

MESURES SUR DES FILMS MINCES EN ARGENT

par A. VAN ITTERBEEK et L. DE GREVE

(Reçu le 2 Juin 1946)

1. Introduction. Depuis quelque temps nous étudions dans notre laboratoire [1] les propriétés électriques et magnétiques des films minces. Ces films sont obtenus soit par pulvérisation cathodique soit par évaporation directe dans le vide. Le présent travail traite l'influence des phénomènes de cristallisation sur la résistance électrique. Une étude analogue fut déjà publiée il y a quatre ans par SUHRMANN et SCHNACKENBERG [2]. Ils sont parvenus à établir qu'il existe une relation simple entre la vitesse de cristallisation et la température Θ de DEBYE. Nous avons mesuré la vitesse de cristallisation en fonction de l'épaisseur des films et de la température. En ce que concerne ce dernier facteur, nous avons trouvé qu'effectivement on peut poser $Q_a = k \cdot \Theta$ (Q_a énergie d'activation pour la cristallisation, k la constante de Boltzmann).

La seconde partie de ce travail traite la variation de la résistance électrique des films lorsque des gaz y sont occlus. Notre but initial était de mesurer la chaleur d'adsorption des gaz sur des films, en observant la variation de la résistance laquelle se produirait immédiatement lorsque le gaz est admis sur le film. En effet la chaleur d'adsorption dégagée devrait produire une augmentation de la résistance. Nous avons bien constaté une augmentation brusque de la résistance, mais celle-ci resta tout le temps. Une explication possible est que le gaz pénètre à l'intérieur des trous du métal et produit ainsi une augmentation de la résistance résiduelle. Nous avons déjà pu observer par nos travaux antérieurs que cette résistance résiduelle est très grande.

Nous avons étudié systématiquement l'augmentation de la résistance pour différentes épaisseurs des films et différents gaz (oxygène, hydrogène, hélium, azote, éthylène et ammoniac).

2. Technique expérimentale. Fig. 1 représente l'appareil dans lequel se fait l'évaporation. Dans cette figure *S* est un fil en tungstène de 0,5 mm. Un courant de 10 amp. passe à travers ce fil. Des petits rubans d'argent très pur, fourni par la Maison PAUWELS Frères de Bruxelles, sont enroulés sur la partie centrale de *S*. *K* représente une

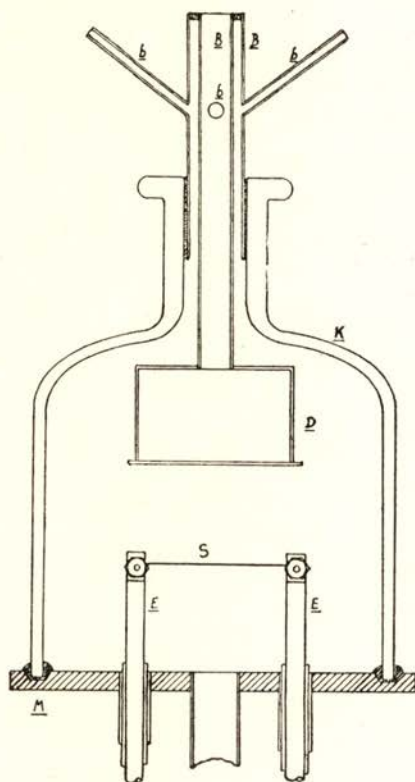


Fig. 1

cloche en verre laquelle repose dans une rainure *M* tournée dans un disque en cuivre massif. Cette rainure est remplie de cire molle pour vide de Leybold. Les films sont déposés sur des lames en verre de pyrex (épaisseur 0,5 mm, longueur 40 mm, largeur 4 mm). Ces lames sont attachées à la boîte *D*, en cuivre rouge, laquelle contient le liquide réfrigérant pour les mesures aux basses températures. *B* représente un tube en maillechord. Les fils conducteurs de la résistance passent à travers les tubes *b*, les sorties étant remplies de cire dure pour vide. L'assemblage des appareils est donné dans la figure 2. Le vide est contrôlé au moyen d'un manomètre à conductibilité thermique de PIRANI.

Le vide est meilleur que 10^{-6} mm Hg. Le dégazement de la cloche se fait par ionisation appliquée au moyen d'un oscillateur de Tesla. Avant

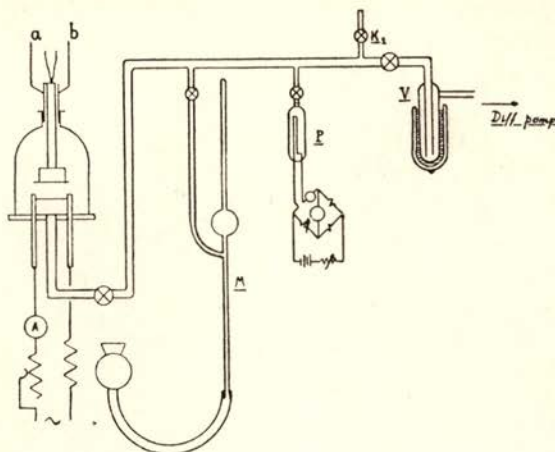


Fig. 2

la formation des films le vide est fait dans la cloche pendant 24 heures environ.

La formation des films se fait de la manière suivante. Nous évaporons en premier lieu des dépôts épais sur les deux extrémités du support en verre, la partie milieu restant couverte (voir fig. 3). Nous avons observé que dans le cas où les dépôts sont obtenus par pulvérisation cathodique la soudure des films s'opère difficilement. Cela n'arrive pas lorsque les bouts argentés sont obtenus par évaporation directe. Après cette première opération d'évaporation le support est enlevé de l'appareil et nous glissons des petits blocs en cuivre massif, auxquels sont soudés les fils conducteurs, sur les deux extrémités. Entre les vis de serrage et la lame sont placées des petites plaques en cuivre rouge de sorte que le contact porte sur une plus grande surface (voir figure 3). Le film est déposé entre les deux extrémités argentées.

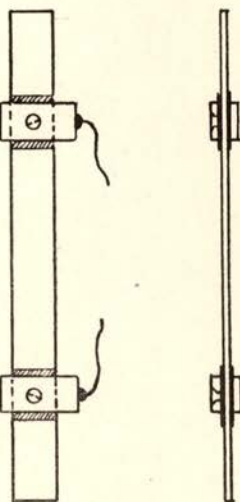


Fig. 3

La résistance des films est mesurée au moyen d'un pont de Wheatstone. L'épaisseur des films se détermine par pesée au moyen de la balance de Sartorius.

3. Mesures du phénomène de cristallisation. Différents expérimentateurs ont déjà observé que pendant un certain temps après la formation des films par évaporation, la résistance diminue d'une façon continue. Ce phénomène est expliqué comme étant dû à une cristallisation

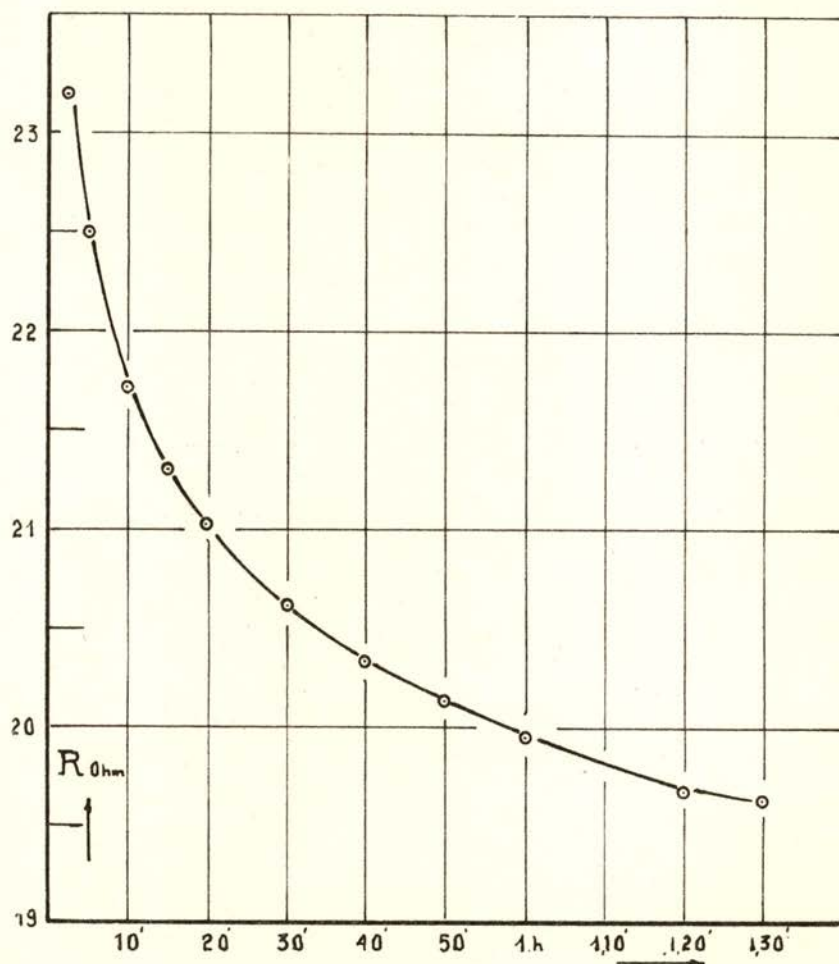


Fig. 4

continue du métal. Les études faites jusqu'ici et aussi la nôtre consistent à mettre ce phénomène en rapport avec les constantes physiques du métal en question.

SUHRMANN et SCHNACKENBERG ont montré que la variation de la résistance en fonction du temps peut être représentée au moyen de la for-

mule empirique suivante :

$$(1) \quad R - R_{\infty} = \frac{1}{K \cdot t + \frac{1}{R_0 - R_{\infty}}}$$

ou

$$(2) \quad \frac{1}{R - R_{\infty}} = K \cdot t + \frac{1}{R_0 - R_{\infty}}$$

R_0 étant la résistance correspondant à $t=0$ et R_{∞} pour t très grand. La vitesse de cristallisation K dépend du degré de cristallisation, de sorte que K n'est défini que pour un intervalle de temps déterminé et pas très long. Il en résulte aussi que la notation R_{∞} n'a pas beaucoup de sens. On peut seulement dire que K , R_0 et R_{∞} sont des paramè-

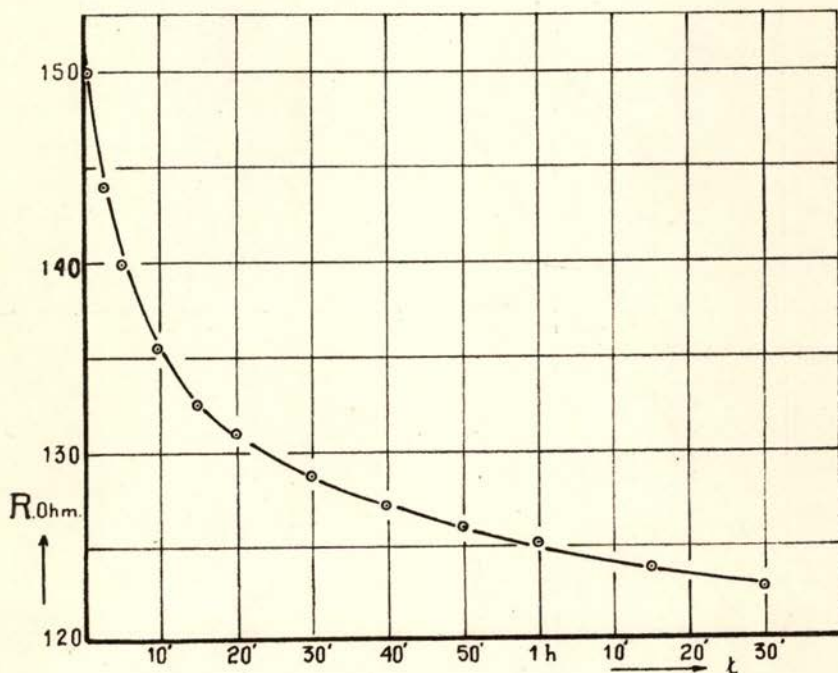


Fig. 5

tres qui définissent la courbe $R(t)$ dans un intervalle déterminé. Cet intervalle est dans nos mesures de l'ordre de 2 heures environ. Nous avons trouvé qu'effectivement pour nos films la fonction $R(t)$ peut être représentée au moyen de l'équation (1). Dans les figures 4 (Ag_1) et 5 (Ag_7) nous avons tracé quelques courbes correspondant à deux de

nos films. Pour déterminer les facteurs K , R_0 et R_∞ , nous procédons graphiquement de la façon suivante. Nous faisons d'abord sur les courbes

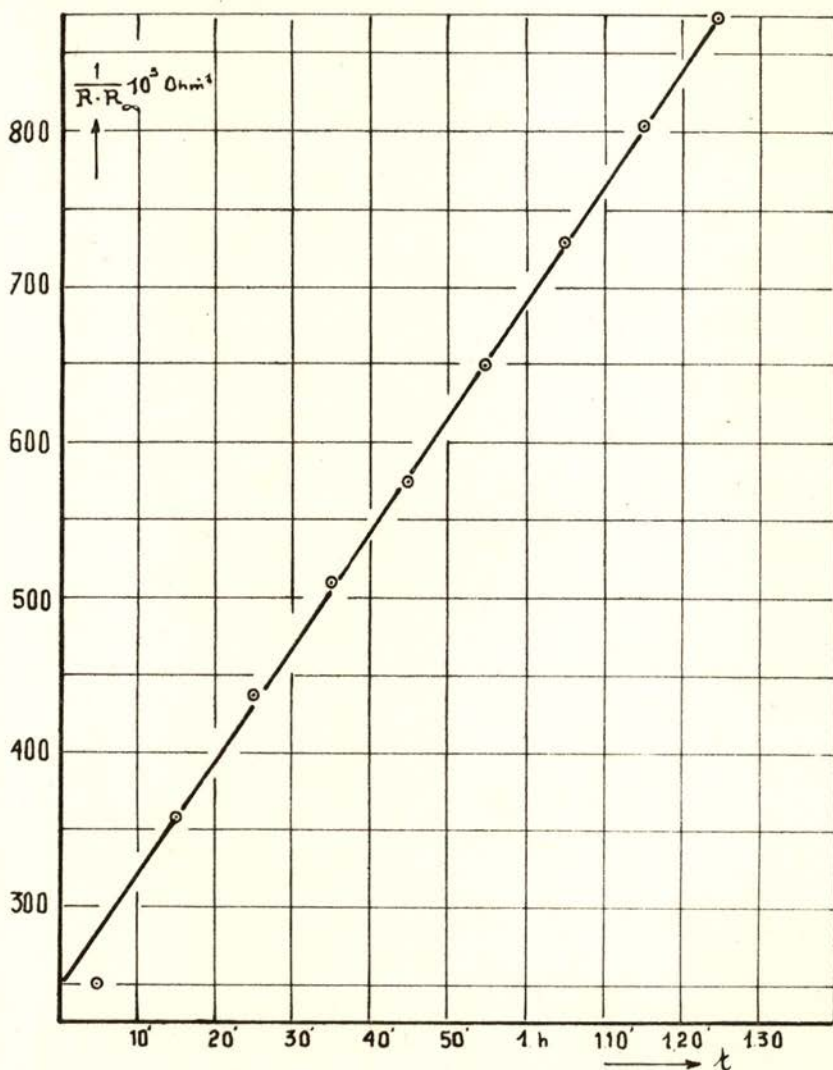


Fig. 6

$R(t)$ une estimation de la valeur R_∞ , puis en corrigeant cette valeur nous voyons graphiquement pour quelles valeurs de R_0 et R_∞ , on obtient pour $\frac{1}{R - R_\infty}$ en fonction de t des droites. Dans les figures 6 et 7 nous donnons les droites correspondant aux résistances Ag_1 et Ag_7 .

Les valeurs de R_0 ⁽¹⁾ que nous obtenons correspondent généralement au temps de 5' après l'arrêt de la condensation.

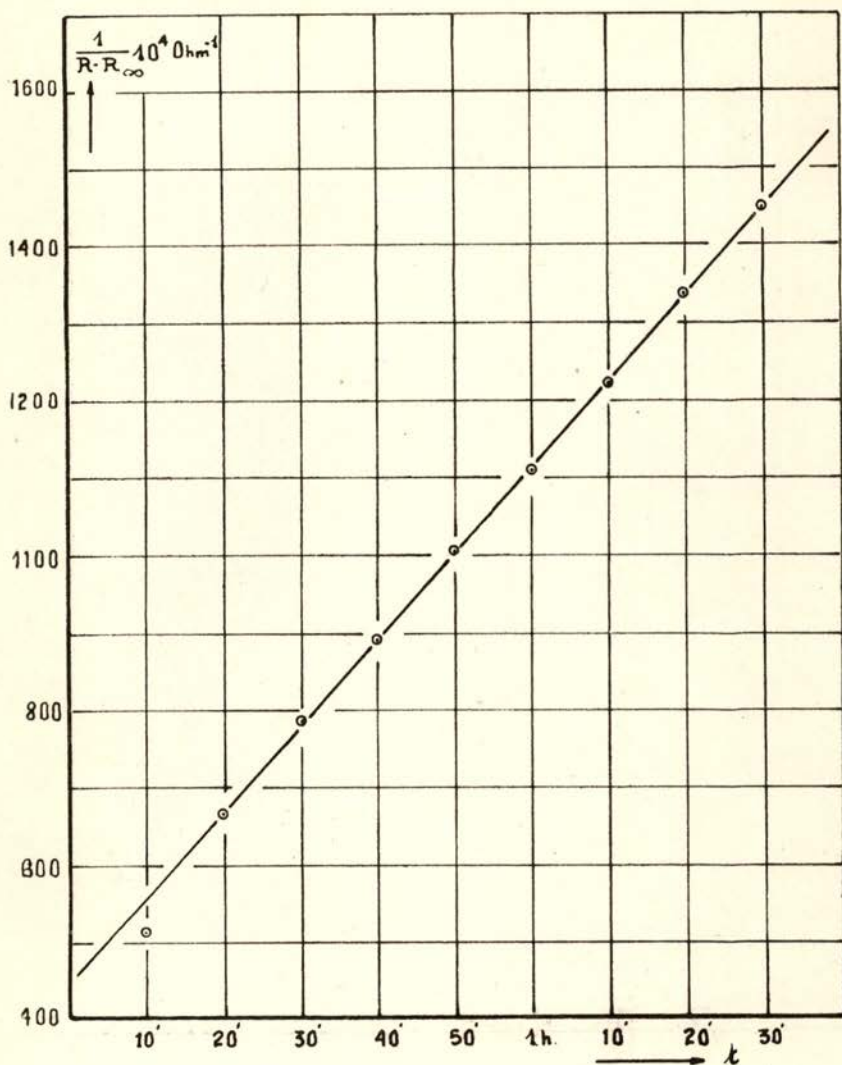


Fig. 7

Nous avons déterminé les valeurs de K pour différentes épaisseurs des films, les condensations se faisant chaque fois dans les mêmes condi-

(1) Pour R_0 on ne peut pas prendre la résistance correspondant au moment de l'arrêt de l'évaporation. En effet il faut tenir compte du décroissement de la résistance par suite du refroidissement du film après la condensation.

tions. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau I. Dans la figure 8, nous avons dessiné K en fonction de R_0 .

SUHRMANN et SCHNACKENBERG ont montré en partant d'hypothèses

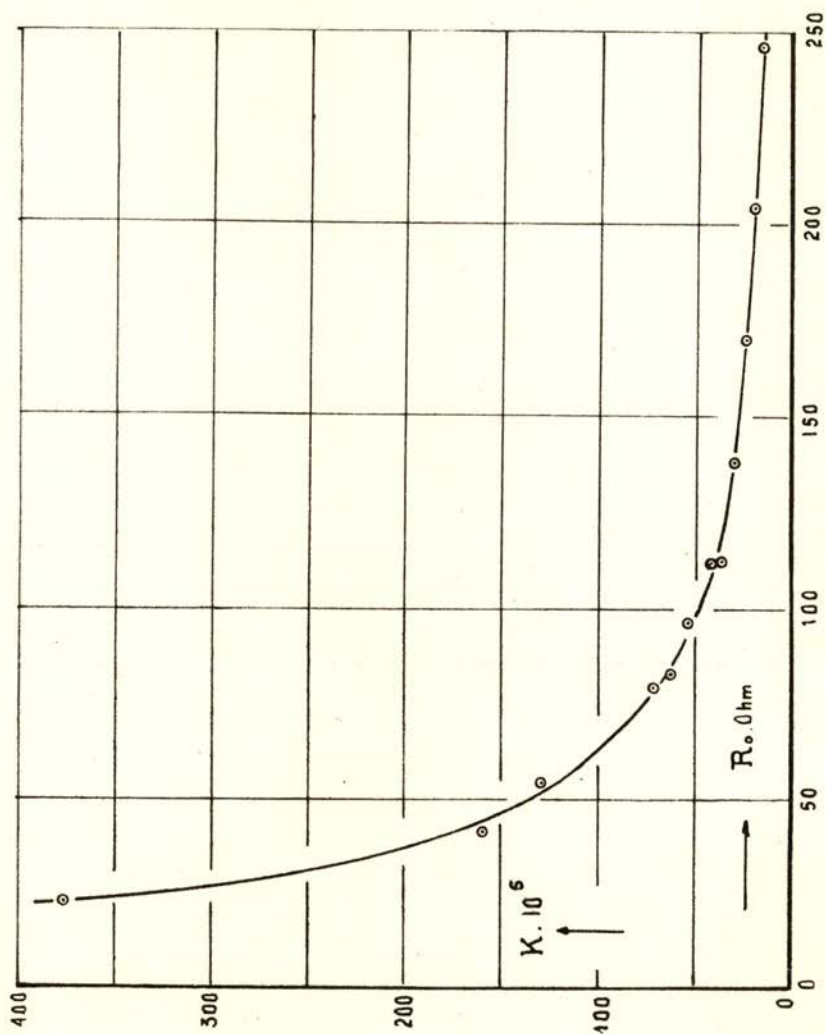


Fig. 8

très simples que $\log K = -\frac{Q_a}{R \cdot T} + \text{constante}$. En déterminant donc K pour un même film en fonction de la température on obtient Q_a . Ceci nous avons fait pour les films Ag'_1 , Ag'_2 , Ag'_3 et Ag'_4 . Pour ces films la condensation se fait à 242°abs . La vitesse de cristallisation est

déterminée en premier lieu à cette température et ensuite à la température ordinaire. Pour cela le liquide réfrigérant est enlevé très vite du réservoir D et celui-ci est rempli d'un liquide ayant la température ambiante. Dans la fig. 9 sont indiqués les résultats obtenus pour la résistance Ag'_3 .

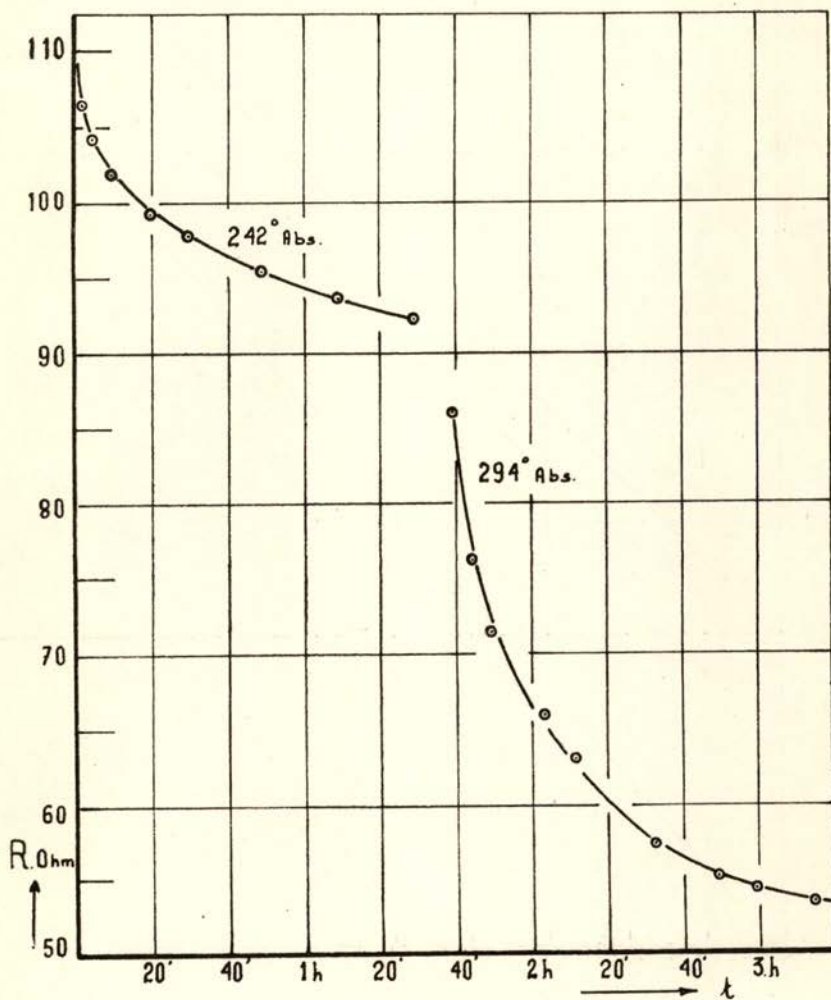


Fig. 9

Fig. 10 représente les droites pour la détermination des vitesses K pour Ag'_3 .

Les résultats obtenus pour les différentes résistances sont indiqués dans le tableau II.

SUHRMANN et SCHNACKENBERG ont trouvé 420 cal/gr. atome. On peut

remarquer que $k \cdot \Theta (=h \cdot \nu)$ est égal à 427 cal/gr. atome. La correspondance est donc très frappante, de même qu'avec nos résultats (Tableau II).

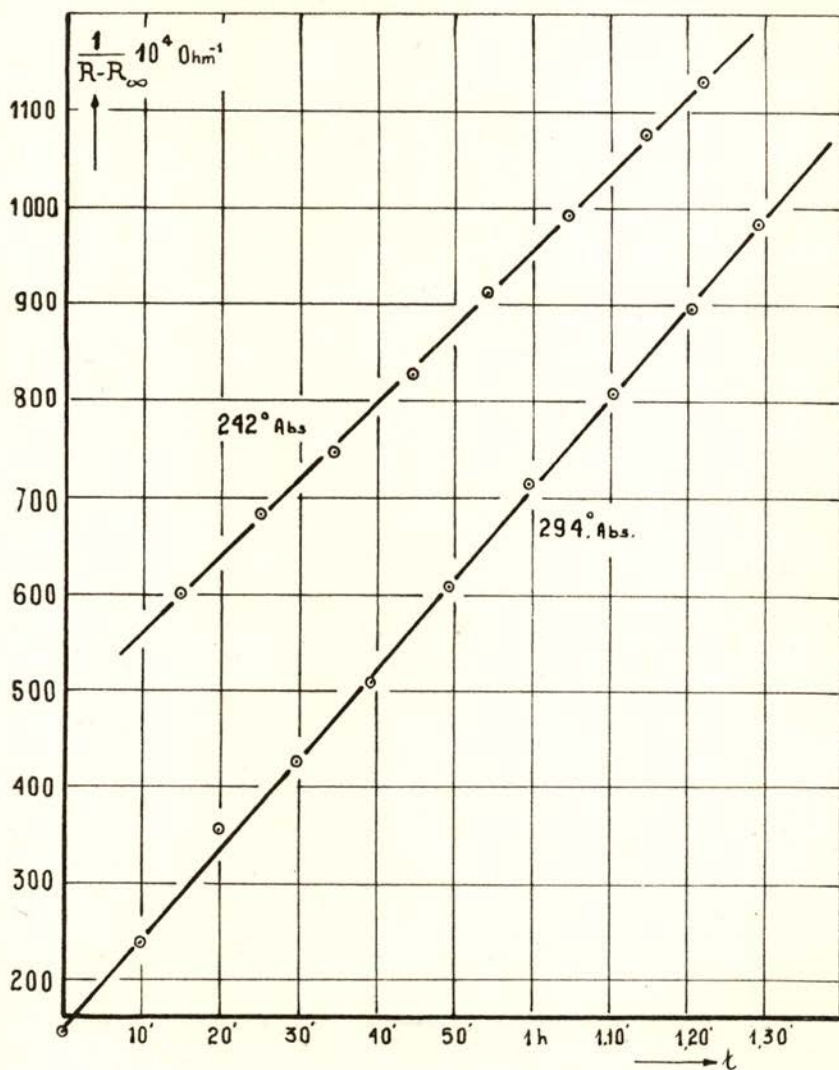


Fig. 10

4. Variation de la résistance sous l'influence de gaz occlus. Au cours de nos expériences, nous avons observé une augmentation brusque de la résistance du film lorsque de l'air fut introduit dans la cloche d'évaporation. Il nous était venu à l'idée appliquer ce phénomène à la mesure de la chaleur d'adsorption. Il fut décidé d'étudier systématique-

ment la variation de la résistance quand différents gaz sont introduits dans l'appareil d'évaporation et cela en fonction de l'épaisseur des films et pour différentes pressions des gaz. Nous avons dû abandonner cette première idée de déterminer par cette méthode la chaleur d'adsorption. En effet on observait bien une augmentation brusque de la résistance mais cette augmentation ne disparut pas.

L'argent est un catalyseur très actif dans les réactions d'oxygénation des composés éthyléniques; c'est ainsi qu'on observe la plus grande variation pour le cas de l'oxygène. Les résultats obtenus pour l'oxygène sont indiqués dans le tableau III. On observe que la variation relative de la résistance est dans les limites des erreurs d'observation indépendante de la pression. Nous avons chaque fois fait en sorte que l'épaisseur des films soit la même. R est la valeur de la résistance correspondant au régime où la cristallisation est terminée. Dans la fig. 11 sont

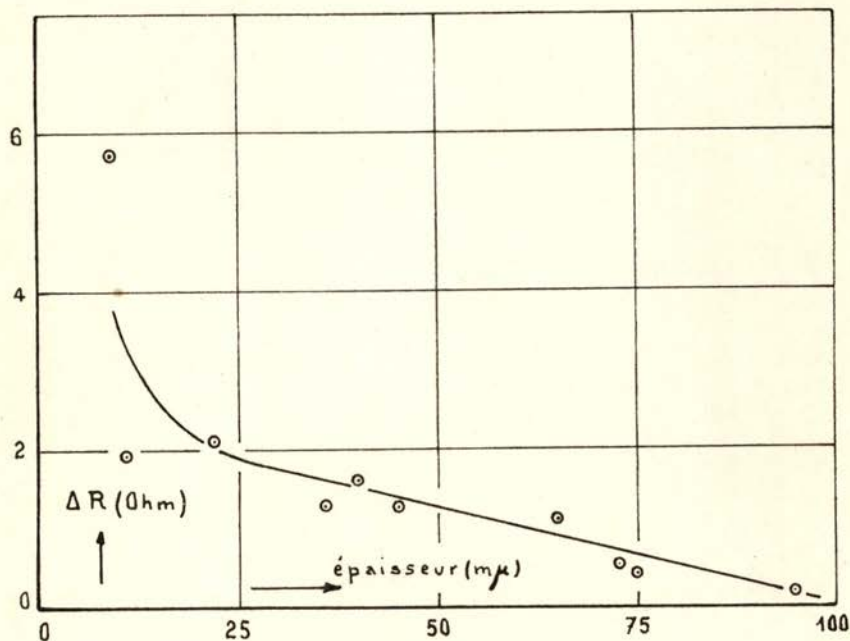


Fig. 11

indiqués les variations ΔR en fonction de l'épaisseur pour l'oxygène. Dans le tableau IV sont indiqués les résultats des mesures pour les différents gaz. Nous remarquons donc que lorsque les gaz pénètrent dans les trous, qui produisent d'ailleurs la résistance résiduelle des films, la résistance des films augmente. Cette variation est la plus grande pour

l'oxygène comparé aux autres gaz. Pour l'ammoniaque dipolaire on obtient merveilleusement un décroissement.

TABLEAU I

	R_0 ohm	R_∞ ohm	$K \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$
Ag ₁	22,54	18,50	375,4
Ag ₂	41,58	27,50	158,4
Ag ₃	54,90	30,50	128,5
Ag ₄	79,85	50,00	70,4
Ag ₅	96,30	66,00	52,2
Ag ₆	112,10	48,00	35,2
Ag ₇	138,20	116,00	29,4
Ag ₈	203,90	170,00	18,7
Ag ₉	246,10	103,00	14,7

TABLEAU II

	T = 242° abs			T = 294° abs			Q_a cal/gr. at.
	R_0 ohm	R_∞ ohm	$K \cdot 10^3$ ohm ⁻¹ min ⁻¹	R_0 ohm	R_∞ ohm	$K \cdot 10^3$ ohm ⁻¹ min ⁻¹	
Ag ₁	274,2	250	15,8	289,9	180	18,5	422
Ag ₂	160,0	128	20,0	169,5	100	23,4	428
Ag ₃	104,6	83,8	35,2	111,6	44	41,2	427
Ag ₄	82,0	66,9	53,1	83,0	18,5	61,8	420

TABLEAU III

Augmentation de la résistance en fonction de la pression (oxygène)

Epaisseur $\mu\mu$	Pression mm Hg	R ohm	ΔR ohm	$\Delta R/R$
26	0,3	111,7	2,1	0,019
22	0,073	152,5	2,1	0,0139
27	0,032	88,79	1,84	0,0207
25	0,006	108,58	2,73	0,0251

TABLEAU IV

Epaisseur μ .	Gaz	Pression mm Hg	R ohm	ΔR ohm	$\Delta R/R$
26	O ₂	0,3	111,7	2,1	0,019
20	H ₂	0,3	119,87	1,87	0,0156
25	He	0,3	110,79	1,47	0,0133
17	N ₂	0,3	181,5	1,50	0,0082
27	C ₂ H ₄	0,1	126,72	0,67	0,0053
20	NH ₃	0,178	119,58	-0,83	-0,0069

Nous remercions Mons. L. TROCH, licencié en sciences physiques, pour son aide au cours de ces expériences.

Finalement nous remercions le *Fonds National de la Recherche Scientifique* belge pour son aide sous forme de prêt d'instruments scientifiques ainsi que les Usines Philips à Eindhoven qui nous a procuré le fil de tungstène.

CENTRE D'ÉTUDE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
DU FROID, LOUVAIN — BELGIQUE

Louvain, le 17 mai 1946

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. VAN ITTERBEEK et L. DE GREVE, *Med. Koninkl. Vl. Acad. v. Wetensch.* **V**, n° 15, (1943); *Physica*, **11**, 78, (1944); *Nature*, Novembre, (1945); *Physica*, **11**, 465, (1946); *Physica*, **11**, 470, (1946).
A. VAN ITTERBEEK et A. DE BOCK, *Med. Koninkl. Vl. Acad. v. Wetensch.* **V**, n° 15, (1943); *Ann. d. Physique*, **20**, 290 (1945); *Physica*, **13**, 7, (1946).
A. VAN ITTERBEEK et J. ROOSE, *Med. Koninkl. Vl. Acad. v. Wetensch.* **9**, (1944).
- [2] R. SUHRMANN et H. SCHNACKENBERG, *Zeitschr. f. Phys.* **119**, 314, (1942).