui se condense.

Pour la contribution de surface

$$\Delta G_{\text{surf}} = 4 \pi r^2 \phi_2(\theta) \sigma_{n-v} + \pi r^2 \sin^2 \theta (\sigma_{n-s} - \sigma_{s-v})$$

où $\phi_2(\theta)$ est une fonction de θ et σ_{n-v} , σ_{n-s} , σ_{s-v} les énergies interfaciales noyau-vapeur, noyau-substrat et substrat-vapeur. Ces énergies interfaciales sont reliées entre elles par la relation de Young

$$\sigma_{s-v} = \sigma_{n-s} + \sigma_{c-v} \cos \theta$$

Finalement, l'énergie de formation d'un noyau de i atomes s'écrit :

$$\Delta G_i = \left(\frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{n-v} \right) \phi_3(\theta) \quad (I.35)$$

avec

$$\phi_3(\theta) = \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \quad (I.36)$$

et

$$i = \frac{4\pi r^3}{3\Omega} \phi_3(\theta) \quad (I.37)$$

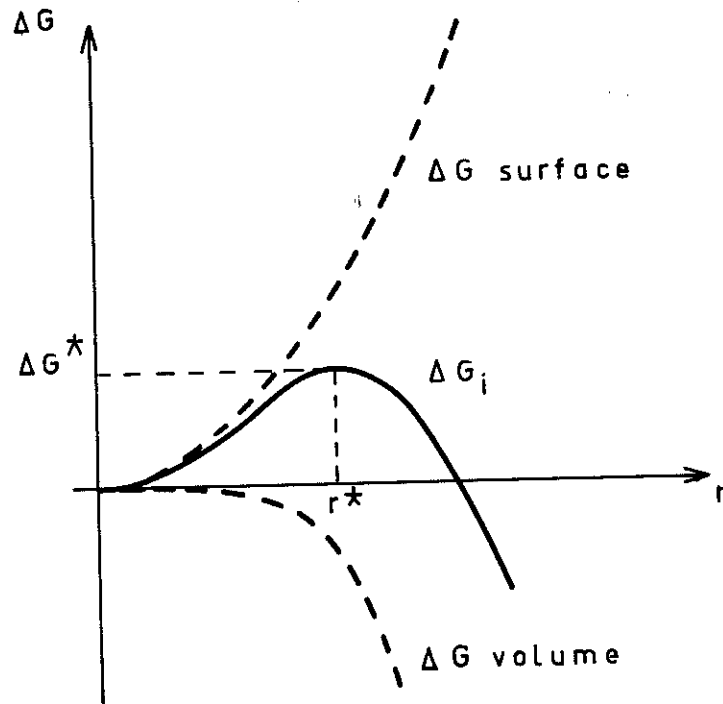
Si cette énergie est négative, le noyau i pourrait se créer spontanément et sa durée de vie est infinie. Si ΔG_i est positive, le noyau ne pourra se former que par un processus de fluctuations et n'aura qu'une durée de vie limitée avant de se décomposer.

Lorsqu'on trace ΔG_i en fonction du rayon de courbure r , on voit que cette énergie croît au début pour atteindre un maximum égal à

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi \sigma^3}{3 \Delta G_v^2} \phi_3(\theta) \quad (I.38)$$

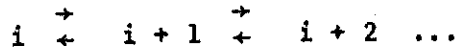
pour la valeur r^* du rayon de courbure

$$r^* = - \frac{2 \sigma}{\Delta G_v} \quad (I.39)$$



Il existe donc une barrière énergétique ΔG^* à vaincre par les embryons de la phase condensée pour passer dans un état stable de croissance. Le noyau de taille $i = i^*$ est appelé noyau critique, son rayon r^* le rayon critique. L'effet catalyseur de la surface est relaté par la fonction $\phi_3(\theta)$: quand le mouillage du substrat par la matière condensée est nul, $\theta = 180^\circ$, la barrière à la nucléation est maximale, quand le mouillage est parfait $\theta = 0$ et cette barrière est éliminée.

Dans la théorie classique de nucléation, on néglige la formation des embryons par attachement de deux embryons plus petits ou par impact direct des atomes venant de la phase vapeur. L'apparition des noyaux stables à partir de la couche sursaturée d'adatomes se fait suivant le processus de réactions bimoléculaires



qu'on peut représenter, dans l'optique dynamique, par l'équation de continuité du phénomène de diffusion des noyaux sur l'axe des i (39)

$$\left[\frac{\partial n(i, t)}{\partial t} \right]_{\text{diff}} = - \frac{\partial}{\partial i} \left[- D_i \frac{\partial n(i, t)}{\partial i} + \frac{D_i}{kT} n(i, t) \frac{d \Delta G_i}{di} \right] = - \frac{\partial I_i}{\partial i}$$

où I est le flux de particules suivant l'axe i , $n(i, t)$ la concentration des noyaux de taille i à l'instant t , D_i le coefficient de diffusion.

La partie du flux I_i qui peut franchir le "goulot d'étranglement" i^* est la fréquence de nucléation, c'est-à-dire le nombre de noyaux stables formés par cm^2 et par s.

En supposant un régime stationnaire, on obtient pour

$$I_{i^*} = \left[- D_i \frac{\partial n(i, t)}{\partial i} + \frac{D_i}{kT} n(i, t) \frac{d \Delta G_i}{di} \right]_{i = i^*}$$

$$I = Z \omega n(i^*) \quad (I.40)$$

où $Z = \left[\frac{\Delta G^*}{3 \pi kT i^{*2}} \right]^{1/2}$ est le facteur de non équilibre de Zeldovitch,

ω est la probabilité d'addition d'un atome adsorbé au noyau critique,

$n(i^*)$ est la concentration par cm^2 de noyaux critiques sur le substrat.

La probabilité d'addition ω est calculée en négligeant l'impact direct et en supposant que les atomes isolés qui peuvent atteindre le noyau sont contenus dans une couronne de largeur a_0 qui entoure le noyau, a_0 étant la longueur d'un saut de diffusion. La fréquence de saut d'un atome

étant $v_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{dif}}}{k T}\right)$, il vient

$$\omega = n_{(1)} 2 \pi r^* \sin \theta \cdot a_0 v_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{dif}}}{k T}\right)$$

En reportant ω dans (I.40) et en remplaçant $n_{(1)}$ et $n(i^*)$ par leur valeur, on obtient l'expression générale de la vitesse de nucléation

$$I = C_1 P^2 \exp\left[\frac{2 E_a - E_{\text{dif}} - \Delta G^*}{k T}\right] \quad (\text{I.41})$$

avec

$$C_1 = \left[\frac{3}{\phi_3(\theta) \sigma_{n-v} k T}\right]^{1/2} \left[\frac{a_0 \sin \theta \ln\left(\frac{P}{P_e}\right)}{8 \pi v_0 m}\right]$$

Lothe et Pound (37) ont apporté une importante correction au traitement classique. Ils ont introduit dans le calcul de l'énergie de formation du noyau critique la contribution due à la distribution des monomères et des embryons sur les n_s sites de surfaces. Cette contribution introduit un terme d'énergie

$$\Delta G_3 = \frac{k T}{n(1)} \left[n_s \ln \frac{n_s - n(1)}{n_s} + n(1) \ln \frac{n(1)}{n_s - n(1)} \right]$$

qui dans le cas général où $n_s \gg n(1)$ se réduit à

$$\Delta G_3 = -k T \ln \left[\frac{n_s}{n(1)} \right]$$

avec l'addition de ce terme, on voit que l'on obtient une densité de noyaux critiques $\frac{n_s}{n(1)}$ fois supérieure à celle donnée par le développement classique

et la vitesse de nucléation devient :

$$I = C_2 P \exp \left[\frac{E_a - E_{dif} - \Delta G^*}{k T} \right] \quad (I.42)$$

avec

$$C_2 = \frac{z \cdot 2 \pi r^* n_s a_o \sin \theta}{(2 \pi m k T)^{1/2}}$$

L'étude de cette expression montre que C_2 est pratiquement constant dans une gamme de pression et de température donnée, alors que la vitesse de nucléation est une fonction très abrupte de ΔG_v qui contient le terme de sursaturation $\frac{P}{P_e}$. On convient de définir une valeur critique de la sursaturation au-dessus de laquelle I est très grande et au-dessous de laquelle I est nulle. L'équation (I.42) peut s'écrire en terme de $\Delta G_v \text{ crit}$ sous la forme

$$\left(\frac{1}{\Delta G_v \text{ crit}} \right)^{1/2} = \left[\frac{3}{16 \pi \sigma_{n-v}^3 \phi_3(\theta)} \right] \left[k T (\ln C_2 + \ln P) + E_a - E_{dif} \right]$$

(I.43)

I.3.2. Autres modèles théoriques de nucléation

Le domaine idéal d'application de la théorie capillaire est celui qui correspond à une sursaturation modérée et une faible population d'adatomes.

En effet, lorsque la sursaturation atteint des valeurs très grandes, on voit que le rayon du noyau critique, qui est inversement proportionnel à $\Delta G_v = k T \ln \frac{P}{P^e}$, devient très faible et il est alors difficile de justifier l'emploi des quantités thermodynamiques macroscopiques. C'est pour décrire ces phénomènes à hautes sursaturations que sont développées les théories atomistiques.

La théorie classique ne peut pas non plus s'appliquer aux cas où il y a plusieurs monocouches adsorbées. Pour rendre compte de ce phénomène, Hudson et Sandejas ⁽⁴⁰⁾ ont développé le modèle de nucléation dans une couche épaisse.

a) Théories atomistiques

Walton et Rhodin ⁽⁴¹⁾ évaluent l'énergie de formation d'un noyau de i atomes sans utiliser les notions de thermodynamique macroscopique de la théorie capillaire. Ils définissent, pour un noyau de taille i , une énergie E_i qui est celle nécessaire pour le dissocier en i atomes adsorbés. En supposant que les fonctions de partition de vibration sont égales à l'unité, la concentration des noyaux $n_{(i)}$ en équilibre avec les $n_{(1)}$ atomes s'écrit :

$$\frac{n_{(i)}}{n_s} = \left[\frac{n_{(1)}}{n_s} \right]^i \exp \frac{E_i}{kT}$$

avec n_s la densité par cm^2 des sites de surface.

Ceci donne, en tenant compte de la relation

$$n_{(1)} = J_i \tau = J_i \frac{1}{v_o} \exp \frac{E_a}{kT}$$

$$n_{(i)} = n_s \left(\frac{J_i}{v_o n_s} \right)^i \exp \frac{E_i + i E_a}{kT}$$

La fréquence d'attachement d'un atome isolé à un noyau est évaluée d'une manière analogue à celle de la théorie capillaire. Ces auteurs trouvent pour la vitesse de nucléation l'expression

$$I = J_i a_o^2 n_s \left(\frac{J_i}{v_o n_s} \right)^{i^*} \exp \left[\frac{(i^* + 1) E_a + E_{i^*} - E_{dif}}{kT} \right]$$

avec a_o la longueur d'un saut de diffusion (I.44)

On voit d'après cette expression que la vitesse de nucléation présente des discontinuités pour des noyaux critiques de 1, 2, 3, etc ... atomes.

Dans sa théorie de la condensation Zinsmeister ⁽⁴²⁾ fait abstraction de la notion de noyaux critiques et considère la condensation comme une cinétique de polymérisation. Les noyaux se forment et se désagrègent par collisions bi ou multiatomiques. La variation de la population d'atomes isolés adsorbés est décrite par l'équation

$$\frac{dn_{(1)}}{dt} = J_i + \sum_{i>1} n_{(i)} \beta_i - \frac{n_{(1)}}{\tau} - n_{(1)} \sum_{i>1} w_{1i} n_{(i)}$$

dans laquelle J_i est le flux incident, β_i la vitesse de décomposition du noyau de taille i , $\frac{n_{(1)}}{\tau}$ est le flux de désorption et $n_{(1)} \sum_{i>1} w_{1i} n_{(i)}$ le nombre d'adatoms qui disparaissent par collision avec les agrégats i .

Les variations des populations des paires, des triplets ou des agrégats $n_{(i)}$ sont décrites par des équations analogues. Si on suppose que l'impact direct des atomes incidents sur les noyaux et la dissociation des noyaux sont négligeables et que les facteurs de collisions W_{1i} sont tous égaux entre eux, on obtient un système d'équations simplifiées :

$$\frac{dn_{(1)}}{dt} = J_1 - \frac{n_{(1)}}{\tau} - \sum_{i \geq 1} W_{1i} n_{(1)} n_{(i)}$$

$$\frac{dn_{(2)}}{dt} = \frac{W}{2} n_{(1)}^2 - W_{12} n_{(1)} n_{(2)}$$

$$\frac{dn_{(i)}}{dt} = n_{(1)} W_{1i} n_{(i-1)} - n_{(1)} W_{1i} n_{(i)}$$

On résoud numériquement, par calcul programmé, ce système d'équations en fonction des paramètres τ , J_1 et W , pour obtenir la population de monomères $n_{(1)}$ et le nombre total de noyaux formés $\sum_{i=2}^{\infty} n_{(i)}$ en fonction du temps. On trouve en particulier qu'après une temps variable avec τ la densité $n_{(1)}$ décroît rapidement et le nombre de noyaux formés se maintient à une valeur à peu près constante.

b) Modèle de nucléation dans une couche épaisse

Ce modèle ⁽⁴⁰⁾ dérive de la théorie capillaire et de la théorie de nucléation dans une phase solide. Dans la théorie classique de la nucléation hétérogène la formation et la croissance d'un noyau se font par diffusion de surface. Dans le modèle à couche épaisse, le mécanisme d'addition d'atomes se rapproche de celui qui a lieu dans une croissance à partir d'un bain fondu, dans une recristallisation d'un solide ou d'une transformation allotropique entre les différentes phases d'un solide.

La nucléation d'une phase condensée dans une autre phase condensée a été traitée par Turnbull et Fisher (43) qui ont trouvé pour la fréquence de nucléation l'expression

$$I = n^* \left(\frac{A}{9 \pi} \right)^{1/2} n v_0 \exp \left[\frac{- \Delta G^* + \Delta G_d}{k T} \right] \quad (I.45)$$

dans laquelle I s'exprime en nucléi par cm³ par s, n* est le nombre d'atomes de surface d'un noyau critique, A est un facteur géométrique, n est le nombre d'atomes par unité de volume de la phase "mère", v₀ la fréquence de vibration de diffusion, ΔG* l'énergie de formation du noyau critique dans la matrice, ΔG_d l'énergie d'activation de diffusion à travers l'interface matrice-noyau.

Hudson et Sandejas (40) ont montré que la formule (I.45) peut s'appliquer au cas de nucléation dans une couche épaisse, si on remplace n la densité de volume par n⁽¹⁾ la population de surface et si on sait exprimer A et G*. Ces deux termes dépendent de la forme et de la position du noyau critique vis à vis de la couche adsorbée. Ces auteurs ont indiqué qu'on peut en première approximation supposer que le noyau est une sphère immergée dans la couche adsorbée. Dans ces conditions, ils ont trouvé pour la vitesse de nucléation :

$$I = C_3 \exp \left[\frac{16 \pi \Omega^2 \sigma_{a-n}^3}{3 (kT)^3 \left[\ln \left(\frac{P}{P_e} \right) \right]^2} - \frac{\Delta G_d}{kT} \right] \quad (I.46)$$

qui peut se mettre sous la forme de sursaturation critique de nucléation S*

$$\ln S^* = \left(\frac{16 \pi \Omega^2 \sigma_{a-n}^3}{3 (kT)^3 \left[\ln \left(\frac{C_3}{I_{cr}} - \frac{\Delta G_d}{kT} \right) \right]} \right)^{1/2} \quad (I.47)$$

$$\text{avec } C_3 = n^* \left(\frac{A}{9 \pi} \right)^{1/2} n^{(1)} v_0$$

Ω le volume atomique,

σ_{a-n} énergie interfaciale entre l'adsorbat et le noyau,

I_{cr} est la vitesse de nucléation la plus faible mesurable expérimentalement.

I.3.3. Vérifications expérimentales

Pour comparer les résultats expérimentaux avec la théorie classique de nucléation, on se sert de la relation (I.43) connue sous le nom de "courbe de Pound". On trace à l'aide des données expérimentales la droite

$$\left[\frac{1}{\Delta G_{vcrit}} \right]^2 = f \left[k T (\ln C_2 + \ln P) \right]$$

qui a pour pente $\frac{3}{16 \pi \sigma_{n-v}^3 \phi_3(\theta)}$ et pour point d'intersection

avec l'axe des ordonnées la quantité $\frac{3}{16 \pi \sigma_{n-v}^3 \phi_3(\theta)} (E_a - E_{dif})$

La sursaturation critique de nucléation donnée par la théorie classique a été vérifiée par un grand nombre d'expériences (1, 38, 44) effectuées sous vide classique. Citons, par exemple, quelques résultats les plus connus : ceux de Cockroft (45) avec du Cd sur Cu et de Yang et al (46) avec du Na sur substrats polycristallins de Ag, Pt, Cu et Ni et de Cs Cl clivé. Ces derniers ont constaté que les résultats obtenus avec les différents substrats métalliques sont similaires et ont interprété ce masquage de l'originalité des surfaces par les effets de pollution.

La théorie atomistique de Walton et Rhodin a été vérifiée par les expériences de condensation d'argent sur Na Cl (47) et de Bi sur carbone amorphe (48). Dans les deux cas on a observé sur la courbe de fréquence de nucléation des discontinuités qui correspondent aux changements de

tailles des noyaux critiques.

Les études de nucléation à l'aide de la microscopie à émission électronique de champ ⁽¹⁾, en particulier celles de Gretz et Pound ⁽⁴⁹⁾, ont montré que le modèle de croissance des noyaux par diffusion de surface des atomes adsorbés proposé par la théorie classique est justifié. Dans ces expériences, on a constaté que pour une température de substrat donnée, la nucléation a lieu pour une population critique d'adatomes constante et indépendante du flux incident, indiquant ainsi qu'il existe un équilibre entre la couche adsorbée et les noyaux.

Les accords entre les prévisions théoriques et les expériences effectuées en ultra-vide avec des surfaces propres sont généralement moins bons. Etudiant la condensation du cadmium et du zinc sur verre pyrex ⁽⁵⁰⁾, Hudson a trouvé que le désaccord avec la théorie est imputé à une accommodation thermique incomplète des atomes de Cd et Zn avec la surface du substrat. Cinti ⁽⁵¹⁾ par une technique de microbalance et de réplique de surface a montré que ses résultats expérimentaux de dépôt de l'argent sur la silice ne concordent pas avec la théorie et ne peuvent être expliqués qu'en faisant intervenir les sites profonds de surface qui constituent des centres préférentiels de nucléation. L'existence de ces sites catalytiques a aussi été postulée par Kinawi et Hudson ⁽⁵²⁾ avec le système mercure sur Pyrex et par Voorhoeve et al ⁽⁵³⁾ pour le Cadmium sur substrats de germanium. Hudson et Sandejas ^(8,10) étudiant la condensation du cadmium sur tungstène par la technique de spectrométrie de masse, ont trouvé que la nucléation prend naissance aux couvertures de surface supérieures à six monocouches. Ils ont pu expliquer leurs résultats par le modèle de nucléation dans une couche épaisse. Avec la même technique de spectrométrie de masse, la nucléation sans sursaturation a été observée par Wagner et Voorhoeve ⁽⁵⁴⁾ avec du cadmium sur tungstène polycristallin et par Lo et Hudson ⁽¹⁸⁾ avec de l'argent sur tungstène (110).

Chapitre II

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

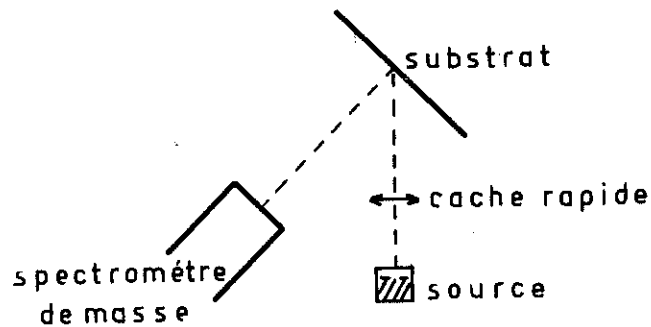
II.1. CHOIX DU SYSTEME DEPOT-SUBSTRAT ET DE LA METHODE EXPERIMENTALE

Nous avons choisi le système Indium sur Silicium à cause des considérations suivantes. Un grand nombre d'études de la surface du silicium a été effectué par diffraction d'électrons lents et par effet Auger. Pour obtenir une surface propre nous pouvons donc bénéficier des résultats antérieurs. D'autre part le silicium a une importance technologique considérable. Dans les dispositifs à semi-conducteur, on le trouve souvent comme support soit actif, soit passif, et il serait intéressant d'étudier ses propriétés de substrat. L'indium est choisi à la fois pour sa tension de vapeur élevée et pour sa propriété de dopant électronique dans le silicium massif. Une surface couverte d'indium peut être régénérée par un chauffage modéré après chaque mesure et le même substrat peut servir pour un grand nombre d'expériences. Avec une masse atomique de 115, l'indium se trouve loin du spectre des gaz résiduels ; sa détection est aisée et sûre.

Nous avons opté pour la méthode de spectrométrie de masse, de développement récent ⁽⁸⁾, car parmi les techniques d'études d'adsorption et de nucléation, c'est cette dernière qui est capable de donner simultanément le plus grand nombre de paramètres thermodynamiques et cinétiques. Les mesures se font in situ, sur surface propre et sous ultra-vide. Une grande sensibilité et un temps de réponse rapide sont encore les arguments en faveur de cette technique. Un flux réémis de 1×10^{12} atomes / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ est aisément détecté en un temps de quelques millièmes de seconde. La limite théorique de détection serait donc de l'ordre de 1×10^{10} atomes / cm^2 ou 10^{-5} fois la monocouche équivalente du condensat.

II.2. LA METHODE DE SPECTROMETRIE DE MASSE

II.2.1. Principe



Dans son principe, la méthode consiste à suivre à l'aide d'un spectromètre de masse, calé sur la masse atomique du condensat, le flux d'atomes J_r réémis de la surface du substrat lorsqu'on y envoie un flux incident J_i calibré.

En adsorption - désorption, avant d'atteindre une valeur d'équilibre, ce flux J_r passe par un régime transitoire qui est directement lié au mécanisme de la formation de la couche adsorbée. C'est ce régime transitoire qui va nous permettre de déduire les quantités physiques telles que la durée moyenne de séjour τ des adatoms sur la surface et l'énergie d'adsorption E_a . Ce régime transitoire permet aussi de voir si une certaine quantité d'atomes incidents rebondissent élastiquement en frappant la surface. A partir de ces courbes de réponse en fonction du temps de J_r , nous pouvons déduire les populations d'adatoms et obtenir des isothermes d'adsorption.

L'accommodation thermique est mesurée en suivant la variation du signal de sortie du spectromètre de masse en fonction de la température T_s du substrat, pour un flux incident J_i constant.

La sursaturation critique de nucléation S^* est donnée par le point de rupture de l'équilibre adsorption - désorption quand, pour un flux J_i constant, on abaisse la température T_s .

Le couplage du dispositif de désorption flash au spectromètre de masse permet d'avoir en même temps une autre mesure d'énergie d'adsorption et un moyen de déterminer les différents états possibles d'adsorption.

II.2.2. Mesures d'adsorption

a) Par les réponses transitoires

Nous avons vu au § I.3.1 que lorsqu'on envoie un flux incident J_i sur la surface, la population d'adatoms n suit l'expression (I.5)

$$n = \alpha_c J_i \tau \left[1 - \exp \frac{-t}{\tau} \right]$$

si la durée de séjour τ est indépendante de n , ou encore :

$$J_r = \alpha_c J_i \left[1 - \exp \frac{-t}{\tau} \right] \quad (\text{II.1})$$

Le flux réémis croît donc exponentiellement pour atteindre la valeur limite $\alpha_c J_i$. La population d'équilibre d'adatoms est alors

$$n_0 = \alpha_c J_i \tau$$

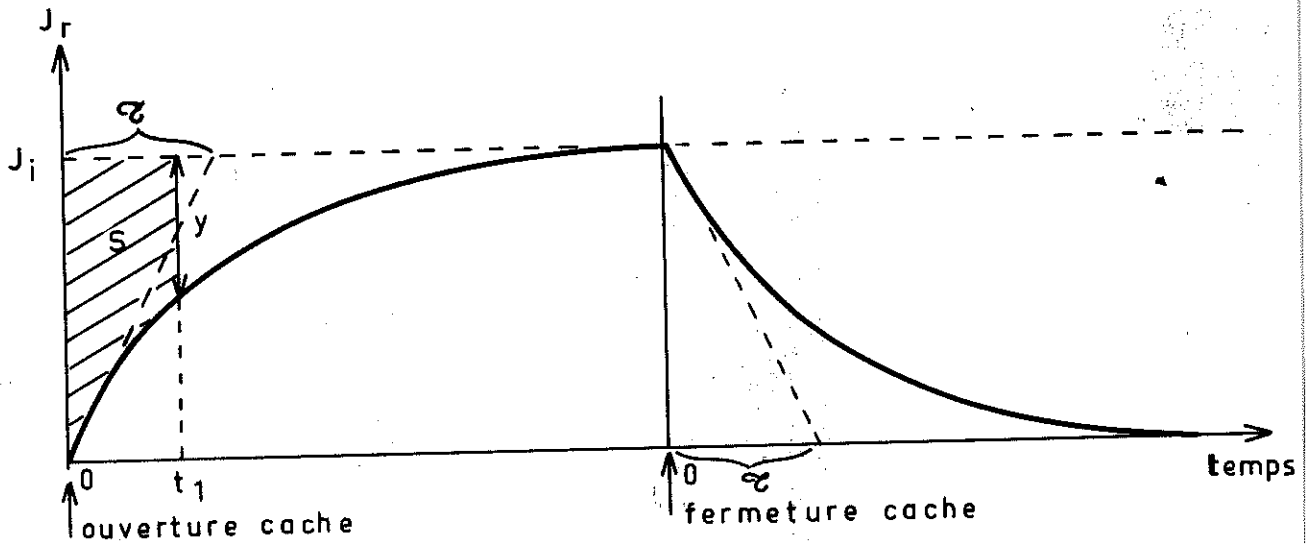
De même, une fois que l'équilibre est établi, si on coupe rapidement le flux incident, la désorption entraîne une diminution de n suivant l'expression

$$-\frac{dn}{dt} = J_r = \frac{n}{\tau}$$

qu'on peut intégrer, toujours avec l'hypothèse d'un τ indépendant de n .
 En prenant comme limite $n = \alpha_c J_i \tau$ à $t = 0$, on obtient

$$J_r = \alpha_c J_i \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (II.2)$$

Les équations (II.1) et (II.2) constituent la base des mesures transitoires de la méthode de spectrométrie de masse. Le principe de ces mesures est illustré par la figure suivante que l'on a tracée pour le cas particulier où $\alpha_c = 1$.



Le temps moyen de séjour τ est obtenu soit à partir de la tangente à l'origine des courbes de J_r , soit par la pente des courbes $\log J_r = f(t)$.

La population d'adatoms à un instant donné est donnée par l'aire hachurée S . En effet, la quantité y représente à chaque instant la différence entre les flux d'atomes incidents et désorbés ; elle est donc égale au nombre d'atomes qui restent sur la surface.

En mesurant τ pour différentes valeurs de températures T_s du substrat, on peut, à l'aide de la formule de Frenkel (I.7) mentionnée dans le chapitre précédent, déduire l'énergie d'adsorption et le facteur préexponentiel τ_0 .

b) par désorption flash

La théorie de la désorption flash a été donnée en détail par Redhead (55), Carter (56) et Reynolds (57).

Considérons seulement le cas particulier d'une montée linéaire de température $T = (T_0 + \beta t)$ que nous utilisons pour nos expériences.

Lorsqu'on chauffe une surface sur laquelle on a déposé au préalable n atomes, la vitesse de désorption suit la relation

$$-\frac{dn}{dt} = v_m n^m \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (\text{II.3})$$

dans laquelle m est l'ordre de la réaction de désorption, v_m un facteur de fréquence, E_d l'énergie de désorption, R la constante des gaz parfaits et T la température en °K.

Si on suppose que E_d est constante, et si l'on connaît la loi de la montée en température, on peut résoudre cette équation pour trouver la température T_p à laquelle la vitesse de désorption est maximale $\left(\frac{d^2n}{dt^2} = 0\right)$. Dans le cas d'une désorption du premier ordre $m = 1$ et avec une montée linéaire de température, ces calculs conduisent à l'expression

$$\frac{E_d}{RT_p^2} = \frac{v_1}{\beta} \exp\left(-\frac{E_d}{RT_p}\right) \quad (\text{II.4})$$

avec β en °K/s la vitesse de chauffage.

On voit d'après cette relation que l'énergie de désorption peut être déduite directement de T_p .

La forme de la courbe de vitesse de désorption en fonction de la température peut être calculée. En intégrant l'équation (II.4) on obtient dans le cas d'une désorption du premier ordre et avec une montée linéaire en température

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = 1 - \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^2 \exp \left[-\frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \right]$$

où n_1 et n_2 sont les couvertures de surface respectivement aux températures T_1 et T_2 du substrat.

Cette équation peut s'écrire sous la forme de vitesse de désorption par l'intermédiaire de l'équation (II.4).

$$\ln \frac{\left(-\frac{dn}{dt}\right)_T}{\left(-\frac{dn}{dt}\right)_{T_p}} = 1 - \left(\frac{T}{T_p}\right)^2 \exp \left[-\frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p}\right) \right] - \frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p}\right) \quad (II.5)$$

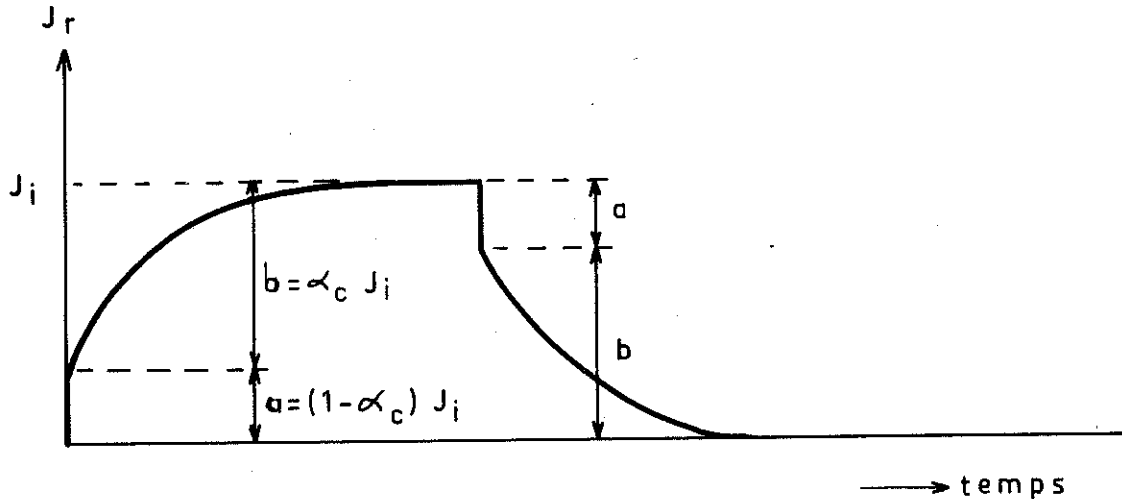
dans laquelle $\left(-\frac{dn}{dt}\right)_T$ est la vitesse de désorption à la température T

et $\left(-\frac{dn}{dt}\right)_{T_p}$ est la vitesse maximale de désorption. Cette courbe théorique

est utile à connaître car elle indique l'ordre de la réaction de désorption et elle peut servir pour analyser les spectres expérimentaux qui sont en général la juxtaposition des désorptions de plusieurs phases d'énergie d'activation différente.

II.2.3. Coefficient de collage

C'est la réponse transitoire du flux réémis J_r qui donne la mesure de ce coefficient.



Les atomes incidents qui rebondissent élastiquement de la surface produisent sur le spectromètre de masse des signaux abrupts à l'ouverture et à la fermeture du cache, alors que ceux qui s'adsorbent sur la surface désorbent avec une certaine constante de temps. Le coefficient de collage est, d'après la figure :

$$\alpha_c = \frac{b}{a + b} \quad (\text{II.6})$$

Afin de tenir compte d'une éventuelle réflexion spéculaire, dans ces mesures la tête du spectromètre de masse est placée dans la direction symétrique au faisceau incident, par rapport à la normale à la surface du substrat.

II.2.4. Accommodation thermique

Le flux d'atomes J_r réémis est détecté par le spectromètre de masse

sous forme d'un signal

$$i = \frac{K C J_r}{\bar{v}}$$

dans laquelle K est une constante qui rend compte de la géométrie du système, C dépend de la sensibilité du spectromètre de masse et de la nature du corps étudié, \bar{v} est la vitesse moyenne avec laquelle les atomes traversent la chambre d'ionisation du spectromètre.

D'après la cinétique des gaz, si la distribution des vitesses des atomes est maxwellienne, \bar{v} est proportionnelle à la racine carrée de la température moyenne du flux d'atomes. Comme au cours d'une expérience de durée de quelques heures le facteur C reste pratiquement constant,

$$i = S_o J_r \left(\frac{T_o}{T_r} \right)^{1/2} \quad (II.7)$$

où S_o est la sensibilité pour le condensat, que l'on a trouvée par étalonnage de l'appareil avec un faisceau d'atomes ayant la température T_o , T_r est la température moyenne des atomes réémis.

On voit d'après la relation (II.7) que ce signal i nous fournit des renseignements sur la température et la distribution spatiale des atomes réémis.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que lorsque l'accommodation thermique entre la couche adsorbée et la surface est complète, les atomes désorbent avec une énergie correspondant à la température du substrat. En gardant constant le flux J_i et en faisant varier la température T_s du substrat, assez lentement pour maintenir l'équilibre dynamique d'adsorption, la variation

du signal i doit nous permettre d'évaluer le coefficient d'accommodation thermique α_T . Si l'accommodation est complète $T_r = T_s$ et i doit varier linéairement en fonction de $\left(\frac{1}{T_s}\right)^{1/2}$. Pour une accommodation incomplète α_T est obtenu à l'aide de l'expression (I.1).

II.2.5. Mesures de la sursaturation critique de nucléation

La théorie ayant prévu que lorsque la sursaturation S atteint une valeur critique S^* , le processus de nucléation démarre brutalement. Si on maintient constant le flux incident J_i et qu'on fait décroître lentement la température du substrat T_s , cette sursaturation S augmente. Le passage par la valeur critique S^* est marqué par un décrochement rapide du signal de J_r , l'équilibre adsorption-désorption étant rompu et une grande partie des adatoms venant grossir les noyaux critiques au lieu de désorber. On peut donc déterminer avec précision cette sursaturation critique.

II.3. MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage expérimental (fig. 1) comprend

- le bâti d'ultra-vide dans lequel sont placés les cellules de Knudsen, le cache, le four du substrat, le canon à ion et la tête du spectromètre de masse,
- le spectromètre de masse,
- l'ensemble des circuits électriques de chauffage et de commande.

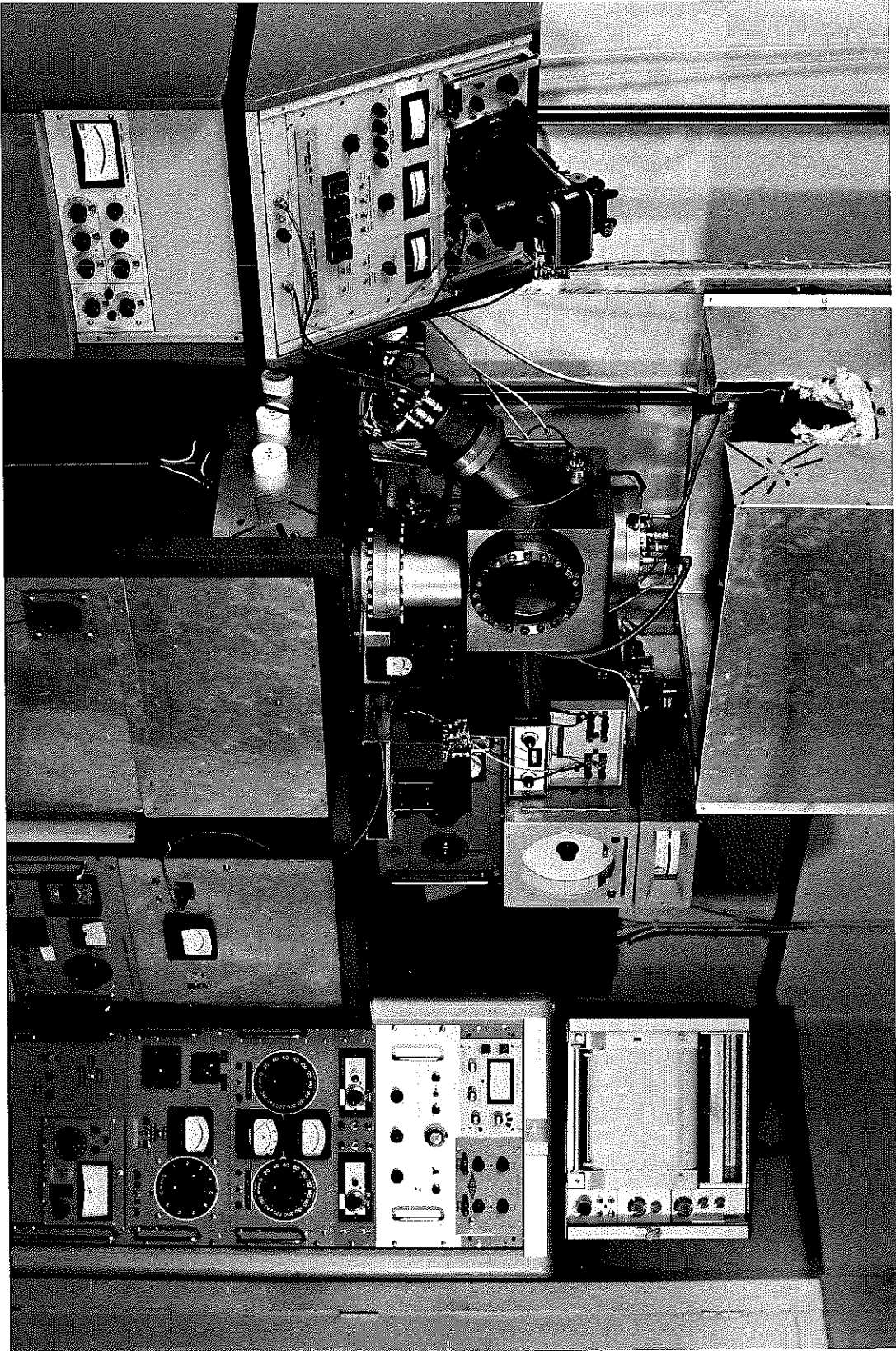


Figure 1.

II.3.1. Le bâti d'ultra-vide

Il comprend (fig. 2) une enceinte de travail d'un volume de 250 décimètres cubes environ, d'une rampe de 2 pompes primaires à zéolithe, d'un sublimateur de titane et d'une pompe ionique à gaz rare "Riber" de 400 l/s. Un hublot en Pyrex à soudure verre-métal de 6 pouces donne accès à l'intérieur de l'enceinte.

La pression résiduelle est donnée par une jauge insérée "Veeco" de type Bayard - Alpert.

L'ensemble est en acier inoxydable. Les joints sont en cuivre OFHC, à l'exception du joint viton de la rampe de pompage primaire.

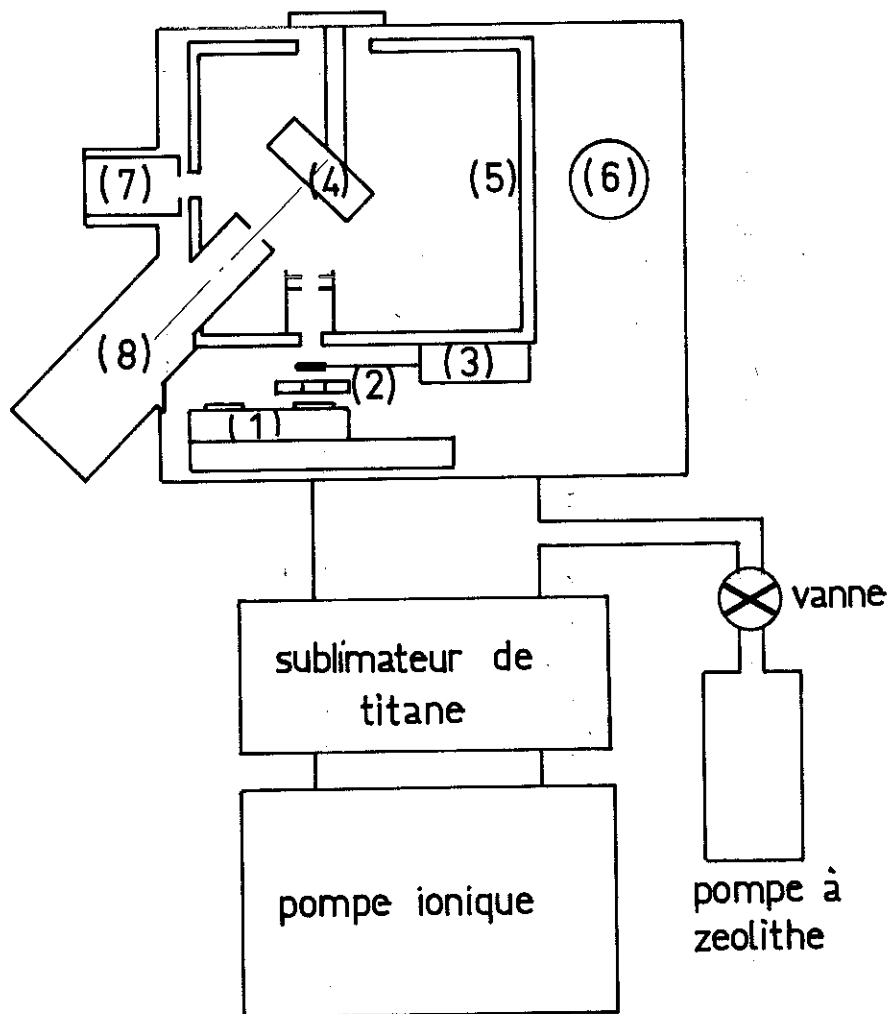
L'enceinte, avec la tête du spectromètre, ainsi que le sublimateur de titane et la pompe ionique peuvent être étuvés par deux étuves séparées à température réglable.

Après étuvage, le vide dans l'enceinte est proche de 10^{-10} Torr.

II.3.2. La source

Deux cellules de Knudsen sont prévues comme source de vapeur. Ces cellules (fig. 3 b) sont placées sur un chariot dont le déplacement est commandé de l'extérieur. Les parois latérales du chariot sont refroidies par circulation d'eau dans le but de minimiser les radiations thermiques qui pourraient entraîner d'importants dégazages au cours des expériences. Le creuset d'un volume de $1,5 \text{ cm}^3$ environ est en graphite et possède un trou d'effusion de 1 mm de diamètre.

Le chauffage est assuré par une résistance en tantale. Un réflecteur en tantale poli enveloppe le creuset et l'élément chauffant.



- | | |
|---------------------------|-------------------------|
| 1 Cellules de Knudsen | 5 Piège à azote liquide |
| 2 Cache refroidi | 6 Jauge Bayard Alpert |
| 3 Cache électromagnétique | 7 Canon à ions |
| 4 Four substrat | 8 Tête du spectromètre |

Fig. 2 : Montage expérimental

La température est donnée par un thermocouple Chromel - Alumel logé dans une alvéole pratiquée dans la partie inférieure du creuset. Ce thermocouple commande un régulateur de température "Coreci" qui règle par l'intermédiaire de deux thyristors montés en tête-bêche (fig. 4 a) la puissance d'alimentation de l'élément chauffant. Une plage de régulation inférieure à 2° est obtenue.

Un cache refroidi à l'eau est placé au-dessus de la cellule pour condenser la partie inutile du flux d'évaporation. Un système de diaphragme placé en avant du substrat minimise l'effet d'ombre.

Ces cellules donnent des flux constants de vapeur d'Indium dans la gamme de quelques 10^{11} à quelques 10^{15} atomes/cm². s au niveau du substrat.

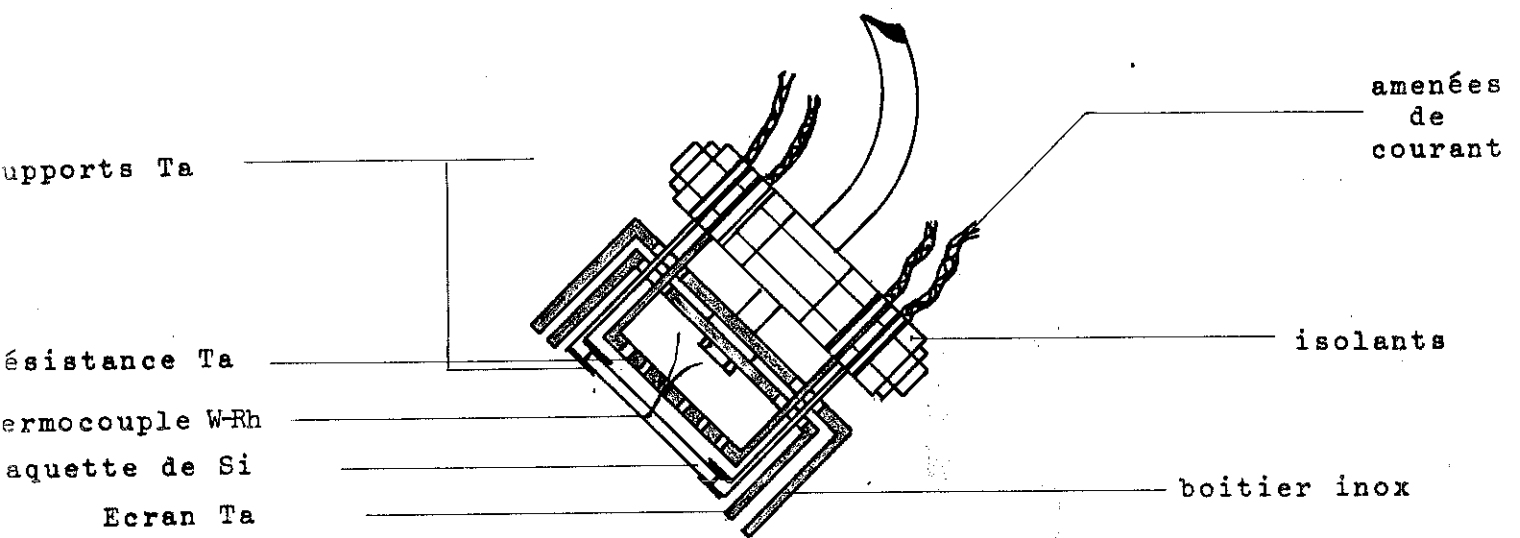
II.3.3. Le substrat et son four (fig. 3 a)

Le substrat est une plaque rectangulaire 12 x 24 mm de Silicium, d'épaisseur 1,5 mm, maintenue par deux pinces en tantale qui servent en même temps d'amenées de courant.

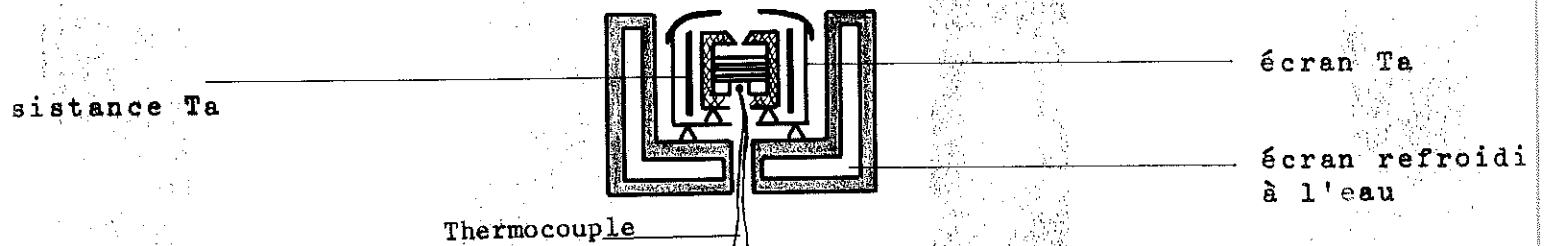
Le four se compose d'une résistance en tantale ayant la forme d'une grecque, d'un réflecteur en tantale poli et d'un boîtier en acier inoxydable.

Le four, les quatre passages de courants et les deux passages de thermocouple sont montés sur une bride de deux pouces. L'ensemble peut être aisément sorti de l'enceinte de travail.

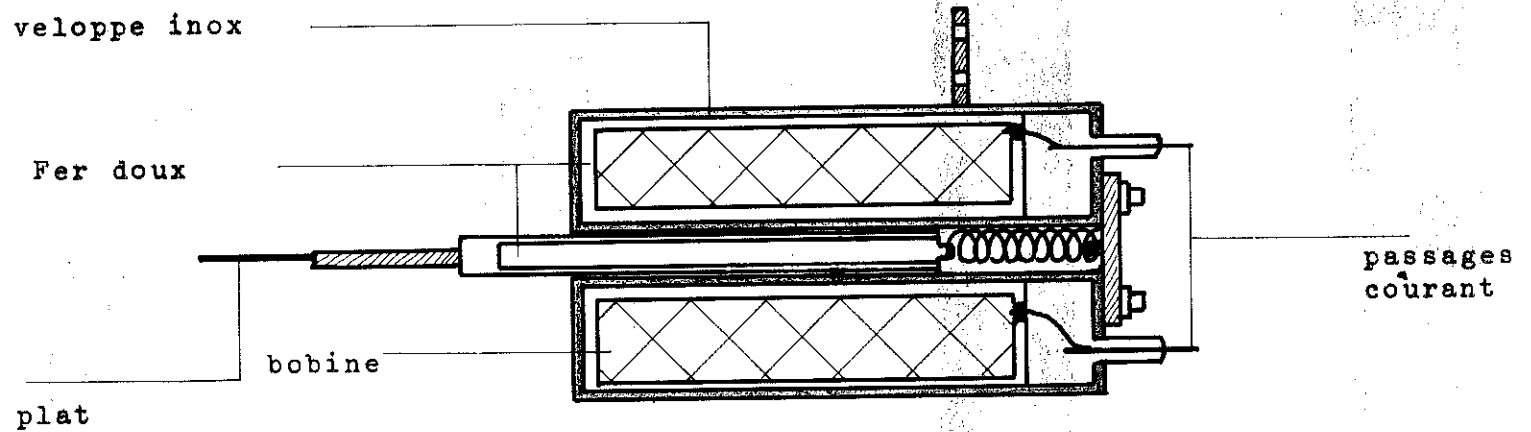
La température du substrat est donnée par un thermocouple tungstène-tungstène rhénié de 0,1 mm de diamètre placé dans un trou de 0,4 mm percé par électro-érosion dans la tranche du substrat. Ce thermocouple commande, suivant les expériences, les systèmes d'alimentation et de régulation suivants :



(a) Substrat et son four



(b) Cellule de Knudsen



(c) Cache électromagnétique

Fig. 3

- a) régulateur aveugle "Coreci" (fig. 4 a) pour des réglages par paliers de température,
- b) programmateur-régulateur "Barber Colman" pour des montées et des descentes lentes et continues de la température (fig. 4 b),
- c) circuit de chauffage flash (fig. 6) qui permet d'obtenir des montées linéaires très rapides de température (jusqu'à 30°/s).

On peut obtenir par ces systèmes une température régulée à $\pm 1^\circ$ environ autour de sa valeur moyenne.

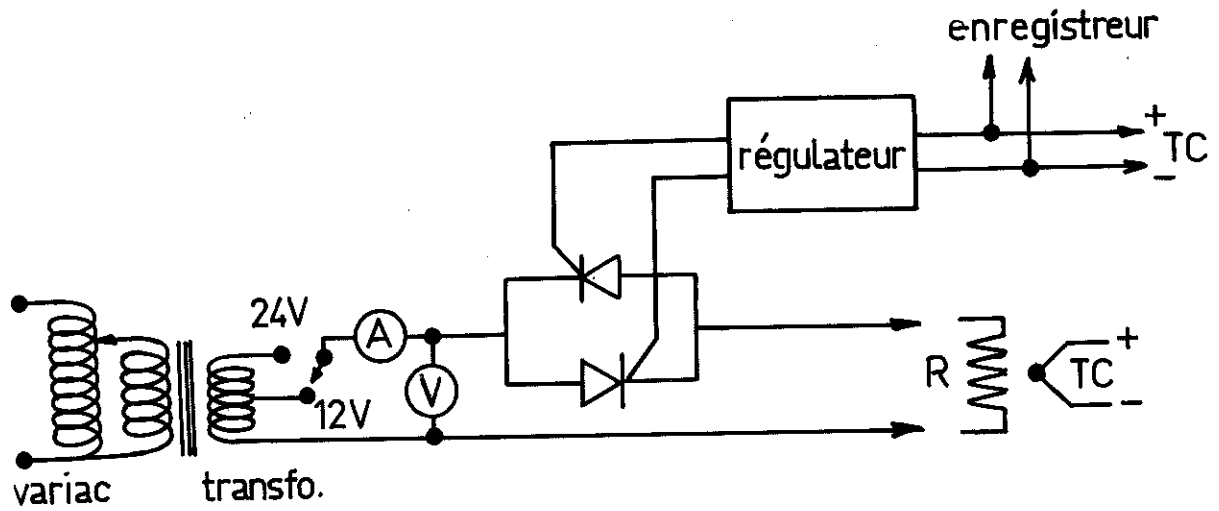
Un circuit de chauffage direct (fig. 4 c) a été trouvé commode pour les traitements thermiques du substrat ou pour faire évaporer rapidement entre deux mesures l'indium qui est sur sa surface.

Un canon à ions (Vacuum Generators) monté en face du substrat sert à nettoyer cette surface par bombardement ionique. Pendant le fonctionnement de ce canon une pression d'argon purifié de quelques 10^{-5} Torr est maintenue dans le groupe à l'aide d'un système contrôleur-régulateur de pression Granville - Phillips.

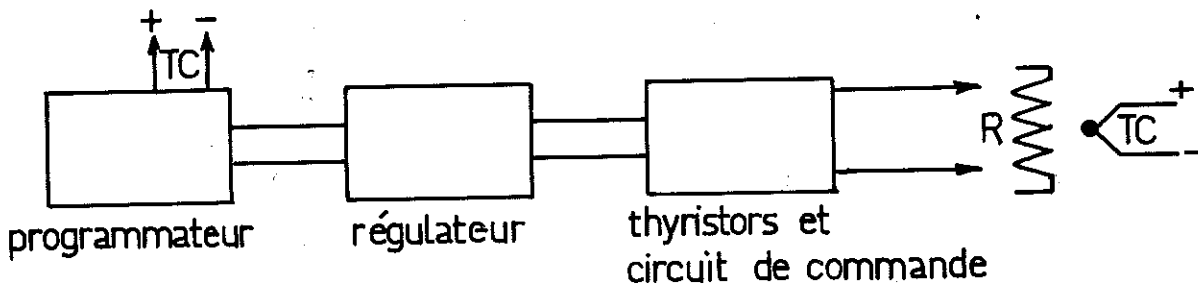
II.3.4. Cache rapide

C'est un cache électromagnétique à noyau plongeur (fig. 3 c). Le bobinage est fait avec du fil isolé à la laine de verre. Les parties en fer doux sont soigneusement enveloppées dans de l'acier inoxydable.

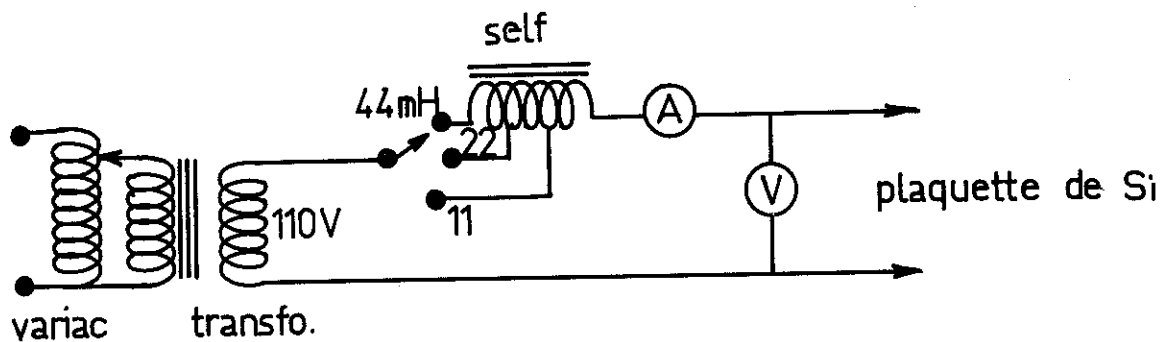
Au repos le cache est sur la position fermée. Son ouverture est assurée par une alimentation en courant continu 0 - 50 V, 1 A. Le temps de réponse de ce cache est d'environ 3 ms.



(a) avec régulateur aveugle de température



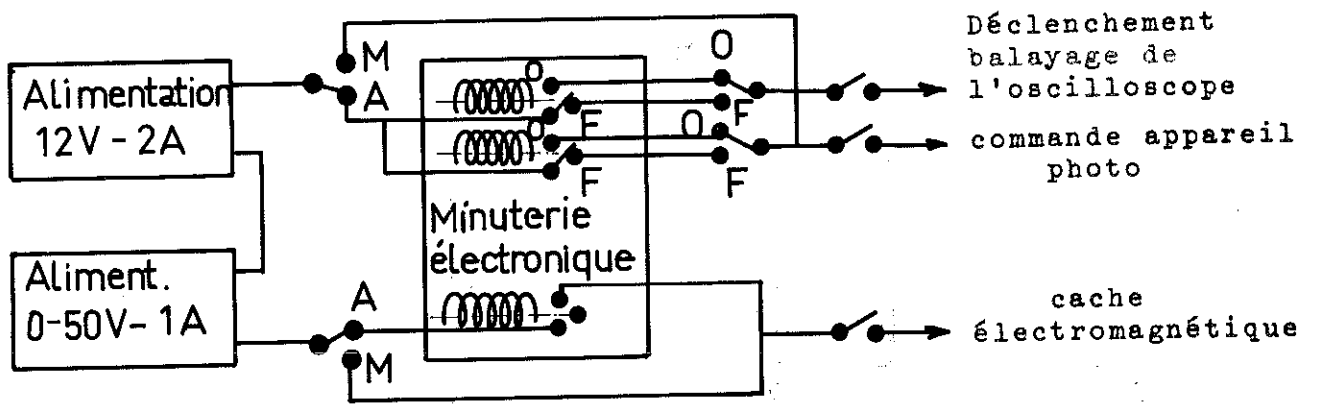
(b) avec programmateur-régulateur de température BARBER COLMAN



(c) chauffage direct du substrat

Fig. 4

Schémas de principe des chauffages du substrat et de la source



A = automatique, M = manuel, O = à l'ouverture du cache
F = à la fermeture du cache

Fig. 5 : Commandes du cache et de prise de photo

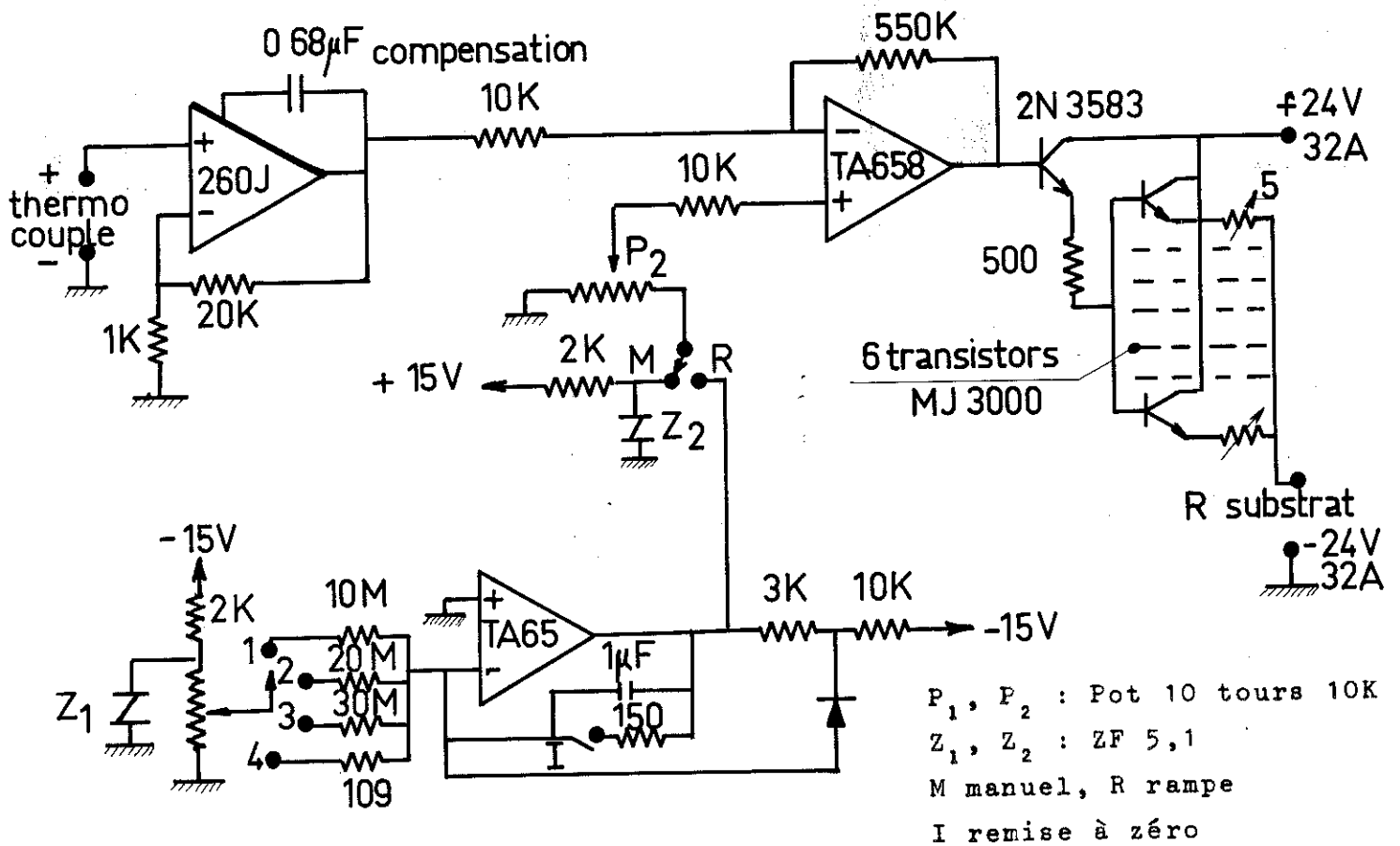


Fig. 6 : Circuit chauffage flash du substrat

II.3.5. Spectromètre de masse

Le spectromètre de masse est de type quadripolaire (Riber QML 51). Il possède 3 gammes de masse 0-50, 10-250 et 100-750. Sa sensibilité à l'origine est de 100 ampères/Torr pour l'azote. Une pression équivalente à 10^{-15} Torr d'azote peut être détectée.

Le signal de sortie de la tête du spectromètre de masse est envoyé sur un oscilloscope (Hewlett Packard 130 CX) ou sur un enregistreur X - Y (Moseley 7000 AM), soit directement, soit par l'intermédiaire d'un picoampère-mètre à réponse rapide (Keitley 417) lorsqu'on travaille avec des faibles signaux.

Les traces indiquées sur l'oscilloscope sont photographiées à l'aide d'un appareil de photo (Robot) à commande électrique et à réarmement automatique.

II.3.6. Circuit de commande

Dans les mesures des régimes transitoires d'adsorption, l'ordre de grandeur de la durée d'un événement intéressant est de quelques millisecondes. Il est donc nécessaire de synchroniser l'ouverture ou la fermeture du cache avec le déclenchement du balayage de l'oscilloscope et la commande de prise de photo. Cette synchronisation est assurée par le montage schématisé par la figure 5. Lorsque les inverseurs d'alimentation sont sur la position M, les commandes se font manuellement ; sur position A, celles-ci se font par l'intermédiaire de la minuterie électronique (Telec).

II.4. MODE OPERATOIRE - ETALONNAGES

II.4.1. Préparation d'une expérience

a) Substrat

Nous utilisons des échantillons de Si (111) dont une face présente un poli miroir. La préparation de la surface effectuée aimablement par la Société L.T.T., consiste en un polissage mécanique suivi d'une attaque chimique à haute température par un courant de gaz $\text{HCl} + \text{H}_2$.

La plaquette subit le cycle de nettoyage suivant : immersion dans du trichloroéthylène chaud, séchage, attaque par CP4 dilué (50 %) pendant 3 minutes, rinçage, immersion dans du HF pendant 5 minutes, rinçage et séchage dans un courant de gaz chaud. Elle est ensuite montée sur le porte échantillon et mise sous vide.

L'ultra-vide étant atteint, le four et les cellules ayant été dégazés, la préparation finale de la surface propre s'effectue soit par chauffage, soit par bombardement ionique suivi de recuit. Avec les échantillons dopés c'est la deuxième méthode qui est utilisée car elle nécessite des températures peu élevées, ce qui limite la diffusion et l'évaporation des dopants.

Le traitement thermique consiste à chauffer l'échantillon sous un vide inférieur à 10^{-9} Torr pendant environ 2 heures à 1100°C et de le flasher ensuite à 1250°C pendant quelques minutes. Pour le nettoyage par bombardement ionique, on utilise 2 cycles de bombardement - recuit :

bombardement : pression d'argon $5 \cdot 10^{-5}$ Torr, tension 250 V,
courant ionique $\sim 10^{-6}$ A, durée 30 ms

recuit : température 850°C .

D'après de nombreux travaux en diffraction d'électrons lents, les surfaces de Si préparées suivant l'une de ces méthodes sont considérées comme propres (58), mais cette "propreté" est encore sujet de controverse parmi les chercheurs qui étudient ces surfaces par effet Auger (59, 60).

Entre les mesures pour évaporer l'indium déposé, on chauffe le substrat à 900°C.

b) Vide

Avant leur montage, les creusets, éléments chauffants et réflecteurs, sont soigneusement dégazés par chauffage à haute température dans un groupe d'ultra-vide annexe.

Après étuvage de l'ensemble du groupe et lorsque la pression résiduelle est inférieure à 10^{-9} Torr, on procède au dégazage successivement :

- des cellules de Knudsen, par chauffage par paliers 100°C jusqu'à 600°C. On garde cette température pendant environ 6 heures, ensuite on la porte à 850°C pendant environ 15 minutes,
- de la tête du spectromètre de masse, à l'aide d'une résistance en thermocoax bobinée à l'intérieur d'une coquille qui épouse son enveloppe,
- du four du substrat par chauffage à 800°C environ pendant 8 heures.

Après refroidissement, le vide limite est aux alentours du 10^{-10} Torr et au cours des expériences, ce vide ne dépasse pas quelques 10^{-9} Torr.

II.4.2. Etalonnages

a) Sensibilité du spectromètre de masse pour l'indium

Pour chaque expérience, la valeur du flux incident est donnée par

le courant détecté par le spectromètre de masse. L'étalonnage de cet appareil se fait de manière suivante :

On dépose à froid sur un substrat propre une couche épaisse d'indium (plusieurs centaines de monocouches). Avant de caler le spectromètre de masse sur l'isotope 115 de l'indium dont l'abondance relative est de 95,72 %, on commence par mesurer le gain G du multiplicateur d'électrons du quadripole. Ce gain est donné par le rapport du courant détecté à la sortie du multiplicateur sur le courant recueilli sur la dynode de conversion de ce dernier et mesuré par le picoampèremètre Keitley. Pendant cette opération de courte durée, la pression résiduelle dans le groupe demeure stationnaire. La connaissance de ce gain est pour nous importante car nous avons constaté que c'est ce dernier qui est la principale cause de la variation de sensibilité du spectromètre.

L'étalonnage se fait ensuite en enregistrant le signal donné par le spectromètre lorsqu'on fait évaporer la couche d'indium en chauffant lentement le substrat. La courbe d'étalonnage ainsi obtenue avec un gain $G = 10^5$ est donnée par la figure 7 sur laquelle nous avons aussi porté la courbe de tension de vapeur de l'indium

$$\log p_{\text{Torr}} = 7,4526 - \frac{11221}{T}$$

donnée par Nesmeyanov (61) et le flux de vapeur J_v correspondant. La courbe expérimentale donne une enthalpie d'évaporation de 52 Kcal/mole, assez proche de la valeur de 54 K cal/mole déduite de la courbe de tension de vapeur.

Cet étalonnage est refait périodiquement, avant chaque série d'expériences.

b) Cellule de Knudsen

Pour cet étalonnage, nous avons procédé en deux étapes :

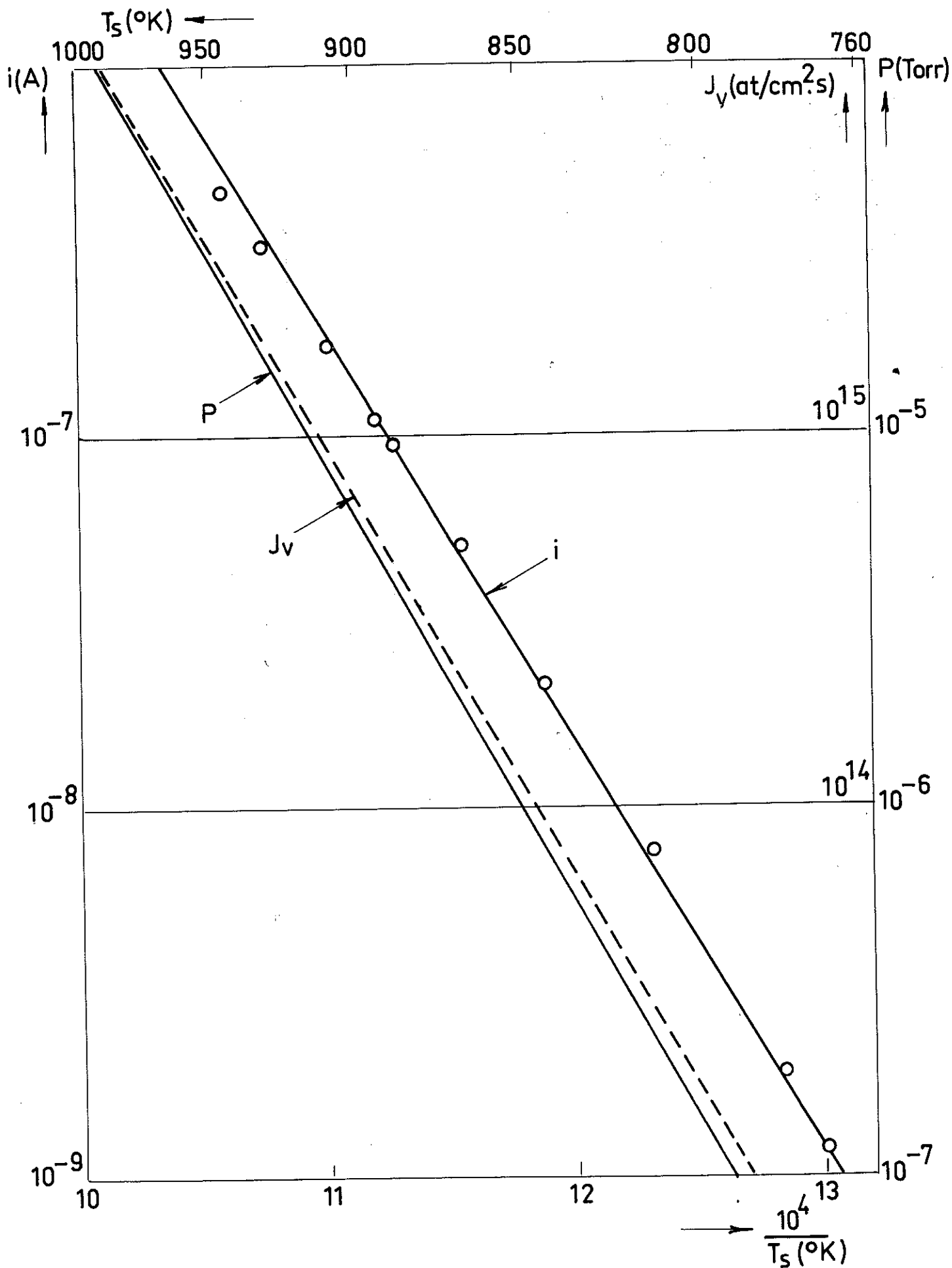


Fig. 7 : Etalonnage du spectromètre de masse

- essais qualitatifs des creusets en tungstène, molybdène et graphite. Nous avons trouvé que seul le graphite n'est pas mouillé par l'indium et donne des flux incidents en relation avec la loi d'effusion de Knudsen. Ces flux incidents, à l'équilibre dynamique d'adsorption - désorption, sont égaux aux flux réémis J_r que nous détectons avec le spectromètre de masse.
- avec une cellule en graphite, nous avons vérifié le flux d'effusion en mesurant, par la méthode d'interférométrie d'optique, les épaisseurs des couches déposées sur support de verre pour différentes températures de la cellule. Ces épaisseurs sont d'environ 10 % inférieures aux valeurs calculées à partir de la valeur théorique de la pression dans la cellule et des facteurs géométriques. Les flux incidents déduits de ces mesures sont par contre en assez bon accord avec la courbe de sensibilité du spectromètre de masse.

c) Température du substrat

Dans la gamme de température élevée (900 - 1200°C) la lecture du thermocouple est comparée à celle d'un pyromètre optique. Dans la gamme de température 550-800°C, l'étalonnage s'effectue en comparant les courbes de tension de vapeur des deux couches épaisses, l'une déposée sur le silicium, l'autre sur une lame de tungstène d'épaisseur 0,1 mm montée à la place du substrat de silicium normal. Dans ce cas, la mesure de la température est effectuée par un thermocouple W - W Rh soudé sur la face supérieure de la lame et le chauffage se fait indirectement. Ces courbes de tension de vapeur se confondent pratiquement.

Chapitre III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour les mesures détaillées d'accommodation thermique, d'adsorption et de nucléation en fonction de la température du substrat et du flux incident, nous avons utilisé des substrats de silicium intrinsèque. Les deux méthodes de préparation de surface, par chauffage et par bombardement ionique, ont donné des résultats identiques.

Afin de déterminer l'influence du dopage du substrat, plusieurs séries de mesures ont été aussi effectuées avec des échantillons fortement dopés au phosphore et au bore, de résistivités $7 \text{ m}\Omega/\text{cm}$ et $75 \text{ m}\Omega/\text{cm}$ dans le premier cas, $15 \text{ m}\Omega/\text{cm}$ et $100 \text{ m}\Omega/\text{cm}$ dans le deuxième. Pour éviter une éventuelle précipitation des dopants sur la surface par chauffage à haute température, ces substrats ont été nettoyés par bombardement ionique. Nous avons obtenu, quel que soit le dopage, les mêmes résultats qu'avec les échantillons intrinsèques.

III.1. COEFFICIENT DE COLLAGE α_c ET COEFFICIENT D'ACCOMMODATION THERMIQUE α_T

Dans toutes nos expériences, les variations du flux réémis J_r , à l'ouverture et à la fermeture du cache, ont été dépendantes d'une constante de temps de réponse. Aucune variation brutale de ces signaux transitoires n'a été observée, variation qui, nous l'avons vu au § II.2.3, impliquerait un rebondissement des atomes incidents sur la surface. Ceci, même lorsque la tête du spectromètre de masse était placée dans la direction de réflexion spéculaire du flux incident (emplacement du canon à ion). Nous en avons déduit que dans nos expériences le coefficient de collage était égal à l'unité

$$\alpha_c = 1$$

Remarquons que dans la gamme des flux élevés (environ 1×10^{14} atomes / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) le bruit de fond du signal du spectromètre est environ 2 % de sa hauteur. α_c est donc déterminé avec une précision de 2 %.

Pour déterminer l'accommodation thermique, nous avons mesuré les variations du signal i du spectromètre en fonction de la température du substrat T_s pour trois valeurs de flux incidents $J_i = 1,7 \times 10^{13}$, $3,5 \times 10^{13}$ et $1,27 \times 10^{14}$ atomes / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. Sur la figure 8, le rapport $\frac{i}{i_0}$ est tracé en fonction de $\left(\frac{1}{T_s}\right)^{1/2}$, i_0 est le courant mesuré lorsque T_s est égale à la température moyenne des atomes incidents. Ces points expérimentaux s'alignent assez bien sur les droites théoriques d'une accommodation thermique parfaite, tracées à partir de la relation (II.7)

$$i = S_o J_r \left(\frac{T_o}{T_r}\right)^{1/2}$$

dans laquelle la température des atomes réémis T_r est prise égale à celle du substrat. Dans les gammes de température et de flux utilisées l'accommodation thermique entre les atomes d'indium et la surface de silicium est donc complète

$$\alpha_T = 1$$

III.2. ADSORPTION

III.2.1. Temps moyen de séjour τ des adatoms

Pour ces mesures, nous avons utilisé des flux incidents J_i entre 1×10^{12} et 1×10^{15} atomes / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ et une gamme de température T_s comprise entre 800°K et 1250°K. La limite de 1250°K est venue du fait qu'à cette température la durée d'une montée ou d'une descente complète du flux réémis J_r a été du même ordre de grandeur que le temps de réponse du cache électromagnétique. La limite inférieure de T_s correspondait au démarrage de la *

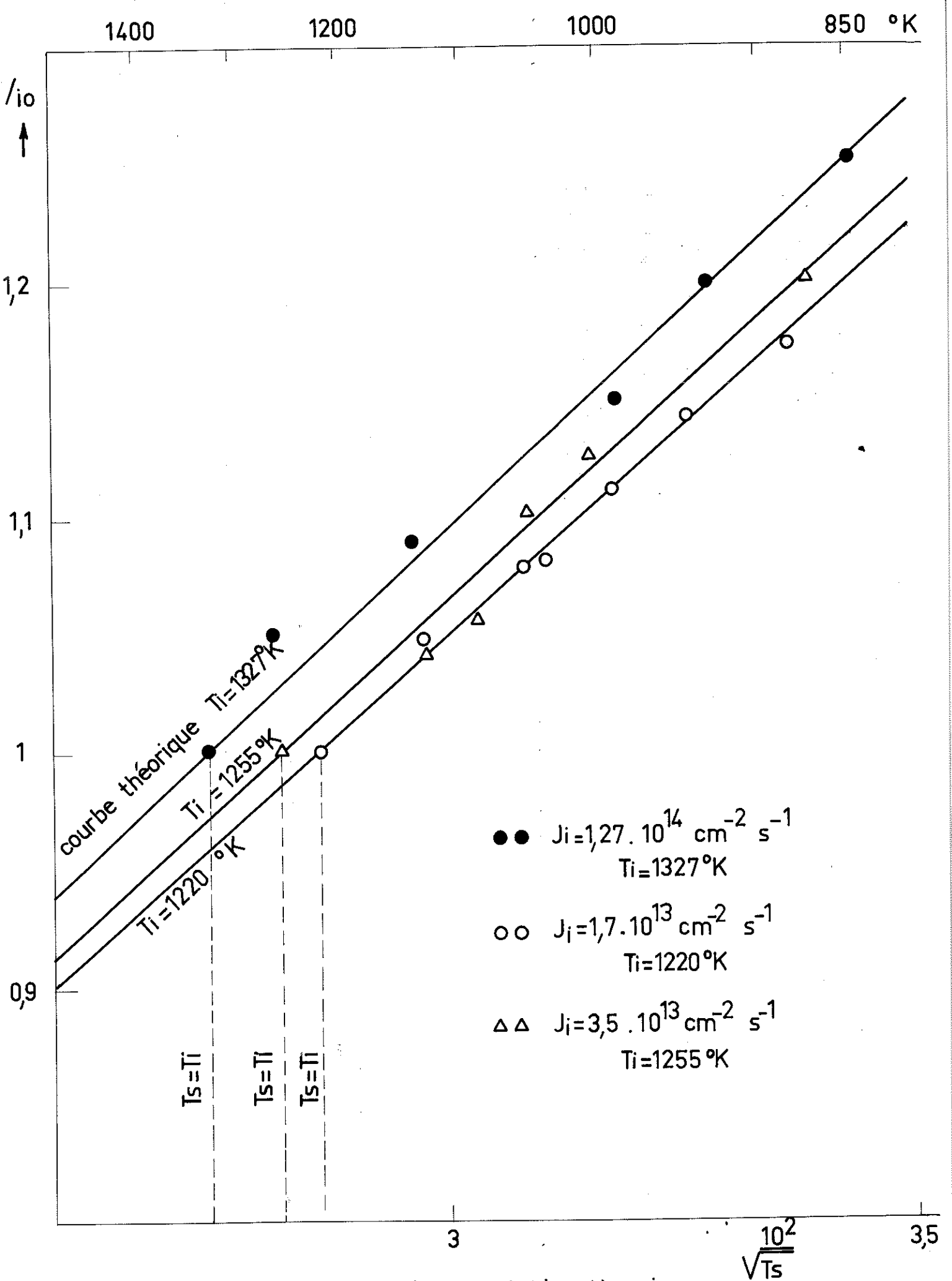


Fig. 8 : Détermination de l'accommodation thermique.

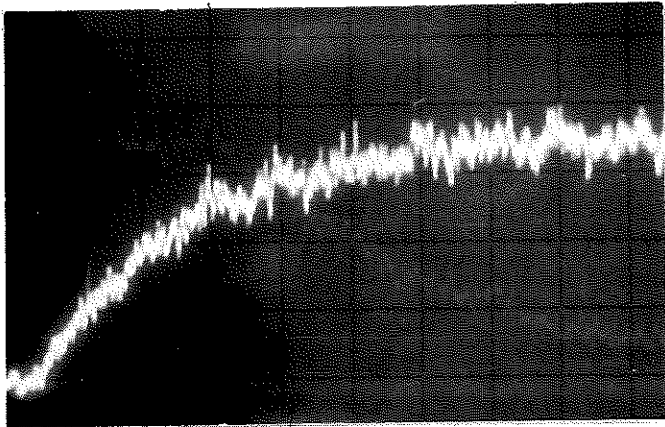
condensation qui rendait hasardeuses les mesures d'adsorption.

Aux températures élevées, les variations du flux réémis J_r à l'ouverture et à la fermeture du cache sont exponentielles et obéissent aux relations théoriques (II.1) et (II.2). Pour ces variations rapides les signaux du spectromètre de masse ont été envoyés directement sur l'oscilloscope. Quelques traces oscillographiques typiques du phénomène observé sont données sur la figure 9 pour deux valeurs de flux incidents $J_i = 5 \times 10^{13}$ et $9,4 \times 10^{13}$ atomes / cm². s.

Lorsque la température T_s décroît, à partir d'une certaine valeur qui dépend du flux incident les réponses de J_r s'écartent de plus en plus de la loi exponentielle. Cet effet est visible sur la figure 10 qui montre des enregistrements des signaux spectrométriques du flux J_r , quand J_i est constant et égal à $1,7 \times 10^{13}$ atomes / cm². s et quand la température du substrat T_s décroît.

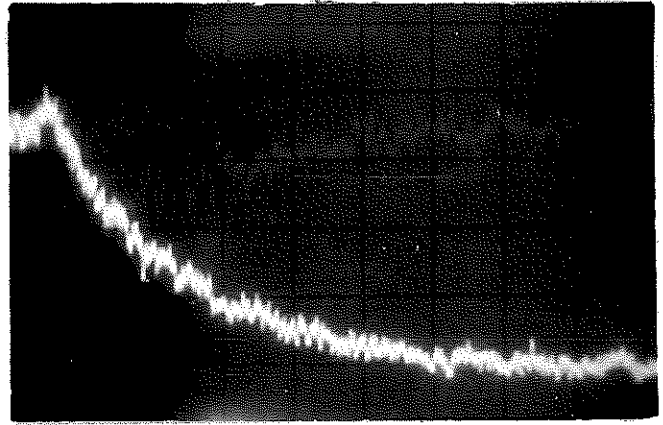
Les déviations de J_r par rapport à la forme exponentielle sont plus clairement montrées si on trace en fonction du temps les logarithmes de $(J_i - J_r)$ ou de J_r (fig. 11). On y constate, en particulier, avec un flux J_i de $9,4 \times 10^{13}$ at / cm². s que la loi exponentielle est bien vérifiée pour T_s supérieure à 1027°K avec des pentes égales pour les montées et les descentes et qu'aux températures plus basses, les pentes à l'origine des courbes de montée sont plus grandes que celles des courbes de descente. Cet écart s'accroît quand on baisse la température T_s .

Les durées moyennes de séjour τ sont données par la constante de temps des courbes de J_r . Lorsque ces courbes ont la forme exponentielle, τ peut être déterminé indifféremment par leur pente à l'origine, par la pente des droites $\log (J_i - J_r)$ ou $\log J_r$ en fonction du temps, ou par le temps auquel J_r est égal à 0,632 (montée) ou à 0,368 (descente) fois sa valeur maximale. Nous le prenons égal à la moyenne de ces trois quantités qui peuvent présenter une dispersion atteignant 10 %. Aux températures plus



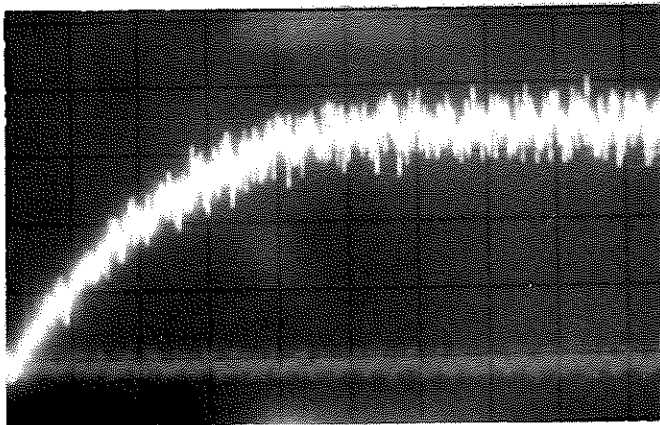
(a)

$T_s = 1155^\circ\text{K}$



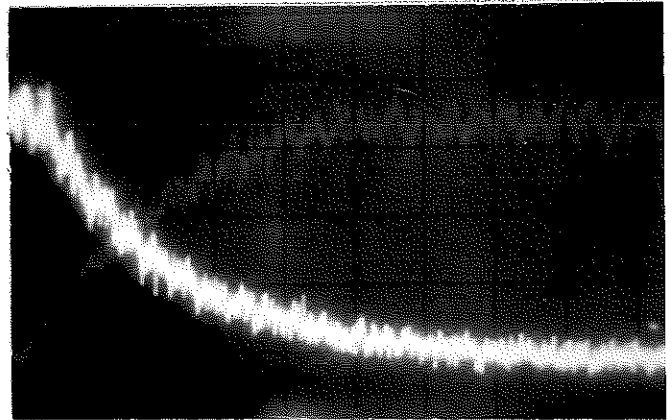
(b)

$X = 20 \text{ ms/div}$ $Y = 5 \text{ mV/div}$



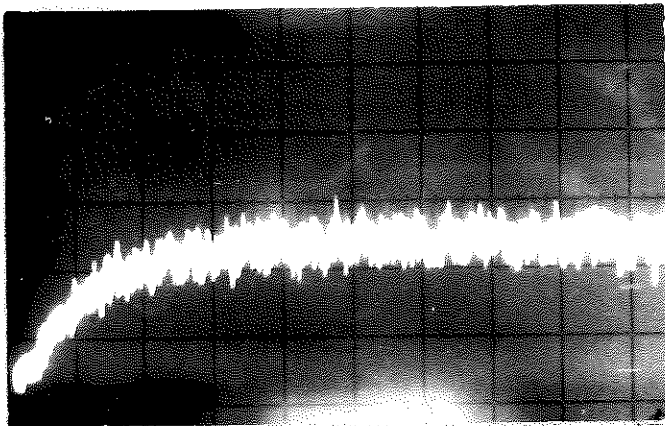
(c)

$T_s = 1105^\circ\text{K}$



(d)

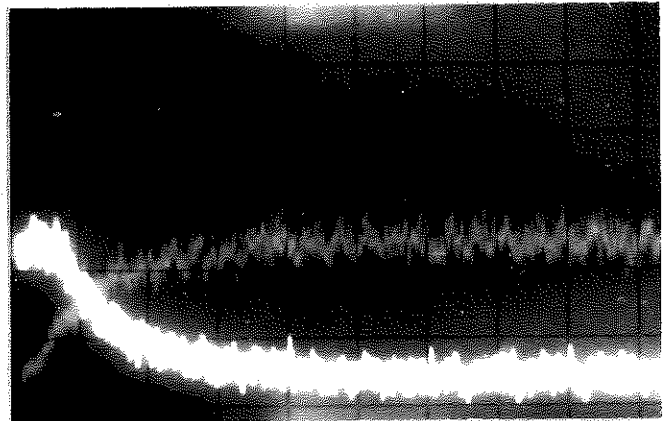
$X = 50 \text{ ms/div}$ $Y = 5 \text{ mV/div}$



(e)

$T_s = 1151^\circ\text{K}$

Ouverture du cache



(f)

$X = 50 \text{ ms/div}$

$Y = 5 \text{ mV/div}$

Fermeture du cache

Fig: 9 Traces oscillographiques de J_r .

(a,...,d): $J_i = 9,4 \cdot 10^{13} \text{ at/cm}^2 \cdot \text{s}$ (e, f): $J_i = 5 \cdot 10^{13} \text{ at/cm}^2 \cdot \text{s}$

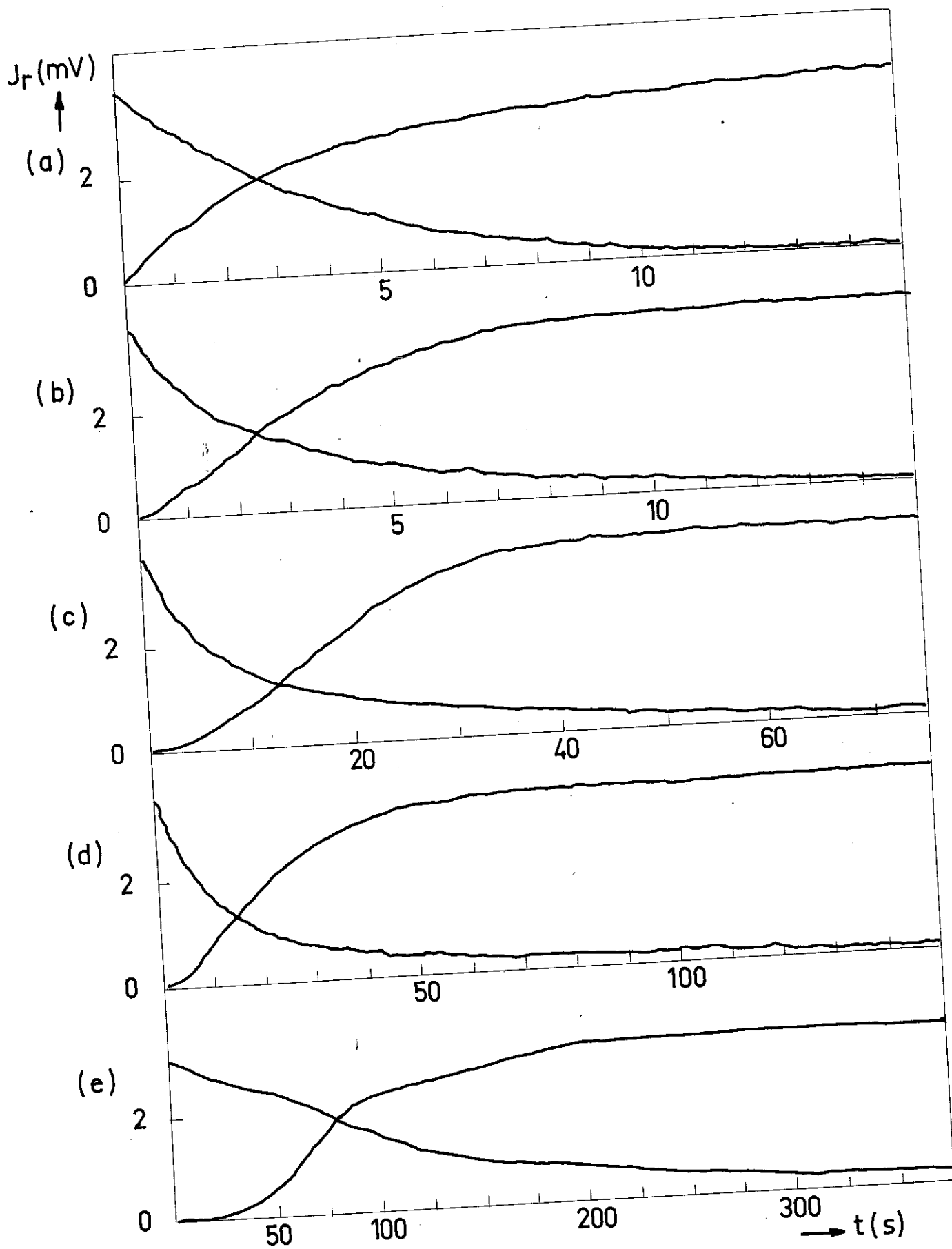


Fig. 10 : Enregistrements du flux $J_r \cdot J_i = 1,7 \times 10^{13}$ at/cm².s
 a) $T_s = 973^\circ\text{K}$ b) $T_s = 938^\circ\text{K}$
 c) $T_s = 894^\circ\text{K}$ d) $T_s = 861^\circ\text{K}$ e) $T_s = 797^\circ\text{K}$

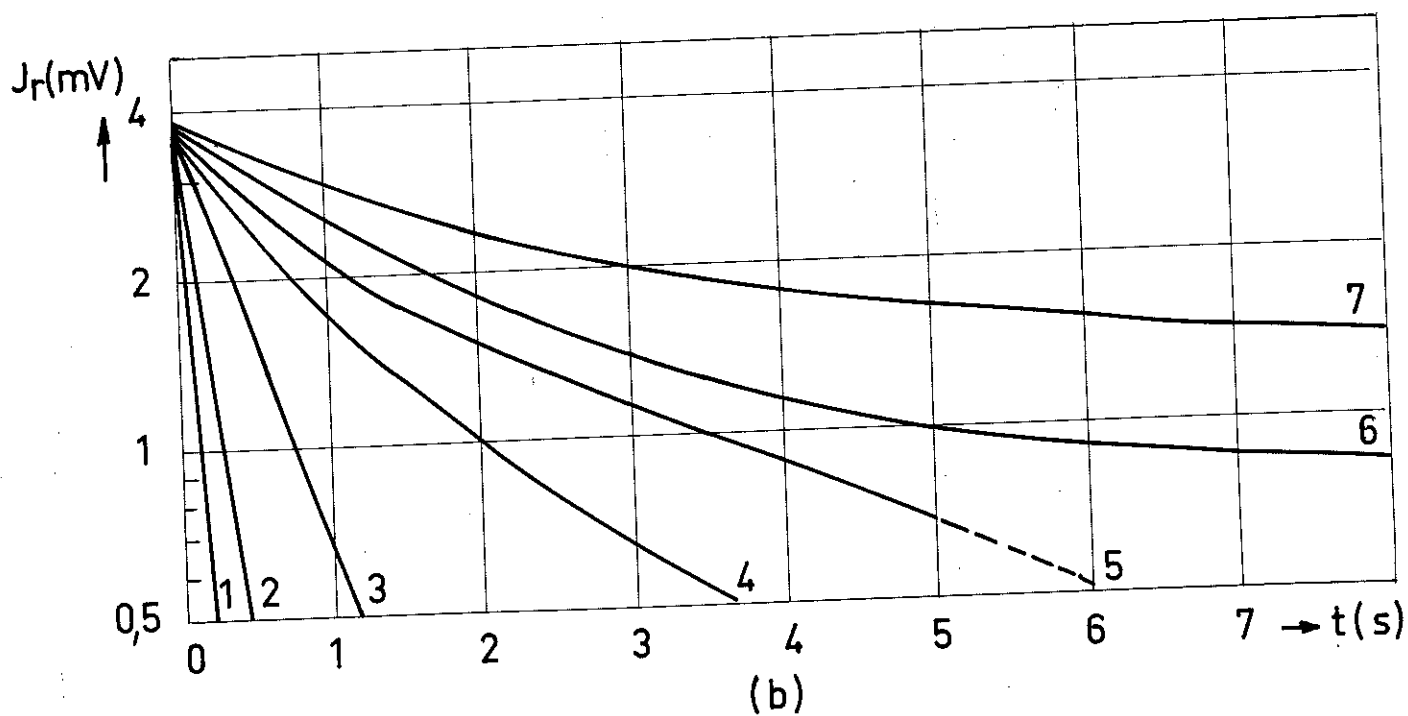
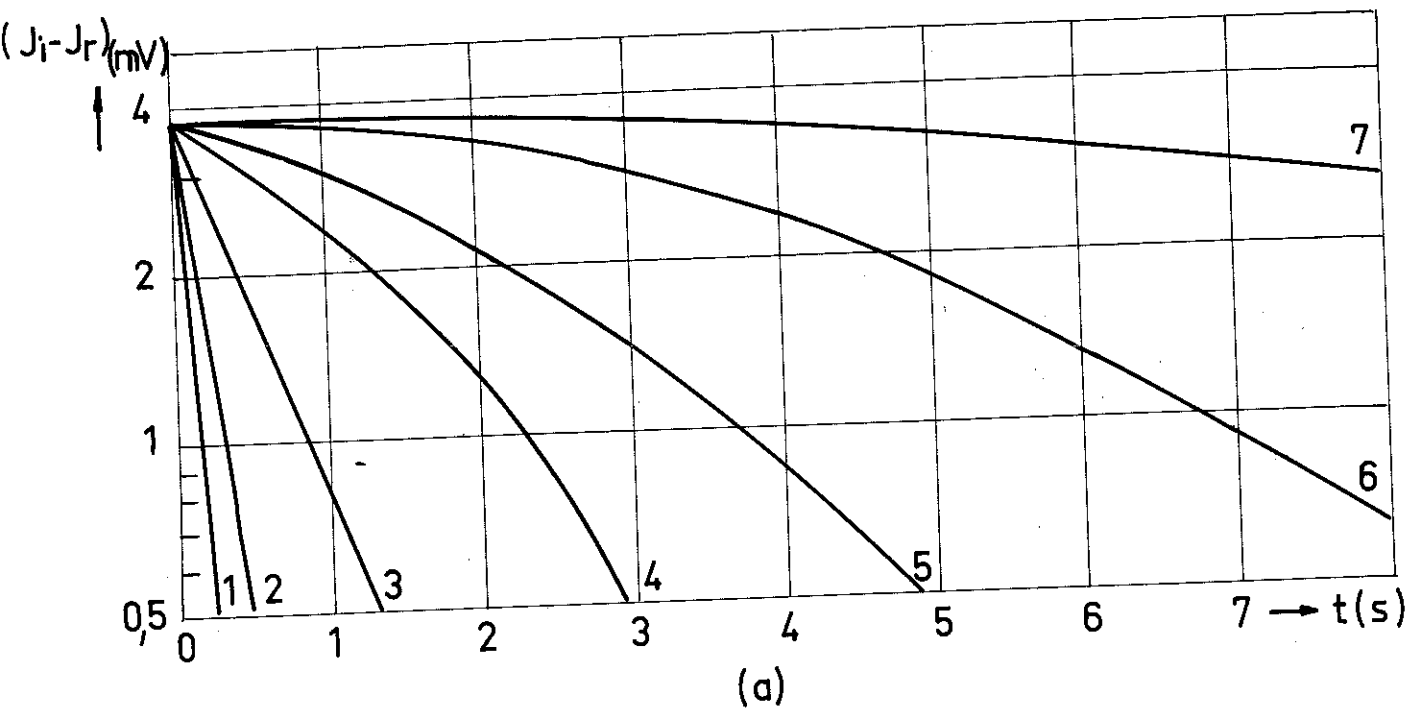


Fig. 11 : Logarithme du flux désorbé

$$J_i = 9,4 \cdot 10^{13} \text{at/cm}^2 \text{s.}$$

a) à l'ouverture du cache
 b) à la fermeture du cache

Températures du substrat en °K :
 1) 1105 - 2) 1071 - 3) 1027 - 4) 980 -
 5) 955 - 6) 911 - 7) 865

basses, pour chaque T_s on déduit deux valeurs de τ , l'une à partir des pentes à l'origine des courbes normale ou logarithmique de montée de J_r , l'autre à partir de celles des courbes de descente. Nous convenons de désigner le premier par $\tau_{\theta=0}$, durée moyenne de séjour à couverture nulle et le deuxième par τ_{θ_0} , valeur mesurée à la couverture d'équilibre.

Les valeurs de τ en fonction de la température du substrat T_s pour 4 valeurs de flux incidents, sont portées sur la figure 12. Les courbes (a) correspondent à de très faibles couvertures, les courbes (b) à une surface recouverte par une population d'équilibre. D'après ces courbes le temps de séjour τ décroît quand la population n d'adatoms augmente, et les écarts entre les courbes (a) et (b), à basse température, sont d'autant plus grands que les flux incidents sont plus importants.

III.2.3. Population d'équilibre d'adatoms

Nous savons que les populations d'adatoms à un moment précis après l'ouverture ou la fermeture du cache peuvent être évaluées par intégration graphique des courbes de réponse transitoire des figures 9 et 10 (voir § II.2.2.). Les populations d'équilibre adsorption - désorption calculées par cette méthode, à des temps t grands, pour 5 valeurs de flux incidents compris entre $1,7 \times 10^{12}$ et $9,4 \times 10^{13}$ sont représentées sur la figure 13 en fonction de la température du substrat T_s .

III.2.4. Isothermes et isostères d'adsorption

Les courbes de la figure 13 peuvent se mettre sous les formes plus classiques

- d'isothermes d'adsorption :

Où l'on trace le nombre d'atomes adsorbés ou le degré de couverture de surface θ en fonction du flux incident, à température constante (figure 14).

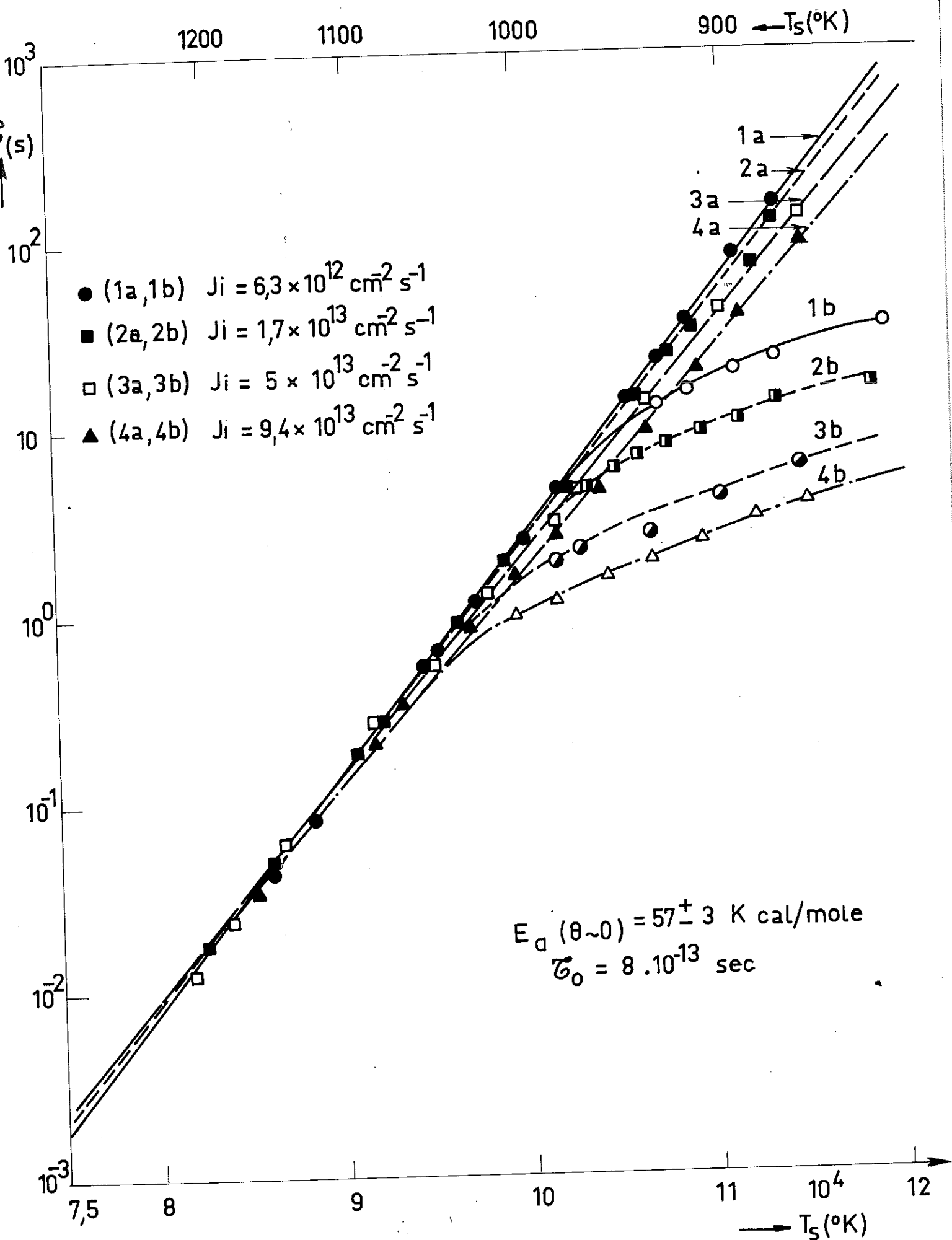


Fig.12 : Durées moyennes de séjour des adatoms
 courbes (a) : surface propre ($\tau_{\theta \sim 0}$)
 courbes (b) : à couverture d'équilibre (τ_{θ_0})

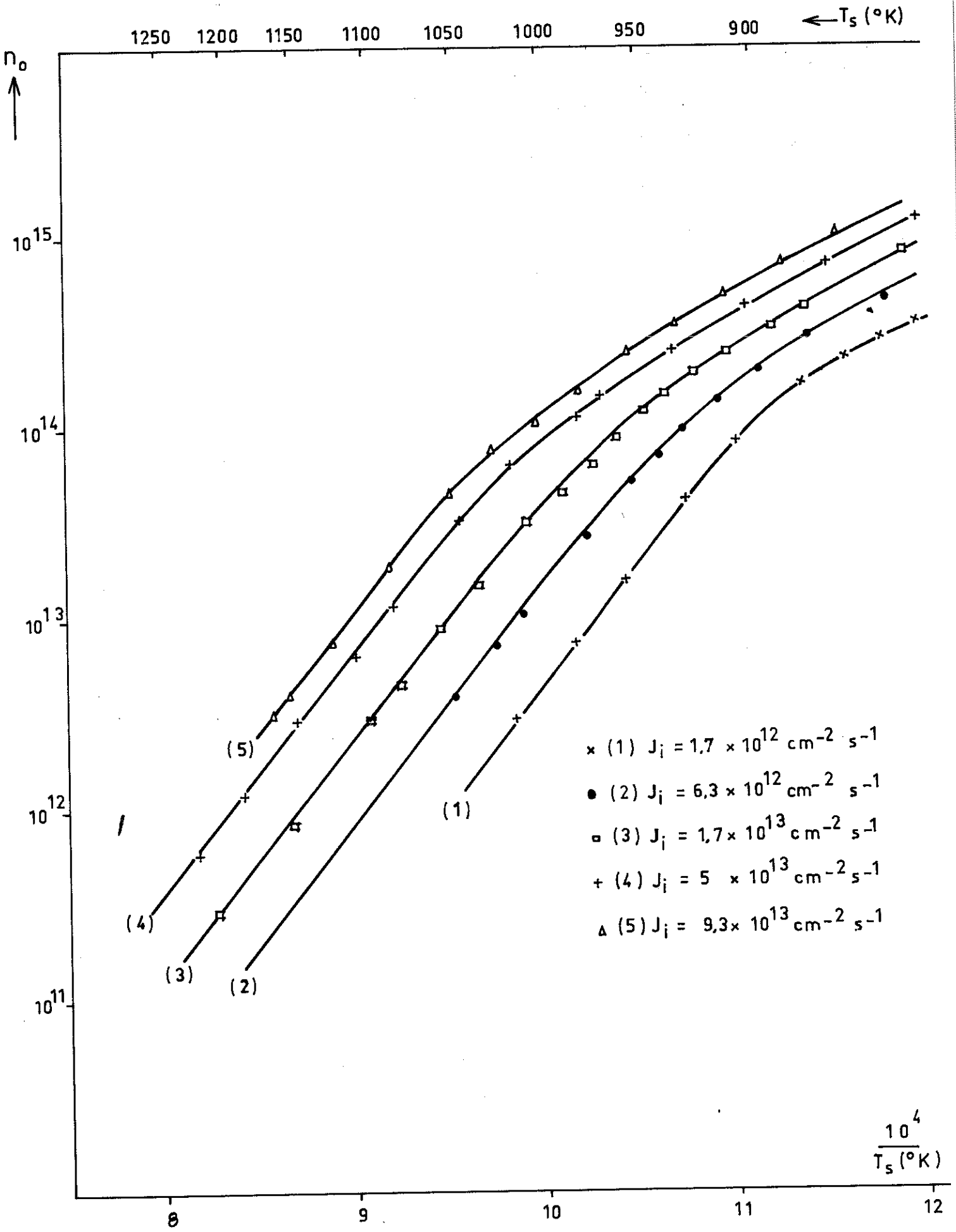


Fig:13 POPULATIONS D'EQUILIBRE D'ADATOMES

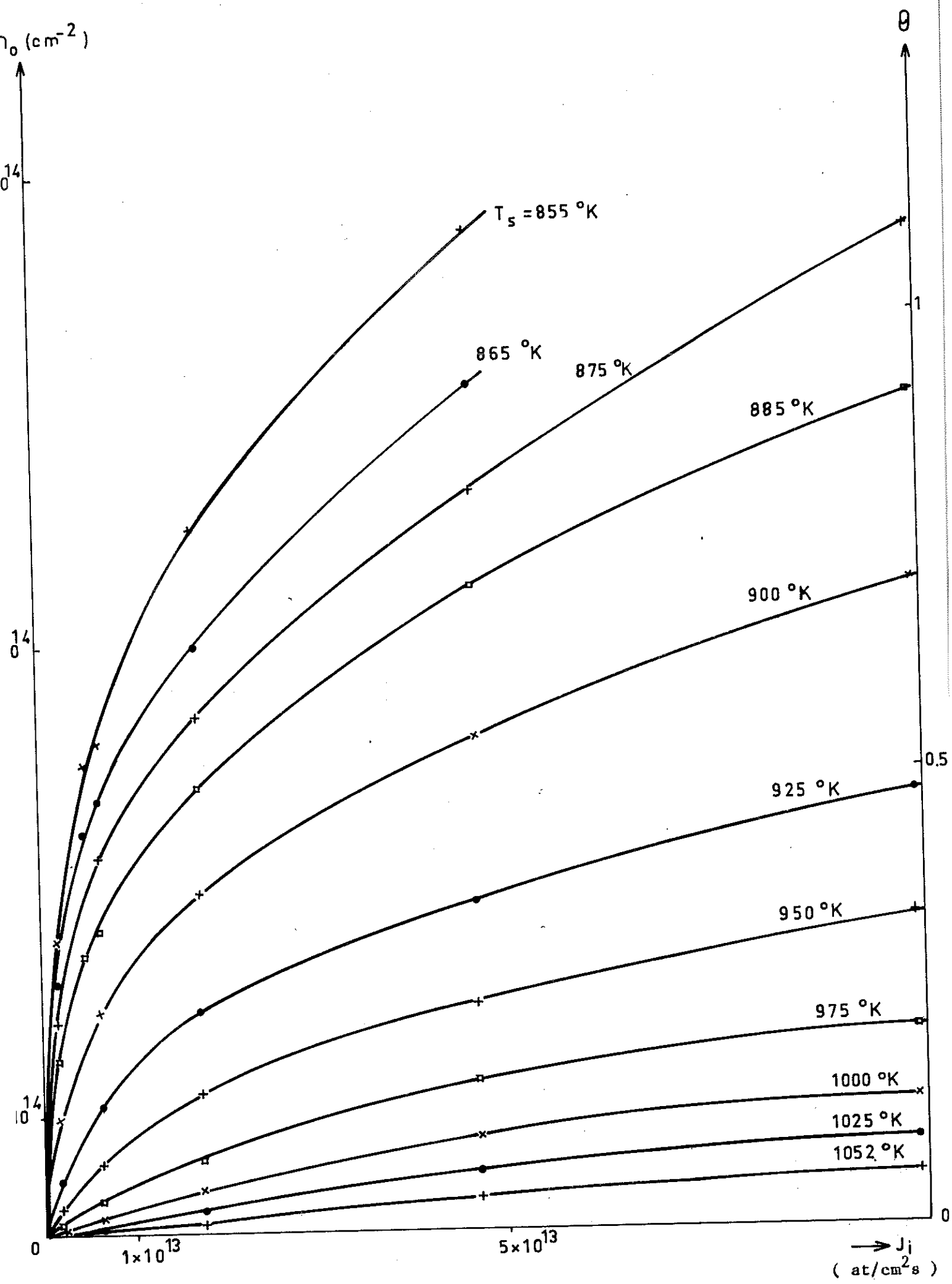


Fig: 14

ISOTHERMES D'ADSORPTION

Pour évaluer θ , nous avons supposé qu'une monocouche adsorbée a le même nombre d'adatoms qu'une surface Si (111) clivée ($7,8 \cdot 10^{14} / \text{cm}^2$).

- d'isostères d'adsorption (fig. 15) :

Où l'on trace la pression d'équilibre en fonction de la température, à population d'adatoms constante.

Les flux de vapeur J_i sont convertis en pressions équivalentes P_i par l'intermédiaire de l'équation classique de la cinétique des gaz

$$J_i = \frac{P_i}{(2 \pi m k T_i)^{1/2}}$$

qui s'écrit avec l'indium

$$J_i \text{ (atomes/cm}^2 \cdot \text{s)} = 3,276 \cdot 10^{21} \frac{P_i \text{ (Torr)}}{[T_i \text{ (}^\circ\text{K)}]^{1/2}}$$

où T_i est la température du faisceau incident que l'on prend égale à celle de la cellule de Knudsen.

Les chaleurs isostériques d'adsorption ΔH_{iso} sont calculées à partir de la relation classique de Clausius-Clapeyron, qui s'écrit dans le cas de l'adsorption (31)

$$\Delta H_{iso} = R T^2 \left(\frac{\partial \ln P_i}{\partial T_s} \right)_{n_0} \approx R \left[\frac{\Delta \ln P_i}{\Delta \left(\frac{1}{T_s} \right)} \right]_{n_0} \quad (\text{III.1})$$

Elles s'obtiennent donc directement de la pente des isostères de la figure 15.

III.2.5. Désorption flash

Par cette technique, nous avons voulu vérifier les résultats obtenus

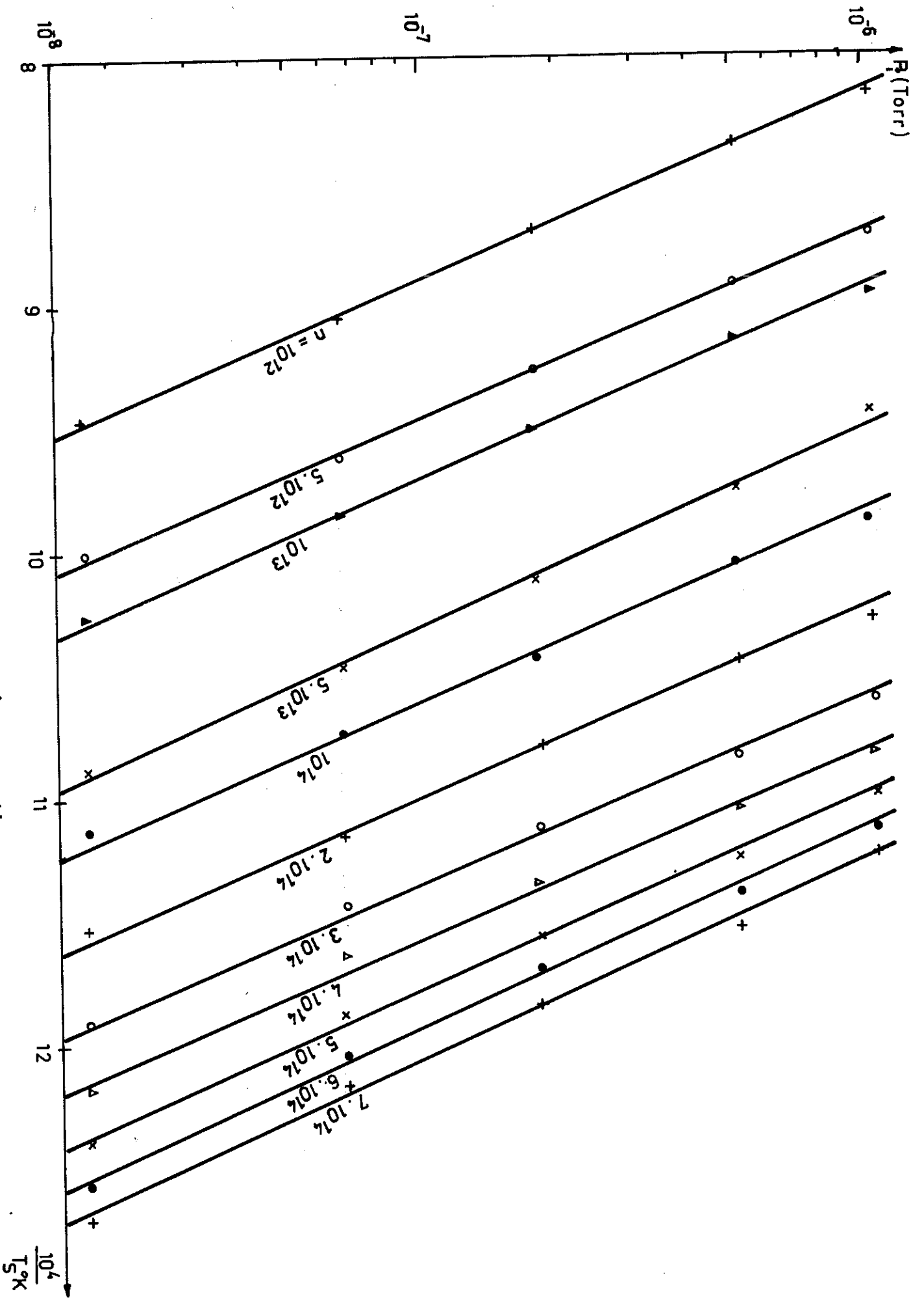


Fig: 15 Isostères d'adsorption

par les réponses transitoires et les isostères d'adsorption et déterminer les différents états d'adsorption.

Six spectres de désorption correspondant aux dépôts initiaux de $2,1 \times 10^{13}$, $3,5 \times 10^{13}$, 7×10^{13} , $1,4 \times 10^{14}$, $2,1 \times 10^{14}$ et $4,2 \times 10^{14}$ atomes par cm^2 sont portés sur la figure 16.

La vitesse de montée linéaire de la température du substrat est de $17,6^\circ/\text{s}$. Le flux incident utilisé est de 7×10^{12} atomes / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, et les populations d'atomes déposés sont déterminées par les durées d'évaporation.

Aux faibles couvertures de surface, les courbes de désorption (courbes 1, 2 et 3) ont la forme classique d'une désorption du premier ordre. Nous les avons comparées avec la courbe théorique de Redhead calculée à partir de la relation (II.5)

$$\frac{i}{i_0} = 1 - \left(\frac{T}{T_p}\right)^2 \exp \left[-\frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right) \right] - \frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right) = f(T)$$

i_0 est le signal du spectromètre de masse au maximum de désorption, i le signal détecté à la température T_s du substrat (figure 17 a).

L'accord est satisfaisant. L'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales à faibles flux de désorption peut être raisonnablement attribué à l'imprécision de lecture des faibles signaux.

Aux couvertures de surface élevées, les spectres de désorption (courbes 4, 5 et 6) n'ont plus cette forme simple et l'on observe aussi que leur maximum se déplace vers les températures plus basses. Les branches "haute température" de ces courbes 4, 5 et 6 se rejoignent avant de s'annuler à la même température T_g que les courbes 1, 2 et 3. Cette partie commune peut être interprétée comme étant due à la contribution des sites d'adsorption du

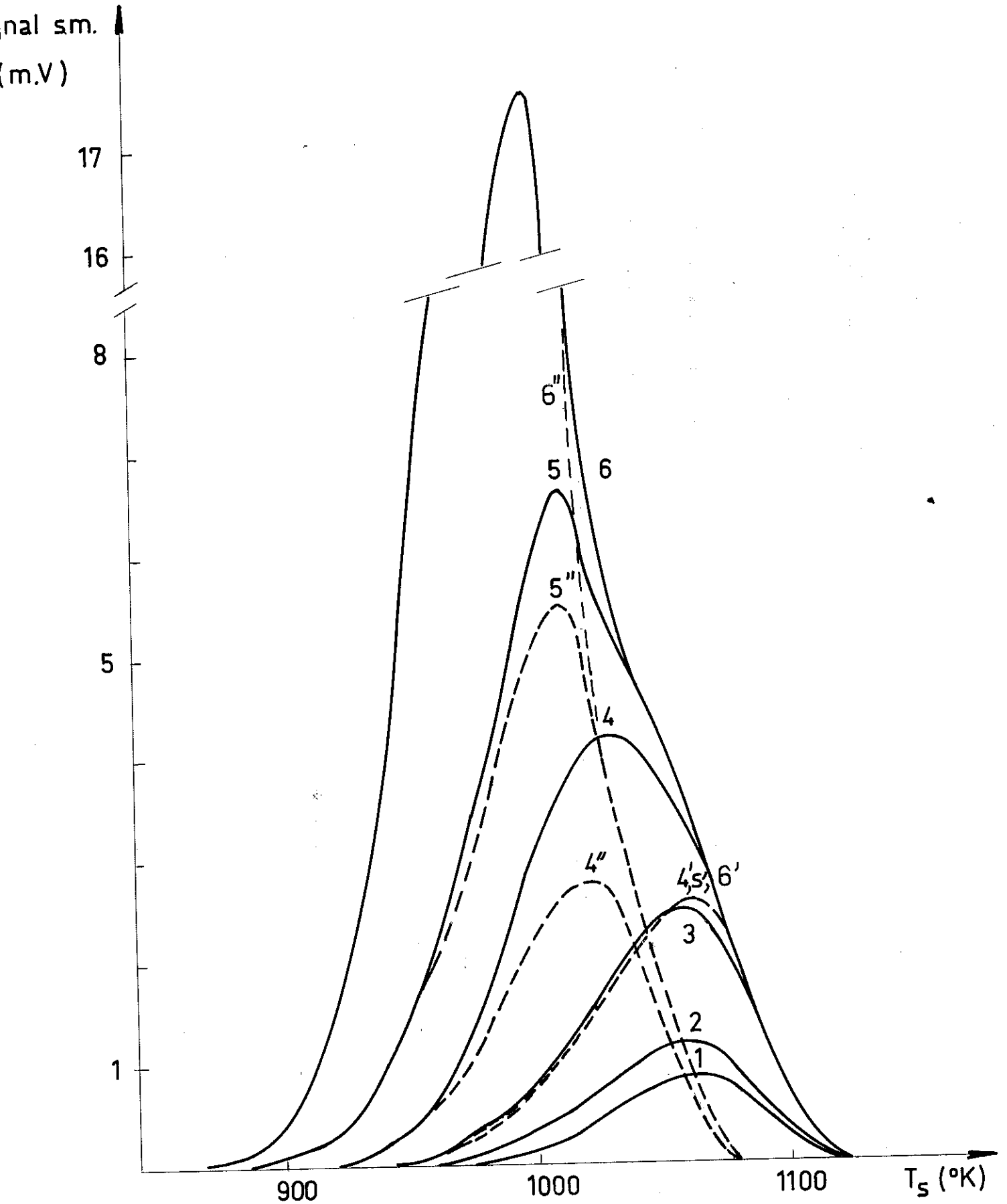


Fig. 16 : Désorption flash,

(1) $n_o = 2,1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$

(2) $n_o = 3,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$

(3) $n_o = 7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$

(4) $n_o = 1,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

(5) $n_o = 2,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

(6) $n_o = 4,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

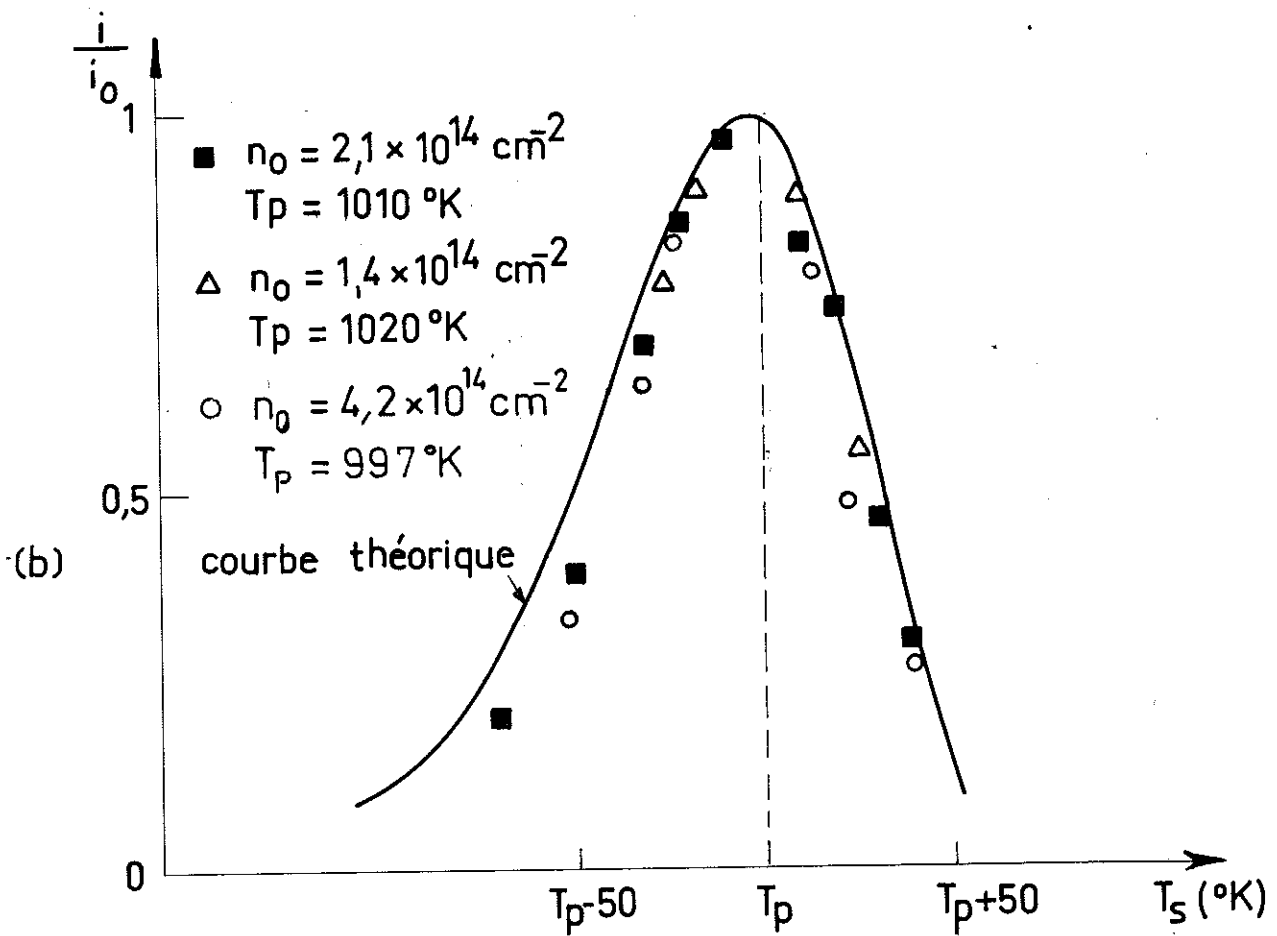
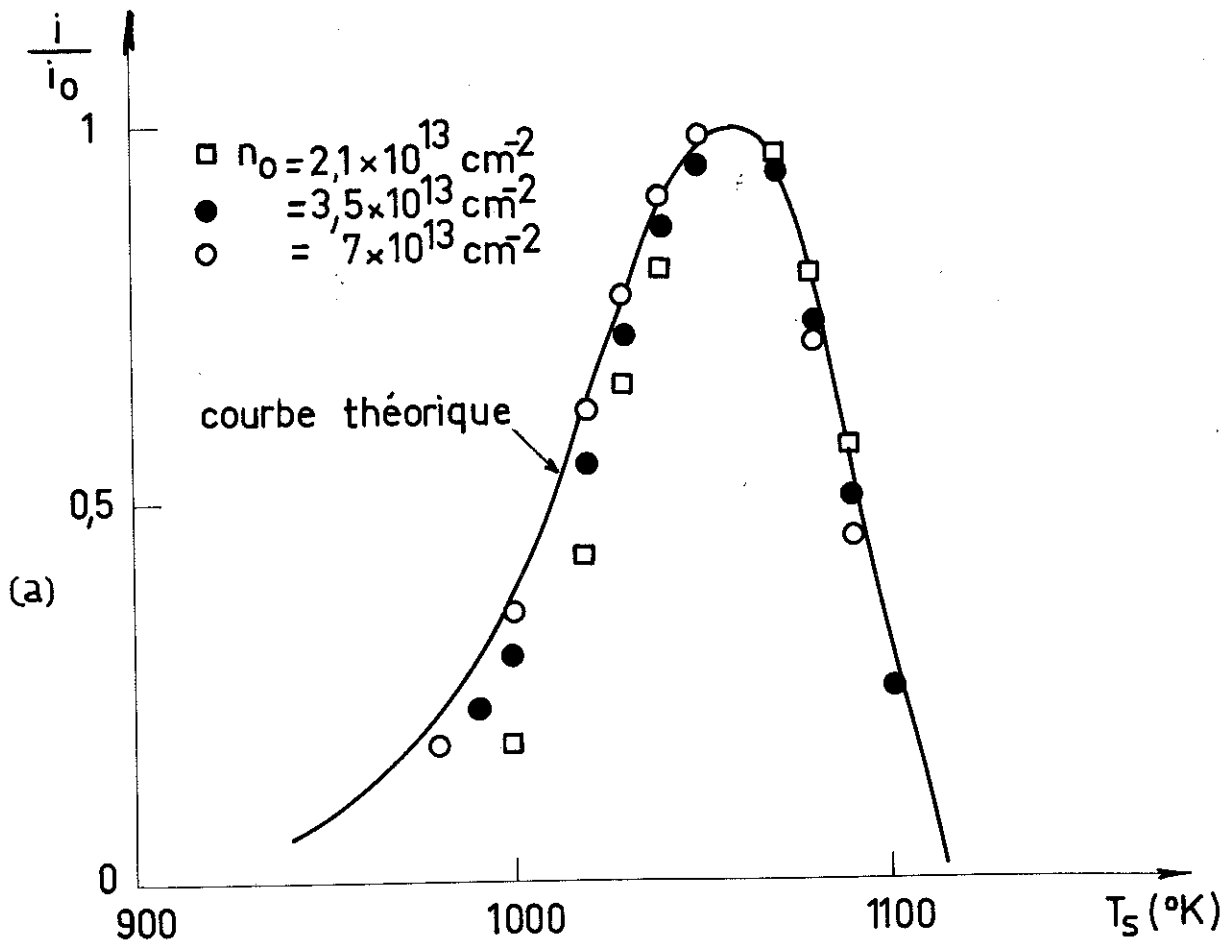


Fig. 17. Comparaisons entre les résultats expérimentaux de de désorption flash et la courbe théorique de Redhead.

même type que celui observé aux faibles couvertures. Nous pouvons déterminer cette contribution en appliquant le rapport théorique $\frac{i}{i_0}$ de Redhead à cette partie commune. En prenant pour ces pics partiels, la même température de pic T_p que les courbes 1, 2 et 3 ($T_p = 1060^\circ\text{K}$) les spectres 4, 5 et 6 peuvent être décomposés chacun en deux parties :

- une phase d'énergie de désorption constante (4', 5' et 6') qui se sature à environ 7×10^{13} par cm^2 ,
- une deuxième phase qui se remplit de plus en plus avec le nombre d'adatoms n et dont la température de désorption maximale T_p décroît légèrement quand ce remplissage augmente (courbes 4'', 5'' et 6'').

Sur la figure 17 b ces courbes sont comparées à la désorption théorique du premier ordre de Redhead.

III.3. NUCLEATION

Dans cette partie de l'étude, nous avons mesuré les sursaturations critiques de nucléation, les populations critiques et les variations du nombre d'atomes déposés en fonction du temps pour différentes sursaturations.

III.3.1. Sursaturation critique de nucléation

La méthode de mesure est simple. Le flux d'atomes d'indium J_i donné par la cellule de Knudsen étant maintenu à une valeur constante déterminée, on choisit une valeur de température du substrat T_s assez grande pour avoir un équilibre dynamique d'adsorption-désorption. On abaisse ensuite lentement T_s et on suit l'évolution du signal du flux réémis J_r . Le passage par la sursaturation critique de nucléation se traduit par un décrochement de J_r . T_s continuant à baisser, le flux J_r tend vers zéro. On dépose ensuite sur le substrat une couche "épaisse" d'indium (quelques centaines de monocouches)

On coupe ensuite le flux incident, et on trace la courbe d'évaporation de la couche d'indium en enregistrant la variation du signal spectrométrique en fonction de la température. La sursaturation critique de nucléation S^* est déterminée par le rapport du flux incident sur le flux évaporé à la température T_s^* où a lieu le décrochement du flux réémis J_r .

Nous avons travaillé, pour la détermination de ces sursaturations critiques, avec des flux incidents compris entre 1×10^{12} et 1×10^{15} atomes / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. Quelques résultats typiques sont montrés sur la figure 18 pour des flux égaux à 6×10^{12} , $1,5 \times 10^{13}$, $1,7 \times 10^{14}$ et $14,47 \times 10^{14}$ atomes/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, les variations de T_s se faisant par paliers de quelques degrés. D'après cette figure, les courbes de flux réémis sont toujours au-dessous des courbes de tension de vapeur et la condensation se fait à sous-saturation apparente.

Une condensation à sous-saturation étant thermodynamiquement impossible, nous avons essayé de rechercher un artéfact possible dans les mesures.

Au cours de ces expériences, nous avons constaté qu'à chaque descente de température, le flux réémis accusait au départ une diminution, due à l'augmentation des durées de séjour des adatoms. Ce flux augmentait ensuite de manière exponentielle pour tendre très lentement vers sa valeur d'équilibre. Nous avons pensé que cette sous-saturation observée pouvait venir du fait que nos mesures n'avaient pas été faites dans les conditions d'un équilibre parfait. Ceci nous a conduit à modifier le programme de descente de température pour nous rapprocher le plus possible de l'équilibre. Nous avons utilisé alors un programmeur - régulateur de température Barber Colman qui permet de balayer linéairement la gamme 900 - 700°K en 50 minutes, de garder cette température pendant une durée déterminée et d'avoir ensuite une montée linéaire de température entre 700 et 1000°K de 5 minutes. Avec ce système, nous avons utilisé la descente de température pour déterminer la sursaturation critique de nucléation, une couche épaisse d'indium a été déposée pendant le palier et la courbe de tension de vapeur a été relevée durant la montée de la température. Les courbes de flux réémis J_r se rapprochent

nal spectro

mV)

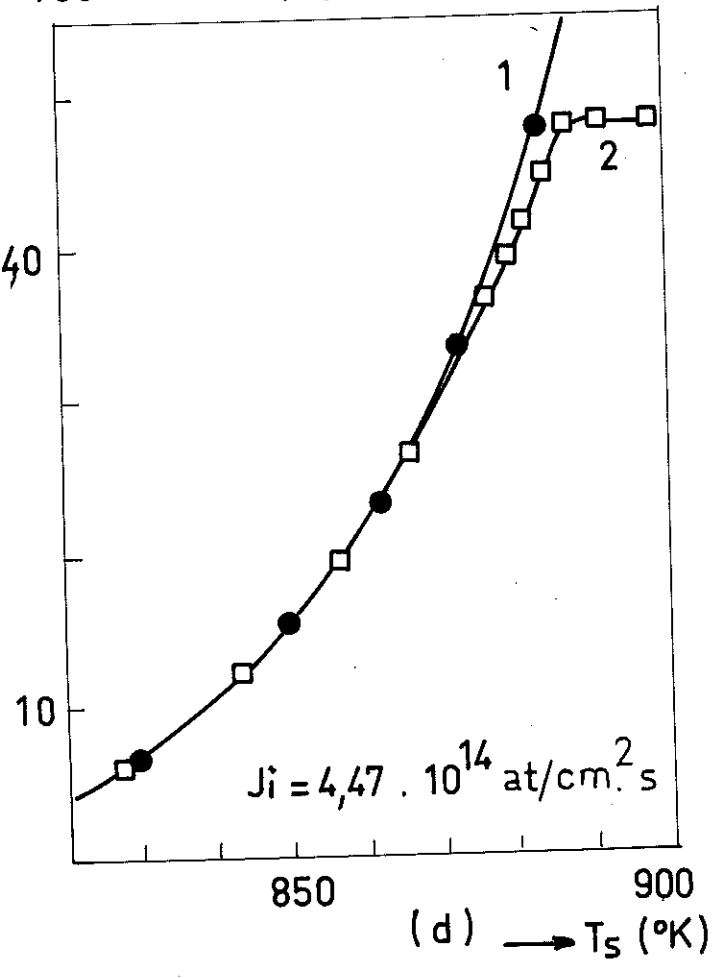
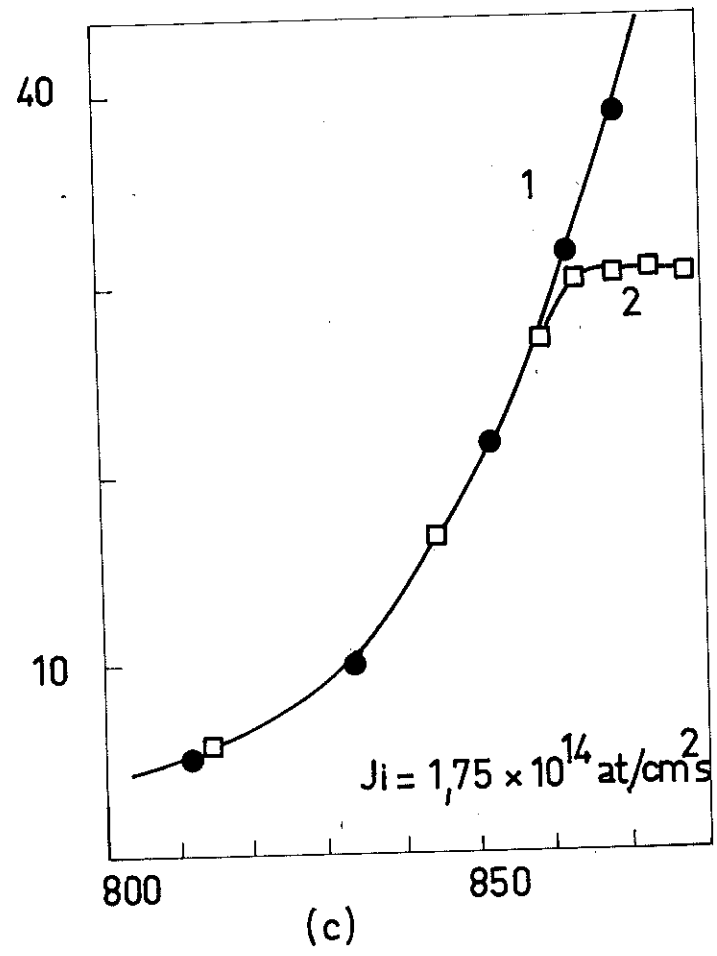
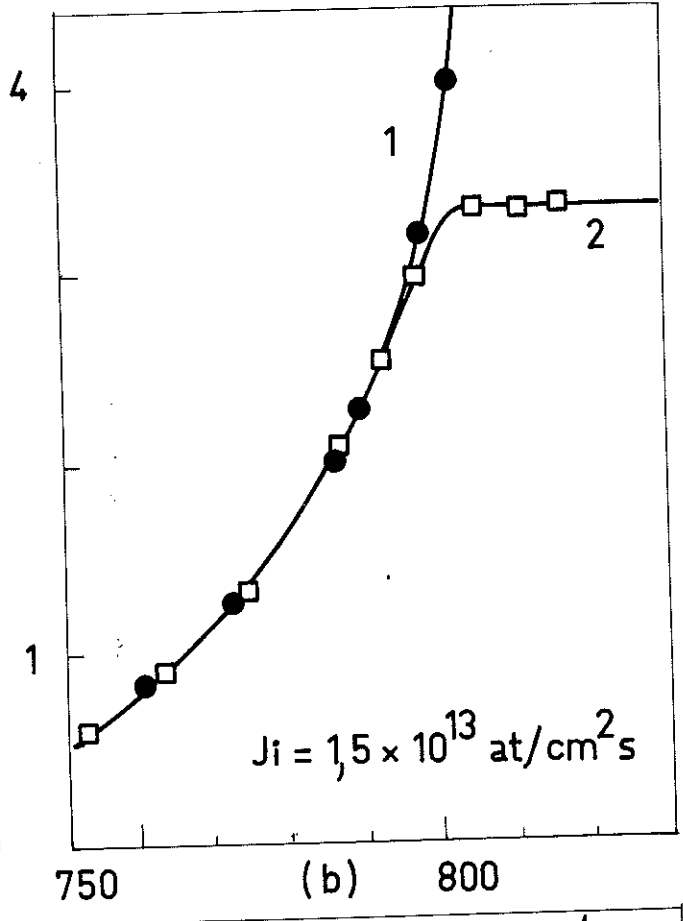
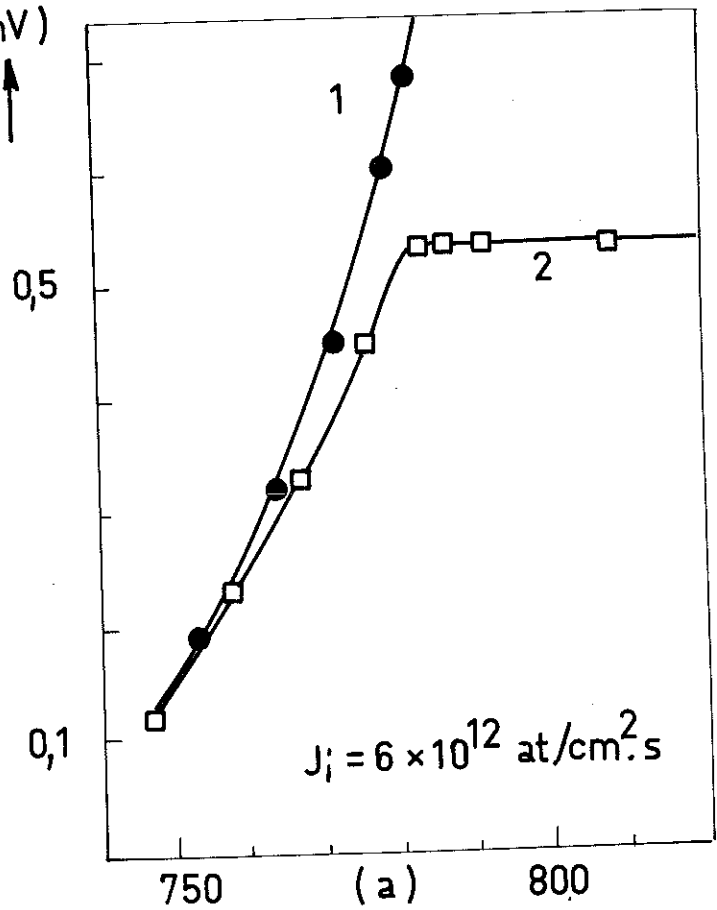


Fig. 18

Détermination de la sursaturation critique de nucléation
 - courbes 1 : tension de vapeur
 - courbes 2 : Flux réémis

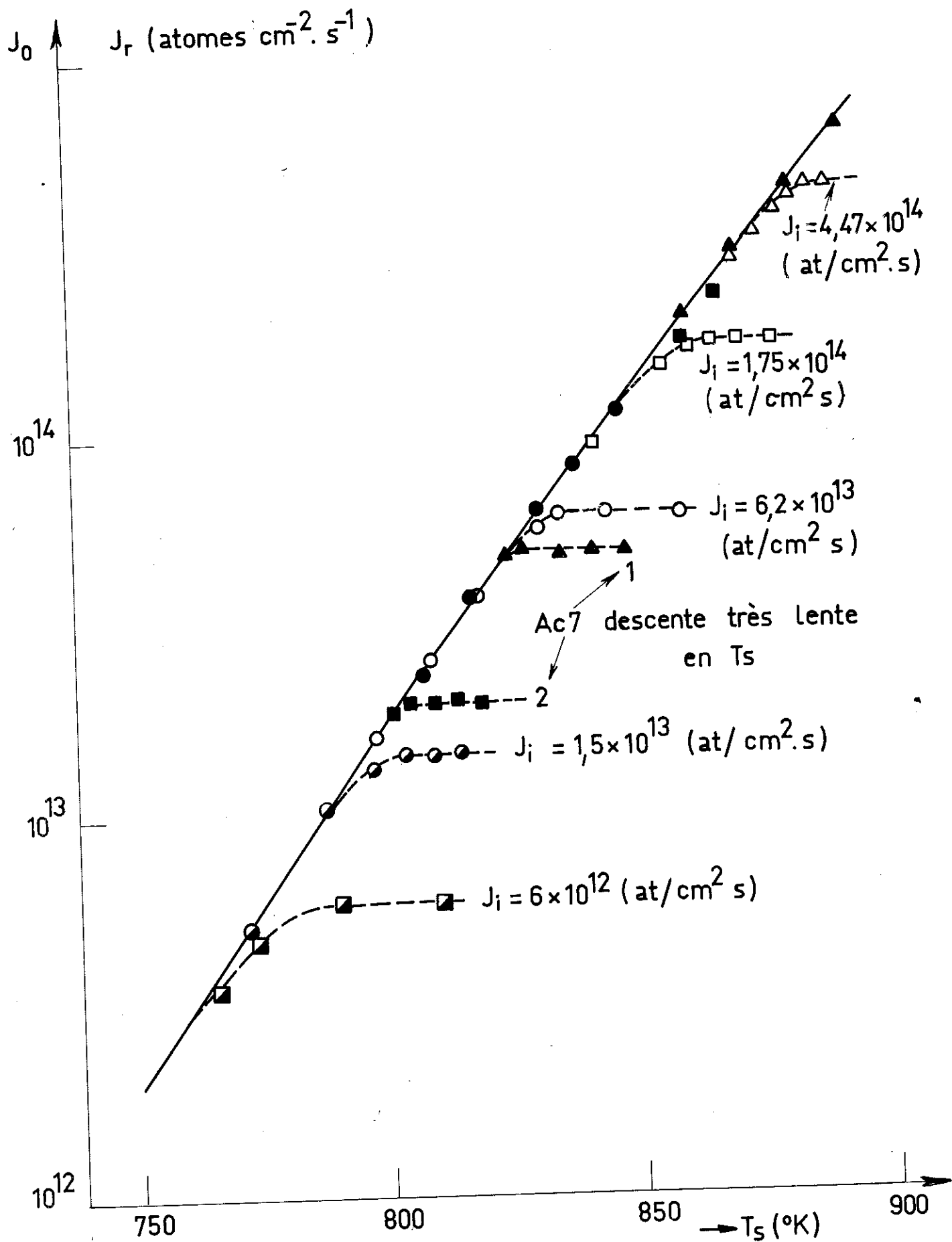


Fig: 19 Sursaturation critique de nucléation. Flux d'évaporation libre J_0 (trait plein) et réémis J_r (pointillés).

alors des courbes de tension de vapeur et se confondent pratiquement avec ces dernières à partir du démarrage de la condensation. Deux de ces courbes (AC 7 -1 et 2) sont portées sur la figure 19 qui regroupe aussi les résultats précédents.

D'après ces mesures, dans la gamme de flux incidents entre 6×10^{12} et 1×10^{15} atomes / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, la sursaturation critique de nucléation de l'indium sur une surface (111) de silicium intrinsèque ou dopé est égale à l'unité.

III.3.2. Populations critiques d'adatoms

Par intégrations graphiques de la courbe de flux J_r en fonction du temps, la quantité d'atomes adsorbés sur la surface juste avant le démarrage de la condensation (population critique d'adatoms) peut être déterminée pour chaque valeur de flux incident J_i . Les variations de ces populations en fonction de la température du substrat T_s et du flux incident J_i sont représentées respectivement sur les figures 20 a et b.

Nous voyons que ces populations varient très peu dans la grande gamme de flux incidents utilisés. Elles passent de 8×10^{14} à $1,2 \times 10^{15}$ par cm^2 pour une variation de J_i de 3 ordres de grandeur.

III.3.3. Vitesse de croissance

Lorsque la température du substrat est inférieure à la température critique de nucléation, les flux réémis J_r , à flux incident constant, tendent vers des valeurs limites qui sont égales aux évaporations libres de l'indium à ces températures. Sur la figure 21, sont portées ces variations de J_r à l'ouverture et à la fermeture du cache pour différentes températures du substrat T_s et avec un flux incident égal à $1,4 \times 10^{14}$ atomes / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. Par le procédé classique d'intégration graphique, on obtient à partir de

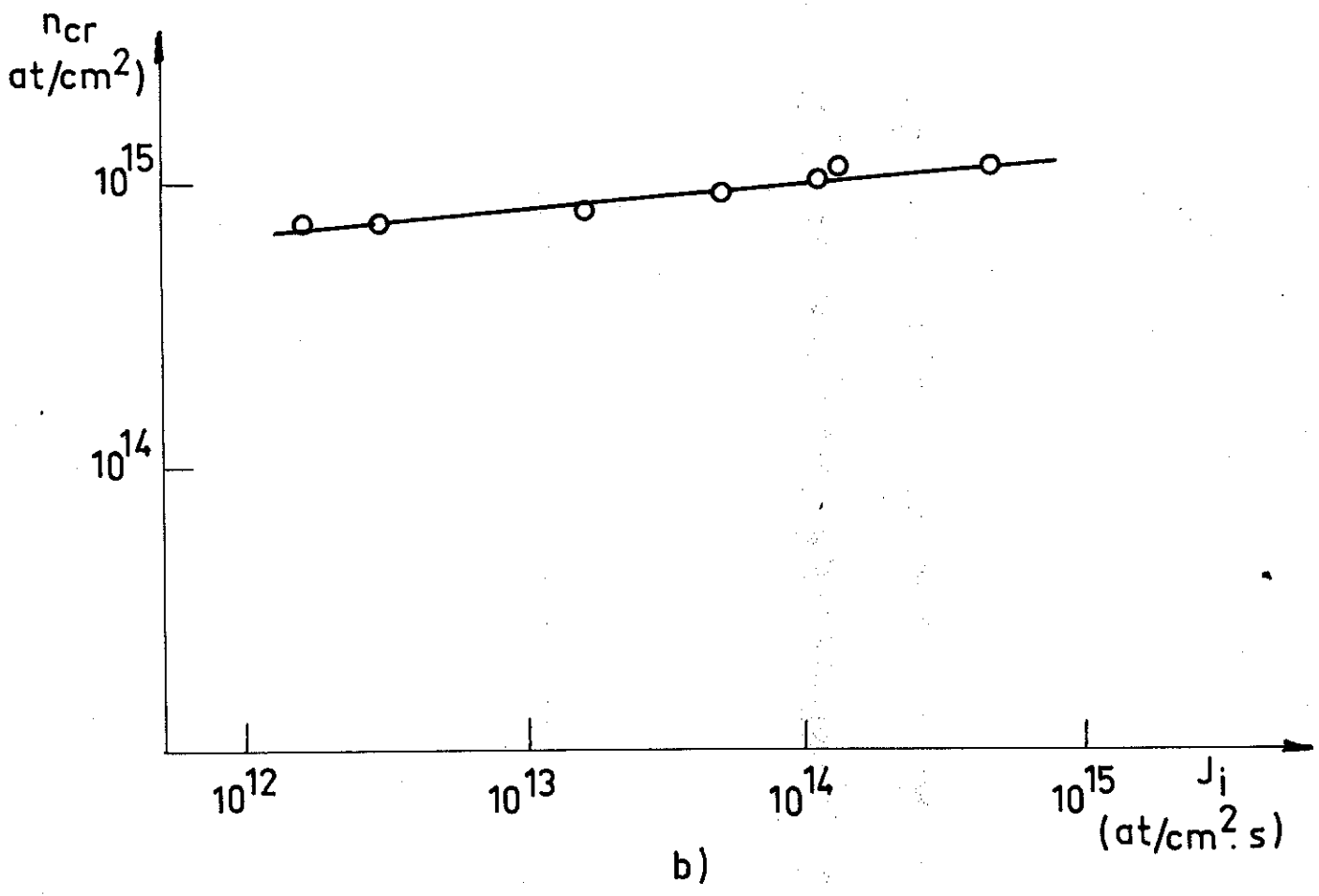
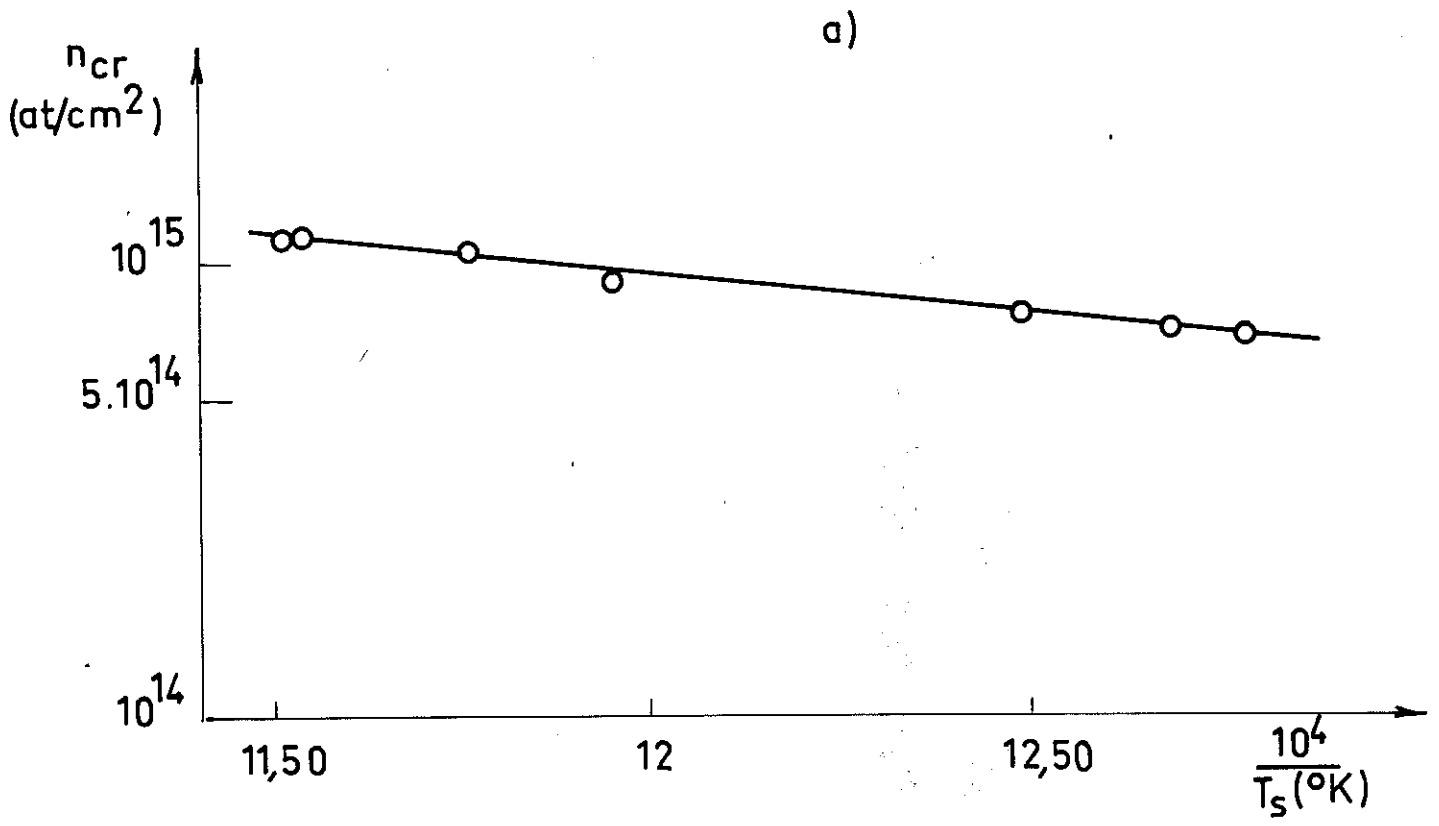


Fig. 20 : Population critique d'adatomes
 a) en fonction de la température T_s
 b) en fonction du flux incident J_i

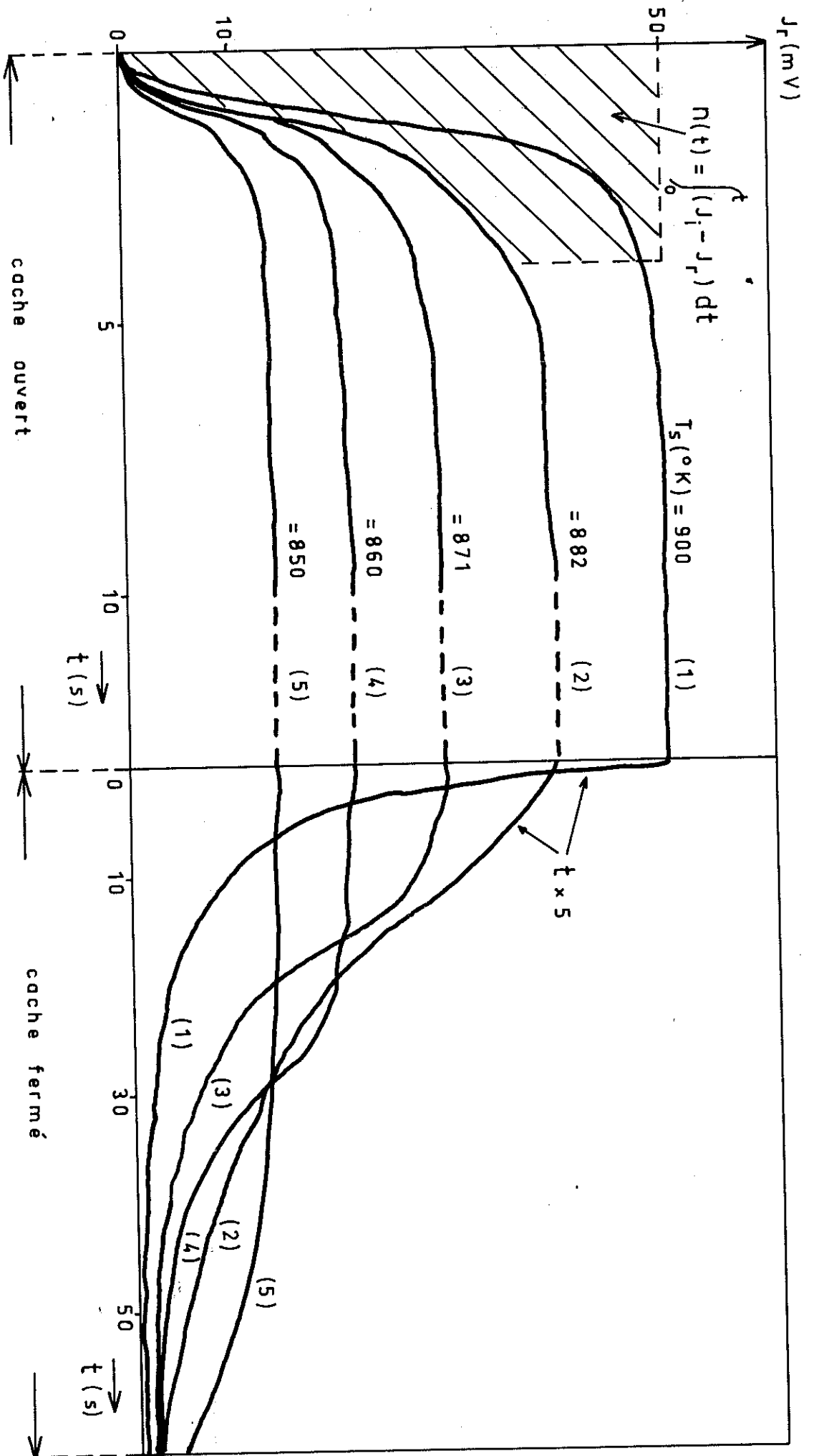


Fig 21 Variations de J_r aux faibles températures du substrat

$J_i = 4 \times 10^{14}$ atomes / $\text{cm}^2 \text{ s}$

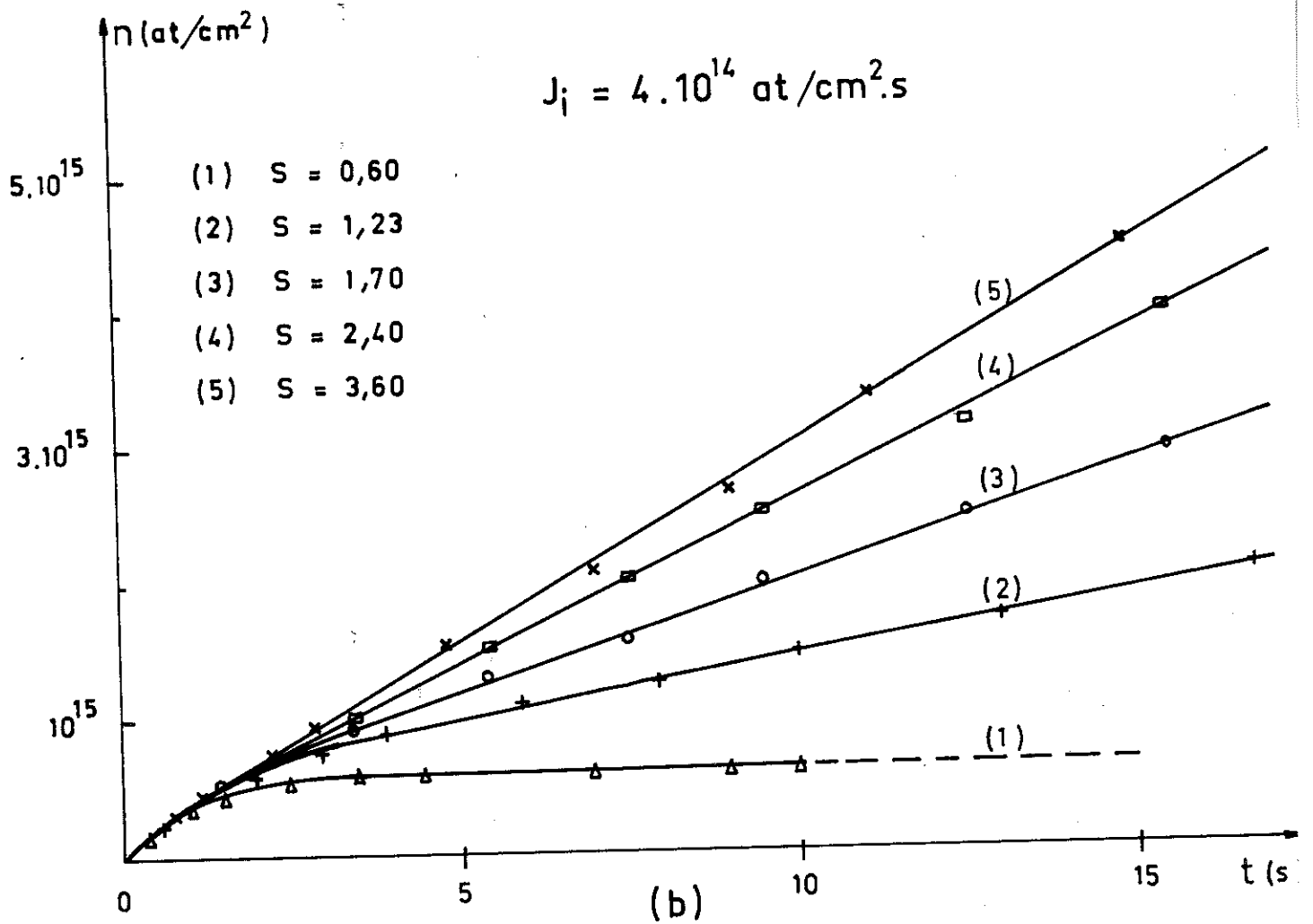
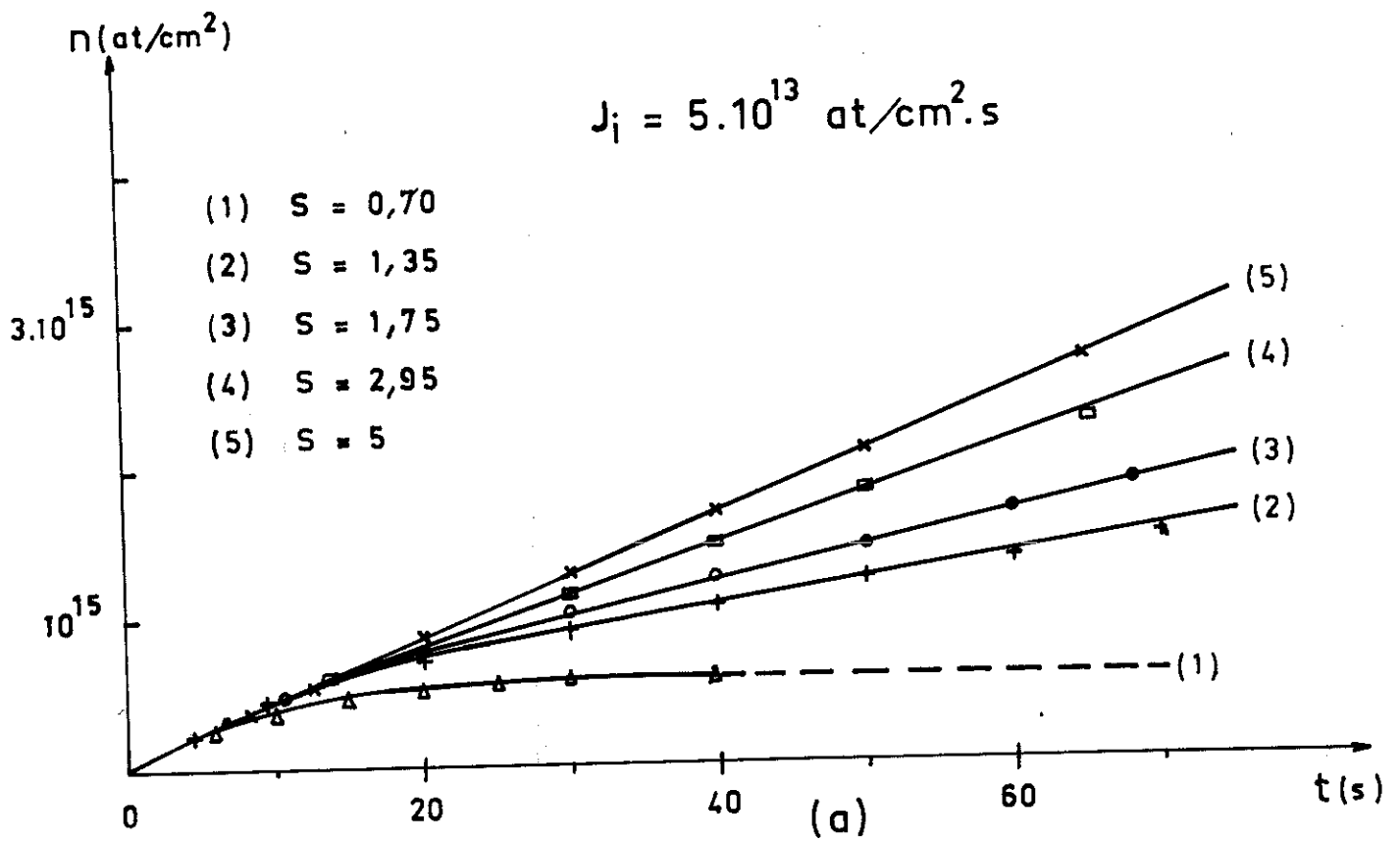


Fig:22 Variations des atomes déposés n en fonction du temps pour différentes sursaturations. $S = \frac{P}{P_e}$

telles courbes le nombre total n d'atomes déposés en fonction du temps t pour chacune des sursaturations utilisées. Deux familles de ces courbes $n = f(t)$ sont données sur les figures 22 a et b pour deux valeurs de $J_i = 5 \times 10^{13}$ et 4×10^{14} atomes/cm².s. On voit sur ces figures qu'après une période qui correspond à l'établissement d'une population critique sur la surface, la croissance du dépôt se fait à vitesse constante.

Chapitre IV

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

IV.1. ACCOMMODATION THERMIQUE

Nous avons vu au § III.1 que nos mesures ont donné pour les atomes d'indium sur substrats de silicium un coefficient de collage α_c égal à l'unité et une accommodation thermique parfaite.

D'après les calculs de Cabrera ⁽⁵⁾ et de Zwanzig ⁽⁶⁾ (§ I.1.2), dans les systèmes où la vapeur et le substrat ont des masses atomiques du même ordre de grandeur, l'échange d'énergie est complet à moins que l'énergie cinétique des atomes incidents soit égale ou supérieure à 25 fois l'énergie d'adsorption. Dans nos expériences où la condition sur l'ordre de grandeur des masses atomiques est respectée, l'énergie d'adsorption mesurée est voisine de 59 Kcal/mole ou 2,56 eV/atome. Théoriquement, seuls les atomes dont la température T_i dépasse la valeur

$$\frac{1}{2} k T_i = 25 \times 2,56 = 64 \text{ eV}$$

$$\text{ou } T_i \sim 1,5 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{K}$$

peuvent quitter la surface après une période d'oscillation ; cette valeur est loin de la température moyenne des faisceaux d'indium que nous avons utilisés, qui était de l'ordre de 10^3 °K.

Nos résultats expérimentaux concordent donc bien sur ce point avec les prévisions théoriques. Tous les atomes d'indium incidents s'adsorbent sur la surface propre du silicium, s'équilibrent thermiquement avec elle avant de désorber.

IV.2. ADSORPTION

IV.2.1. Temps de séjour τ des adatoms

D'après les courbes de réponses transitoires (fig. 9, 10 et 11), les variations du flux réémis J_r ne suivent la loi exponentielle qu'aux températures T_s élevées où le nombre n d'atomes adsorbés est faible. L'hypothèse d'un temps de séjour τ indépendant de n n'est donc valable que dans ce domaine.

En fait, pour une température donnée du substrat, τ décroît quand la population d'adatoms augmente. Cette décroissance est nettement mise en évidence sur la figure 12 par la différence entre les temps de séjour τ_{θ_0} mesurés sur une surface propre (courbes a) et τ_{θ_0} d'une surface couverte par une population d'équilibre (courbes b). Nous y remarquons que les pentes des droites de τ_{θ_0} sont plus faibles lorsque les flux incidents J_i sont plus importants. Ceci vient du fait qu'aux forts flux les populations d'adatoms se forment rapidement, et les valeurs de temps de séjour que nous mesurons correspondent à des couvertures de surface qui sont faibles certes mais non nulles. Lorsque le flux incident passe de $6,3 \times 10^{12}$ à $1,7 \times 10^{13}$ atomes / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, les valeurs de τ_{θ_0} restent ^{très} voisines. Cette remarque nous permet d'affirmer que les temps de séjour des atomes d'indium sur une surface vierge de silicium (111), en fonction de la température T_s , peuvent être représentés, avec une bonne approximation, par la droite 1 a qui correspond à $J_i = 6,3 \times 10^{12}$ atomes / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. Sa forme analytique générale est (62) :

$$\tau_{\theta_0} = \frac{1}{\nu_{\text{vib}}} \exp \frac{-\Delta S_a}{k} \exp \frac{E_a}{kT_s}$$

où ν_{vib} est la fréquence de vibration des atomes adsorbés,

ΔS_a l'entropie d'adsorption,

E_a l'énergie d'adsorption,

k la constante de Boltzmann.

avec $\frac{1}{v_{\text{vib}}} \exp \frac{-\Delta S_a}{k} = 8 \times 10^{-13} \text{ s} = \tau_0$ le facteur préexponentiel de la formule de Frenkel classique (I.7) et $E_a = 57 \pm 3 \text{ K cal/mole}$ ou $2,42 \pm 0,13 \text{ eV/}$ atome.

Les variations des populations d'équilibre d'adatoms n_0 en fonction de la température du substrat (fig. 13) n'obéissent à l'équation

$$n_0 = J_i \tau$$

avec τ constant pour une température donnée,

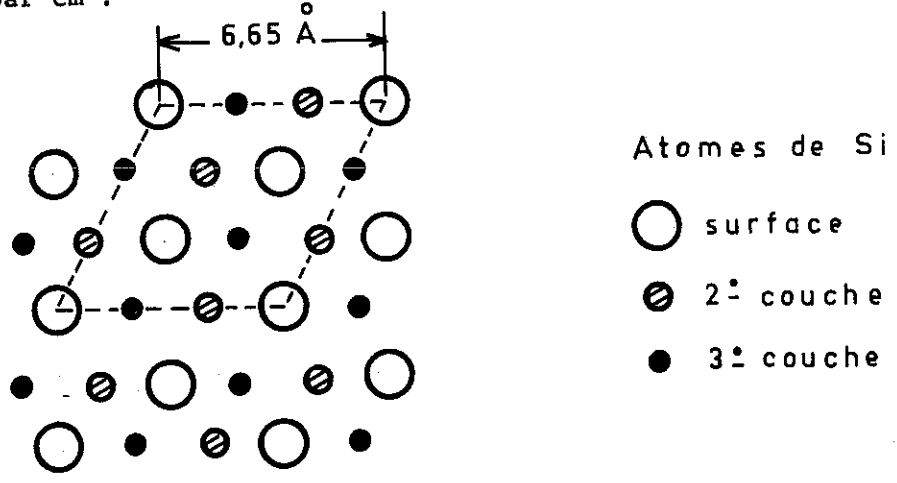
que lorsque n_0 est inférieure à environ 9×10^{13} atomes / cm^2 . Cette valeur de n_0 qui demeure sensiblement constante pour des flux incidents compris entre $1,7 \times 10^{12}$ et $9,3 \times 10^{13}$ atomes / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ montre que l'interaction entre adatoms est le facteur principal qui fait décroître le temps de séjour τ , à une température donnée du substrat. Cette variation de τ , d'après la relation (IV.1), peut venir de la diminution soit de l'énergie d'adsorption E_a , soit du facteur préexponentiel τ_0 avec la couverture de surface. Nous allons examiner en détail ces deux quantités.

IV.2.2. Energie d'adsorption

IV.2.2.1. Définitions

a) Monocouche équivalente. Nous utilisons la convention généralement admise suivant laquelle le nombre d'atomes qui forment la première monocouche adsorbée est égal au nombre d'atomes de surface du substrat. Avec une face (111) "idéale" de silicium, ces atomes forment des réseaux élémentaires

bidimensionnels dont les côtés sont égaux à $a_{Si} \sqrt{\frac{3}{2}} = 5,43 \sqrt{\frac{3}{2}} = 6,65 \text{ \AA}$, a_{Si} étant le paramètre du réseau du silicium. Le nombre de sites de surface calculé avec les données géométriques de la figure ci-dessous est égal à $7,8 \times 10^{14}$ par cm^2 .



En fait, avec la technique de génération de surface propre par chauffage ou par bombardement ionique que nous utilisons, la structure de surface serait plutôt de type Si-7 cité dans les études par diffraction d'électrons lents (58, 63). Nous ne tenons pas compte de ces effets de réarrangement et de reconstruction de surface, car avec les faces (111) de Si ou de Ge la structure 1 X 1 du massif est restaurée au cours de l'adsorption (64, 65).

L'indium cristallise dans le système quadratique. Dans le cristal massif chaque atome est entouré de quatre premiers voisins à la distance de 3,24 Å. Il y a donc dans une monocouche compacte $\frac{10^{16}}{(3,24)^2} = 9,5 \times 10^{14}$ atomes d'indium par cm^2 , soit environ 20 % de plus que la couche conventionnelle définie ci-dessous.

b) Chaleur ou énergie d'adsorption et de désorption

En chimisorption, les termes chaleur d'adsorption et énergie d'adsorption sont indifféremment employés pour désigner la différence d'énergie entre

l'état adsorbé et l'état gazeux d'une mole de gaz.

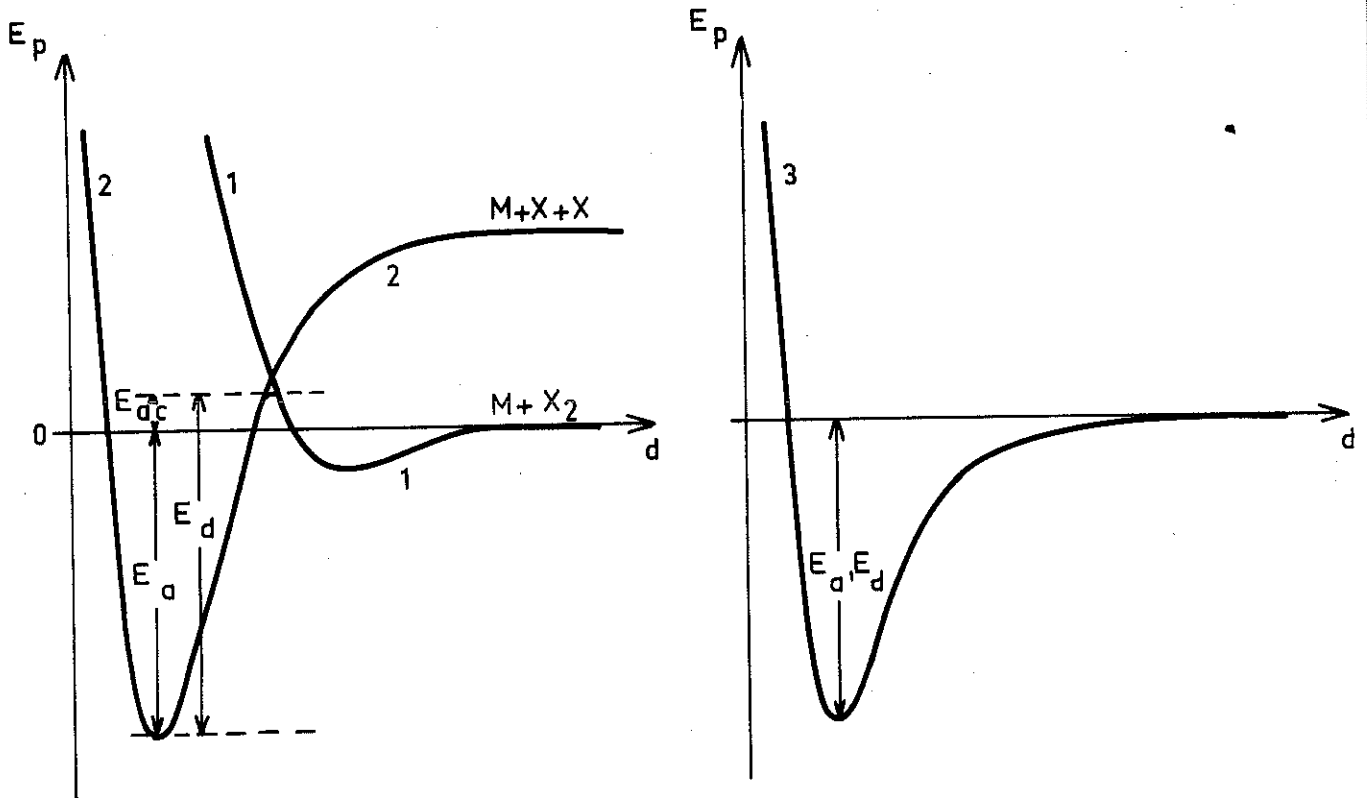
D'une manière rigoureuse, l'enthalpie H et l'énergie E d'une substance sont reliées par la relation classique

$$H = E + P V$$

où P est la pression et V le volume,

mais, comme le souligne Hayward (66), étant données les grandes valeurs d'énergie du processus et les erreurs expérimentales relativement importantes de ces études, il n'est pas utile de faire la distinction entre l'énergie de liaison entre l'atome et la surface (ou de dissociation de cette liaison) et l'enthalpie d'adsorption.

Suivant que l'adsorbat est diatomique ou monoatomique, les mécanismes d'adsorption - désorption peuvent être différents. La chimisorption d'un gaz diatomique sur un métal procède souvent de deux étapes successives : adsorption physique des molécules, puis dissociation de ces molécules en atomes qui passent à l'état de chimisorption sur la surface. L'énergie potentielle E_p de la molécule ou de l'atome en fonction de la distance avec la surface est alors schématisée par les courbes 1 et 2 du diagramme suivant. Pour enlever l'atome chimisorbé, on doit fournir en plus de l'énergie d'adsorption E_a une énergie supplémentaire pour vaincre la barrière E_{ac} . La hauteur de cette barrière dépend de l'énergie de dissociation de la molécule et de la forme des courbes d'interaction 1 et 2. Elle peut varier entre zéro et environ 20 K cal/mole, alors que l'ordre de grandeur de E_a est de plusieurs dizaines de K cal /mole.



Les vapeurs d'indium sont monoatomiques. Leur interaction avec le substrat a la forme simple de la courbe 3, où l'énergie d'adsorption E_a est égale à l'énergie de désorption E_d .

En conclusion, dans notre cas, les termes chaleur d'adsorption, énergie d'adsorption et énergie de désorption ont la même signification.

IV.2.2.2. Déterminations expérimentales de E_a

- a) Par la méthode des réponses transitoires, la pente de la droite de Frenkel donne une énergie

$$E_a = 57 \pm 3 \text{ K cal /mole}$$

aux très faibles couvertures de surface (équation IV.1)

b) A partir des isostères d'adsorption de la figure 15, les chaleurs isostériques d'adsorption

$$\Delta H_{iso} = E_a \approx R \left[\frac{\Delta \ln P_i}{\Delta \left(\frac{1}{T_s} \right)} \right]_{n_0}$$

sont évaluées pour différentes populations d'adatoms n_0 . Les résultats sont portés dans le tableau suivant

Tableau IV.1 : Chaleur isostérique d'adsorption

n_0 (at/cm ²)	1×10^{12}	5×10^{12}	1×10^{13}	5×10^{13}	1×10^{14}	2×10^{14}	3×10^{14}	4×10^{14}
θ	0,0013	0,0065	0,013	0,065	0,128	0,256	0,385	0,513
ΔH_{iso} (Kcal/mole)	59	60	59,5	58	59,5	60	60	59

5×10^{14}	6×10^{14}	7×10^{14}
0,641	0,769	0,897
58,5	57,5	57

c) Par désorption flash

Les courbes de désorption obtenues par décomposition des spectres de désorption (§ III.2.4.) sont représentées sur la figure 23.

Les faibles couvertures, $n_o = 2,1 \times 10^{13}$, $3,5 \times 10^{13}$ et 7×10^{13} atomes / cm^2 (courbes 1, 2 et 3) et la phase fortement liée des couvertures plus grandes (courbe 4', 5', 6') ont la même température de pic de désorption $T_{p1} = 1060^\circ K$. En prenant pour terme de fréquence ν_1 de l'équation (II.4) de Redhead, la valeur expérimentale $\frac{1}{\tau_o} = 1,25 \times 10^{12}$ Hz que nous avons trouvée pour les réponses transitoires, nous trouvons pour T_{p1} une énergie d'adsorption de 59,5 Kcal/mole.

D'après l'aire de la courbe 4', 5', 6', la phase liée se sature aux environs de 7×10^{13} atomes / cm^2 .

Les énergies d'adsorption des deuxièmes phases (courbes 4'', 5'' et 6'') de températures de pic T_{p2} sont difficiles à évaluer avec exactitude, car nos expériences de réponses transitoires laissent prévoir que le terme de fréquence ν_1 ne doit plus être constant dans cette gamme de couverture, mais doit augmenter avec la population de surface. Une diminution de T_{p2} peut aussi bien indiquer une décroissance de E_a ou une augmentation du terme de fréquence ν_1 , comme le montre la figure 24 où nous avons tracé, d'après l'équation (II.4), E_a en fonction de T_p pour différentes ν_1 , avec une vitesse de montée linéaire de la température $\beta = 17,6$ °/s. En prenant la valeur initiale $\nu_1 = 1,25 \times 10^{12}$ Hz, nous obtenons les limites inférieures de ces énergies. Ces limites sont respectivement égales à 57,2, 56,6 et 56 K cal/mole.

Les résultats de désorption flash sont groupés dans le tableau suivant.

SIGNAL
s. m. (mV)

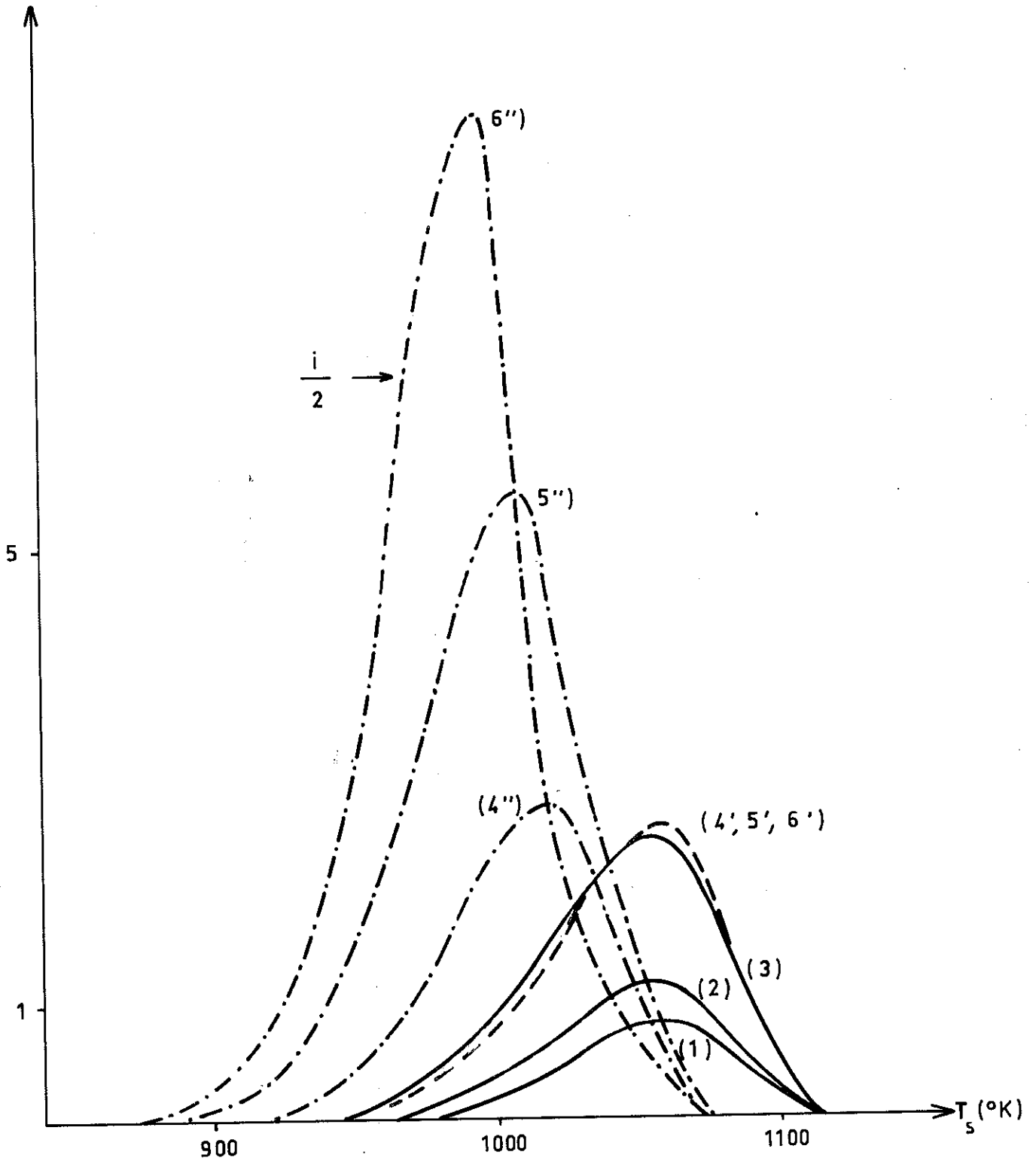


Fig: 23

DECOMPOSITION
DES SPECTRES DE DESORPTION FLASH

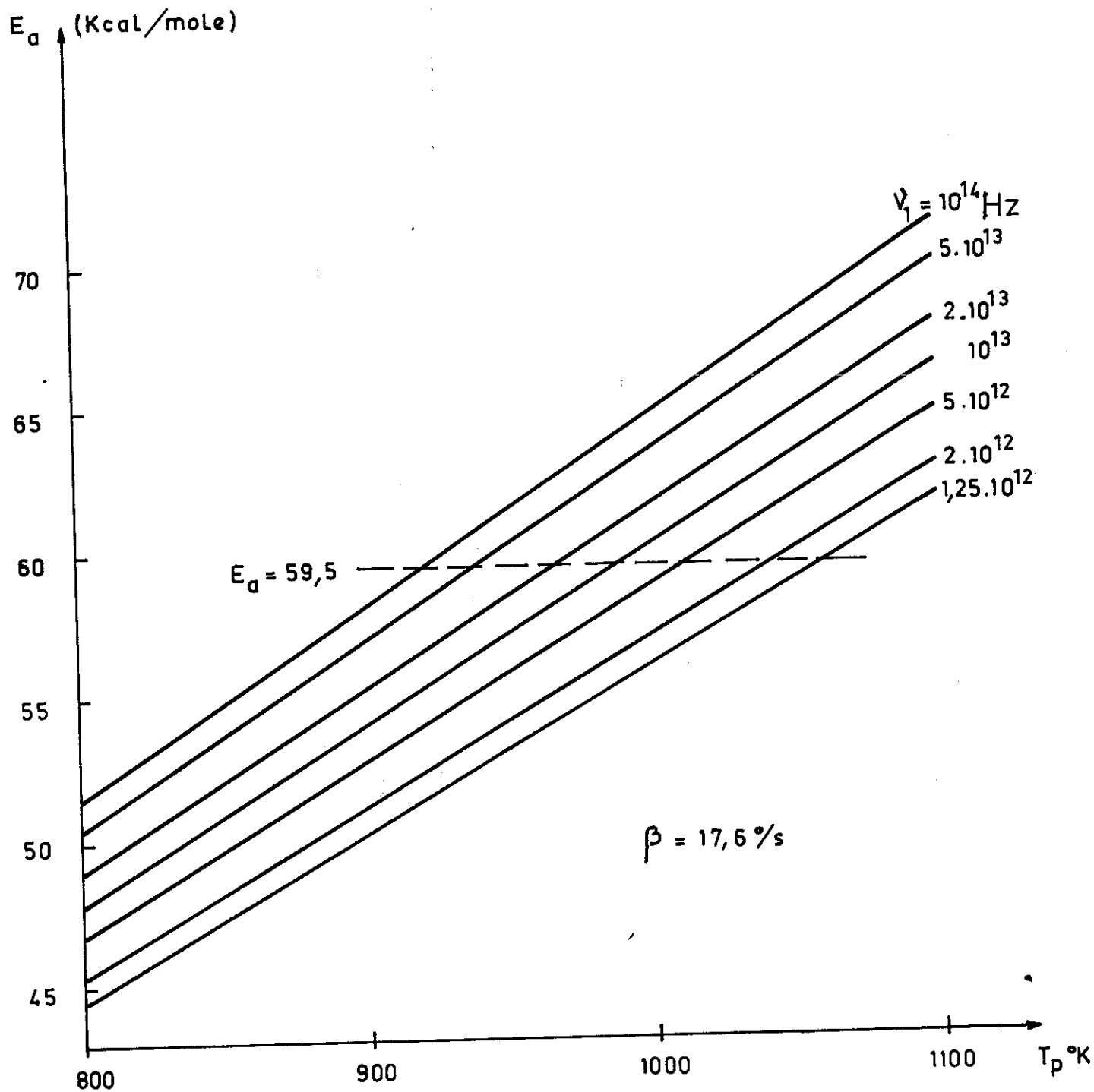


Fig: 24 Energie d'adsorption en fonction de la température de pic T_p . Vitesse de montée linéaire de la température : $\beta = 17,6\%$

Tableau IV.2. : Désorption flash

N° du spectre	1	2	3	4	5	6
n_o (cm^{-2})	$2,1 \times 10^{13}$	$3,5 \times 10^{13}$	7×10^{13}	$1,4 \times 10^{14}$	$2,1 \times 10^{14}$	$4,2 \times 10^{14}$
T_p ($^{\circ}\text{K}$)	1060	1060	1058	1030	1008	997
T_{P_1} ($^{\circ}\text{K}$)				1060	1060	1060
T_{P_2} ($^{\circ}\text{K}$)				1020	1010	≈ 997
E_{a_1} (Kcal/mole)	59,5	59,5	59,5	59,5	59,5	59,5
E_{a_2} (Kcal/mole)				$\geq 57,2$	$\geq 56,6$	≥ 56
$(n_o)_1$ (cm^{-2})				$\approx 7 \times 10^{13}$	$\approx 7 \times 10^{13}$	$\approx 7 \times 10^{13}$
$(n_o)_2$ (cm^{-2})				$\approx 7 \times 10^{13}$	$\approx 1,4 \times 10^{14}$	$\approx 3,5 \times 10^{14}$

n_o = nombre d'atomes déposés, par cm^2 .

T_p = température du pic de désorption du spectre composite

$(n_o)_1$, T_{P_1} et E_{a_1} : population, température du pic et énergie d'adsorption de la 1ère phase

$(n_o)_2$, T_{P_2} et E_{a_2} : valeurs correspondantes de la 2ème phase

d) Discussion

Les énergies d'adsorption initiales (à très faible couverture de surface), trouvées par trois méthodes expérimentales différentes, concordent bien ensemble, compte tenu des erreurs imputables à chacune de ces méthodes. Avec les réponses transitoires, l'imprécision de la droite de Frenkel conduit à une erreur possible sur E_a de ± 3 Kcal/mole. Les chaleurs isostériques d'adsorption évaluées à partir de la pente des isostères sont connues à environ 5 % près (± 3 K cal/mole).

Par désorption flash, lorsque la température T_p et la fréquence ν_1 sont bien définies, l'énergie d'adsorption est précise à 3 % près (55).

Il est intéressant de remarquer ici la concordance des résultats des méthodes flash et réponses transitoires. En utilisant la fréquence de vibration de $1,25 \times 10^{12}$ Hz, déterminée par la deuxième méthode, nous trouvons une énergie de désorption flash de 59,5 Kcal / mole aux faibles couvertures, alors qu'avec la "valeur universelle" $\nu_1 = 1 \times 10^{13}$ Hz nous trouverions 64 Kcal / mole.

Les variations de cette énergie E_a avec la couverture θ sont très faibles. Les chaleurs isostériques d'adsorption ont une valeur

constante jusqu'à $\theta = \frac{4 \times 10^{14}}{7,8 \times 10^{14}} \approx 0,5$ et affichent une légère décroissance

à partir de $n_0 = 5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$. A $\theta = 0,9$ la diminution de E_a est de 2 K cal/mole par rapport à la valeur initiale, soit une variation

relative de moins de 3,5 %. Les expériences de désorption flash montrent que E_a reste constante au moins jusqu'à $\theta = \frac{7 \times 10^{13}}{7,8 \times 10^{14}} \approx 0,09$. Au-delà de cette couverture, faute de la connaissance exacte du terme de fréquence ν_1 ,

nous pouvons seulement déterminer la limite inférieure de ces énergies. Ces valeurs limites indiquent aussi que les variations de E_a sont très faibles.

De ces séries d'expériences, nous pouvons conclure que :

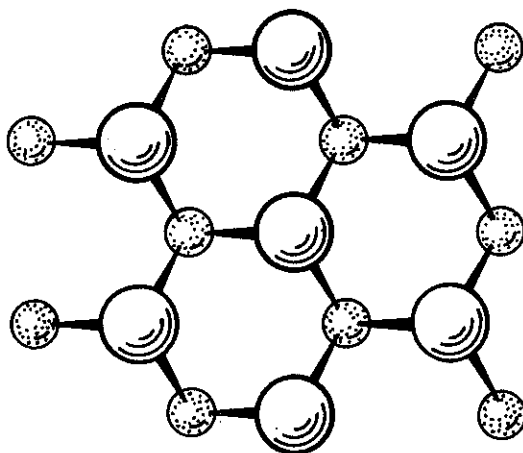
- 1) L'énergie d'adsorption est égale à 59 K cal/mole et ne varie que très faiblement avec la couverture de surface θ ,
- 2) En conséquence, la variation du temps de séjour τ des adatoms avec θ vient principalement de la variation de τ_0 et reflète la contribution de l'entropie d'adsorption ΔS .

Nous essaierons d'estimer quantitativement ces deux paramètres τ_0 et ΔS au paragraphe IV.2.3.

IV.2.2.3. Estimations théoriques de l'énergie d'adsorption

- a) Les atomes d'indium adsorbés et la surface (111) du Silicium forment un système extrêmement intéressant à étudier.

Sur la surface l'atome d'indium perd le comportement accepteur qu'il a dans le silicium massif. Nous montrerons dans cette partie que le transfert de charge entre l'adsorbat et le substrat est inférieur à 0,021 électron par atome adsorbé. En fait, chaque atome d'indium forme avec trois atomes de silicium des liaisons de covalence et l'on a ici un parfait système bidimensionnel d'un "nouveau semi-conducteur" covalent. Ce type de liaison explique aussi la grande énergie d'adsorption que nous observons. Un calcul plus quantitatif de l'énergie électronique de ces structures est en cours au laboratoire (Sylvie Michel, B.K. Chakraverty)



 atome d'indium

 atome de silicium

Le caractère covalent de la liaison In-Si s'explique aussi par le diagramme d'énergie de ce système. Le potentiel d'ionisation V_i de l'indium est égal à 5,785 eV, le haut de la bande de valence du Silicium se trouve à 4,67 eV du niveau du vide ⁽⁶⁷⁾, l'écart entre ces deux niveaux dépasse 1 eV. D'après les calculs de Gadzuk ⁽⁶⁸⁾ avec les systèmes K / Pt et Cs / W les déplacements des niveaux atomiques dûs à l'adsorption sont de l'ordre de 0,3 eV, on peut donc penser que le niveau virtuel de l'atome d'indium adsorbé se trouve encore dans le continuum de la bande de valence du Silicium et qu'en conséquence cet atome reste stable sous sa forme neutre ⁽⁶⁹⁾.

Un très faible transfert de charge, joint au fait qu'aux températures élevées de nos expériences le nombre de porteurs thermiques est du même ordre de grandeur que le nombre des porteurs extrinsèques des échantillons les plus dopés, explique l'influence nulle du dopage du substrat sur les résultats de nos mesures.

- b) Nous utiliserons ici la théorie de Gyftopoulos qui a un domaine d'application plus étendu que la théorie chimique d'Eley établie plus spécialement pour l'adsorption de l'hydrogène.

Tous les termes de la formule de Gyftopoulos (I.23)

$$E_a = \underbrace{F \phi_e (1 + \delta)}_{\text{contribution ionique}} + \underbrace{\left[(E_{\text{sub}})_{\text{Si}} (E_{\text{sub}})_{\text{In}} \right]^{1/2} S_{\text{am}} Q_{\text{am}}}_{\text{contribution de covalence}}$$

peuvent être calculés. Leurs significations ont été données au § I.2.3.

Le travail de sortie ϕ_e de la surface de Si avec une couverture d'atomes d'Indium s'écrit, d'après Gyftopoulos et Lévine ⁽²⁷⁾

$$\phi(\theta) = e(\theta) + d(\theta)$$

avec

$$e(\theta) = \phi_{In} + (\phi_{Si} - \phi_{In}) G(\theta)$$

et

$$d(\theta) = -4K \frac{(\phi_{Si} - \phi_{In}) n_a \theta G(\theta) \cos\beta}{\left(1 + \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0 R}\right) \left(1 + \frac{9\alpha n_a}{4\pi\epsilon_0} \theta^{3/2}\right)}$$

où $e(\theta)$ est la barrière d'électronégativité et $d(\theta)$ la barrière dipolaire. ϕ_{In} et ϕ_{Si} sont les travaux de sortie de l'Indium et du Silicium, n_a est le nombre d'adatoms, $G(\theta) = 1 - 3\theta^2 + 2\theta^{3a}$ une fonction empirique de θ , K est une constante = $3,83 \times 10^{-30}$ Coul. m/V, $R = r_{Si} + r_{In}$ somme des rayons de covalence du Silicium et de l'Indium. α est la polarisabilité des adatoms, ϵ_0 la permittivité du vide. L'angle β est tel que $R \cos \beta$ est égale à l'épaisseur de la couche adsorbée.

Le travail de sortie du Silicium est de 4,2 eV. Celui de l'Indium n'a pas été mesuré, mais d'après les évaluations de Gordy et Thomas (70), on peut le prendre raisonnablement égal à $\phi_{In} \approx 4,0$ eV.

La polarisabilité α s'exprime en fonction du rayon r_{In} et du nombre v_{In} d'électrons de valence de l'atome d'indium par $\alpha = 4 \pi \epsilon_0 (v_{In} - 0,75) r_{In}^3$ (27), avec $v_{In} = 3$ et $r_{In} = 1,62$ Å. En supposant que l'adatome In se trouve en contact avec 3 atomes de surface de Silicium ($r_{Si} = 1,16$ Å), $\cos \beta$ est trouvé égal à 0,8.

Dans ces conditions, les termes $\phi_e(\theta)$ et $F(\theta)$ de la contribution ionique à l'énergie d'adsorption E_a s'écrivent :

$$\phi_e(\theta) = \underbrace{4 + 0,2 G(\theta)}_{=e(\theta)} - \underbrace{\frac{0,96\theta \cdot G(\theta)}{1,45 (1+1,92\theta^{3/2})}}_{=d(\theta)} \quad (IV.2)$$

en eV.

et

$$F(\theta) = 0,021 G(\theta) \quad (\text{IV.3})$$

Le terme correctif $\delta = \frac{F}{\phi_e} \left(\frac{e^2}{R} - V_i \right)$, où V_i est le potentiel d'ionisation de l'Indium et e , la charge de l'électron, est de l'ordre de 10^{-3} ; il sera négligé par la suite.

Pour évaluer la contribution de covalence, nous prenons pour énergies de vaporisation du silicium (107 Kcal/mole = 4,64 eV/atome) et de l'Indium (58 Kcal/mole = 2,52 eV/atome) les valeurs données par Honig (71).

Le choix des forces angulaires S des liaisons est difficile. Pour les cristaux de même structure comme le carbone et le silicium, S a la même valeur, Gyftopoulos (26) estime pour le silicium et l'Indium, $S_{\text{Si}} = S_{\text{C}} = 1,87$ et $S_{\text{In}} = 1,58$. D'après Pauling (72), si la description des orbitales de liaison de l'atome de carbone par des orbitales hybrides du type sp^3 , avec $S = 2$, est souvent suffisante pour expliquer les liaisons observées, le modèle théorique sera meilleur si l'on introduit la contribution du caractère d et f qui a pour effet de mieux concentrer les orbitales suivant les directions de liaison. La force angulaire S est alors égale à 2,67. Il n'existe aucun argument solide en faveur de l'une de ces trois valeurs, nous convenons de prendre $S_{\text{Si}} = 2,67$ qui doit nous rapprocher le mieux de nos résultats expérimentaux.

Dans l'expression de Q_{am} les nombres d'électrons de valence sont respectivement égaux à 3 pour l'indium et à 4 pour le silicium.

Les résultats de ces calculs sont portés dans le tableau suivant.

Tableau IV.3 : Energie d'adsorption de l'Indium sur Silicium
calculée d'après la théorie de Gyftopoulos

θ	$e(\theta)$ (eV)	$d(\theta)$ (eV)	$\phi_e(\theta)$ (eV)	F	H_i (eV)	H_c (eV)	E_a	
							(eV)	Kcal/mole
10^{-3}	4,20	$\sim 10^{-3}$	4,20	0,021	0,09	2,91	3,00	69,1
10^{-2}	4,20	$\sim 10^{-2}$	4,20	0,021	0,09	2,91	3,00	69,1
0,1	4,19	0,06	4,25	0,020	0,09	2,91	3,00	69,1
0,2	4,18	0,10	4,28	0,019	0,08	2,91	2,99	68,9
0,4	4,13	0,11	4,24	0,013	0,06	2,91	2,97	68,4
0,6	4,07	0,07	4,14	0,007	0,03	2,91	2,94	67,7
0,8	4,02	0,02	4,04	0,002	0,01	2,91	2,92	67,3
1	4	0	4	0	0	2,91	2,91	67,1

Les énergies calculées sont d'environ 17 % plus élevées que les valeurs expérimentales. La concordance est bonne, par contre quant à la variation de E_a avec le degré de couverture θ . Nous remarquons que E_a reste constante jusqu'à $\theta = 0,1$ et qu'entre une couverture nulle et la monocouche, la variation d'énergie est seulement de 2 K cal / mole.

- c) Nous n'avons pas pu appliquer rigoureusement les développements théoriques de Grimley et Walker (§ I.3.4.) pour calculer la pente à l'origine de la

courbe de E_a en fonction de θ , car nous ignorons complètement les déplacements et élargissements des niveaux de valence de l'indium lors de l'adsorption sur une surface de silicium. Nous avons néanmoins utilisé le formalisme développé par ces auteurs pour évaluer la contribution des dipôles de surface à la variation de cette énergie. Pour cela nous portons dans l'expression de Grimley (I.31)

$$E_a = E_{a0} - 1/2 \sum_S g(\vec{R}_{st}) \cdot \phi_{mix}(\vec{R}_{st}) \theta + O(\theta^2)$$

où E_{a0} est l'énergie d'adsorption à couverture nulle,

$g(\vec{R}_{st})$ fonction de corrélation de paire et $\phi_{mix}(\vec{R}_{st})$

l'interaction de paire.

comme énergie d'interaction de paire l'énergie de répulsion des dipôles μ situés à la distance R_{st}

$$\phi_{mix} = \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 R_{st}^3} \quad (IV.4)$$

avec $\mu = F e d$

où $F = 0,02$ le pourcentage de charge transférée, calculée précédemment, e est la charge de l'électron et d la longueur du dipôle que nous pouvons prendre égale à la somme des rayons atomiques $r_{Si} + r_{In}$

La fonction de corrélation de paire $g(\vec{R}_{st})$ aux températures élevées que nous utilisons s'écrit (35) :

$$g(\vec{R}_{st}) = \exp\left(-\frac{\phi_{mix}}{kT}\right)$$

Pour deux adatoms situés sur deux sites d'adsorption proches voisins, de distance $\frac{a_{Si}}{\sqrt{2}} = 3,84 \text{ \AA}$, $\phi_{mix} = 1 \times 10^{-3} \text{ eV}$ et à la température moyenne

de 1000°K de nos expériences, $g(\theta) = 0,99$. En sommant sur les 6 premiers voisins, on trouve

$$K_1 = \frac{1}{2} \sum_6 0,99 \times 10^{-3} \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

De la même façon, on trouve pour les 6 seconds voisins, distants de $3,84 \sqrt{3} = 6,65 \text{ \AA}$, une contribution $K_2 \approx 1 \times 10^{-3} \text{ eV}$. Les contributions pour les distances plus grandes sont négligeables.

L'énergie d'adsorption E_a s'écrit donc

$$E_a \approx E_{a0} - 4 \cdot 10^{-3} \theta \text{ en eV / atome}$$

ou

$$E_a \approx E_{a0} - 0,1 \theta \text{ en Kcal/mole} \quad (\text{IV.5})$$

La courbe de E_a en fonction de θ partirait horizontalement à l'origine.

Sur la figure 25 sont groupées les valeurs mesurées et calculées par la théorie de Gyftopoulos, ainsi que la pente au départ de la courbe de E_a en fonction de la couverture. En valeur absolue, les calculs donnent des énergies de 10 K cal/mole plus grandes que les expériences. L'accord est bon quant à la variation de E_a avec la couverture de surface.

IV.2.2.4. Discussion sur l'énergie d'adsorption

La valeur expérimentale voisine de 59 Kcal /mole, que nous avons trouvée pour l'énergie d'adsorption de l'indium sur Si (111) est pratiquement confondue avec l'enthalpie d'évaporation de l'indium (58 Kcal / mole). Un

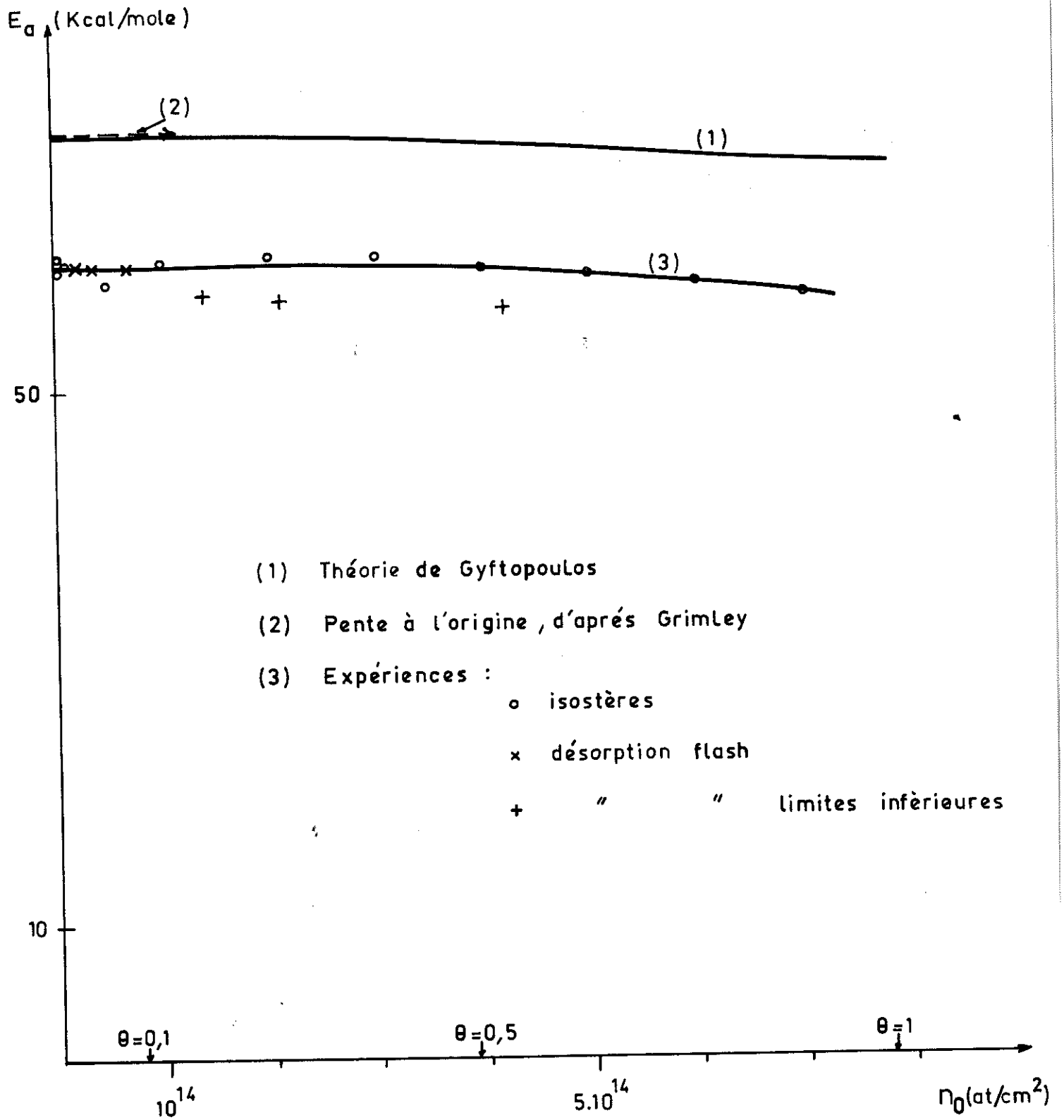


Fig: 25 Energie d'adsorption en fonction de la population d'adatomes.

raisonnement fondé sur la liaison chimique de chimisorption, dans le sens de Pauling, ou sur la théorie phénoménologique de Gyftopoulos, laisse prévoir une énergie d'adsorption qui serait plutôt intermédiaire entre les enthalpies de sublimation du substrat et de l'adsorbat.

Cependant, des résultats analogues aux nôtres ont été trouvés avec d'autres systèmes. C'est notamment le cas du Cadmium sur Germanium (111) et (100) signalé par Voorhoeve et ses collaborateurs ⁽⁷³⁾. De même l'argent dont l'énergie de sublimation est de 67,8 Kcal/mole adsorbe sur du tungstène polycristallin avec une énergie de 66,9 Kcal/mole ⁽⁷⁴⁾ et forme sur une face (110) de tungstène deux phases d'adsorption de 65,89 K cal / mole et 41,02 Kcal/mole ⁽¹⁸⁾.

Les résultats expérimentaux, comme les calculs ont montré que la variation de E_a en fonction de la couverture θ est très faible, entre la couverture nulle et la monocouche la diminution de E_a est seulement de 3 % environ. Ce comportement peut être expliqué par une bonne homogénéité des surfaces de Silicium que nous utilisons et le faible écart entre les travaux de sortie de l'indium et du silicium. En effet, la contribution ionique à l'énergie d'adsorption est d'autant plus importante que la différence entre les travaux de sortie de l'adsorbant et de l'adsorbat est plus grande, et ce sont l'hétérogénéité énergétique de la surface et la décroissance de la contribution ionique par dépolarisation qui sont responsables de la diminution de l'énergie d'adsorption lorsque la couverture θ augmente.

Nos résultats ont montré également que l'influence des adatoms d'indium sur les propriétés électroniques de la surface du silicium devait être très différente du rôle de dopant P de cet élément dans le silicium massif. Les calculs ont donné un transfert maximal de charge égal à 0,021 électron par atome adsorbé. La liaison In-Si est donc presque purement covalente.

Les mesures des effets électriques de l'adsorption sur le silicium ont été faites principalement avec des gaz et seulement avec quelques vapeurs métalliques. Parmi les métaux, c'est le césium qui est le plus étudié. Les modifications des caractéristiques électroniques de surface par l'adsorption de cet alcalin sont très importantes (58, 75). Les adatoms d'or se comportent comme des accepteurs (76). Parmi les dopants classiques du silicium, les seuls résultats connus concernent le phosphore. Nesterenko (76) a signalé que l'adsorption de cet élément ne modifie pas la charge de surface du silicium. Pourtant la plus grande différence d'électronégativité entre le silicium et le phosphore ($x_{\text{Si}} - x_{\text{P}} = 0,3$, $x_{\text{Si}} - x_{\text{In}} = 0,1$) laissait prévoir une plus forte ionicité de la liaison Si-P (24) et un transfert de charge plus important que dans notre cas.

En chimisorption, suivant la position du niveau de valence de l'adatome par rapport au niveau de Fermi E_{F} du métal (31, 68, 69) (figure 26) la liaison peut être (a) ionique, (b) partiellement ionique, (c) métallique ou covalente. Le diagramme d'énergie du système indium-silicium est représenté sur la figure 27, où V_{i} est le potentiel d'ionisation de l'atome d'indium et E_{v} le haut de la bande de valence du silicium. Pour avoir une information complémentaire sur le processus d'adsorption, il serait intéressant d'étudier par la technique de photoémission les niveaux d'énergie de l'atome d'indium adsorbé et la densité des états de surface due à l'adsorption.

Le caractère fortement covalent de l'adsorption de l'indium sur du silicium (111) laisse aussi prévoir une importante anisotropie de l'énergie d'adsorption pour les différentes faces de ce substrat et une stabilisation de la structure normale 1 x 1 de la surface Si (111) par l'adsorption.

IV.2.3. Le facteur préexponentiel τ_0

IV.2.3.1. Limites de la relation de Frenkel

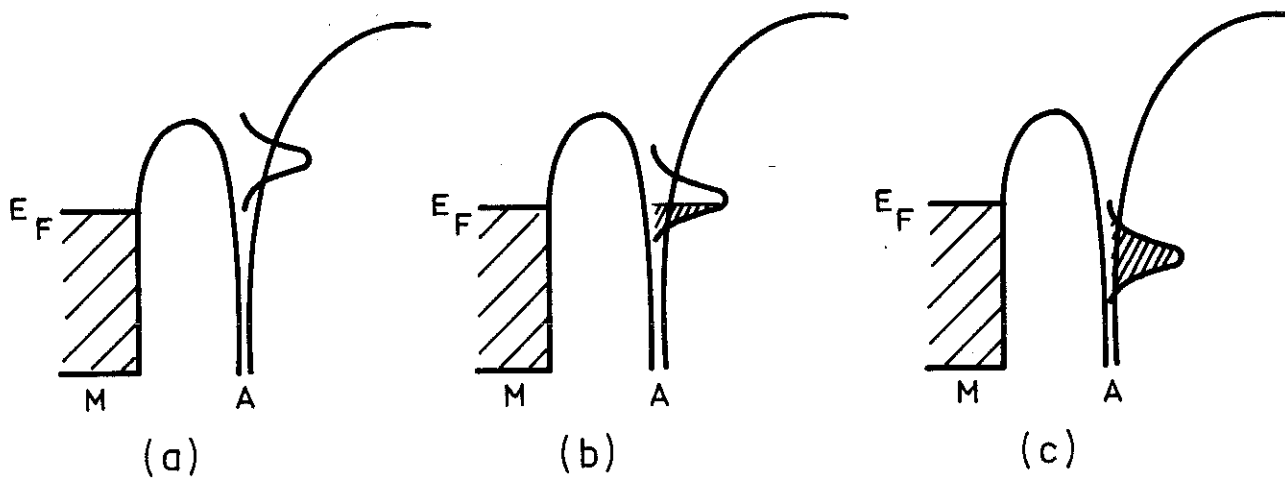


Fig 26 Différents types de liaison de chimisorption
 (a) ionique, (b) partiellement ionique, (c) métallique ou covalent

A : atome M : métal

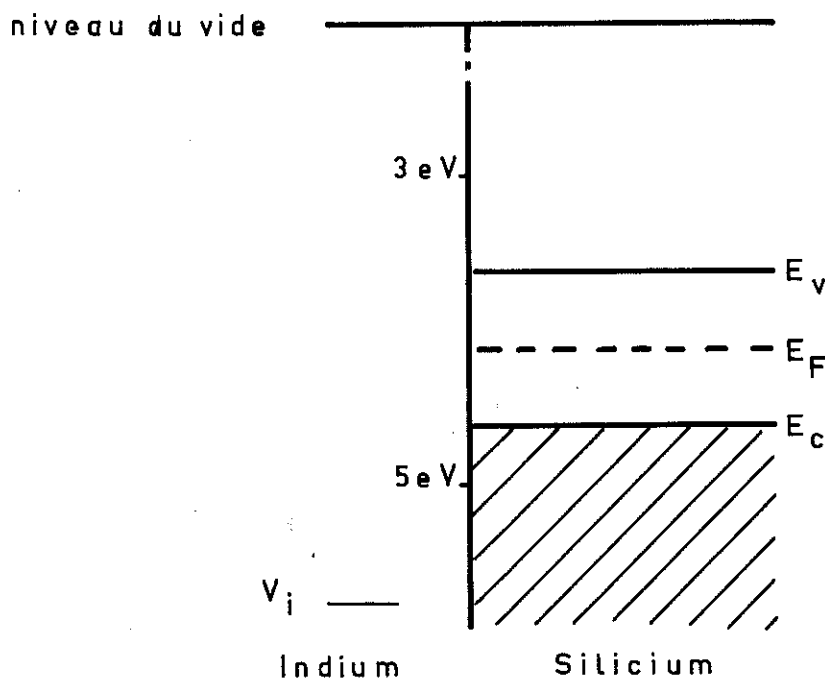


Fig 27 Diagramme d'énergie du système In-Si

Nous avons vu au paragraphe (IV.2.1) que les variations du temps de séjour τ en fonction de la température T_s n'ont pu être correctement décrites par la relation de Frenkel (I.7) avec le terme préexponentiel τ_0 constant, lorsque le nombre d'adatoms dépasse environ la dixième de monocouche. Dans la partie basse température qui correspond aux couvertures importantes, les pentes des courbes de τ_{θ_0} (temps de séjour avec une couverture d'équilibre de surface) de la figure 12 donnerait alors une énergie d'adsorption beaucoup trop faible de 18 K cal/mole. Les décroissances de τ lorsque le nombre d'adatoms augmente sont d'autre part trop rapides pour pouvoir être attribuées aux variations de l'énergie d'adsorption, lesquelles sont très faibles avec le système Indium sur Silicium, comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents. Par exemple, à 887°K lorsque la population de surface est de 7×10^{14} par cm^2 , nous avons un temps de séjour τ_{θ_0} de 3 secondes (courbe 4 b de la fig. 12), en appliquant à cette valeur la formule de Frenkel, avec un facteur préexponentiel qui serait encore égal à 8×10^{-13} s, nous trouverions une énergie d'adsorption de 51 K cal/mole, bien plus faible que la valeur expérimentale de 57 K cal/mole donnée par les isostères d'adsorption.

Les considérations énergétiques ne suffisent donc pas à elles seules à expliquer les variations de τ que nous observons, et il est nécessaire d'examiner en détail le terme τ_0 que la plupart des expérimentateurs considèrent comme constant.

IV.2.3.2. Variations d'entropie à l'adsorption

Dans la relation (IV.1), le facteur préexponentiel τ_0 est égal à $\frac{1}{\nu_{\text{vib}}} \exp \frac{-\Delta S_a}{k}$. A température constante, la dépendance du terme τ_0 en fonction de la couverture de surface θ s'explique par la variation de l'entropie ΔS_a avec θ .

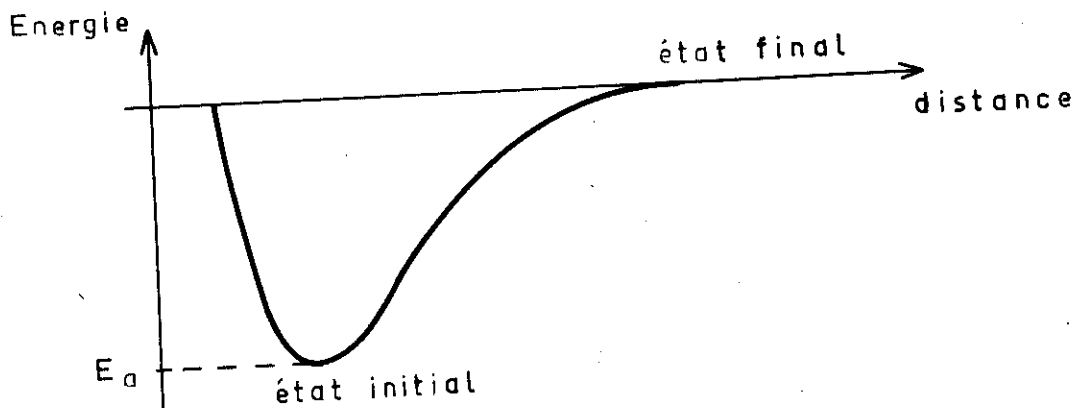
Le changement d'entropie ΔS au cours d'une réaction qui amène un

Le système d'un état initial à un état final s'écrit formellement (77) :

$$\Delta S = k \ln \frac{f_f}{f_i} + \frac{E_f - E_i}{T} \quad (\text{IV.6})$$

où f_f et f_i sont respectivement les fonctions de partition du système dans l'état final et dans l'état initial, E_f et E_i les énergies correspondantes, et T la température.

Dans la désorption des atomes adsorbés :



- l'état final correspond au gaz tridimensionnel,
- l'état initial correspond aux atomes adsorbés avec leurs translations sur la surface et leur vibration perpendiculaire à cette surface,
- la différence $E_f - E_i$ est égale à l'énergie d'adsorption E_a ,

et on a :

$$f_f = g_{tr} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

et

$$f_i = a_{tr} \cdot f_z$$

où f_{tr} est la fonction de partition de translation

du gaz tridimensionnel, $f_{a\ tr}$ celle des adatoms et f_z est la fonction de partition de vibration.

L'équation (IV.6) devient alors :

$$\Delta S = k \ln \frac{g_{tr}^f}{a_{tr}^f \cdot f_z} \quad (IV.7)$$

La fonction de partition $f_{g\ tr}$ étant constante à une température donnée, c'est la variation du produit $f_{a\ tr} \times f_z$ qui conditionne celle de ΔS_a .

Le cas d'une adsorption immobile sur un métal de structure cubique centre a été étudié par Dobrzynski et ses collaborateurs (78) qui évaluaient la variation d'entropie par les calculs des spectres de phonons du cristal avec sa surface libre d'une part et du même cristal avec une monocouche adsorbée d'autre part.

Le cas général peut être traité par la théorie de de Boer et Kruyer (10, 13, 14), et c'est cette théorie que nous allons utiliser.

Dans les calculs de de Boer et Kruyer (§ 1.2.2.) suivant que la couche adsorbée est mobile ou localisée, on aboutit à deux expressions différentes du facteur préexponentiel τ_0 . Nous allons d'abord déterminer le caractère mobile ou immobile des atomes d'indium adsorbés, pour examiner ensuite τ_0 , à la lumière de la théorie de ces auteurs.

L'examen des isothermes d'adsorption de la figure 14 permet de tirer une remarque importante : ces isothermes ne sont pas du type de Langmuir, donc nous n'avons pas une adsorption localisée.

D'autre part, d'après les analyses de Hill (79), la transition

d'une adsorption localisée à une adsorption mobile aurait lieu à une température

$$T_1 \approx \frac{E_{dif}}{10 R}$$

et serait complète à

$$T_2 \approx \frac{E_{dif}}{3 R}$$

où E_{dif} est l'énergie de diffusion de surface et R la constante des gaz parfaits.

Au-dessus de T_2 les adatoms se comporteraient comme un gaz bidimensionnel parfait. Avec des faces cristallines bien définies, cette énergie E_{dif} est généralement de l'ordre de 20 % de l'énergie d'adsorption (80). Pour l'adsorption de l'indium sur silicium (111) où $E_a = 59 \text{ K cal/mole}$, nous aurions :

$$T_1 \approx 590^\circ\text{K} \quad \text{et} \quad T_2 \approx 990^\circ\text{K}$$

Cette température T_2 se trouve dans la gamme de 850°K à 1250°K de nos expériences. L'adsorption serait donc dans notre cas mieux décrite par le modèle d'une couche mobile où les adatoms sautent d'un site d'adsorption à l'autre avec une fréquence de saut proportionnelle à $\exp \frac{-E_{dif}}{KT}$.

Pour une adsorption mobile, τ_0 s'écrit d'après de Boer et Kruyer

$$\tau_0 = \left[\frac{h}{kT} \times f_z \times \frac{a_{tr}^f}{a_{tr.l}^f} \times \frac{a_{rot}^f}{g_{rot}^f} \right]$$

Avec les vapeurs monoatomiques comme l'indium, les fonctions de partition de rotation de l'atome gazeux f_{rot} et de l'atome adsorbé a_{rot}^f sont les mêmes car a_{rot}^f ne peut avoir une valeur plus faible seulement si la

configuration stérique de la molécule adsorbée crée une gêne dans le mouvement de rotation de l'état adsorbé (17). Une décroissance de τ_0 lorsque la couverture θ augmente peut alors être expliquée de la manière suivante : les mouvements de translation des atomes sur la surface sont de plus en plus gênés au fur à mesure que leur nombre augmente. Il s'en suit une décroissance continue de la fonction de partition de translation a_{tr}^f , donc du rapport $\frac{a_{tr}^f}{a_{tr}^l}$ et de τ_0 lui-même.

Il est possible d'étudier ces fonctions de partition par la méthode de différences d'entropie (17). On compare les entropies de translation

$S_{g\ tr}$ d'un gaz tridimensionnel parfait

et $S_{a\ tr}$ d'un gaz bidimensionnel parfait

avec les différences d'entropie,

ΔS_i entre l'état gazeux et une couche "idéale" parfaitement immobile

et ΔS_m entre l'état gazeux et une couche "idéale" parfaitement mobile.

- Si $\Delta S_i = S_{g\ tr}$, on a une adsorption immobile (l'adsorption immobile entraîne une perte de 3 degrés de translation).

- Si $\Delta S_m = S_{g\ tr} - S_{a\ tr}$, la couche adsorbée est mobile (perte d'un degré de translation).

- Si cette différence ΔS_m augmente avec la couverture θ , les atomes adsorbés ont de moins en moins l'entropie qu'aurait un gaz bidimensionnel parfait. Cette perte d'entropie indique une gêne dans leur mouvement, et par le biais des fonctions de partition une décroissance de τ_0 .

Pour pouvoir faire la comparaison entre ces entropies, il est nécessaire de définir au départ un état standard. Nous convenons, comme c'est l'usage dans ce genre de calculs, de prendre 0°C et 1 atmosphère comme "conditions normales de température et de pression".

Dans ces conditions, la différence d'enthalpie libre ΔG entre un gaz tridimensionnel et les adatoms en équilibre avec une pression P s'écrit :

$$\Delta G = - R T_s \ln \frac{P^0}{P} \quad (\text{IV.6})$$

avec $P^0 = 1$ atmosphère, la pression standard,

T_s = température du substrat.

Nous pouvons à partir de la famille d'isostères de la figure 15 calculer ΔG pour différentes populations n_0 de surface. La variation d'entropie ΔS s'obtient par la relation classique

$$\Delta G = \Delta H - T_s \Delta S$$

où la chaleur d'adsorption ΔH est pour nous une quantité connue.

Pour avoir les variations d'entropie ΔS_i^0 et ΔS_m^0 , nous devons ajouter à ΔS l'entropie de localisation ou d'occupation (17)

$$-\Delta S_i^0 = -\Delta S - R \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (\text{IV.7})$$

et

$$-\Delta S_m^0 = -\Delta S - R \ln \frac{A^0}{A} \quad (\text{IV.8})$$

où $A^0 = 4,08 T_s \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ aire occupée par

un adatome à l'état standard, et $A = \frac{1}{n_0}$
l'aire, en cm^2 , occupée par un adatome à la
couverture de surface considérée.

Les entropies des gaz tridimensionnels et bidimensionnels parfaits
à l'état standard sont (17) :

$$g_{\text{tr}}^{\circ} = R \ln(M^{3/2} T^{5/2}) - 2,3 \quad (\text{IV.9})$$

et

$$a_{\text{tr}}^{\circ} = \frac{3}{2} g_{\text{tr}}^{\circ} + \frac{1}{3} R \left(\ln \frac{T}{273,1} + 1 \right) \quad (\text{IV.10})$$

où M est la masse atomique de l'indium, T la
température en °K.

Pour ces calculs, nous prenons deux températures du substrat
 $T_s = 1041 \text{ °K}$ et 909 °K qui nous permettent dans nos conditions d'expériences
de balayer une grande gamme de couverture de surface.

Les résultats sont portés dans le tableau suivant.

Tableau IV.4. : Variations des entropies à l'adsorption de l'Indium sur Silicium (111)

T_s (°K)	n_o (atomes.cm ⁻²)	θ	S_{tr}^o (cal/°mole)	$S_{tr a tr}^o - S_{tr}^o$ (cal/°mole)	$-\Delta S_i^o$ (cal/°mole)		$-\Delta S_m^o$ (cal/°mole)	
					a)	b)	a)	b)
1041			46,3	13,2				
	1×10^{12}	0,0013			20,6	20,6	9,1	9,1
	1×10^{13}	0,013			21,2	20,7	9,7	9,3
	5×10^{13}	0,065			19,9	20,9	8,6	9,5
909			45,7	13,1				
	5×10^{13}	0,065			21,6	21,1	10,6	10,0
	1×10^{14}	0,128			21,9	21,3	10,9	10,3
	2×10^{14}	0,256			23	21,9	12,3	11,2
	3×10^{14}	0,385			23,9	22,8	13,6	12,5
	4×10^{14}	0,513			23,2	23,2	13,3	13,3
	5×10^{14}	0,641			22,6	23,2	14,4	14

a) différences d'entropie calculées en employant les chaleurs isostériques expérimentales

b) différences d'entropie calculées avec une chaleur d'adsorption constante égale à 59 Kcal/mole

Nous voyons d'après ces résultats que :

- la couche d'adsorption est mobile, ΔS_m^0 est voisine de la différence $S_{g\ tr}^0 - S_{a\ tr}^0$, tandis que la différence d'entropie ΔS_i^0 pour une couche immobile idéale est très éloignée de $S_{g\ tr}^0$.
- à faible couverture ΔS_m^0 varie peu. Les variations sont beaucoup plus rapides à partir de $n_0 = 1 \times 10^{14}$ atomes / cm^2 , indiquant qu'il y a une gêne de plus en plus grande dans le mouvement de translation.

Aux faibles couvertures de surface, lorsque les adatoms ne sont pas mutuellement gênés dans leur déplacement, le rapport $\frac{a_{tr}^f}{a_{tr} \ell}$ est voisin de 1, et

$$\tau_0 \approx \frac{h}{kT} \cdot f_z \approx \frac{1}{\nu_z}$$

car avec les valeurs d'énergie cinétique kT élevées que nous avons, la fonction de partition f_z de la vibration perpendiculaire à la surface s'écrit :

$$f_z = \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_z}{kT}\right) \right)^{-1} \approx \frac{kT}{h\nu_z}$$

La valeur expérimentale $\nu_z = \frac{1}{\tau_0} = 1,25 \times 10^{12}$ Hz est voisine des valeurs calculées par les formules approchées de Gyftopoulos (I.15) et de Goodman (I.16) qui donnent la première $2 \cdot 10^{12}$ Hz et la deuxième $1,8 \times 10^{12}$ Hz.

En conclusion, par des considérations de différences d'entropie entre l'état gazeux et les couches adsorbées "idéales" mobile ou immobile, nous voyons que le facteur préexponentiel τ_0 de la relation de Frenkel n'est assimilable à la période de vibration des adatoms suivant la perpendiculaire à la surface que lorsque le nombre de ces atomes est faible.

Au fur et à mesure que la couverture θ augmente, leurs mouvements de translation sont de plus en plus gênés, il s'en suit une diminution du

rapport $\frac{a^f}{a^f_{tr} l}$ donc de τ_0 .

IV.3. NUCLEATION

IV.3.1. Sursaturations critiques de nucléation S^*

Dans toute la gamme de flux incidents entre 10^{12} et 10^{15} atomes / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, la sursaturation critique de nucléation S^* a été trouvée égale à l'unité. La condensation a commencé dès que le flux incident a dépassé le flux d'évaporation libre de l'indium. Cette nucléation sans barrière d'énergie trouvée avec les expériences habituelles des figures 18 et 19 est aussi indiquée par la forme des courbes de flux réémis J_r de la figure 21. Lorsque la température du substrat est inférieure à la température critique de nucléation, ces flux J_r montent assez rapidement à l'ouverture du cache et se stabilisent par la suite aux valeurs constantes qui sont égales aux flux d'évaporation libre d'une couche épaisse d'indium. Dans une nucléation avec barrière d'énergie, ces flux J_r devraient passer par un maximum lorsque la population critique est atteinte et décroître ensuite ⁽⁴⁰⁾, une partie des adatoms alimentent alors les noyaux critiques au lieu de désorber.

Les populations critiques n_{cr} d'adatoms (figures 20 a et b), dans les limites des conditions expérimentales, varient entre 8×10^{14} et $1,2 \times 10^{15}$ atomes / cm^2 . La nucléation se fait donc dans une couche d'adsorption voisine de la monocouche, que cette monocouche soit prise égale au nombre de sites de la surface de Si (111) ($7,8 \times 10^{14}$ / cm^2) ou au nombre d'atomes d'une couche compacte d'indium ($9,5 \times 10^{14}$ / cm^2)

IV.3.1.1. Comparaison avec les valeurs théoriques de sursaturation critique S^*

Avec une population critique n_{cr} aux alentours de la monocouche, la nucléation de l'indium sur silicium (111) se trouve en marge des domaines d'application rigoureuse des théories de nucléation. Nous pouvons néanmoins essayer de calculer les sursaturations critiques de nucléation S^* par la théorie de nucléation dans une couche épaisse et par la théorie capillaire et les comparer avec la valeur expérimentale.

a) Théorie de nucléation dans une couche épaisse

Nous avons vu au § I. .2. que cette théorie conduit à une sursaturation critique de nucléation S^* de la forme

$$\ln S^* = \left[\frac{16\pi\Omega^2\sigma_{a-n}^3}{3(kT_s)^3 \left(\ln \frac{C_3}{I_{cr}} - \frac{\Delta G_d}{kT_s} \right)} \right]^{1/2}$$

Dans cette expression :

- le volume atomique de l'indium est $\Omega = 17,8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$,
- l'énergie interfaciale entre l'adsorbat et le noyau σ_{a-n} est évaluée à partir de la chaleur de fusion de l'indium ($\Delta H_f = 780 \text{ cal/mole}$ (71)) par la méthode développée par Hollomon et Turnbull (81), et trouvée égale à $\sigma_{a-n} = 30 \text{ ergs/cm}^2$,
- la constante $C_3 = n^* \left(\frac{A}{9\pi} \right)^{1/2} n v_0 \approx n^* \left(\frac{A}{9\pi} \right)^{1/2} \cdot 10^{15} \cdot 10^{13}$ est prise égale à 10^{30} , comme le suggère Hudson (40, 18),
- la vitesse critique de nucléation est $I_{cr} = 1$,
- l'énergie d'activation de diffusion G_d à travers l'interface matrice-noyau est prise égale à 15 K cal/mole , d'après Hudson (40, 18) et Hollomon et Turnbull (81).

En appliquant ce modèle aux mesures expérimentales de la figure 19, nous trouvons pour 5 valeurs caractéristiques de J_i de 6×10^{12} à $4,47 \times 10^{14}$ atomes / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, les résultats suivants :

Tableau IV.5 : Sursaturation critique de la nucléation S^* , d'après le modèle de la couche épaisse

J_i (atomes/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)	6×10^{12}	2×10^{13}	5×10^{13}	$1,75 \times 10^{14}$	$4,47 \times 10^{14}$
T_s ($^{\circ}\text{K}$)	776	805	826	858	883
$\ln S^*$	$4,42 \times 10^{-2}$	$4,19 \times 10^{-2}$	$4,01 \times 10^{-2}$	$3,67 \times 10^{-2}$	$3,59 \times 10^{-2}$
S^*	1,045	1,043	1,041	1,038	1,036

b) Théorie classique de nucléation

D'après nos estimations (voir appendice), l'angle de contact θ entre l'indium et le silicium est faible et voisin de 17° . Nous allons calculer les valeurs théoriques de S^* pour $\theta = 10, 17$ et 30° .

En terme de ΔG_v , la théorie capillaire exprime la condition critique d'apparition de la nucléation par l'équation (I.43). Cette expression, en tenant compte de

$$\Delta G_v = - \frac{kT}{\Omega} \ln S$$

où S est la sursaturation, s'écrit sous

une forme équivalente :

$$\ln S^* = \left[\frac{16\pi \Omega^2 \sigma_{n-v}^3 \phi_3(\theta)}{3 (kT_s)^3 \left(\ln \frac{C_2 P}{I_{cr}} + \frac{E_a - E_{dif}}{kT_s} \right)} \right]^{1/2} \quad (IV.11)$$

dans laquelle :

- la tension superficielle $\sigma_{n-v} = \sigma_{In} = 630 \text{ ergs/cm}^2$ à la température moyenne 850°K de nos expériences. Cette valeur est évaluée à partir des références (82, 83),
- $\phi_3(\theta) = \frac{2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta}{4}$, avec θ l'angle de contact,
- la constante C_2 est prise égale à 10^{17} , d'après Hirth et Pound (1),
- la pression P équivalente est déduite du flux incident J_i par la relation classique de la cinétique des gaz
- l'énergie de diffusion de surface E_{dif} est supposée égale à $\frac{1}{5}$ de l'énergie d'adsorption (80) ($E_a = 59 \text{ K cal / mole}$).

Les résultats de ces calculs sont groupés dans le tableau suivant.

Tableau IV.6 : Sursaturation critique de nucléation S^* d'après la théorie capillaire

J_i (atomes/cm ² .s)	6×10^{12}	2×10^{13}	5×10^{13}	$1,75 \times 10^{14}$	$4,47 \times 10^{14}$	
P (dynes/cm ²)	$7,05 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-4}$	$5,86 \times 10^{-4}$	$2,065 \times 10^{-3}$	$5,6 \times 10^{-3}$	
T_s (°K)	776	805	826	858	883	
S^*	$\theta = 10^\circ$	1,057	1,054	1,052	1,048	1,046
	$\theta = 17^\circ$	1,17	1,16	1,15	1,14	1,14
	$\theta = 30^\circ$	1,61	1,57	1,54	1,51	1,48

IV.3.1.2. Discussion

La valeur expérimentale égale à l'unité de la sursaturation critique de nucléation, dans toute la gamme de flux incidents que nous avons utilisée, ne nous a pas permis de tester les théories de nucléation, comme nous l'aurions souhaité. L'extension de la théorie capillaire et de la théorie de nucléation dans une couche épaisse à ce cas particulier qui, avec une population d'adatoms voisine de la monocouche, se trouve intermédiaire entre les domaines traités par ces théories (la première considère une très faible population de surface, la deuxième une couche adsorbée de plusieurs monocouches) donne cependant des résultats concordant avec les mesures. La sursaturation S^* voisine de 1,15, calculée par la théorie capillaire, pour un angle de contact $\theta = 17^\circ$, correspond à une

variation de température du substrat de 2° à 850°K. C'est à la limite de la précision de nos mesures.

La condensation de l'indium sur substrats propres de silicium se classe dans la catégorie des basses sursaturations que l'on rencontre dans les expériences récentes effectuées sous ultra-vide sur des substrats propres. Avec du cadmium sur tungstène, Hudson et Sandejas (8) ont mesuré des sursaturations comprises entre 1,6 et 1,8, Voorhoever et ses collaborateurs (84) ont trouvé une nucléation sans barrière d'énergie. Cette forme de nucléation a été aussi observée par Lo et Hudson (18) avec de l'argent sur du tungstène (110). En déposant du cadmium sur substrats de germanium de différentes orientations, Voorhoeve et ses collaborateurs (69) ont observé des sursaturations critiques entre $S^* = 12$ avec une surface (110) à la haute température, et $S^* = 130$ pour une surface (111) à la plus basse température utilisée. Les populations critiques d'adatoms dans tous les cas cités sont supérieures à la monocouche et dépassent même la dizaine de monocouches avec le cadmium sur tungstène (8).

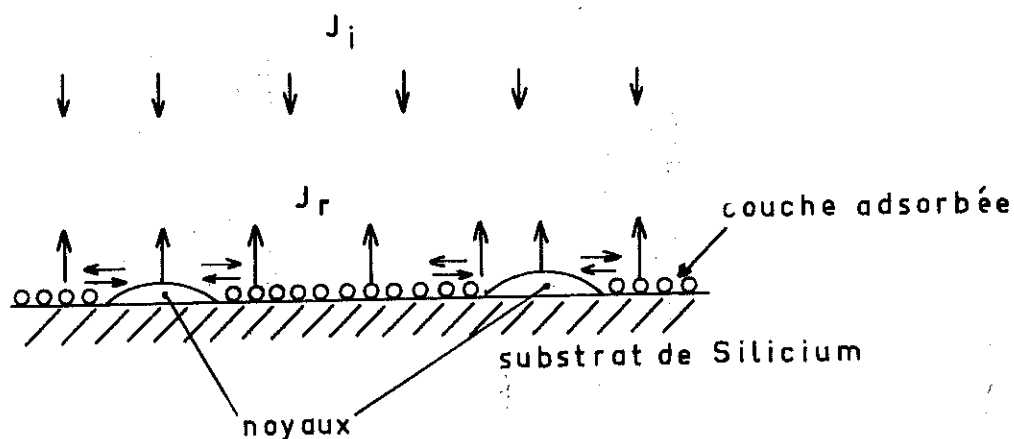
Il est important de noter ici que les plus belles vérifications de la théorie capillaire ont été faites avec des résultats des mesures sous vide classique, où on a trouvé des sursaturations S^* couramment dans la gamme de 10^6 à 10^{19} et des populations critiques très inférieures à la monocouche. Les limites de cette théorie semblent par contre réduites avec les récentes mesures sur surfaces propres et sous ultra-vide.

III.3.2. Modèle de nucléation et de croissance

D'après les résultats précédents, le début de la formation d'un film mince d'indium sur silicium peut être décrit soit, par une croissance latérale couche par couche, soit par une nucléation à très faible barrière à l'intérieur ou au-dessus de la couche adsorbée.

Le deuxième processus semble mieux correspondre à la réalité, pour les raisons suivantes :

- les variations du flux J_r en fonction du nombre d'atomes du dépôt (figure 28), tracées à partir des courbes expérimentales de la figure 21, sont différentes suivant que le flux incident est maintenu (courbe 2, 3 et 4) ou coupé (courbes 2', 3' et 4'). Avec une croissance latérale, ces variations devraient être réversibles, au moins dans le domaine de forte couverture où l'on aurait une évaporation libre d'une couche "épaisse" d'indium.
- par diffraction d'électrons lents, Lander et Morrison (65) ont observé qu'en dessous de la monocouche l'adsorption de l'indium sur silicium produit un grand nombre de surstructures suivant la couverture de surface et la température du substrat. Par contre, aucun diagramme caractéristique de l'indium n'est obtenu lorsque l'on a envoyé sur la surface un nombre d'atomes égal ou supérieur à la monocouche équivalente. Pour expliquer ce phénomène, ces auteurs émettent deux hypothèses : a) le coefficient de collage de l'indium serait nul quand la couverture de surface tend vers un, de sorte que l'on ne puisse pas atteindre la monocouche équivalente, b) il se formerait de petits cristallites non détectables par leurs expériences. D'après nos résultats, la première hypothèse est fautive car nous n'avons observé aucune variation du coefficient de collage aux alentours de la monocouche. La deuxième hypothèse est valable si l'on envisage le schéma simplifié suivant qui nous permet d'expliquer nos résultats.



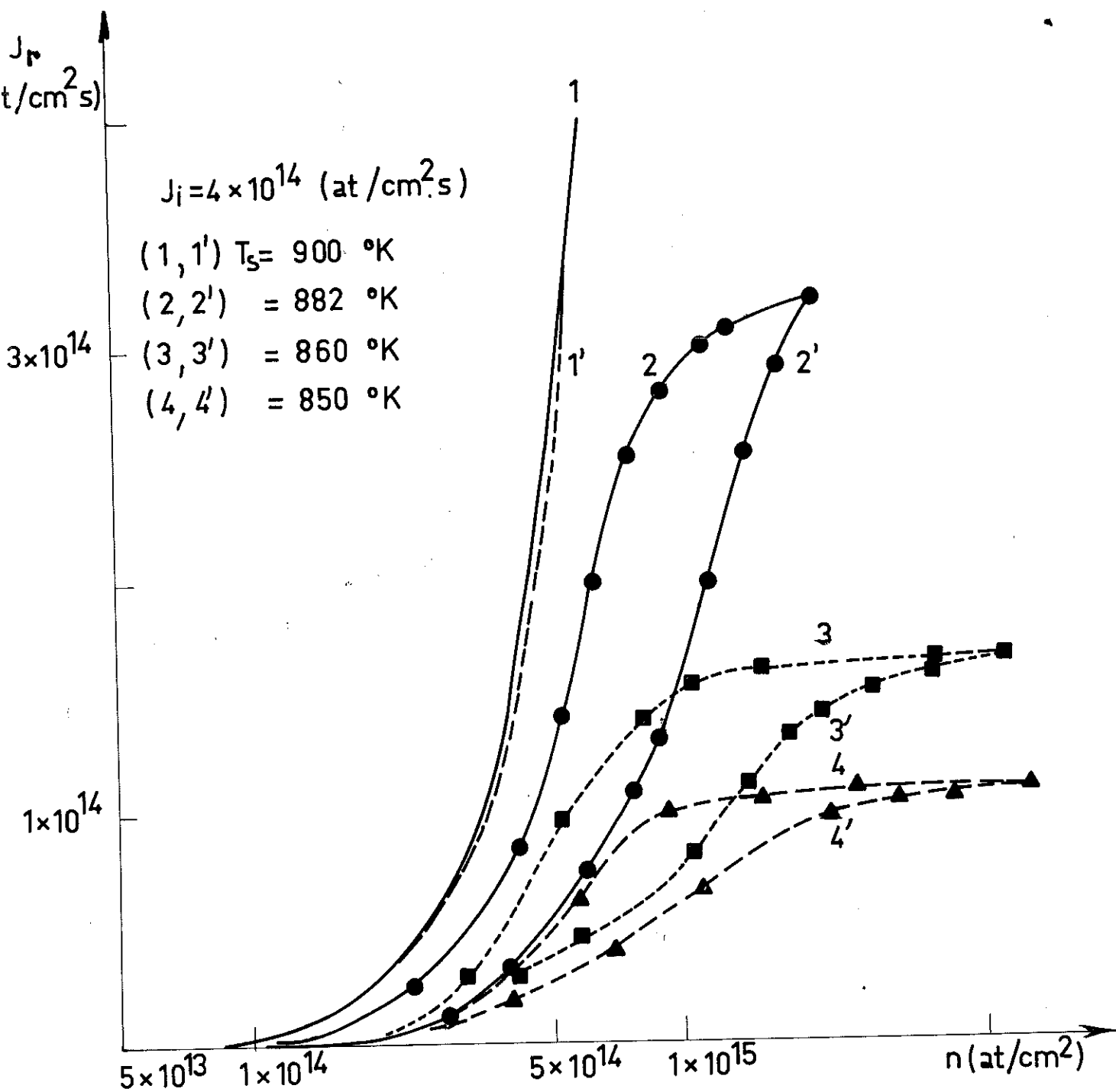


Fig. 28 : Flux réémis J_r avec cache ouvert (courbes 1, 2, 3, 4) et cache fermé (courbes 1', 2', 3', 4') à J_i constant

Dans ce schéma, lorsque le nombre d'atomes déposés est de quelques monocouches, la surface est couverte d'une couche adsorbée et des noyaux.

L'écart entre les valeurs de J_r lorsque le flux J_i est maintenu ou coupé (fig. 28) vient de l'appauvrissement progressif de la population adsorbée au cours de l'évaporation libre.

Les vitesses de dépôt constantes en fonction du temps et ne dépendant que de la sursaturation montrées par les courbes des figures 22 a et b s'expliquent par le fait que le flux de désorption de la portion de surface non couverte par les noyaux est égal au flux d'évaporation des noyaux, car l'énergie d'adsorption de l'indium sur silicium est voisine de l'énergie d'évaporation de l'indium. Le bilan global donne un nombre d'atomes déposés par cm^2 par s égal à la différence entre le flux incident et le flux équivalent à la tension de vapeur de l'indium à la température considérée.

CONCLUSION

Nous avons étudié l'accommodation thermique, l'adsorption et la nucléation de l'indium sur des surfaces propres de Silicium (111). Les principaux résultats sont les suivants :

- L'accommodation thermique est complète, comme le laissent prévoir les prévisions théoriques.
- L'énergie d'adsorption varie très peu avec la couverture de surface.
- La liaison entre l'atome d'indium et la surface de silicium est covalente.
- La relation de Frenkel

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_a}{kT}$$

avec le facteur préexponentiel τ_0 constant n'est valable qu'aux faibles couvertures de surface, où τ_0 est égal à la période de vibration de l'atome adsorbé suivant la perpendiculaire à la surface. Au fur et à mesure que ces couvertures augmentent, les mouvements de translation des adatoms sont de plus en plus gênés, entraînant une diminution continue de τ_0 .

- La nucléation a lieu dans une population adsorbée légèrement supérieure à la monocouche avec une sursaturation critique égale à l'unité. L'extension de la théorie capillaire et de la théorie de nucléation dans une couche épaisse à notre cas

montre que la barrière de nucléation est très faible et difficilement mesurable.

- La nucléation et le début de la croissance peuvent être expliqués par un modèle simple.

A P P E N D I C E

ESTIMATION DE L'ANGLE DE CONTACT θ .

La théorie capillaire prend en considération l'angle de contact θ entre le condensat liquide et la surface du substrat. Avec nos expériences, nous ne pouvons déterminer que l'angle formé par de l'indium recristallisé et le silicium. Cette estimation approximative s'effectue de manière suivante.

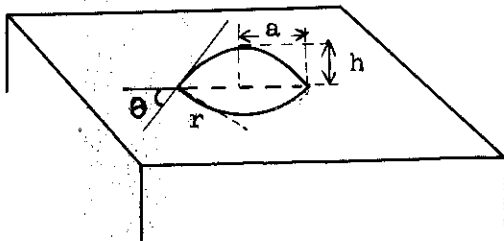
Après avoir déposé à chaud environ 20 monocouches d'indium (nombre d'atomes déposés $n \approx 1,6 \times 10^{16}$ atomes par cm^2) nous coupons le chauffage du substrat pour laisser recristalliser le dépôt. Nous passons ensuite l'échantillon au microscope optique pour compter le nombre de "boules" d'indium formées. Nous avons dénombré 2 classes de boules de rayons apparents $a_1 \approx 2,5\mu$ et $a_2 \approx 0,75\mu$, avec des densités de $10^5/\text{cm}^2$ pour les premières et $5 \times 10^5/\text{cm}^2$ pour les deuxièmes. En supposant que ces boules ont la forme de calotte sphérique, le volume de chacune d'elle est donnée par la formule suivante

$$v = \frac{1}{6} \pi h (h^2 + 3a^2) = \frac{\pi}{3} \frac{a^3}{\sin^3 \theta} (2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (A-1)$$

$$\text{si } \theta < \frac{\pi}{2}$$

$$\text{et } a = r \quad \text{si } \theta \geq \frac{\pi}{2}$$

avec a rayon apparent mesuré
 r rayon de la sphère



Le rapport entre les volumes des boules de $2,5\mu$ et de $0,75\mu$ étant égal à $\frac{(2,5)^3}{(0,75)^3} = 37$, les 5×10^5 petits noyaux

équivalent à $\frac{5 \times 10^5}{37} = 1,35 \times 10^4$ gros. Il y a donc par cm^2 un nombre équivalent $N_1 = 10^5 + 1,35 \times 10^4 = 1,135 \times 10^5$ de calottes de rayon apparent $a_1 = 2,5 \mu$.

Le volume d'une telle calotte est égal au volume total du dépôt

$$V = n \Omega_1$$

n nombre d'atomes déposés

Ω_1 volume occupé par un atome d'indium dans le cristal massif = $26 \times 10^{-24} \text{cm}^3$

divisé par le nombre équivalent N_1 de ces calottes par cm^2 :

$$v_1 = \frac{1,6 \times 10^{16} \times 26 \times 10^{-24}}{1,135 \times 10^5} = 3,65 \times 10^{-12} \text{cm}^3$$

On a donc, d'après l'expression (A-1)

$$3,65 \times 10^{-12} = \frac{\pi}{3} (2,5 \times 10^{-4})^3 \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{\sin^3 \theta}$$

ou :

$$0,22 = \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{\sin^3 \theta} = F(\theta) \quad (\text{A-2})$$

On trace la courbe $F(\theta)$ en fonction de θ (figure 29). A

$F(\theta) = 0,22$, correspond un angle de contact θ de 17° . Nous avons porté sur cette figure, à titre de comparaison, la courbe $4x\phi_3(\theta)$, où $\phi_3(\theta) = \frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4}$ est la fonction classique de θ de la théorie capillaire.

Signalons que l'on peut avoir une estimation qualitative de cet angle de contact θ par l'intermédiaire d'une des formules empiriques de la chimie physique des surfaces [85] qui s'écrit ici :

$$\cos \theta = -1 + 2 \left(\frac{\sigma_{\text{Si}}}{\sigma_{\text{In}}} \right)^{1/2} - \frac{\pi}{\sigma_{\text{In}}} \quad (\text{A-3})$$

dans laquelle :

- σ_{Si} et σ_{In} sont les tensions superficielles du Silicium et de l'Indium

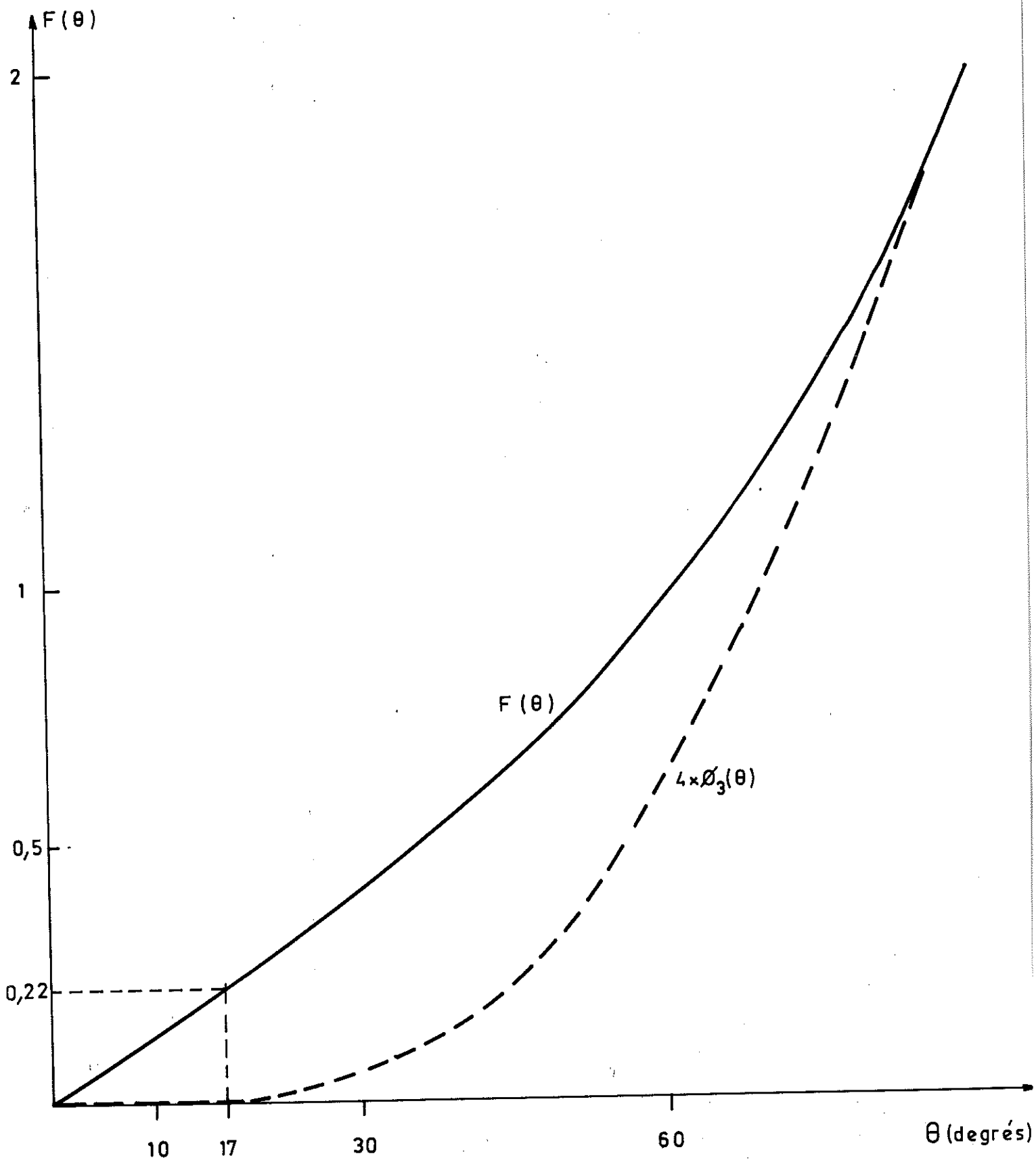


Fig: 29 Fonctions $F(\theta)$ et $\varnothing_3(\theta)$

- π est la pression bidimensionnelle de la couche adsorbée.

Les tensions superficielles sont évaluées pour la température moyenne de 850°K de nos expériences à partir des valeurs expérimentales de :

a) σ mesurées à une autre température et b) $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ leur variation avec la température. Nous avons trouvé $\sigma_{In} = 630 \text{ erg/cm}^2$ d'après les références [81, 82] et $\sigma_{Si} = 1010 \text{ erg/cm}^2$ d'après [86, 87].

La pression bidimensionnelle calculée à partir des isothermes d'adsorption par les relations développées par de Boer [88] est $\pi = 310 \text{ erg/cm}^2$ pour une monocouche adsorbée à 850°K.

Dans ces conditions

$$\cos \theta \approx 1$$

Le mouillage du silicium par l'indium est donc très bon.

REFERENCES

-:-

- (1) J.P. HIRTH, G.M. POUND "Condensation and Evaporation"
Pergamon Press, Oxford (1963)
- (2) M. KNUDSEN "The Kinetic theory of gases" Methuen London (1950)
- (3) I. LANGMUIR - Phys. Rev. 8, 149 (1916)
- (4) J.E. LENNARD-JONES - A.F. DEVONSHIRE, Proc. Roy. Soc. (London)
A 156, 6 (1936)
A.F. DEVONSHIRE, *ibid.* A 158, 269 (1937)
- (5) N. CABRERA, Disc. Faraday Soc. 28, 16 (1959)
- (6) R.W. ZWANZIG, J. Chem. Phys. 32, 1173 (1960)
- (7) E. SCHRODINGER, Ann. Phys. 44, 916 (1914)
- (8) J.B. HUDSON, J.S. SANDEJAS, J. Vac. Sci. Technol. 4, 230 (1967)
- (9) J.H. Mc FEE, P.M. MARCUS, Am. Phys. Soc. Bull., série II,
5, 1971 (1960)
- (10) J.B. HUDSON, J.S. SANDEJAS, Surface Sci. 15, 27 (1969)
- (11) J.H. de BOER "The dynamical character of adsorption"
Clarendon Press, Oxford (1968)
- (12) J. FRENKEL, Z.f. Physik 26, 117 (1924)
- (13) J.H. de BOER, Adv. Catalysis, 8, 17 (1950)
- (14) S. KRUYER, Proc. K. Ned. Akad. wet., B 58, 73 (1955)
- (15) J.D. LEVINE, E.P. GYFTOPOULOS, Surface Sci., 1, 225 (1964)
- (16) F.O. GOODMAN, Surface Sci. 5, 283 (1966)
- (17) J.H. de BOER, S. KRUYER, Proc. K. Ned. Akad. Wet.
B55, 451 (1952) ; B 56, 67, 236 et 415 (1953) ;
B 57, 92 (1954) ; B 58, 61 (1955)
- (18) J.B. HUDSON, C.M. LO, Thin Solid Films, 12, 261 (1972)
C.M. LO, Ph. D. Thesis - RENSSELAER Polytechnic Institute
TROY (New York) (1972)
- (19) A. CHO, Ph. D. Thesis - University of Illinois (1968)
- (20) H. SHELTON, A. CHO, J. Appl. Phys. 37, 3544 (1966)
- (21) J.R. ARTHUR Jr, J. Appl. Phys., 39, 4032 (1968)
"The Structure and Chemistry of Solid Surfaces"
Ed. G.A. SOMORJAI, John WILEY, New York (1969) - p. 46 - 1
- (22) NGUYEN TAN TUAN ANH, 2e Sujet de Thèse "Théorie quantique de la chi
misorption sur métaux" Grenoble (1973)
- (23) D.D. ELEY, Disc. Faraday Soc., 8, 34 (1950)
- (24) L. PAULING "The nature of the chemical bond"
Cornell University Press, New York (1967) Chap. 3
- (25) D.P. STEVENSON, J. Chem. Phys., 23, 203 (1955)
- (26) J.D. LEVINE, E.P. GYFTOPOULOS, Surface Sci. 1, 171 (1964)

- (27) E.P. GYFTOPOULOS, J.D. LEVINE, J. Appl. Phys., 33, 67 (1962)
- (28) P.W. ANDERSON, Phys. Rev., 124, 41 (1966)
- (29) J.R. SCHRIEFFER, J. Vac. Sci. Technol. 9, 561 (1972)
- (30) T.B. GRIMLEY, J. Physique 31, C1-85 (1970)
J. Vac. Sci. Technol., 8, 31 (1970)
- (31) D.O. HAYWARD, B.M.W. TRAPNELL "Chemisorption"
Butterworths - London (1964)
- (32) J.B. HUDSON "Compte Rendu Travaux du Congrès Int. sur les Couches
Minces" p. 149, Cannes Oct. 1970
- (33) P.A. REDHEAD, Trans. Faraday Soc. 57, 641 (1961)
- (34) T.B. GRIMLEY, Proc. Phys. Soc., 90, 751 (1967)
- (35) T.B. GRIMLEY, S.M. WALKER, Surface Sci. 14, 395 (1969)
- (36) J.W. GIBBS, Trans. Conn. Acad., 3, 108 (1876) ; 343 (1878)
Réédité dans "The Scientific Papers of J.W. Gibbs"
Vol. 1, Dover Pub., New York (1961)
- (37) J. LOTHE, G.M. POUND, J. Chem. Phys. 36, 2080 (1962)
- (38) B.K. CHAKRAVERTY, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.
92, 547 (1969)
- (39) B.K. CHAKRAVERTY "Basic Problems in Thin Film Physics"
VANDENHOECK - RUPRECHT, Göttingen (1966)
- (40) J.S. SANDEJAS, J.B. HUDSON, Surface Sci., 11, 175, (1968)
- (41) T.N. RHODIN, D. WALTON "Nucleation and Growth Processes on Solid
Surfaces" dans "Metal Surfaces" Seminar of Am. Soc.
Met. and Metall. Soc. of AIME, Oct. 1962
- (42) G. ZINSMEISTER, Vacuum, 16, 529 (1966) Thin Solid Films,
2, 497 (1968) ; 4, 363 (1969)
- (43) D. TURNBULL, J.C. FISHER, J. Chem. Phys., 17, 71 (1949)
- (44) R.A. SIGBEE dans "Nucleation" Ed. A.C. ZETTMAYER, Marcel DEKKER
New York (1969)
- (45) J.D. COCKCROFT, Proc. Roy. Soc. (London) 119 A, 293 (1923)
- (46) L. YANG, C.E. BIRCHENALL, G.M. POUND, M.T. SIMNAD, Acta Met., 2,
462 (1954)
- (47) D. WALTON, T.N. RHODIN, R. ROLLINS, J. Chem. Phys. 38, 2698 (1963)
- (48) H. POPPA, J. Appl. Phys. 38, 3883 (1967)
- (49) R.D. GRETZ, G.M. POUND dans "Condensation and Evaporation of So-
lids" Ed. E. RUTNER - Gordon and Breach,
New York (1964) P.575
- (50) J.B. HUDSON, Réf. (49), P. 639, J. Chem. Phys. 36, 887 (1962)
- (51) R.CINTI, Thèse de Doctorat d'Etat - Grenoble (1970)
R.CINTI, B.K. CHAKRAVERTY, Surface Sci. 30, 109, 125 (1972)
- (52) A.A. KINAWI, J.B. HUDSON, J. Vac. Sci. Technol. 6, 68 (1969)
- (53) R.J.H. VOORHOEVE, R.S. WAGNER, J.N. CARIDES
J. Cryst. Growth 13/14, 167 (1972)
- (54) R.S. WAGNER, R.J.H. VOORHOEVE, J. Appl. Phys. 42, 3948 (1971)

- (55) P.A. REDHEAD, Vacuum, 12, 203 (1962)
- (56) G. CARTER, Vacuum 12, 245 (1962)
- (57) T.W. REYNOLDS, Nasa TN D - 4789, Sept (1968)
- (58) A. MANY, Y. GOLDSTEIN, N.B. GROVER "Semiconductor Surfaces"
North Holland Pub., Amsterdam (1965)
- (59) E. BAUER, Phys. Letters 26 A, 530 (1968)
- (60) J.W.T. RIDGWAY, H. HANEMAN, Surface Sci. 24, 451 (1971)
- (61) A.N. NESMEYANOV "Vapor pressure of Chemical Elements"
Elsevier - Amsterdam (1963)
- (62) S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER, H. EYRING "The theory of rate processes" Mc Graw Hill (1941)
- (63) J.J. LANDER, J. MORRISON, J. Appl. Phys. 34, 1403 (1963)
J.J. LANDER, G.W. GOBELI, J. MORRISON, J. Appl. Phys. 34, 2298 (1963)
- (64) P.W. PALMBERG, Surface Sci. 11, 153 (1968)
Y. MARGONINSKI, L.G. FEINSTEIN, J. Appl. Phys. 42, 4426 (1971)
- (65) J.J. LANDER, J. MORRISON, Surface Sci. 2, 553 (1964)
- (66) D.O. HAYWARD dans "Chemisorption and Reactions on metallic films
Vol. 1 Ed. J.R. ANDERSON, Academic Press, New York, (1971)
- (67) T.A. DILLON, H.E. FARNSWORTH, J. Appl. Phys. 29, 1195 (1956)
- (68) J.W. GADZUK, Surface Sci. 6, 133 et 159 (1967)
- (69) J.R. SCHRIEFFER, J. Vac. Sci. Technol. 9, 561 (1972)
- (70) W.G. GORDY, W.J.O. THOMAS, J. Chem. Phys. 24, 439 (1956)
- (71) R.E. HONIG, D.A. KRAMER, RCA Review 30, 285 (1969)
- (72) Réf. (24) - Chapitre 4, § 4 - 3 et § 4 - 5
- (73) R.J.H. VOORHOEVE, J.N. CARIDES, R.S. WAGNER, J. Appl. Phys. 43, 4886 (1972)
- (74) A.Y. CHO, C.D. HENDRICKS, J. Appl. Phys. 40, 3339 (1969)
- (75) W. MONCH, Phys. Stat. Sol. 40, 257 (1970)
- (76) E.A. NESTERENKO, O.V. SNITKO, V.T. ROZUMNYUK, Surface Sci. 9, 407 (1968)
- (77) R.W. GURNEY "Introduction to statistical Mechanics" Mc Graw Hill New York (1949)
- (78) G. ARMAND, P. MASRI, L. DOBRZYENKI, J. Vac. Sci. Technol. 9, 705 (1972)
- (79) T.L. HILL, J. Chem. Phys. 14, 441 (1946)
- (80) G. EHRLICH "Adsorption and surface structure" dans "Metal Surfaces" Réf. (41)
- (81) J.H. HOLLOMON, D. TURNBULL "Nucleation" dans "Progress in Metal Physics" Vol. 4, Ed. B. CHALMER et R. KING, Pergamon Press, London (1953) P. 333

- (82) R.G. ALDRICH, D.V. KELLER, J. Phys. Chem. 72, 1092 (1968)
- (83) N.L. POKROVSKI, P.P. PUGACHEVICH, N.A. GOLUBEV, Soviet Phys. Doklady 13, 713 (1969)
- (84) R.S. WAGNER, RJH VOORHOVER, J. Appl. Phys. 42, 3948 (1971)
- (85) A.W. ADAMSON "The Physical Chemistry of Surfaces" Wiley New York (1967)
- (86) R.J. JACODINE, J. Electrochem. Soc. 110, 524 (1963)
- (87) P.H. KECK, W. VAN HORN, Phys. Rev. 91, 512 (1953)
- (88) Réf. (11) paragraphe 97
G. JURA, W.D. HARKINS, J. Am. Chem. Soc. 66, 1356 (1944)

VU

Grenoble, le

25 avril 1973

Le Président de la thèse

J. Babin

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale

[Signature]