

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Sciences-Technologie-Santé

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue publiquement par

Frédéric DUMAS-BOUCHIAT

Le 17 octobre 2005

**AGREGATS NANOMETRIQUES METALLIQUES : MISE AU POINT ET
OPTIMISATION D'UN GENERATEUR PAR ABLATION LASER ;
ELABORATION ET CARACTERISATION D'EMPILEMENTS
D'AGREGATS ET DE COMPOSITES NANOSTRUCTURES**

Thèse dirigée par A. CATHERINOT et D. CROS

PRESIDENT :

M. François GERVAIS Professeur, directeur du LEMA Université de Tours

RAPPORTEURS :

M. Guy GARRY Docteur, HDR, Thales Research & Technology Palaiseau

M. Dominique GIVORD Directeur de recherche CNRS, LLN Grenoble

EXAMINATEURS :

M. Alain CATHERINOT Professeur, SPCTS Université de Limoges

M. Dominique CROS Professeur, IRCOM Université de Limoges

M. Gilles TROLLIARD Professeur, SPCTS Université de Limoges

INVITES :

M. Pierre BLONDY Ingénieur CNRS, HDR, IRCOM Université de Limoges

Mlle Corinne CHAMPEAUX Maître de conférence, SPCTS Université de Limoges

M. Fabrice ROSSIGNOL Chargé de recherche CNRS, SPCTS ENSCI, Limoges

Remerciements

A Elodie

Merci de m'avoir supporté (et dieu sait que je peux être pénible par moment), merci donc pour tout et finalement merci d'être ce que tu es.

A Danielle et Jean-Michel, mes parents

Merci tout d'abord d'avoir eu l'idée un jour de me concevoir, merci d'avoir toujours cru en moi et j'espère qu'un jour mes enfants pourront être aussi fiers de moi que je le suis de vous.

A Anne, ma sœur

Merci d'avoir été, depuis l'instant zéro jusqu'à aujourd'hui, ma moitié naturelle et de l'être encore tout au long de ma vie.

A Alain Catherinot et Corinne Champeaux

Merci de m'avoir accueilli au sein du groupe ablation laser du laboratoire SPCTS UMR 6638 CNRS de l'Université de Limoges, merci de réaliser ensemble cette alchimie si particulière qui fait que ma thèse s'est si agréablement déroulée toujours accompagnée de vos conseils permanents si précieux.

A Mme Chateaux

Merci pour votre vitalité (bien que non sportive !), votre constante joie de vivre et tout simplement merci d'avoir été et d'être toujours présente.

J'adresse mes respectueux remerciements :

à Dominique Cros, pour avoir accepté de co-encadrer ce travail de thèse

à Guy Garry et Dominique Givord pour l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail en acceptant d'être rapporteurs

à Messieurs Pierre Blondy, François Gervais, Fabrice Rossignol et Gilles Troliard qui me font l'honneur de faire partie de ce jury

Mes remerciements vont aussi :

à J.C. Orlianges qui, malgré sa vie retirée dans les Monédières, a toujours fait preuve d'une ouverture d'esprit très appréciable (quelqu'un qui gagne à être connu).

à C. Cibert (Monsieur mention Très Bien) pour sa gentillesse, son humilité et notre passion commune pour le ballon rond.

à T. Delage, pour nos interminables discussions...au "Blue Banana".

à S.S. Asad, pour ses polissonneries et son autre vision du monde.

enfin, à toute l'équipe du laboratoire (S. Rives, H. Nagaraja,...).

Je ne saurais oublier ici tous les techniciens et ingénieurs de la Faculté des Sciences, en particulier, Nicolas LORY pour la conception du générateur d'agrégats, son aide efficace et sa constante disponibilité et Pierre Carles pour les analyses MET.

Enfin, je tiens à remercier vivement ma deuxième famille, les connaux (*Carpe Diem*), sans qui rien de tout cela ne se serait passé : 0 Anthony Maignal, 1 Eddy Gauthier, 2 David Eyriagnac, 4 Alexandre Denoyer, 5 Gilles Chantôme, 6 Jean-François Seaux, 7 Manuel Bordes, 8 François Merle, 9 Jérémy Coq, 10 Franck Alvinerie, 12 David Rebière, 13 Maxime Simonin, 15 Benoit Bardon.

Heureux l'étudiant qui comme la rivière, suit son cours sans sortir de son lit !

A mon grand-père
Au "petit chimiste"

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I.....	7
UN REPRESENTANT DU MONDE NANOMETRIQUE : L'AGREGAT.....	8
I- EXEMPLES COURANTS DE L'UTILISATION DE NANOPARTICULES.....	9
II- LA PHYSIQUE DES AGREGATS.....	12
<i>II-1- La classification des agrégats.....</i>	<i>12</i>
II-1-1- Classification suivant leurs tailles.....	12
II-1-2- Classification suivant leurs liaisons chimiques.....	13
<i>II-2- Les agrégats organiques.....</i>	<i>15</i>
II-2-1- Les fullerènes.....	15
II-2-2- Les nanotubes.....	16
<i>II-3- Les agrégats métalliques.....</i>	<i>17</i>
II-3-1- Les nombres magiques.....	19
III- FORME DES AGREGATS ET ORGANISATIONS ATOMIQUES.....	21
<i>III-1- Structures et géométries d'agrégats en vol.....</i>	<i>22</i>
III-1-1- Petits agrégats constitués d'atomes de nombre n compris entre 3 et 100.....	22
III-1-2- Agrégats de rayon 1-5 nm (380 à 48000 atomes).....	24
<i>III-2- Structures des agrégats supportés.....</i>	<i>26</i>
IV- QUELQUES PROPRIETES PARTICULIERES DES AGREGATS METALLIQUES.....	28
<i>IV-1- Propriétés physico-chimiques.....</i>	<i>28</i>
<i>IV-2- Propriétés magnétiques.....</i>	<i>30</i>
IV-2-1- Agrégats en vol.....	30
IV-2-2- Particules supportées.....	33
<i>IV-3- Propriétés optiques.....</i>	<i>35</i>
V- LES DIFFERENTES SOURCES D'AGREGATS.....	37
<i>V-1- Sources en général.....</i>	<i>37</i>
V-1-1- La source type Sattler.....	38
V-1-2- La source de l'équipe de C. Binns.....	39
V-1-3- Sources à arc continu ou pulsé.....	41
V-1-4- Source magnétron DC.....	43
V-1-5- La source à vaporisation laser.....	44
<i>V-2- Autres sources.....</i>	<i>45</i>
CHAPITRE II.....	53
LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	54
I - PRESENTATION GENERALE.....	56
II- DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'ELABORATION D'AGREGATS NANOMETRIQUES ET DE COMPOSITES NANOSTRUCTURES.....	57
<i>II-1- Le laser et le transport du faisceau.....</i>	<i>57</i>
<i>II-2- L'enceinte principale.....</i>	<i>59</i>
<i>II-3- Le générateur d'agrégats.....</i>	<i>62</i>
II-3-1- Principe de la génération d'agrégats par ablation laser.....	62
II-3-2- Description d'un cycle de fonctionnement du générateur.....	63
II-3-3- Dépôt des agrégats sur un substrat.....	66
II-3-4- Les différents modes de dépôt.....	69
II-3-5- Les principaux paramètres de la source d'agrégats.....	71
III- CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS.....	73
<i>III-1- Le profilomètre de surface DEKTAK IIA.....</i>	<i>73</i>
<i>III-2- La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM).....</i>	<i>74</i>
<i>III-3- La microscopie à force magnétique (magnetic force microscopy, MFM).....</i>	<i>76</i>
<i>III-4- La microscopie électronique.....</i>	<i>78</i>

III-4-1- La microscopie électronique en transmission (MET).....	78
III-4-1-1- Fonctionnement.....	78
III-4-1-2- Origine du contraste dans les images de microscopie électronique à transmission.....	81
III-4-1-2-1- Le contraste d'absorption.....	81
III-4-1-2-2- Le contraste de diffraction (où contraste d'amplitude).....	82
III-4-1-3- Préparation concernant les échantillons étudiés au microscope électronique à transmission.....	82
III-4-2- La microscopie électronique à balayage (Philips XL30).....	84
III-5- Magnétomètre à Echantillon Vibrant (VSM : Vibrating sample magnetometer).....	84
III-6- La diffraction des rayons X (θ , 2θ).....	85
CHAPITRE III	91
MODELISATION.....	92
I- PRINCIPE	93
I-1- L'interaction rayonnement laser-cible.....	93
I-1-1- Les phénomènes thermiques.....	94
I-1-2- Les phénomènes non thermiques.....	95
I-1-3- Ejection de particules condensées.....	95
I-2- La couche de Knudsen.....	96
I-3- Expansion du plasma sous vide.....	97
I-3-1- Expansion monodimensionnelle 1D pendant l'impulsion laser.....	97
I-3-2- Fin de l'expansion 1D suivie de l'expansion 3D.....	99
I-4- Expansion du plasma sous atmosphère contrôlée.....	103
I-5- L'interaction plasma-substrat.....	107
II- LA FORMATION D'AGREGATS	108
II-1- Rappels et définitions.....	108
II-1-1- Pression de vapeur saturante.....	108
II-1-2- Le processus de nucléation.....	109
II-1-2-1- Nucléation homogène : agrégats libres, approche thermodynamique.....	109
II-1-2-2- Cas particulier de notre dispositif expérimental.....	112
II-2- Modélisation de la nucléation homogène par addition de monomères (approche cinétique).....	115
II-2-1- Nucléation homogène par addition de monomères (approche cinétique).....	115
II-2-2- Nucléation homogène par addition successive ; modèle de collisions.....	119
II-3- Autres approches de la nucléation.....	124
CHAPITRE IV	129
DEPOTS D'AGREGATS ET CARACTERISATIONS STRUCTURALES.....	130
I- LES CONDITIONS DE DEPOT	131
I-1- Paramètres du générateur.....	132
I-2- Paramètres des dépôts réalisés par ablation laser standard.....	133
II- HOMOGENEITE EN EPAISSEUR.....	134
III- LES CARACTERISATIONS STRUCTURALES	139
III-1- Premières caractérisations qualitatives.....	139
III-2- Les investigations par microscopie à force atomique (AFM).....	140
III-2-1- Premiers résultats sur des empilements d'agrégats métalliques.....	141
III-2-2- Influence de la nature du substrat.....	144
III-2-3- Couche de protection et homogénéité sur de grandes dimensions.....	148
III-2-4- Agrégats noyés en matrice : nanoparticules de cuivre dans Al_2O_3	149
III-3- Les caractérisations par microscopie électronique à transmission.....	151
III-3-1- Présentation.....	151
III-3-2- Efficacité d'une couche de protection.....	157
III-3-3- Influence du substrat.....	158
III-3-4- Les agrégats dans une matrice d' Al_2O_3	159
IV- ESTIMATION DE L'EFFET DE CONVOLUTION LORS DES ANALYSES AFM	165
V- CONCLUSION.....	166
CHAPITRE V	169

PROPRIETES MAGNETIQUES DE FILMS CONSTITUES D'EMPILEMENTS D'AGREGATS DE COBALT 170

I- MAGNETISME MACROSCOPIQUE DE COUCHES D'EMPILEMENTS D'AGREGATS, VSM (VIBRATING SAMPLE MAGNETOMETER)	171
I-1- Premiers résultats.....	172
I-2- Réponse magnétique de la couche avec le champ appliqué perpendiculairement au plan du substrat.....	173
I-3- Réponse magnétique de la couche avec le champ appliqué parallèlement au plan du substrat.....	175
I-4- Aimantation à saturation et densité du matériau.....	177
I-5- Comparaison couche continue - empilement d'agrégats.....	178
II- MAGNETISME MICROSCOPIQUE : LES RESULTATS MFM.....	181
II-1- Premiers résultats.....	181
II-2- Application d'un champ pendant ou après dépôt.....	183
II-2-1- Aimant appliqué dans le plan de la couche.....	183
II-2-2- Aimant appliqué perpendiculairement au plan de la couche.....	184
II-3- Variation de la taille des domaines avec l'épaisseur du film.....	184
III- DISCUSSION.....	187
III-1- Le modèle de l'anisotropie aléatoire (Chudnovsky [20, 21, 22]).....	189
III-2- Calcul du coefficient d'échange A et de la constante d'anisotropie K à partir de la période de l'énergie de paroi.....	196
IV- CONCLUSION	198

PUBLICATION I 203

I INTRODUCTION.....	Erreur ! Signet non défini.
II EXPERIMENTAL DETAILS.....	Erreur ! Signet non défini.
III RESULTS.....	Erreur ! Signet non défini.
IV DISCUSSION.....	Erreur ! Signet non défini.
V CONCLUSION.....	Erreur ! Signet non défini.
References.....	Erreur ! Signet non défini.

PUBLICATION II 206

CHAPITRE VI 208

COMPOSITES NANOSTRUCTURES AL₂O₃/AGREGATS METALLIQUES : PROPRIETES ELECTRIQUES ET OPTIQUES 209

I- PROPRIETES ELECTRIQUES DE FILMS MINCES D'AL ₂ O ₃ PURE ET D'AL ₂ O ₃ DOPEE PAR DES AGREGATS DE COBALT.....	211
I-1- Rappels utiles.....	212
I-1-1- Caractéristiques d'usage des condensateurs.....	212
I-1-2- Principes de fonctionnement.....	213
I-1-2-1- Représentation physique.....	213
I-1-2-2- Réponse d'un condensateur en continu.....	214
I-1-2-3- Réponse d'un condensateur en alternatif.....	216
I-1-3- Utilisation des condensateurs.....	218
I-2- Géométrie des condensateurs utilisés pour les mesures.....	219
I-2-1- Condensateurs de première génération que l'on nommera W.....	219
I-2-2- Condensateurs de deuxième génération ; noté X.....	221
I-2-3- Condensateur pour intégration dans des MEMS ; type MIM.....	223
I-3- Résultats expérimentaux.....	224
I-3-1- En continu.....	224
I-3-2- En alternatif basse fréquence (1 Hz à 10 ⁶ Hz).....	226
I-3-3- En alternatif haute fréquence.....	233
I-4- Conclusions relatives aux propriétés électriques des nanocomposites d'Al ₂ O ₃ /cobalt.....	233
II- PROPRIETES OPTIQUES DE FILMS MINCES D'AL ₂ O ₃ PURE ET D'AL ₂ O ₃ DOPEE PAR DES AGREGATS DE COBALT, DE CUIVRE ET D'ARGENT	234
II-1- Rappel sur les propriétés optiques des nanocomposites diélectrique/ métal.....	234
II-2- Résultats expérimentaux.....	237

II-3- Conclusions relatives aux propriétés optiques des nanocomposites d'Al₂O₃ /cobalt, d'Al₂O₃ /cuivre et d'Al₂O₃ /argent..... 242

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES 246

ANNEXES..... 254

ANNEXE A 256

I- PRINCIPALES AMELIORATIONS TECHNIQUES APORTEES AU GENERATEUR D'AGREGATS..... 257

II- SYNCHRONISATION ENTRE LE TIR LASER ET L'OUVERTURE DE LA VANNE IMPULSIONNELLE 262

II-1- Délai de déclenchement τ_1 du laser..... 262

II-2- Délai de déclenchement τ_2 de la vanne impulsienne..... 262

III- LES DIFFERENTES TUYERES (BUSES)..... 264

III-1- La tuyère sonique..... 264

III-2- Tuyères coniques : les avantages..... 265

ANNEXE B 270

ANNEXE C 274

I- LE MODELE DE KOOY ET ENZ..... 275

ANNEXE D 278

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Voici donc le terme de trois années de recherche relatant la conception et l'optimisation d'un générateur d'agrégats qui ont conduit à la formation de matériaux nanostructurés.

L'agrégat, nanoparticule composée de deux à quelques milliers d'atomes, est aujourd'hui un édifice très populaire qui suscite l'enthousiasme et sur lequel repose beaucoup d'espoir quant à l'exploitation de ses performances futures.

Cet "amas d'atomes" représente, à lui seul, un lien direct entre la physique et la chimie, entre l'atome et le solide et entre la physique fondamentale et la physique dite plus expérimentale. C'est dire toute l'étendue des domaines explorables grâce à la physique des nanoparticules. Fortes de ces étroites connexions, les propriétés de ces petites briques élémentaires permettent bien souvent d'expliquer le comportement global de l'édifice macroscopique qu'elles composent.

Une autre raison de son succès est liée à l'évolution générale des sciences ainsi qu'à la versatilité des hommes. L'explosion des nanotechnologies doit beaucoup à l'invention du microscope à effet tunnel dans les laboratoires d'IBM, à Zurich, en 1981 [1, 2]. Ce microscope et ses dérivés, que nous verrons plus tard, ont permis des manipulations et des caractérisations de tous petits éléments, jusque là irréalisables. De plus, l'agrégat s'insère dans le monde des nanotechnologies et donc devient grâce à ce préfixe "nano" une particule à la "mode". Nous vivons dans un **nano**-monde, cherchant à résoudre nos **nano**-problèmes sur des sujets tels que les **nano**-communications, les **nano**-ordinateurs, les **nano**-virus etc...Le préfixe nano n'est pas toujours utilisé à bon escient mais pour l'instant, il est porteur en terme de marketing.

Il y a 50 ans, les grandes échelles émerveillaient les hommes et on rêvait plutôt d'immenses buildings et de conquêtes spatiales. Les projets lunaires engloutissaient la plupart des fonds réservés aux sciences et l'heure n'était pas à la miniaturisation. Dès lors, au moment même où J.F. Kennedy se fixait pour objectif de poser un homme sur la lune avant 1970, R. Feynman et son célèbre "There is *Plenty* of Room at the Bottom" prononcé en 1959, faisait vraiment figure de visionnaire et lançait l'ère des micro et nanotechnologies. Pour illustrer toute la "place" disponible à l'échelle nano, Feynman donna l'exemple suivant : en utilisant un cercle d'une superficie de 1000 atomes par point d'impression, il serait possible d'imprimer toutes les pages de l'Encyclopedia Britannica sur la tête d'une épingle. Cet exemple révèle les potentialités énormes d'une maîtrise de l'espace à ces dimensions. On est encore loin de cette capacité de stockage, mais grâce à la miniaturisation de dispositifs magnétiques et à la découverte, en 1988, de la magnétorésistance géante (A. Fert [3] et P.

Grünberg [4]), on augmente sans cesse le nombre d'informations contenues dans un centimètre carré. On peut désormais stocker magnétiquement 200 Gbits/cm².

Avec la physique des agrégats, ce paramètre de taille est essentiel. Il faut bien avoir à l'esprit qu'un agrégat de 2 atomes n'aura pas du tout les mêmes propriétés qu'un agrégat de 20 atomes, lui-même bien différent d'un de 200 atomes ou d'un autre de 2000. Toutes ces nanoparticules à dimensions finies présenteront des caractéristiques propres à leurs tailles généralement bien différentes du solide massif considéré comme infini.

Ainsi, l'idée de "bâtir" de nouveaux matériaux à partir de ces briques élémentaires, constituées d'un nombre variable mais limité d'atomes, était assez stimulante. Il était alors nécessaire de générer des agrégats de tous types de matériaux dans une large gamme de taille contrôlée.

Le groupe ablation laser du SPCTS UMR6638 CNRS de Limoges, durant deux décennies maintenant, a acquis une grande expérience dans le domaine de l'ablation laser. Ce procédé permet la réalisation de couches minces de pratiquement tous types de matériaux, avec des propriétés qu'il est difficile d'obtenir par d'autres méthodes.

En ce qui concerne la génération d'agrégats, deux premières voies dérivées de l'ablation laser sont possibles, fabriquer des agrégats sur une surface en utilisant la croissance en îlot d'un matériau sur un autre ou réaliser des agrégats en phase vapeur en augmentant la pression résiduelle dans l'enceinte où se développe un plasma d'ablation laser. Toutefois, ces deux techniques présentent un certain nombre d'inconvénients majeurs :

- la croissance en îlot impose un couple de matériaux et les agrégats ne se forment que par diffusion atomique sur la surface d'un substrat. Ce phénomène de synthèse d'agrégats est très différent d'une nucléation en phase vapeur,

- la croissance d'un plasma sous atmosphère contrôlée produit des tailles d'agrégats très peu reproductibles d'une expérience à l'autre et les distributions en taille de ces nanoparticules sont très larges.

Au cours de cette thèse, nous avons mis en place un dispositif, combinant l'ablation laser et des jets supersoniques. Ce petit réacteur, associé à une enceinte d'ablation laser standard, permet de générer des agrégats de tous types de matériaux, de différentes tailles monodisperses et éventuellement de les noyer dans une matrice synthétisée par ablation laser conventionnelle. L'utilisation de l'ablation laser pour la conception des agrégats et de la

matrice couplée à l'utilisation de cible sous forme de pastille, nous permet d'envisager une très large gamme de matériaux à explorer, même les plus réfractaires.

Dans un premier temps, j'ai expérimenté le sens propre du mot "chercher". En effet, d'après mes investigations et réglages, j'espérais trouver dans mes dépôts ces petites billes, que sont les agrégats...Mais pendant un long moment, ces particules, certes très petites (5000 à 100000 fois plus petites que l'épaisseur d'un cheveu), ont préféré se dissimuler au sein du générateur...Cependant un après midi d'hiver 2002, après d'ultimes réglages, elles se sont enfin décidées à apparaître et depuis, outre l'optimisation continue du générateur, j'ai pu décliner un autre sens du mot "chercher" en fabriquant des nanomatériaux en couches minces, en les caractérisant tout en essayant de relier leurs comportements aux principes physiques généraux.

Dans la première partie de ce document, je m'attacherai à présenter de façon globale les principales caractéristiques physico-chimiques des agrégats et les moyens physiques pour les synthétiser. L'idée n'est pas de dresser une liste exhaustive des propriétés des agrégats, mais plutôt de renseigner le lecteur sur certaines particularités étonnantes des particules à cette échelle.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description détaillée du réacteur d'ablation laser que nous utilisons, réacteur composé essentiellement de l'enceinte principale et du générateur d'agrégats. Au cours de ce chapitre, nous évoquerons les dispositifs utilisés pour caractériser les échantillons.

Une partie modélisation, dans le troisième chapitre, abordera les bases de l'ablation laser et de la nucléation homogène en phase vapeur. Les distributions de taille de nanoparticules seront calculées à l'aide d'un modèle cinétique simple, basé sur le grossissement des particules par collisions agrégats-agrégats.

Le quatrième chapitre concernera la réalisation des dépôts (empilements d'agrégats et composites nanostructurés) et les investigations structurales menées sur ce type de films minces.

Dans le chapitre 5, un examen minutieux des propriétés magnétiques sera effectué sur des échantillons d'empilements d'agrégats de cobalt.

Enfin, le chapitre 6 traitera des caractéristiques électriques et optiques de la première génération de matériaux nanostructurés élaborés via notre réacteur, à savoir des matrices d'alumine dopées par des agrégats métalliques cristallisés de cobalt, de cuivre et d'argent.

BIBLIOGRAPHIE : Introduction générale

[1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40**, p178-180, (1982).

[2] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, p57-61, (1982).

(G. Binning est en fait G. Binnig, mais cet article de Phys. Rev. Lett. est référencé comme indiqué ci-dessus).

[3] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, P. Etienne, G. Creuset, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, p2472, (1988).

[4] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B **39**, p4828, (1989).

CHAPITRE I

UN REPRÉSENTANT DU MONDE
NANOMÉTRIQUE : L'AGRÉGAT

Le monde nanométrique et la physique des agrégats ont longtemps été considérés comme un domaine uniquement réservé aux théoriciens et à la modélisation. Néanmoins, depuis une vingtaine d'années, grâce à la découverte de différentes méthodes de synthèse d'agrégats et aux progrès accomplis, on sait produire des nanoparticules de tailles contrôlées et en grande quantité. Avec le développement conjoint des techniques d'analyses et de caractérisations, on s'est rendu compte que des agrégats nanométriques étaient, depuis longtemps, naturellement produits et parfois utilisés dans plusieurs situations sans qu'on le sache.

La présence de fullerènes (agrégats de carbone) dans les suies ou de nanoparticules dans les vitraux de cathédrales, sont des exemples parmi tant d'autres. Plus récemment, on a découvert la formation d'agrégats nanométriques d'argent lors de processus photographiques, mais aussi la présence d'agrégats dans les traînées des avions à réaction.

Aujourd'hui, les objectifs sont de comprendre leur comportement physique et d'en maîtriser la fabrication afin de les utiliser à des fins industrielles, mais aussi de pouvoir les réduire à des visées écologiques et sanitaires.

Grâce à quelques exemples très récents, nous allons voir que les nanotechnologies ne constituent plus une science fiction et que des agrégats nanométriques se sont déjà immiscés dans notre vie quotidienne : ils sont passés à l'ère de l'industrialisation.

I- Exemples courants de l'utilisation de nanoparticules

L'utilisation des nanoparticules, en médecine par exemple, représente un vaste sujet très porteur actuellement. Ainsi, certains patients, atteints de différents cancers, ont reçu en 2003 à l'hôpital de La Charité à Berlin, des injections de nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques de sept nanomètres de diamètre. Ces particules sont formées dans ce cas par synthèse chimique. La thérapie, encore expérimentale, se déroule en trois temps. Tout d'abord, l'injection d'agrégats s'effectue directement dans les tumeurs localisées dans le cerveau, la prostate ou l'épaule. La deuxième étape consiste à faire pénétrer les nanocristaux dans les cellules. Enfin, les patients sont soumis à un champ magnétique oscillant qui fait vibrer les nanoparticules. Cette vibration élève la température des tissus cibles au-delà de 43°C, ce qui conduit à la destruction des cellules cancéreuses. C'est le principe d'hyperthermie qui est utilisé ici en chauffant les tissus par retournement des nanoparticules

100000 fois par seconde, principe développé par K. Maier-Hauff et A. Jordan [1-6]. Ce dernier est le directeur de Magforce, société berlinoise qu'il a fondée en 2005 pour promouvoir sa technologie.

L'avantage d'utiliser des nanoparticules est évident. Leur diamètre, bien inférieur à 100 nm, les autorise à être incorporées par des cellules de taille environ 1000 fois supérieure, comme n'importe quelle grosse molécule biologique, et ainsi d'être activées très localement au plus près de leur cible. D'autres sociétés, comme Triton Biosystems, Nanospectra, Nanobiotics développent des concepts sur le même principe.

Les agrégats peuvent aussi être utilisés dans le but d'amener un médicament, souvent anticancéreux, au plus près de la cible. C'est de la vectorisation classique mais rajeunie : le principe actif est protégé à l'intérieur de la nanoparticule mais trouve mieux sa cible. Par exemple, Bioalliance Pharma utilise ce concept sous le nom de Transdrug et encapsule la doxorubicine dans une pelote de polymère de 200 nm de diamètre [7-10].

Toujours en Allemagne, à Düsseldorf, le Professeur Dreja et son équipe cherchent à résoudre pour la Société Henkel des problèmes bien "terre à terre" de salissures qui adhèrent aux surfaces vitrées. Leur objectif est de faciliter le nettoyage des vitres avec des produits garants d'une plus grande efficacité et d'une protection longue durée contre la saleté. L'équipe de Henkel découvrait en 2001 un procédé de fabrication de nanoparticules de silice, de tout juste neuf à douze nanomètres de diamètre. Ces particules, capables de former une couche protectrice longue durée sur une vitre, ne sont pas hydrofugées comme les produits courants, bien au contraire, elles "aiment" l'eau. L'avantage est que, sur une telle surface, l'eau ne perle pas, ne forme pas de gouttes mais s'étale largement sur la surface vitrée [11, 12]. En effet, en modifiant la rugosité de surface, les particules permettent à l'eau de mieux "mouiller" la surface, propriété qui marque la fin des traces de salissures laissées par une goutte qui descend le long de la vitre. De plus, le nanobouclier empêche la formation de buée sur le verre. Un test comparatif direct avec des nettoyants conventionnels a révélé qu'un quart des salissures seulement demeure sur les vitres munies d'une couche protectrice et cet effet peut encore être constaté partiellement, bien des mois après le nettoyage.

Je voudrais finir cette énumération par deux applications de la vie quotidienne, développées en France, qui concernent le pneumatique et les crèmes solaires.

Michelin a été le premier à intégrer des nanoparticules en silice de quarante nanomètres de diamètre aux caoutchoucs des pneus [13]. Ce renfort de très petite échelle et

très dispersé a permis de créer ce que Michelin a appelé le "pneu vert". Ce pneu est un exemple d'application des nanosilices qui permet d'en augmenter la résistance, sans perte d'adhérence. En réduisant les frottements sur la route, ces pneus permettent, selon Michelin, d'économiser un tiers de litre aux cent kilomètres.

En cosmétique aussi, des particules "miracles" sont couramment utilisées. Mélangées aux crèmes solaires, des agrégats d'oxyde de titane d'une trentaine de nanomètres absorbent les UV. Leur petite taille est nécessaire pour assurer la transparence de la crème ; les oxydes de titane sont en effet des pigments blancs, à l'effet esthétique désastreux sur la peau. L'absorption des UV par des nanocristaux d'oxyde de titane crée, en retour, une émission de lumière activant la synthèse de radicaux libres néfastes à nos cellules. Les particules mises au point sont donc plus complexes et recouvertes de deux écorces successives : une petite coquille de silice et une d'alumine qui bloquent ce rayonnement. Ce procédé est développé par L'Oréal en partenariat avec Rhodia.

Ces quelques exemples démontrent la faisabilité de l'industrialisation de technologies à base d'agrégats divers et variés, et laissent entrevoir le formidable potentiel des nanoparticules et sans doute leur prodigieux développement dans la prochaine décennie.

Afin de maîtriser ces nouvelles technologies, il est nécessaire d'étudier et de comprendre les propriétés physico-chimiques de ces objets de taille nanométrique.

Les nanoparticules représentent des états intermédiaires de la matière, compris entre l'atome, la molécule et le solide massif. On peut donc s'attendre à ce que ces agrégats présentent des propriétés différentes de celles des états extrêmes donc inattendues, entraînant une question principale :

Comment évoluent les propriétés d'un tel système en fonction de sa taille pour s'approcher des propriétés du solide ?

Par exemple, combien faut-il d'atomes pour qu'un agrégat montre une conductance métallique ? Comment évoluent le potentiel d'ionisation et le spectre vibrationnel pour devenir le travail de sortie et le spectre phononique ? Comment varient la structure, les phases, la supraconductivité, le magnétisme ou les propriétés catalytiques si on réduit la taille d'une particule ? C'est ce que nous allons entrevoir.

II- La physique des agrégats

II-1- La classification des agrégats

Nous appelons "agrégat" un édifice constitué d'atomes dont le nombre est compris entre 2 et quelques milliers. Suivant la nature des atomes constituant l'agrégat, les liaisons sont complètement différentes, ce qui conduit à des structures diverses et variées. Ainsi on peut voir (figure I-1) que des agrégats formés d'atomes d'argent (a) ou de carbone (b) possèdent des formes et des compacités totalement différentes.

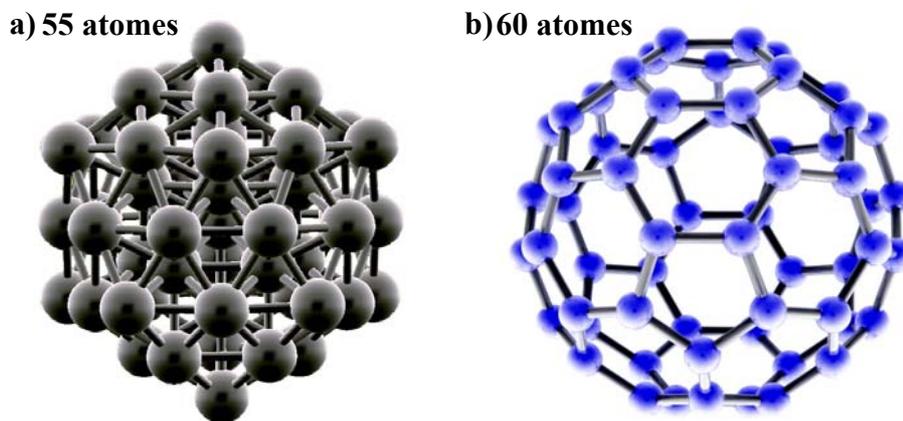


Figure I-1 : Simulation de l'agencement atomique de petits agrégats. A) agrégat en forme d'icosaèdre régulier composé de 55 atomes d'argent. B) agrégat de type "cage" formé par 60 atomes de carbone.

Il apparaît très clairement que la structure de l'édifice atomique varie énormément en fonction de la nature des éléments chimiques et du nombre n d'atomes en présence dans l'agrégat. Il en résulte que les propriétés intrinsèques de ces nanograins sont principalement gouvernées par deux facteurs : leur taille et la nature des éléments chimiques qui les composent. Il est donc intéressant de classer ces particules suivant ces deux catégories.

II-1-1- Classification suivant leurs tailles

- Microagrégats ($n = 2$ à 12)

Tous les atomes se trouvent sur la surface. La modélisation se fait en utilisant des concepts de physique moléculaire. On observe des changements drastiques des propriétés en passant de n à $n+1$.

- Petits agrégats ($n = 13$ à 100)

Les propriétés physiques sont fortement dominées par les effets quantiques et changent considérablement en ajoutant un atome. Les niveaux électroniques sont proches, mais l'écart en énergie est supérieur à $k_B T$ et la structure de bande ne s'est pas encore développée. Pour la modélisation, les concepts de physique moléculaire arrivent à leur limite à cause des capacités de calcul. Les agrégats ont un grand nombre d'isomères qui sont énergétiquement proches les uns des autres.

- Grands agrégats ($n = 100$ à 2000)

La transition est graduelle vers les propriétés du solide. Le vecteur d'onde k n'est pas encore défini.

- Petites particules ($n > 2000$)

La plupart des propriétés du solide massif sont établies.

De plus, il peut être utile de classer les agrégats suivant le type d'interaction intervenant entre les différents atomes, c'est-à-dire, le type de liaison assurant la cohésion de l'édifice (tab. I-1).

II-1-2- Classification suivant leurs liaisons chimiques

Cinq types de liaisons atomiques existent entre les éléments simples :

- Van Der Waals (gaz rares, liaisons très fragiles)
- métallique (métaux)
- covalente (semi-conducteurs, C, Si etc...)
- ionique (halogénides des alcalins, électronégativité très différente)
- liaison hydrogène (eau, structures organiques)

Pour un agrégat d'atomes identiques, le type de liaison est essentiellement fonction de sa place dans le tableau de Mendeleïev, c'est-à-dire de sa configuration électronique (en effet,

la configuration électronique de chaque atome va déterminer le type de liaison qu'il pourra engager avec ses voisins). Ces liaisons peuvent être décrites, à l'aide d'une base d'orbitales atomiques, par exemple s, p, d, ..., ou avec des orbitales hybrides, constituées de combinaisons linéaires des orbitales précédentes.

Type d'interaction	Exemples	Variation typique d'énergie (eV)	Changement de l'énergie des liaisons dû à l'ionisation
Agrégats métalliques, bande à moitié remplie d'électrons délocalisés	Tous les métaux, Hg ($n < 200$)	0,5 – 3	Faible
Agrégats covalents, liaisons formées par les paires d'électrons qui sont directement dues à l'hybridation s-p	C _n , Si _n , HG _n ($30 < n < 80$)	1-5	Petit
Agrégats ioniques, forces coulombiennes entre les ions	(KF) _n , (NaCl) _n etc.	2-4	Petit
Liaisons hydrogène, interaction dipôle-dipôle forte	(H ₂ O) _n (HF) _n	0,15-0,5	Fort
Agrégats moléculaires, interaction de Van der Waals + contributions covalentes faibles	(I ₂) _n (As ₄) _n (molécules organiques) _n	0,3-1	Fort
Agrégats de Van der Waals, interactions entre dipôle et entre les atomes et molécules avec des structures fermées	(gaz rares) _n Hg _n ($n < 10$) (CO ₂)	0,001-0,3	Très fort

Tableau I-1 : Classification des agrégats suivant les liaisons chimiques intervenant entre les atomes à l'intérieur de l'édifice.

Dans ce travail, nous avons réalisé des agrégats d'éléments simples de métaux purs (Co, Cu, Ag). Nous ne nous sommes donc pas intéressés aux agrégats organiques mais compte tenu de leur importance, nous allons les présenter très succinctement puis nous examinerons plus en détail les agrégats inorganiques et plus particulièrement les agrégats métalliques.

II-2- Les agrégats organiques

Les atomes composant ces édifices sont liés entre eux par une seule et même liaison : la liaison covalente. Celle-ci est caractérisée par la mise en commun de plusieurs électrons qui se trouvent alors localisés entre les atomes sur une liaison **très fortement directive**. Les paramètres géométriques de la liaison covalente, en particulier les angles entre les différentes liaisons, sont déterminés par le degré d'hybridation des orbitales de la liaison. Les propriétés électroniques de ces éléments conduisent à une localisation précise des électrons et à une **géométrie bien définie** associée à une énergie de liaison importante. Ces géométries sont le plus souvent des molécules cages appelées des fullerènes.

II-2-1- Les fullerènes

En pulvérisant une cible de graphite à l'aide d'un laser Nd-YAG, R.E. Smalley et al. [14, 15, 16] trouvèrent de nouvelles combinaisons moléculaires qui ont été étudiées par spectrométrie de masse. Leur surprise fut grande de constater la présence systématique d'une molécule pouvant correspondre à 60 atomes de carbone. La synthèse systématique et l'abondance de cette molécule suggéraient une grande stabilité de cette dernière. Après de longs efforts et de nombreuses maquettes en papier, ils finirent par émettre une hypothèse novatrice : cette molécule était composée uniquement de carbone et avait la géométrie d'un icosaèdre (figure I-2).

Cette molécule fut nommée "buckminsterfullerene" en l'honneur du dôme géodésique réalisé par l'architecte Buckminster Fuller pour une exposition en 1967 à Montréal. En 1990, W. Krätschmer et al. [17] mirent au point une nouvelle méthode de production simple et efficace de molécules de carbone. Un arc électrique est généré entre deux électrodes de graphite dans une atmosphère d'hélium (~100 torr). La suie résultant de l'évaporation des électrodes est ensuite récoltée et purifiée grâce à divers procédés chimiques, pour obtenir une poudre principalement constituée de C₆₀. Grâce à des études de diffraction d'électrons et de

rayons X, la présence d'une structure sphérique avec un réseau hexagonal a été mise en évidence. La preuve attendue était là, le C_{60} est une molécule sphérique basée sur des structures hexagonales et pentagonales. Elle a la forme d'un ballon de football!

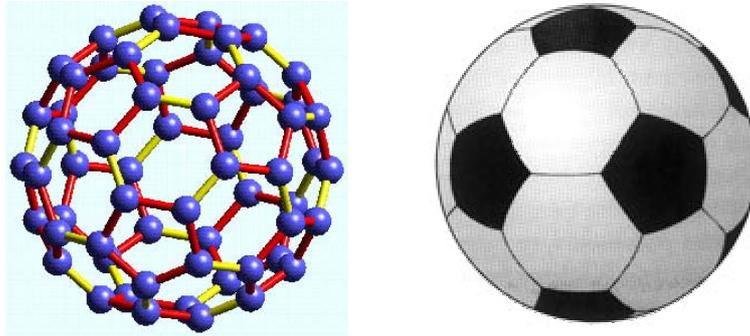


Figure I-2: Structure d'un agrégat composé de 60 atomes de carbone (C_{60}) identifiée à la forme d'un ballon de football.

Aujourd'hui, une multitude d'autres formes ont été trouvées. Le C_{70} n'est plus tout à fait sphérique comme le C_{60} . On a pu montrer que si l'on augmente encore le nombre d'atomes de carbone, cette non sphéricité augmente jusqu'à obtenir de véritables **nanotubes**, voire même de véritables "oignons" moléculaires visibles en microscopie électronique.

II-2-2- Les nanotubes

Apparentés aux fullerènes, c'est en 1991 que les nanotubes de carbone ont été découverts par S. Iijima [18]. L'idée de départ était de synthétiser par arc électrique des fullerènes C_{60} . C'est en observant le résidu déposé lors de ce processus qu'il a constaté la présence de nanotubes. Ce sont des longs cylindres, de quelques nanomètres de diamètre et pouvant atteindre plusieurs micromètres de long, composés de minuscules feuilles de graphite et ayant pour extrémités deux demi-sphères. On distingue parmi eux les SWNT (Single Wall Nanotube) qui sont agencés en une seule feuille enroulée sur elle-même et les MWNT (Multi Wall Nanotube) qui sont organisés en cylindres coaxiaux pouvant contenir jusqu'à 50 feuilles de graphite.

Ces structures possèdent des propriétés remarquables. Elles peuvent se comporter comme des semi-conducteurs et transporter des densités de courant très importantes. Les nanotubes ont une résistance à la rupture de 50 GPa, 10 fois supérieure à la résistance de l'acier. Comme ils sont creux, on cherche à les fonctionnaliser en insérant à l'intérieur des

particules d'autres matériaux. A titre d'exemple, l'insertion d'éléments métalliques tels que le cobalt, le fer ou le nickel présente d'intéressantes potentialités pour réaliser des supports magnétiques. Par ailleurs, leur capacité à se déformer permet d'envisager la réalisation d'actionneurs électromagnétiques, voire de muscles artificiels. Ils disposent aussi d'une grande conductivité thermique (1750-5800 W/mK), supérieure à celle du diamant (800-1200 W/mK), ce qui permettrait de fabriquer des composites destinés à évacuer la chaleur. Enfin, les extrémités des nanotubes leur confèrent un effet de "pointe" lorsqu'un champ électrique leur est appliqué. Ceci peut être mis à profit pour obtenir une émission froide d'électrons par effet de champ. Ils exigent des tensions 5 à 10 fois plus faibles que les autres émetteurs. Cette propriété a déjà été utilisée par les industriels qui ont réussi à réaliser des prototypes d'afficheurs à émission de champ [19].

Aujourd'hui, les chercheurs essaient de synthétiser les nanotubes en grande quantité pour l'industrie de plus en plus gourmande. Concernant les fullerènes C_n , des essais de substitution d'atomes de carbone par des atomes d'autres éléments chimiques [20, 21] (silicium, carbure de silicium) et d'introduction d'atomes à l'intérieur de ces molécules cages sont effectués.

Actuellement, compte tenu des avancées récentes et spectaculaires concernant les nanotubes de carbone, ce domaine de recherche très ouvert est plus développé que celui rassemblant tous les autres éléments chimiques.

II-3- Les agrégats métalliques

Au contraire des éléments covalents, les agrégats de métaux possèdent une liaison très délocalisée et peuvent faire intervenir un grand nombre de liaisons. Les géométries sont plutôt gouvernées par la recherche du **degré de compacité maximal de la structure**. Ces agrégats ne vont donc pas adopter le type de structures vu précédemment, mais plutôt celui de sphères denses.

En considérant justement l'édifice comme une sphère dense, une estimation du nombre d'atomes composant l'agrégat en fonction de son diamètre peut être aisément réalisée (figures I-3 et I-4). Le rayon atomique de Wigner-Seitz r_s permet d'évaluer l'espace occupé (considéré comme sphérique de rayon r_s) par un atome dans l'agrégat de rayon R composé de n atomes.

$$R = r_s \cdot n^{(1/3)} \quad (I-1)$$

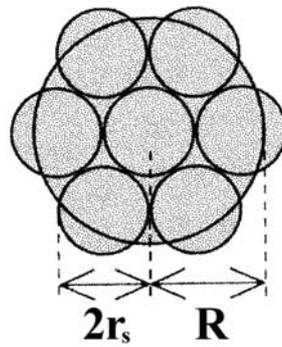


Figure I-3: Schéma d'un agrégat sphérique dense.

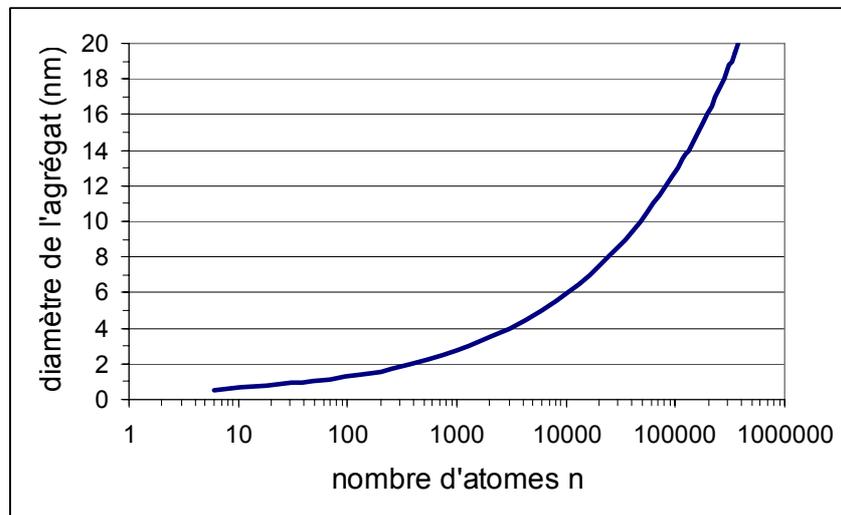


Figure I-4 : Estimation de l'évolution du nombre d'atomes en fonction du diamètre d'un agrégat de cobalt (r_s vaut approximativement 0,1379 nm) d'après l'équation I-1.

Cette approche, bien qu'approximative, présente l'avantage d'être simple et de donner une valeur proche de la réalité. Par exemple, pour le cobalt, une des structures les plus stables, pour un rayon moyen R de 3 nm de diamètre, est l'octaèdre tronqué. La simulation par dynamique moléculaire montre qu'un tel agrégat contient exactement 1289 atomes alors que l'approximation sphérique précédente l'évalue à 1286, soit un très bon accord avec la simulation.

Un autre paramètre très important à prendre en compte, est le rapport c du nombre d'atomes de surface sur le nombre d'atomes du volume.

$$c = \frac{n_s}{n_v} \quad (\text{I-2})$$

Ce coefficient diminue au fur et à mesure que la taille de l'agrégat augmente pour tendre vers 0 lorsque l'on est proche du solide massif. La valeur de ce coefficient est déterminante pour l'étude des propriétés catalytiques.

Globalement, les effets de taille interviennent de manière générale dans le confinement des électrons, dans les propriétés magnétiques, optiques et électriques, ainsi que dans les propriétés thermodynamiques et les transitions de phases.

Il est désormais intéressant de se focaliser sur la particule et plus particulièrement sur les arrangements atomiques stables à sa surface et en son cœur pour des gammes de tailles présentées précédemment. Cette réflexion nous amène à envisager l'éventualité de structures plus stables que d'autres. Ce phénomène se cache derrière "les nombres magiques".

II-3-1- Les nombres magiques

De nombreux auteurs ont observé, lors de la caractérisation par spectrométrie de masse d'un faisceau d'agrégats réalisé par procédés physiques, des pics d'abondance correspondant à l'association d'un nombre précis d'atomes et donc provoquant des discontinuités dans le spectre en masse (Ag [22, 23], Au [24], Cu [23, 24], Na [25, 26], agrégats bimétalliques CuAg_n , Cu_nAl_m , Cu_nIn_m , Ag_nAl_m , Ag_nIn_m , Cu_nPb_m [23]). Les auteurs ont nommé ces nombres particuliers qui réapparaissaient pour différents types d'éléments : "des nombres magiques".

Un exemple relatif aux agrégats de cuivre est présenté sur la figure I-5. L'examen de cette figure et des résultats rapportés dans la référence [27], montrent que la stabilité diminue brutalement lors du passage n vers $(n+1)$, lorsque $n=9, 21, 35, 41, 59\dots$. Du fait de l'ionisation positive des Cu_n^+ détectés, les nombres n_e d'électrons s de valence correspondant sont :

$$n_e = 8, 20, 34, 40, 58$$

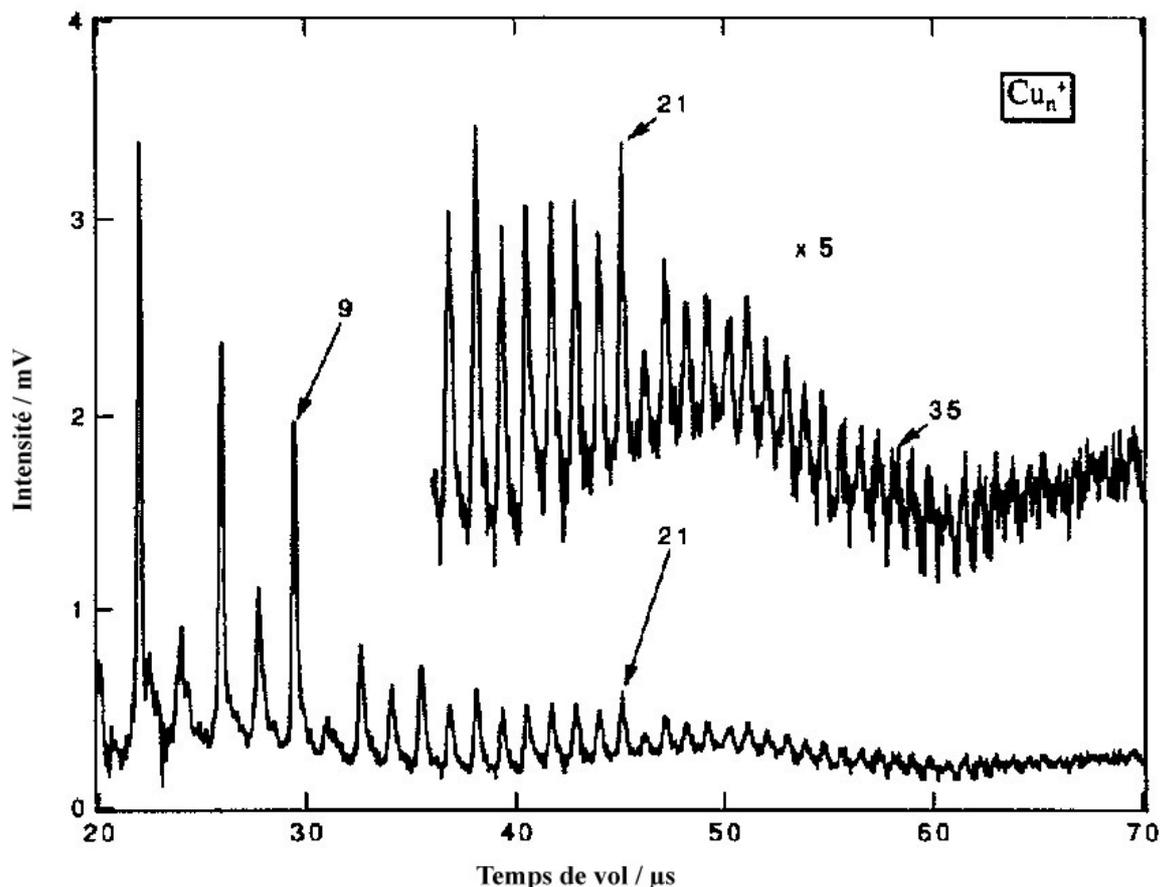


Figure I-5 : Spectre de masse à temps de vol réalisé sur des agrégats purs de Cu^+ [23]. Les nombres indiqués sur la figure correspondent aux agrégats détectés (en nombre d'atomes). L'intensité est très marquée pour $n = 9$ et 21.

L'équipe de Knight et Cohen, à Berkley, a été la première à relier ces discontinuités dans le spectre du sodium [25] à la fermeture de couches électroniques. Ils ont appliqué le modèle du Jellium, bien adapté pour les agrégats alcalins et qui est depuis étendu aux bons conducteurs. Ce modèle tient compte des diverses caractéristiques des agrégats en phase gazeuse que sont l'abondance relative d'une masse donnée, la polarisabilité et le potentiel d'ionisation entre atomes. Il repose sur l'hypothèse que les propriétés des agrégats peuvent être déterminées par les caractéristiques électroniques seules, sans prendre en compte la position des noyaux.

L'agrégat est considéré comme une sphère métallique contenant les électrons de valence. Pour les alcalins, chaque atome fournit un électron s qui est confiné dans un potentiel à symétrie sphérique. L'agrégat est alors représenté par une sphère de cœur positif uniforme et statique entourée d'électrons en mouvement. Lorsque le potentiel est de type oscillateur

harmonique ou de type "puits carré", l'ordre des niveaux est le même à des dégénérescences près :

$$1s^2, 1p^6, (1d^{10}, 2s^2), (1f^4, 2p^6), (1g^{18}, 2d^{10}, 3s^2)...$$

Les remplissages correspondants sont :

$$2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 70...$$

On remarque que les premiers nombres de la suite correspondent aux valeurs de n_e trouvées plus haut, à l'exception de $n_e = 18$, qui expérimentalement apparaît comme une discontinuité nettement moins marquée.

Des spectres de masse réalisés sur des agrégats purs de Pb, Ni et Co ont eux aussi révélé des pics correspondant à des arrangements atomiques particuliers [28].

$$n_a = 7, 13, 55, 147, 309, 561...$$

D'une manière générale, pour les métaux de transition Fe, Ni, Co etc... et les alcalino-terreux Ba, Ca, Mg, les nombres magiques, observés dans les spectres de masse, correspondent beaucoup plus à des organisations atomiques qu'à des remplissages de couches électroniques externes.

III- Forme des agrégats et organisations atomiques

Ces 20 dernières années, de nombreuses recherches théoriques et expérimentales ont porté sur les formes les plus stables engendrées par l'association de quelques atomes. Il s'avère que la synthèse de petits agrégats peut conduire à la formation de structures "exotiques" jamais identifiées dans les matériaux massifs. Dans ce qui suit, nous nous focalisons sur la formation d'agrégats métalliques sur laquelle a porté l'essentiel de notre travail expérimental.

Ces structures sont principalement l'icosaèdre de Mackay [29] et le décaèdre qui possèdent 5 axes de symétrie (figure I-6). Or, la symétrie 5 n'existe pas pour un solide étendu. Comme la forme de l'agrégat et l'organisation atomique sont influencées par l'environnement "extérieur", deux cas vont être envisagés :

- 1^{er} cas : l'agrégat est synthétisé en phase vapeur et on s'intéresse à l'agrégat en vol. Il sera caractérisé dans le faisceau d'agrégats, par différentes techniques telles que la diffraction électronique, les spectres de masse et les investigations EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure),

- 2^{ème} cas : l'agrégat est déposé sur un substrat ou "noyé" dans une matrice. Sa forme et sa structure peuvent alors être notamment caractérisées par microscopie électronique à transmission, par des analyses de réactivité chimique, des méthodes optiques, électriques ou magnétiques.

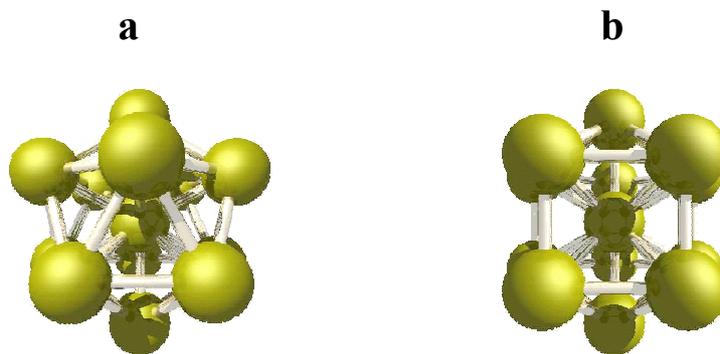


Figure I-6 : Organisation atomique typique de petits agrégats formés de quelques atomes, a) icosaèdre de Mackay [29]: volume régulier formé de 20 faces triangulaires équilatérales, b) décaèdre: volume composé de 10 faces triangulaires équilatérales.

III-1- Structures et géométries d'agrégats en vol

Concernant les agrégats formés en vol, on discerne deux domaines. Celui des petits agrégats (nombre d'atomes n compris entre 3 et une centaine) et celui des agrégats de rayon moyen, compris entre 1 et 5 nm (c'est-à-dire n compris entre 380 et 48000 atomes), où comme dans le réseau, on peut déjà parler de structure.

III-1-1- Petits agrégats constitués d'atomes de nombre n compris entre 3 et 100

Lorsque le nombre d'atomes est faible, il n'y a pas de règle générale pour obtenir la forme des agrégats. Par exemple, concernant les éléments à un électron libre par atome (les alcalins), les géométries obtenues, basées sur la fermeture de niveaux électroniques, (figure I-

7) grâce à la méthode de Hückel [30, 31], donnent de bonnes représentations et correspondent à des formes obtenues avec des calculs plus complexes (dynamique moléculaire).

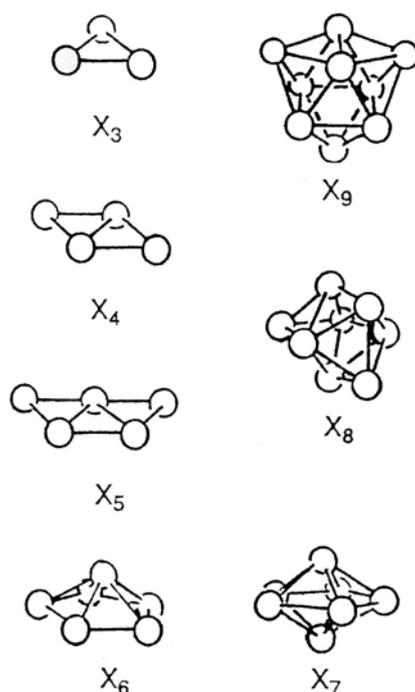


Figure I-7 : Formes les plus stables dans la théorie de Hückel pour les éléments à 1 électron *s* par atome. Agrégats neutres d' X_n , d'après [30].

Des expériences de spectrométrie de masse, réalisées sur des jets ensemencés, ont révélé "des nombres magiques" différents de ceux attendus pour des fermetures de couches externes électroniques. M. Sakurai et al. [32] ont trouvé pour des petits agrégats de métaux de transition (Fe, Ti, Zr, Nb, et Ta), une stabilité pour un nombre d'atomes de 7 et 13. Ils l'ont associée à des structures de bipyramide pentagonale (ou décaèdre) pour $n = 7$ et d'icosaèdre pour $n = 13$; ensuite, le nombre d'atomes, et donc la structure, diffèrent suivant les éléments. Citons entre autre 15 (cubique centré), 19 et 23 (polyicosaèdre) pour le fer, 19 et 25 (polyicosaèdre) pour le titane et 22 et 29 respectivement pour le niobium et le tantale (non attribués). De même, M. Pellarin et al. [28] ont trouvé des structures stables de 55 et 147 pour le cobalt, corrélées à la structure icosaédrique, et des séries de nombres magiques comme 147, 180, 201, 218, 233, 249, 259, qui représentent les nombres d'atomes nécessaires au remplissage des faces pour la structure icosaédrique.

Il convient de noter que dans le cas de certains agrégats covalents de types S_n , Sb_n , il existe un motif de répétition de 8 atomes pour le soufre [33] et de 4 pour l'antimoine [34]. Ceci a été observé jusqu'à $n \sim 200$. Pour les Sn_n et Ge_n l'existence de motifs semble aussi probable.

Comme on vient de le voir pour les petits agrégats, la structure dépend du nombre d'atomes, du matériau et sera aussi très dépendante du procédé de fabrication.

III-1-2- Agrégats de rayon 1-5 nm (380 à 48000 atomes)

Dans ce cas, on peut envisager un arrangement régulier des atomes, c'est-à-dire une structure. Néanmoins, on va retrouver des structures à symétrie 5 de type icosaèdre et décaèdre mais aussi un grand nombre de polyèdres où les arrangements atomiques donneront des structures de type cubique compacte, c'est le cas du cuboctaèdre (figure I-8).

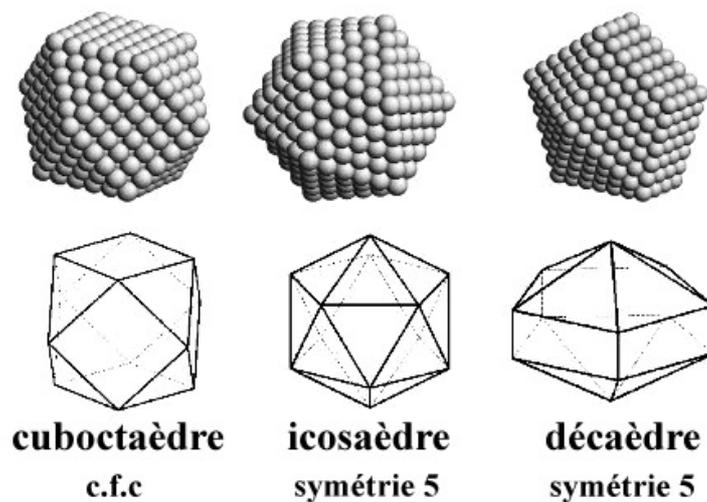


Figure I-8 : Différentes formes obtenues pour des agrégats en vol : seule la première autorise une organisation atomique cubique face centrée (c.f.c.). Les deux autres n'autorisent aucun arrangement atomique connu en terme de solide étendu.

Pour des agrégats métalliques, une approche théorique de type élastique a été développée par Ino [35]. Cet auteur considère deux types d'agrégats (figure I-9).

Il envisage d'abord ceux qui sont des fragments de réseau de structure c.f.c.. La stabilité d'un tel agrégat de rayon moyen R s'écrit :

$$U = - U_c + U_s - U_a$$

Où $U_c = E_c.V(R)$ est une énergie proportionnelle au volume $V(R)$; $U_s = \sum_i \gamma_i.S_i(R)$ dépend des énergies de surface γ_i et des surfaces $S_i(R)$ des différentes faces i ; U_a est une énergie de collage à la surface du support.

Les deux premières formes qui ont été étudiées sont : le tétraèdre "t" et le polyèdre de Wulff "w" qui est une forme particulièrement stable. C'est un octaèdre tronqué qui, en structure c.f.c., présente 8 faces 111 hexagonales et six faces 100 carrées.

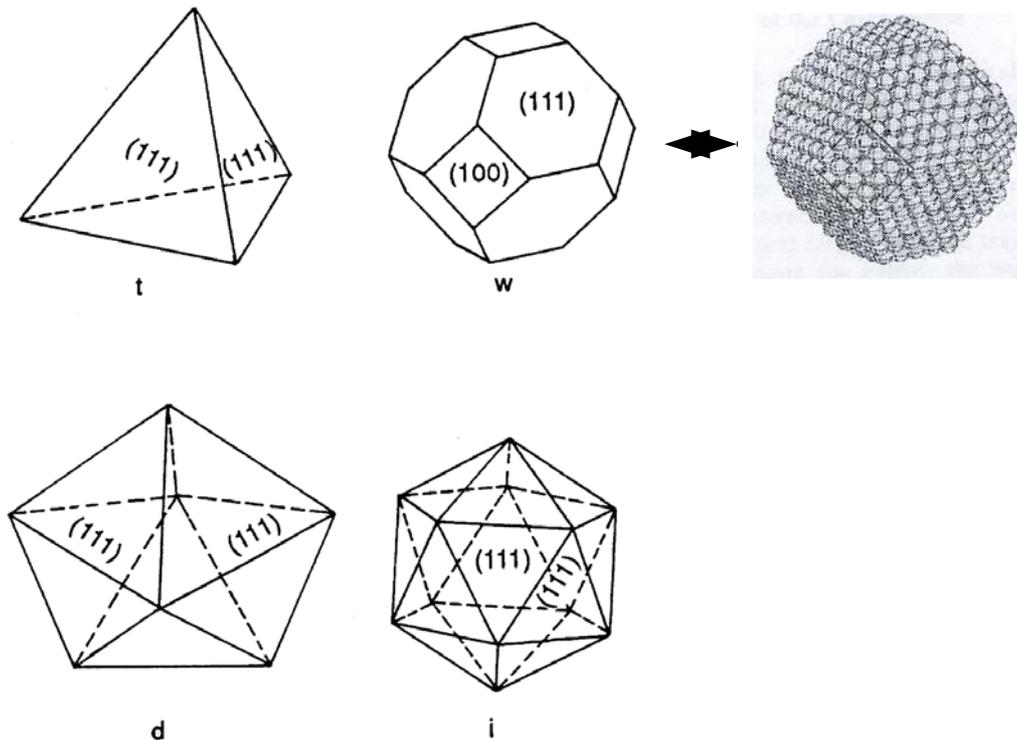


Figure I-9 : Formes étudiées par Ino [35]; t et w sont des fragments de réseau c.f.c.. Les cas d et i sont des assemblages de tétraèdres et ne sont formés qu'au prix d'une déformation de ces derniers.

Les autres agrégats étudiés par Ino ne sont pas des fragments de réseau c.f.c., il s'agit de l'icosaèdre "i" et du décaèdre "d" (ou bipyramide pentagonale). Ces agrégats peuvent être formés à partir de, respectivement 20 et 5 tétraèdres au prix d'une déformation de ces derniers. L'énergie totale s'écrira :

$$U = -U_c + U_s - U_a + U_e + U_t$$

où $U_e = V(R).W$ est l'énergie élastique dépensée dans la déformation des tétraèdres et $U_t = \gamma_t.A(R)$ l'énergie de macle proportionnelle à la surface totale de macle ($A(R)$).

Les résultats de Ino [35] donnent l'évolution avec R de l'énergie des différentes formes. Ils montrent que pour $R < R_{iw}$ (où R_{iw} est un rayon critique dépendant des différents paramètres $E_c, W, \gamma_i, \gamma_t$) l'icosaèdre est la forme la plus stable ; pour $R > R_{iw}$ c'est le polyèdre de Wulff. Il obtient par exemple pour R_{iw} : 5,34 nm pour l'or, 3,38 nm pour le cuivre.

En bon accord, une autre étude, menée par diffraction d'électron sur des agrégats de cuivre en vol et simulée par dynamique moléculaire [36, 37], révèle que l'on passe d'une forme icosaédrique à des polyèdres de structure cubique face centrée pour un rayon de 3,8 nm.

Dans le cadre des métaux, les petits agrégats sont généralement de forme icosaédrique et changent en structures cubiques compactes au dessus d'une taille critique, ce qui se traduit par un arrangement atomique cubique face centrée (c.f.c.) même pour les métaux qui sont hexagonaux compacts (h.c.) dans leur phase massive (par exemple le cobalt). Dans le cas des métaux cubiques centrés (c.c.) dans leur phase massive, un état intermédiaire est attendu entre la phase icosaédrique et la phase cubique centrée. Billas et al. [38] ont démontré, par des mesures magnétiques, cet état de transition pour des particules de fer (transition située vers 100 atomes).

III-2- Structures des agrégats supportés

La structure des agrégats "supportés" par un substrat ou "noyés" dans une matrice peut différer de celle des agrégats en vol. Elle dépend parfois fortement du type de substrat (ou matrice) utilisé. Une étude EXAFS, récemment développée par Baker et al. [39] sur des agrégats de fer, réalisés en vol puis noyés dans de l'argent ou du carbone amorphe, vient de le confirmer.

Des agrégats de fer de 0,75 à 1,25 nm de rayon, soit 150 à 690 atomes, possèdent une structure c.c. lorsqu'ils sont noyés dans de l'argent mais révèlent deux structures, c.c. et c.f.c., lorsqu'ils sont noyés dans du carbone (et ce n'est pas dû à la taille !). Lorsque l'on considère la matrice, il faut prendre en compte de nouveaux facteurs, tels que des effets de ségrégation et de composition. Une étude EXAFS, complétée par une diffraction d'électrons sur un agrégat composé d'Ag et de Co noyés dans du niobium [40], indique que l'agrégat a tendance à former une structure core-shell, un cœur formé par du cobalt c.f.c. entouré par une "coquille" d'argent. Les investigations structurales n'en sont que plus difficiles.

Grâce aux progrès de la microscopie électronique à transmission, les analyses effectuées sur des agrégats déposés apportent maintenant de très intéressantes informations. Les formes, comme les polyèdres de Wulff, des octaèdres, des dodécaèdres ou des icosaèdres discutées plus haut, apparaissent effectivement. De très belles images M.E.T. récemment réalisées par Jamet et al. [41] sur des particules de Fe et de Co, déposées sur du carbone et recouvertes de SiO_x , ont montré qu'un agrégat de Co contenant 2400 atomes avait une forme d'octaèdre tronqué avec une structure c.f.c. tandis qu'un agrégat de Fe contenant 1700 atomes possédait une forme de dodécaèdre avec une structure c.c.. D. Reinhard et al. [42] ont trouvé des structures d'icosaèdres, également pour d'assez gros agrégats d'argent déposés ($R = 4,95$ et $6,8$ nm).

En augmentant continuellement la taille d'un agrégat, on imagine que l'on se rapproche irrémédiablement des propriétés du solide massif et donc de sa structure. C'est ainsi que pour des nanoparticules de cobalt, Kitakami et al. [43] ont montré une transition de la structure c.f.c. vers h.c. (arrangement atomique du solide massif) quand R est compris entre 10 nm et 20 nm. Au dessus de 20 nm, seule la structure h.c. est retrouvée.

Enfin, il faut noter qu'il est possible, dans certains cas, en effectuant un recuit de l'échantillon, de jouer sur la structure et la forme des agrégats [44, 45]. T. Vystavel et al. n'ont observé, quant à eux, aucun changement de forme pour des agrégats de Nb, de forme dodécaèdre rhombique, chauffés à 800°C [46].

En résumé, il semble que les agrégats métalliques en vol ou supportés, dans le domaine de tailles envisagées ici ($R < 10$ nm), ne présentent aucune forme préférentielle. Certains points peuvent cependant être dégagés. En ce qui concerne les très petits agrégats ($n < 100$), aucune géométrie ne se dégage clairement et le fait de rajouter un atome peut changer complètement leur forme. La géométrie de l'agrégat peut être liée soit à la fermeture d'un niveau électronique de valence (éléments monovalents), soit à un arrangement atomique stable énergétiquement. Pour de plus grosses nanoparticules ($1 \text{ nm} < R < 5 \text{ nm}$), les formes à symétrie 5 comme l'icosaèdre et le décaèdre sont prépondérantes pour les agrégats synthétisés en vol. Les particules supportées, elles, adoptent plutôt des formes telles que des polyèdres de Wulff de structure cubique compacte.

Plusieurs études ont montré que la structure icosaédrique des agrégats en vol était le précurseur à un arrangement c.f.c. pour ces mêmes agrégats une fois déposés.

Comme l'icosaèdre est une structure qui minimise l'énergie de surface tandis que les polyèdres de Wulff, à arrangements cubiques compacts, cherchent à minimiser l'énergie de volume, la seule loi qui prévaut est basée sur la minimisation de l'énergie globale. Dans la plupart des cas, nous aurons, au fur et à mesure du grossissement de l'agrégat, une augmentation du nombre d'atomes de volume par rapport au nombre d'atomes de surface et donc une transition de l'icosaèdre vers des polyèdres à organisation atomique c.f.c., ou c.c. et ceci afin de minimiser l'énergie globale intrinsèque de l'agrégat.

Cela dit, compte tenu des procédés de fabrication des agrégats, parfois hors état d'équilibre, et des stabilités de géométries très proches les unes des autres, la forme et la structure d'un agrégat dépendent avant tout des conditions de préparation et de son environnement au moment de son étude.

IV- Quelques propriétés particulières des agrégats métalliques

IV-1- Propriétés physico-chimiques

Lorsque la taille d'un agrégat métallique diminue il se produit toute une série de modifications physiques propres à l'agrégat.

- Contraction de la distance inter-atomique

La diminution de la distance inter-atomique apparaît déjà lorsque l'on compare celle dans le métal massif à celle du dimère (tab I-2).

	X_2	X_∞
Na	3,08	3,71 c.c.
K	3,91	4,62 c.c.
Cu	2,2	2,55 c.f.c.

Tableau I-2 : Distance inter-atomique (en Angström) du dimère (X_2) et du métal massif (X_∞) [31].

Cette règle concerne pratiquement tous les métaux et les exceptions comme le Pd et le Hg sont dues vraisemblablement à un changement radical de la structure chimique lorsque la taille décroît. Plusieurs études expérimentales approfondies de ce phénomène ont été effectuées notamment sur des agrégats de 11 nm d'or [47] où une contraction de 2,4 à 2,9 % est observée et sur des agrégats de cuivre [48, 49] où la contraction est donnée en fonction du diamètre sur la figure I-10.

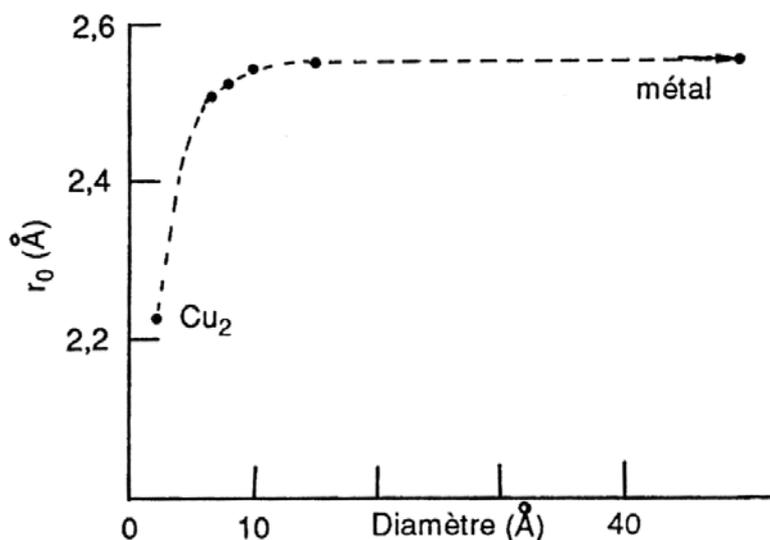


Figure I-10 : Variation de la distance inter-atomique en fonction du diamètre des agrégats de cuivre [48]. Les mesures sont réalisées par EXAFS. Ce phénomène de rétraction s'explique bien par la méthode de Hückel. Un modèle simple, fondé sur le bilan des forces en présence de type attractif (d'origine quantique) et répulsif (d'origine coulombienne), permet d'interpréter ce phénomène.

- Variation de l'énergie de cohésion et donc variation du point de fusion

L'étude de l'évolution de la température de fusion avec la taille des agrégats a donné des résultats très intéressants. Des auteurs ont montré qu'en diminuant la taille de l'agrégat, sa température de fusion diminuait. Buffat et al [50-51] ont étudié, par la diffraction électronique, des échantillons contenant des agrégats d'or ($1 \text{ nm} < R < 15 \text{ nm}$). La température de fusion est donnée par la température à laquelle il y a disparition de l'anneau 220. Les résultats montrent une décroissance rapide de la température de fusion quand le diamètre décroît. Pour une particule de 20 nm de diamètre, la température de fusion est évaluée à environ 1190 K, alors que pour un agrégat de 2,5 nm elle est d'environ 820 K (presque deux fois moins que la température de fusion de l'élément massif $\approx 1337 \text{ K}$). Ceci s'explique bien avec un modèle thermodynamique et n'est finalement qu'une conséquence de la diminution de

l'énergie de cohésion avec la coordination atomique, qui passe de $Z = 12$ à $Z = 2$ quand la taille diminue. Haberland et al [52-54] ont montré récemment que pour de très petits agrégats de sodium (55 à 199 atomes), la température de fusion était inférieure de 33 % à la température de fusion du solide massif et que la courbe de variation de la température de fusion avec la taille n'est pas strictement décroissante mais présentait de nombreuses discontinuités d'évolution (± 50 K).

IV-2- Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des matériaux sont fortement dépendantes de la taille, de la composition, de l'environnement atomique local et de la température. On se doute alors que le comportement magnétique des nanoparticules risque d'être bien différent de celui des matériaux massifs.

La principale source du magnétisme dans les atomes, les agrégats et les solides, vient du courant associé au mouvement des électrons (magnétisme orbital) et au moment intrinsèque des électrons (magnétisme de spin). Le magnétisme est donc lié au comportement des électrons de valence. Pratiquement tous les atomes présentent un moment magnétique qui ne disparaît jamais (règle de Hund). Par contre, concernant les solides massifs, peu d'entre eux présentent une magnétisation spontanée. Il est alors intéressant de connaître comment peut se comporter une entité située entre l'atome (presque toujours "magnétique") et le solide (presque toujours "non magnétique"). Le magnétisme atomique est dû à des électrons qui occupent des orbitales localisées. Par contre, en ce qui concerne les métaux de transition, les électrons responsables du magnétisme occupent des niveaux de conduction "d", ils sont délocalisés. Concernant les agrégats, c'est plutôt cette propriété qui entraînera leur magnétisation spontanée.

IV-2-1- Agrégats en vol

Les premiers calculs, portant sur la structure électronique et sur les propriétés magnétiques de particules de fer, ont prédit un rétrécissement de la bande "d" et un rehaussement de la polarisation du spin, en diminuant le nombre d'atomes de fer dans la particule.

Les premières mesures, réalisées sur des particules (de bande 3d) dans un jet, ont été effectuées au début des années 1990 par les groupes de De Heer [55-57] et de Bloomfield [58-62] en utilisant des champs magnétiques inhomogènes pour dévier les agrégats superparamagnétiques. Dans la mesure où les caractéristiques de l'agrégat sont très dépendantes de la température et que cette température est difficile à définir, l'interprétation des résultats est délicate. Cependant, pour les métaux de transition, dans tous les cas on a observé, dans l'agrégat, une augmentation du moment magnétique par atome [55, 58, 61] (figure I-11) par rapport à celui du solide massif, et même l'apparition de moment magnétique dans des métaux à l'origine paramagnétiques [62] comme Rh.

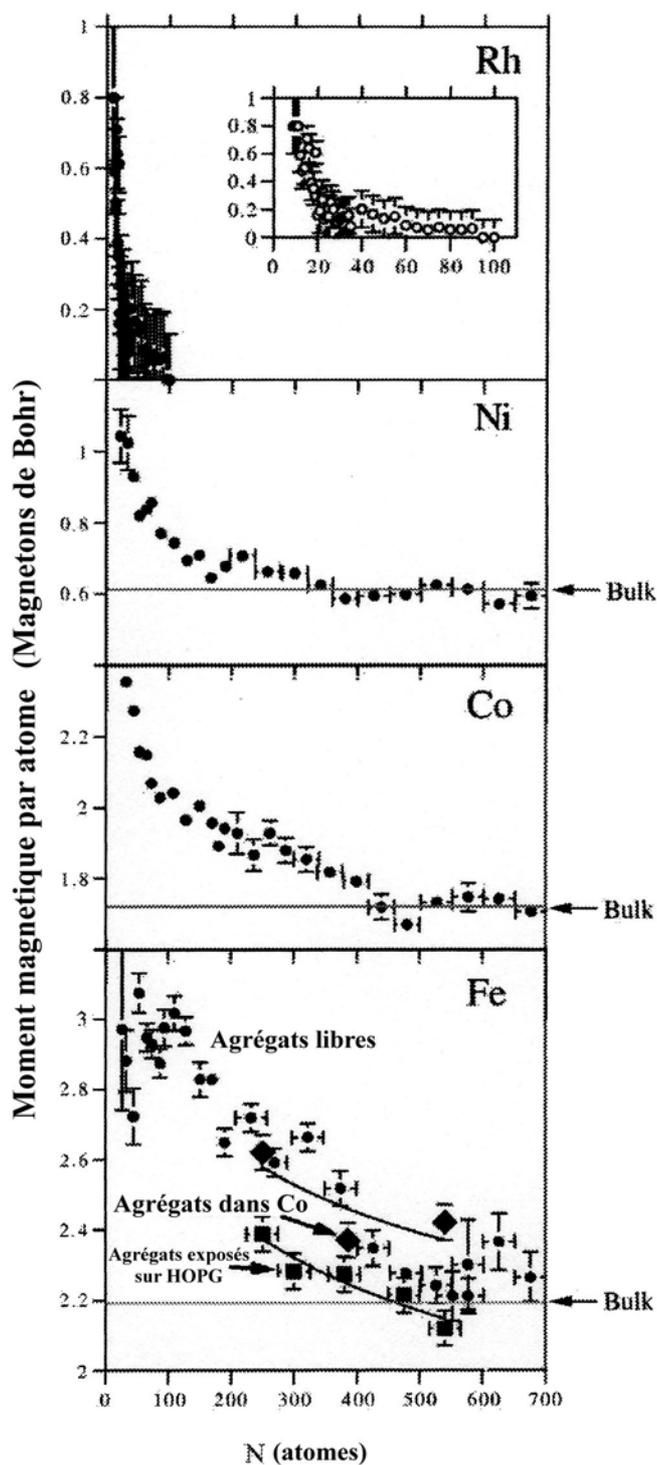


Figure I-11 : Variation du moment magnétique total par atome en fonction du nombre d'atomes composants des agrégats de Rh [62], de Ni, de Co, et de Fe [55]. Le moment magnétique est mesuré par déflexion de particules dans un gradient de champ magnétique [56]. Concernant le fer, des mesures magnétiques de Dichroïsme Circulaire Magnétique des rayons X (XMCD) ont été réalisées sur des agrégats déposés sur H.O.P.G. (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) (■) en ultraviolet [63] et recouverts par une couche de cobalt [64] (◆).

D'autres caractéristiques, comme le rehaussement [65] ou l'abaissement [58, 66] de la température de Curie, ont aussi été observées. De plus, pour de très petits agrégats, un changement radical de comportement a été démontré pour des agrégats de tailles très voisines. Ainsi Knickelbein [67] a mesuré le moment magnétique par atome à $5,5 \mu_B$ dans un agrégat de fer formé de 12 atomes, puis à $2,4 \mu_B$ pour un agrégat formé de 13 atomes (valeur proche de celle du solide massif). Globalement, ces nombreux comportements, pour de très petits agrégats, peuvent être associés à la réduction de la coordination moyenne par atome $\langle Z \rangle$ (figure I-12), à des effets quantiques et à la modification du comportement général des électrons (comme les effets d'écran et de débordement "spillover").

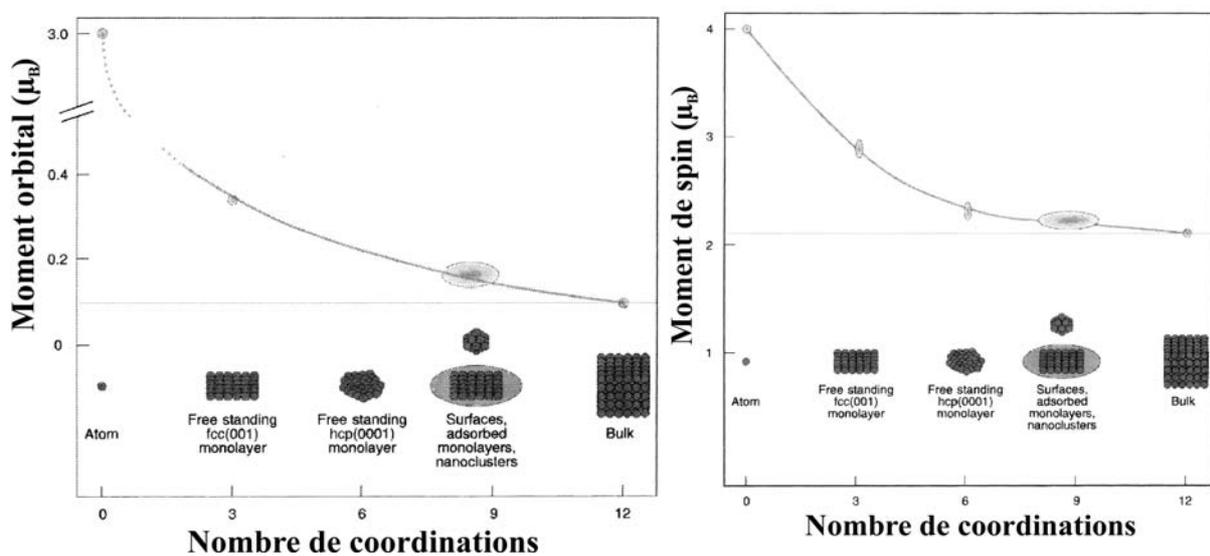


Figure I-12 : Moment magnétique orbital et moment magnétique de spin mesurés sur des structures de Co en fonction du nombre de coordinations atomiques $\langle Z \rangle$ [68].

En résumé, le moment de spin de nanostructures et d'agrégats composés de plus de 100 atomes, montre une augmentation relativement faible alors que le moment orbital peut être augmenté d'un facteur 2 ou 3.

IV-2-2- Particules supportées

Comme pour les agrégats en vol, les nanoparticules supportées ont révélé une augmentation de leur moment orbital et de leur moment de spin. L'axe de facile aimantation de l'agrégat est extrêmement dépendant de sa taille, de sa structure et surtout de sa "forme".

Les modifications entraînées par l'impact de l'agrégat sur une surface peuvent notamment conduire à des déformations et donc être déterminantes pour ses propriétés magnétiques futures.

Pour des agrégats de métaux de transition déposés sur un substrat, une taille inférieure à 5 nm de diamètre leur assure de passer en dessous de la taille critique requise pour être stable énergétiquement afin de former des domaines magnétiques délimités. Ces particules sont alors considérées comme des moments uniques gigantesques, dans lesquelles les atomes qui les composent sont couplés entre eux magnétiquement et peuvent être alignés par l'application d'un champ externe. L'avantage expérimental des agrégats déposés est que l'on contrôle parfaitement leur température grâce à des systèmes cryogéniques. Si l'on considère des particules noyées dans une matrice sans couplage entre elles, à la température de 300 K, l'énergie thermique $k_B.T$ est supérieure à l'énergie d'anisotropie pour chaque particule. Donc toutes les directions de magnétisation sont énergétiquement équiprobables. Les particules ne présentent pas globalement de moments magnétiques stables dans le temps, elles sont **superparamagnétiques**. La magnétisation est alors décrite par la fonction classique de Langevin [69] qui prend en compte le moment magnétique de chaque particule.

On a ainsi:

$$M = N.\mu.\left[\coth\left(\frac{\mu.H}{k_B.T}\right) - \frac{k_B.T}{\mu.H}\right] \quad (\text{I-3})$$

où μ est le moment magnétique de chaque agrégat.

Dans cette situation, des champs magnétiques très élevés et une température très basse sont requis pour atteindre la saturation.

L'agrégat est un milieu complexe pour lequel, à la différence de l'électron ou de l'atome, toutes les directions d'aimantation ne seront pas forcément équivalentes. Considérons un agrégat possédant deux directions de facile aimantation antiparallèles. Lorsque l'aimantation fait un angle θ avec l'axe de ces directions, son énergie est alors :

$$F = K.V. \sin^2\theta \quad (\text{I-4})$$

Pour que l'aimantation puisse se retourner, il faut vaincre une barrière de potentiel qui est donc égale à $K.V$ (V : volume de la nanoparticule, K : énergie magnétocristalline par unité de volume délimité par l'agrégat (constante d'anisotropie)). Le temps de relaxation de l'aimantation sera donné par une loi de type Arrhenius :

$$\frac{1}{\tau} = f_0 \exp\left(-\frac{K.V}{k_B.T}\right) \quad (\text{I-5})$$

où f_0 est la fréquence gyromagnétique naturelle de la particule, $f_0 = 10^{13} s^{-1}$.

Le superparamagnétisme est la conséquence d'un brassage statistique des différentes orientations pendant le temps de mesure de M . On aura donc un comportement superparamagnétique que si le temps de mesure est supérieur à τ et ce comportement disparaîtra pour les basses températures et les grosses tailles de domaines magnétiques.

Le comportement que nous venons d'évoquer concerne des particules individualisées. Cependant, souvent la densité d'agrégats noyés dans une matrice est telle qu'il faut envisager l'interaction entre les agrégats. Ces effets peuvent être dus à des effets dipolaires à grande distance ou à des forces d'échanges à courte distance. Deux régimes ont été identifiés :

- soit les agrégats sont proches mais en dessous du seuil de percolation géographique. Les phénomènes d'échanges et d'interactions dipolaires sont alors pris en compte.
- soit on est au dessus du seuil de percolation, ce qui correspond finalement à un empilement d'agrégats. Le comportement est alors dominé par le couplage d'échange inter-cluster résumé par l'état de CSG (Correlated Spin Glass) décrit par Chudnovsky [70].

Peu d'études portent sur l'empilement d'agrégats, c'est pourquoi un des futurs chapitres concernera l'empilement d'agrégats superparamagnétiques de cobalt, préformés en vol, conduisant à un film ferromagnétique, ainsi que l'étude des effets de couplage entre ces nanoparticules.

IV-3- Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'agrégats métalliques ont été utilisées dès l'antiquité pour créer des verres décoratifs, mais leur origine n'a été étudiée qu'au XIX^{ème} siècle par M. Faraday [71] et modélisée par G. Mie au début du XX^{ème} siècle [72].

Les propriétés optiques des nanomatériaux couvrent de nombreux aspects, tels que l'optique linéaire et non-linéaire, les polariseurs, les capteurs solaires, l'exaltation locale du champ électromagnétique et le marquage moléculaire. Par ailleurs, la réponse optique de nanoparticules permet de remonter à leurs caractéristiques intrinsèques. C'est donc un outil performant pour analyser leurs propriétés fondamentales qui présente l'avantage d'être sans

contact et de permettre d'accéder aux propriétés d'agrégats dans une matrice, pourvu que celle-ci soit transparente.

Là encore, l'étude d'une monocouche d'agrégats ou d'agrégats empilés donnera des résultats sur les interactions entre particules. Les investigations menées sur les agrégats noyés en matrice, suffisamment dispersés, permettront de remonter au comportement d'un agrégat unique en interaction avec son environnement. Suivant la densité d'agrégats présents dans le matériau, des comportements complètement différents sont à envisager.

Lorsque l'on diminue le diamètre d'un agrégat, une modification de sa structure électronique se produit et se traduit obligatoirement par un changement des propriétés optiques [73, 74, 75]. La réponse optique d'un métal est donc directement reliée aux propriétés des électrons et du réseau, via sa constante diélectrique.

Les propriétés optiques spécifiques des agrégats métalliques sont une conséquence de l'apparition d'une résonance dans leur spectre d'absorption : la **résonance plasmon de surface**.

Dans le cas de petites particules de métaux nobles, différentes caractérisations [76, 77, 78, 79] ont prouvé que la résonance plasmon de surface se situe dans la gamme visible du spectre, dans le bleu autour de 400 nm et dans le vert autour de 520 nm pour des petites sphères d'argent et d'or. Elle est responsable des colorations respectivement jaune et rouge des nanomatériaux obtenus en dispersant ces nanoparticules dans une matrice diélectrique transparente (Al_2O_3 par exemple). Dans le cas d'inclusions sphériques de taille quelconque, cet effet est décrit par le modèle de Mie [72]. Pour des tailles suffisamment faibles par rapport à la longueur d'onde optique (typiquement inférieures ou de l'ordre de $\lambda/10$), la coloration peut être plus simplement décrite dans l'approximation quasi-statique. Les caractéristiques de la résonance plasmon de surface, position et largeur spectrales, sensibilité à la polarisation de la lumière, dépendent à la fois des propriétés intrinsèques des agrégats (composition, structure, taille, forme) mais également de leur environnement local et en constituent des signatures.

Les descriptions de bien d'autres propriétés ont été volontairement délaissées afin de ne pas surcharger le manuscrit. Parmi les plus importantes, on peut citer les propriétés de catalyse tout à fait particulières de petites particules qui, en outre, présentent l'avantage d'avoir une grande surface spécifique. La compréhension du comportement chimique de certains de ces nano-objets représente un défi pour les physiciens et les chimistes, le but étant

de comprendre en détails les mécanismes conduisant à l'accélération de réactions. D'une manière générale, une augmentation accrue de l'activité de la particule est observée avec une diminution de sa taille. Par exemple, des expériences réalisées sur des nanoparticules d'or ont montré que celles-ci s'oxydaient alors qu'à l'état massif, l'or est un matériau inerte [80, 81]! De plus, Sanchez et al [82] ont révélé que l'agrégat, composé de 8 atomes d'or, était le plus petit agrégat actif lors de l'oxydation de particules d'or par du monoxyde de carbone. Cet exemple illustre parfaitement les nouvelles propriétés que l'on peut attendre avec des petits agrégats.

Nous venons d'entrevoir une multitude de propriétés physiques et chimiques nouvelles et fort prometteuses que peuvent présenter les nanoparticules métalliques. On peut s'attendre à ce que des films minces, composés d'agrégats empilés sur un substrat ou noyés en matrice, aient à leur tour probablement des propriétés étonnantes. Cependant, il est pour cela nécessaire de maîtriser leur synthèse et leur caractérisation, en faisant appel à des dispositifs expérimentaux relativement lourds et coûteux. Nous allons rapidement passer en revue les différents dispositifs actuels servant à la création de ces nano-objets et aussi à l'élaboration de couches nanostructurées.

V- Les différentes sources d'agrégats

V-1- Sources en général

Une liste non exhaustive concernant différentes sources de production d'agrégats essentiellement par des procédés physiques, est donnée ci-dessous. Plusieurs modes de fabrication sont répertoriés suivant que la formation des particules est réalisée en vol ou sur une surface. Compte tenu des objectifs et du "budget disponible", l'expérimentateur choisira la source la mieux adaptée au type d'agrégats à réaliser. Une étude de leur taille moyenne, de leur distribution en masse et de leur forme pourra alors être mise en œuvre.

Dans la mesure où le générateur que nous avons développé au laboratoire SPCTS lors de ces trois dernières années concerne la synthèse d'agrégats en phase vapeur, nous nous sommes plutôt concentrés sur des sources utilisant ce procédé. Toutefois, pour avoir une vue d'ensemble, d'autres approches sont évoquées.

Pour générer des agrégats supportés, de nombreuses méthodes de synthèse par voies chimique et physique existent. En chimie, certaines méthodes, telles que les systèmes micellaires inverses [83-86], les électrolyseurs et générateurs électrochimiques, les traitements thermiques d'organométalliques en présence de surfactant [87-88], sont bien maîtrisées.

Les méthodes physiques de fabrication de nanoparticules supportées, utilisent le plus souvent, le principe de croissance Volmer-Weber, c'est à dire une croissance en îlot d'un matériau A sur un substrat B [89-95]. Cependant cette méthode présente deux inconvénients majeurs. Tout d'abord, le couple de matériaux de synthèse ne peut être choisi au hasard car il est assujéti au mode de croissance. Ensuite, l'agrégat est formé par diffusion des atomes sur la surface, ce qui entraîne l'absence des structures exotiques à symétrie 5.

Une autre approche, utilisée lorsqu'on souhaite préformer des agrégats en vol, notamment de gaz rare, consiste à réaliser une détente à travers une tuyère de géométrie convenablement choisie afin d'engendrer des processus de nucléation et d'agrégation [96]. Pour les alcalins et les métaux, de nombreuses sources de conception et de géométries diverses et variées sont utilisées par différents groupes, la plupart basées sur le même principe, proposé par Sattler et al [97]. On évapore un liquide ou un solide dans une chambre d'agrégation où réside un gaz froid sous une pression de quelques millibars. Après avoir atteint la sursaturation, grâce aux collisions avec les atomes du gaz inerte, la vapeur se condense et s'agrège. Il existe des exemples du quotidien utilisant le même principe comme la formation de fumée, du brouillard et des nuages.

V-1-1- La source type Sattler

Un creuset chauffé produit une vapeur qui est éjectée à travers un orifice dans une chambre refroidie par circulation d'azote liquide (figure I-13). Cette cavité contient de l'hélium à une pression de l'ordre de 20 mbar. Au contact de l'hélium, la vapeur se refroidit et se condense puis traverse un système d'orifices pour arriver dans une chambre ultra-vide où elle forme un jet libre d'agrégats. L'analyse est effectuée par un spectromètre de masse à temps de vol. Sattler et al. [98] ont montré que s'il n'y a pas d'hélium dans la chambre de nucléation, de l'antimoine chauffé à 800 K conduit à un jet constitué d'atomes et de petits agrégats formés de 2 à 4 atomes. Lorsque l'hélium est introduit, le flux du jet d'espèces métalliques augmente fortement ($\times 1000$ pour He à 20 mbar), il y a ainsi peu d'atomes présents et les agrégats peuvent alors contenir jusqu'à 500 atomes par particule. Ceci démontre l'effet de la présence de l'hélium sur le processus d'agrégation. Le jet d'agrégats en sortie de ce type

de source est continu et un large éventail de tailles d'agrégats peut être produit (de quelques centaines d'atomes à plusieurs dizaines de milliers d'atomes par agrégat). Cette source est particulièrement adaptée à la production de gros agrégats.

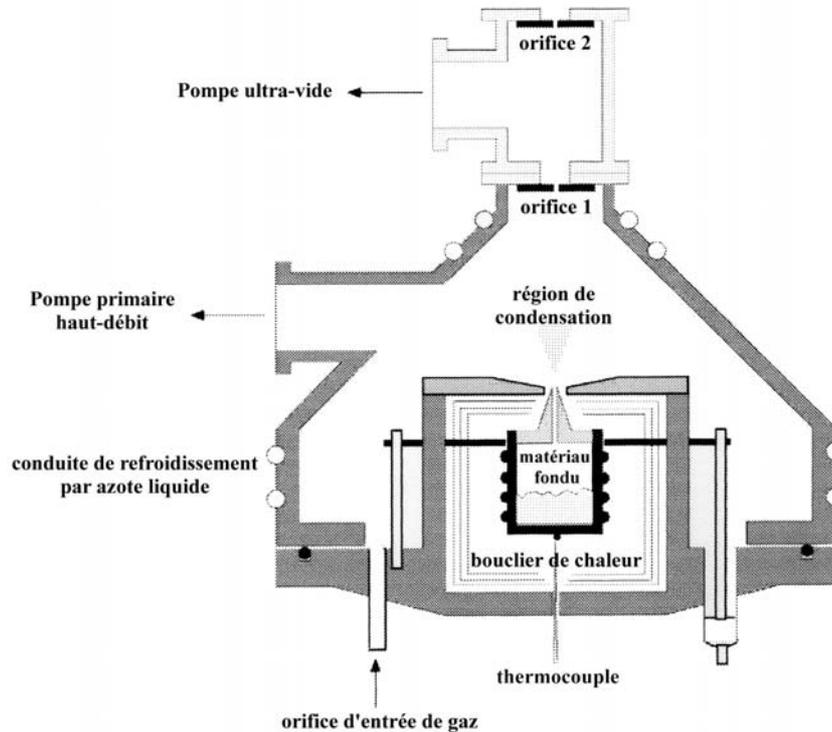


Figure I-13 : Première source réalisée par Sattler et al. utilisant le principe de base de la nucléation forcée par un gaz ambiant [97].

Le principe de cette source type Sattler est utilisé par de nombreuses autres sources. Seuls le mode de vaporisation du matériau et la pression du gaz porteur peuvent changer.

V-1-2- La source de l'équipe de C. Binns

L'équipe de Leicester de C. Binns, utilise une source inspirée du type Sattler pour produire des agrégats de 150 à 700 atomes (1,5 à 2,5 nm de diamètre) de Fer et de Co. Cette source [98] est schématisée figure I-14. Elle produit un flux continu dans lequel la vapeur est générée thermiquement (chauffage par une résistance en tungstène dans un creuset en alumine), puis mélangée à de l'hélium refroidit à 100 K à une pression de 5 mbar. La chambre où se produit le processus d'agrégation est composée de lentilles aérodynamiques [99].

Le transfert d'agrégats est particulièrement efficace grâce au différentiel de pression. La sélection en masse est réalisée dans un filtre quadripolaire après ionisation des nanoparticules par bombardement électronique.

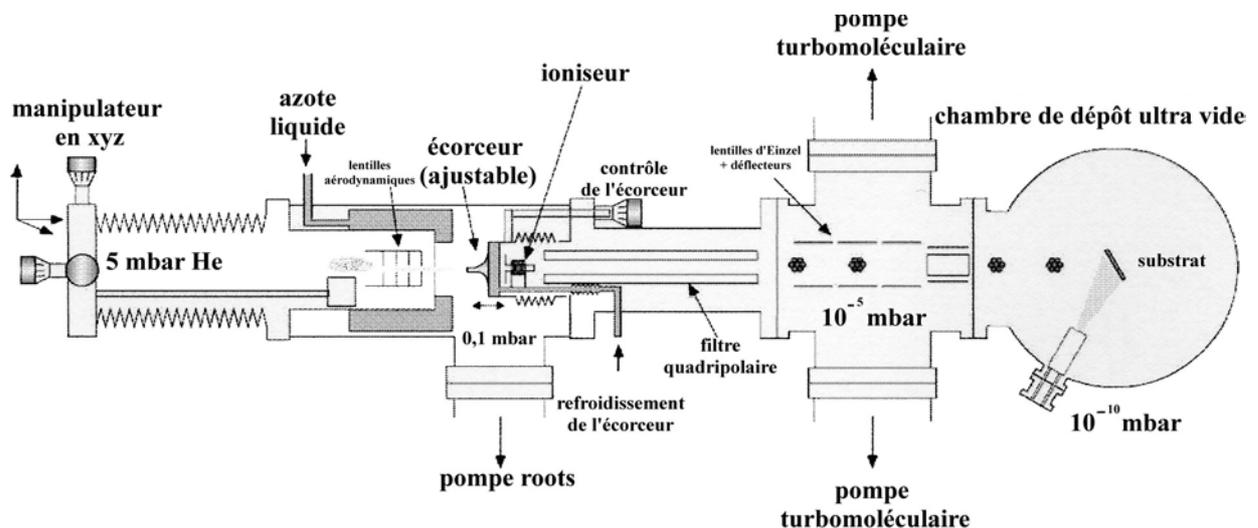


Figure I-14 : Source de type Slatter utilisée par l'équipe du professeur Binns [98].

De nombreux autres laboratoires utilisent des sources basées sur une vaporisation thermique. A titre d'exemples, citons C. Bréchnac et Ph. Cahuzac à Orsay [100] et S.N. Behera à Bhubaneswar, en Inde [101].

Les sources dites à "jet ensemencé" diffèrent de la précédente technique uniquement par la pression beaucoup plus élevée imposée au gaz porteur. Elles peuvent utiliser également un four à haute température pour produire la vapeur métallique à des pressions de quelques atmosphères. Le mélange subit une détente supersonique et quasi-adiabatique à travers une tuyère vers une enceinte sous vide secondaire. Le jet obtenu est continu et plus dense qu'en sortie d'une source Sattler mais la gamme de tailles des nanoparticules est moins étendue (jusqu'à une centaine d'atomes par agrégat).

V-1-3- Sources à arc continu ou pulsé

Ces sources sont très intéressantes car elles permettent l'obtention de flux d'agrégats plus conséquents que les sources par laser pulsé fonctionnant généralement à faible récurrence et cela, à des coûts relativement modestes.

→ *Source développée par Meiwes-Broer*

Un plasma d'espèces évaporées est formé par un arc électrique (décharge) entre une cathode de matériau cible à géométrie particulière et une anode. Le processus d'agrégation est très proche de celui rencontré en évaporation laser. L'équipe de Meiwes-Broer, à Rostock, a développé une source basée sur ce concept schématisé sur la figure I-15 (source PACIS : "pulsed arc cluster ion source" [102]). Ils ont synthétisé des agrégats de fer et d'alliages de fer et de cobalt dans une gamme de tailles allant de trois à une quinzaine de nanomètres de diamètre. Comme précédemment, la nucléation est forcée par l'injection d'un gaz (argon), puis succède une détente dans une chambre ultra-vide (10^{-10} mbar). Toujours pour réduire la quantité de gaz porteur, le jet d'agrégats traverse deux écorceurs. Un des avantages de cette technique est que 10 % des nanoparticules sont naturellement ionisées, ce qui facilite leur étude par spectrométrie de masse.

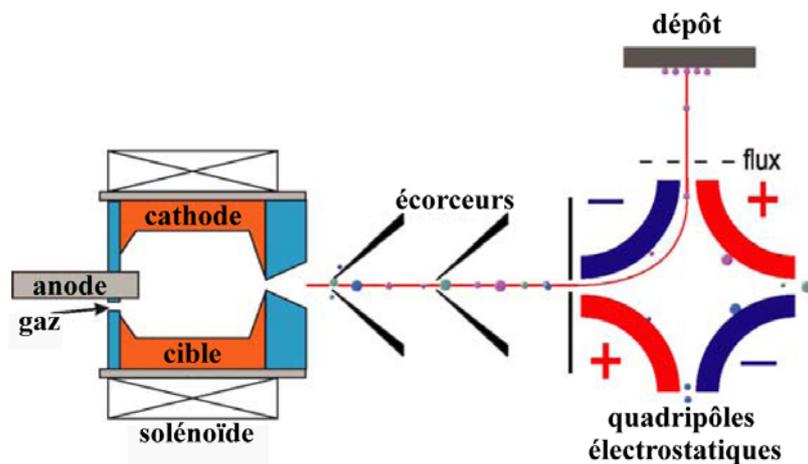


Figure I-15 : Source développée par l'équipe de Meiwes-Broer.

→ *Source développée par Yamamuro et Sumiyama*

Récemment, basée sur le même principe combinant la pulvérisation par arc électrique et la condensation en phase gazeuse, S. Yamamuro et K. Sumiyama ont développé à l'Université de Tohoku au Japon, une nouvelle source (figure I-16).

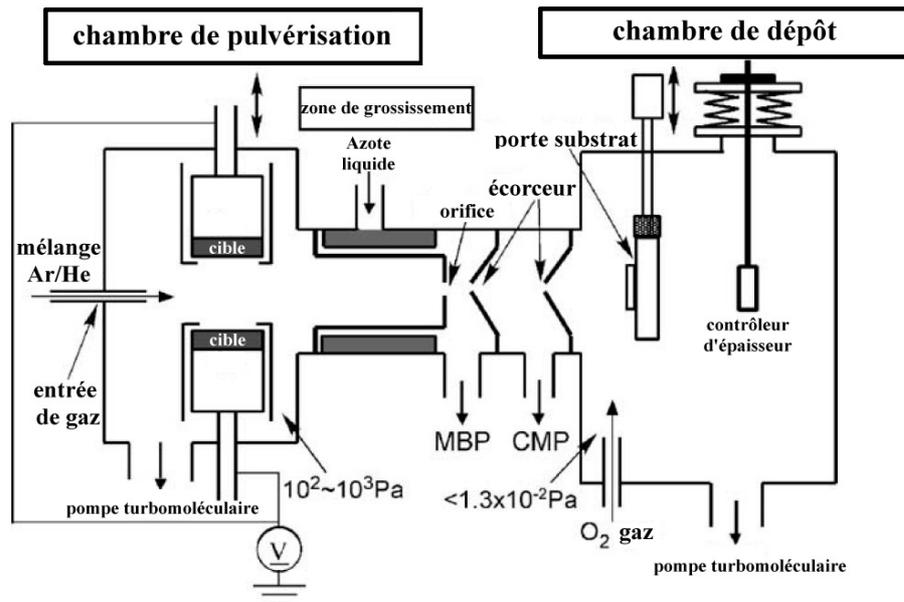


Figure I-16 : Source d'agrégats développée par Yamamuro et Sumiyama [103].

La vaporisation de la cible se fait sous une pression de 180 Pa grâce à une pulvérisation de la cible à 400 W. La région de grossissement des espèces est un tube refroidi par une circulation d'azote liquide. Les agrégats sont ensuite éjectés au travers d'une tuyère et de deux écorceurs, grâce au différentiel de pression assuré par une pompe mécanique (MBP) et une pompe moléculaire (CMP). Yamamuro et al. ont obtenu, en plaçant 2 cibles de cobalt de 70 mm de diamètre dans la chambre de pulvérisation, des agrégats de cobalt de 6, 8,5 et 13 nm de diamètre [103, 104]. Le gaz porteur était soit de l'argon, soit un mélange argon-hélium. Ce même groupe a obtenu des agrégats d'oxyde de Cobalt de 13 nm de diamètre en prenant de l'oxygène comme gaz porteur [105].

→ Source développée par Haberland.

L'équipe d'Haberland (Freiburg) [106] utilisent une source (figure I-17), toujours basée sur le même principe, dans laquelle la température de la chambre de thermalisation est bien contrôlée et peut varier dans une gamme de température étendue.

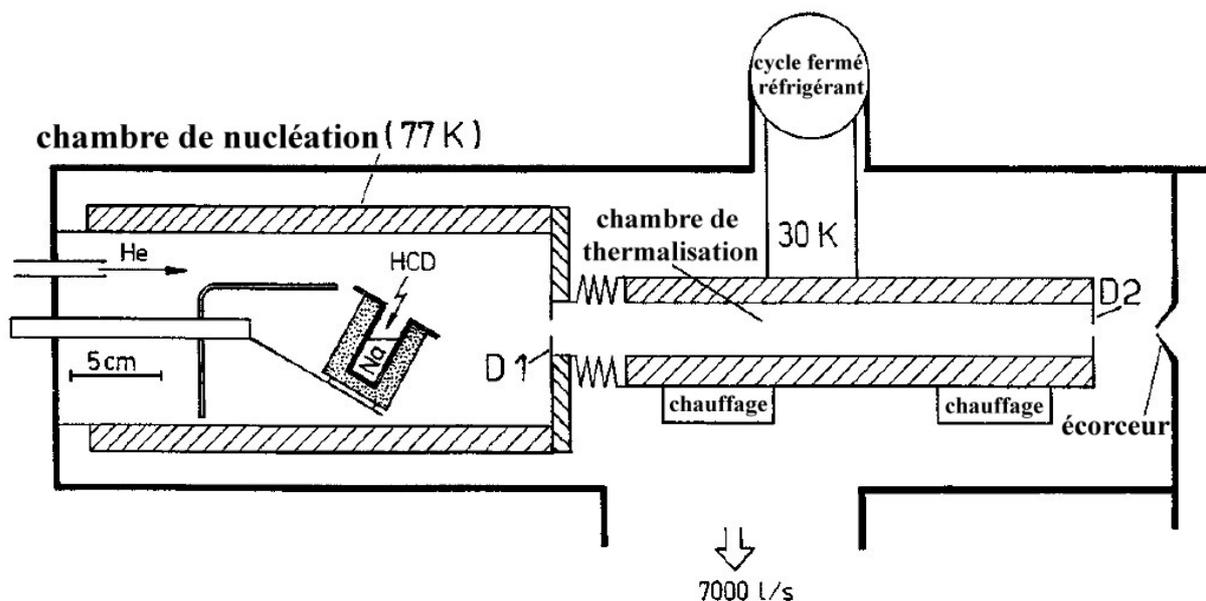


Figure I-17 : Source développée par Haberland et al. [106].

Une décharge électrique de type cathode creuse (Hollow Cathode gas Discharge, HCD) utilise le matériau contenu dans un petit creuset comme cathode. Le processus d'aggrégation commence dans la chambre de nucléation refroidie par circulation d'azote liquide. Une grande partie des agrégats sont naturellement ionisés. La température de la chambre de thermalisation peut varier de **35 K** à **600 K**. Le jet d'agrégats passe ensuite à travers le diaphragme D2 et l'écorceur pour atteindre une chambre ultra-vide accueillant un spectromètre de masse à temps de vol qui permet l'analyse du jet d'agrégats. Cette source a servi notamment à des études sur les agrégats de sodium.

V-1-4- Source magnétron DC

Cette source est basée sur un design développé par Haberland et al. et est commercialisée par la Société Oxford Applied Research Ltd. sous le nom de NC200U Gas Aggregation Nanocluster Source. Le plasma est généré cette fois-ci par une pulvérisation magnétron DC. Le système de condensation est le même que celui de la source Sattler. Le système source possède un bon rendement avec un taux de dépôt, mesuré pour du Cu, supérieur à 0,5 nm/s, à un mètre de la source. Une grande proportion des agrégats produits est naturellement ionisée. L'équipe de De Hosson, à Groningen, utilise cette source pour générer

des agrégats de Co de 10 nm de diamètre [107]. Denby et al. à Manchester synthétisent des agrégats d'or de 2 à 8 nm de diamètre via une source d'évaporation magnétron [108], et obtiennent aussi des résultats concluants en terme de contrôle précis de taille (2 %) et de quantité d'agrégats ionisés (40 %).

V-1-5- La source à vaporisation laser

Dans ce système, la vapeur, servant de précurseur aux nanoparticules, est réalisée par focalisation d'un laser sur le matériau cible. Le plasma généré est brutalement refroidi par une bouffée de gaz inerte sous haute pression (1-10 bars). C'est ce type de source que nous avons développé et utilisé au laboratoire. Elle est décrite en détail chapitre II. Le choix a été motivé par plusieurs critères :

- le groupe d'ablation laser du SPCTS a acquis une grande expérience dans l'utilisation de laser IR et UV et dans l'interaction laser-matière au cours de ces 15 dernières années,
- un générateur à agrégats utilisant l'ablation laser peut générer toutes sortes de matériaux même les plus réfractaires et peut synthétiser des agrégats de composition chimique complexe, avec une taille de l'ordre de 1 à 10 nm de diamètre. Elle est donc particulièrement flexible.

Son seul inconvénient est que le rendement en terme d'épaisseur de dépôt est faible, du moins sur notre dispositif expérimental fonctionnant à faible récurrence laser. Cependant, ce faible taux de dépôt n'affecte en rien les caractérisations. Par ailleurs, les films fabriqués au laboratoire sont destinés à des études de base et à la démonstration de faisabilité de composants pour la microélectronique et l'optique ce qui ne nécessite que très rarement le dépassement de 500 nm d'épaisseur.

Ce type de source, reposant sur des concepts initiaux proposés par Smalley [14, 15] est basée sur l'évaporation par ablation laser couplée à un gaz porteur pour générer des agrégats. Compte tenu de sa souplesse, ce procédé est de plus en plus utilisé. Depuis 1985, d'importants perfectionnements ont été apportés. Les précurseurs dans ce domaine ont été l'équipe du Professeur A. Perez [109] à l'Université de Lyon qui, depuis une douzaine d'années, obtient de remarquables résultats, aussi bien sur des agrégats covalents [110-111] que sur des métaux [112-113]. Ils peuvent désormais synthétiser des agrégats bimétalliques à l'aide d'un système bi-cibles [114]. Citons aussi Kreibig et al. [115] à l'Université de Aachen en Allemagne,

Suzuki et al. [32] à l'Université de Tohoku au Japon et A. Giardini Guidoni et al. à l'Université de Rome en Italie [116-117].

Notons que de nouvelles méthodes, utilisant uniquement l'ablation laser comme processus de synthèse d'agrégats émergent actuellement [118-119], donnant lieu désormais à deux autres procédés en plein essor; celui consistant à réaliser une ablation laser de la cible sous un liquide de couverture [120-124] et celui utilisant l'ablation laser en régime femto-seconde [125]. Une étude, basée sur la première méthode, a d'ailleurs démarré récemment au laboratoire dans le cadre de la thèse de 3^{ème} cycle de S. Rives.

V-2- Autres sources

Il existe d'autres types de sources dont le principe physique ne repose pas sur la condensation d'une vapeur métallique dans un gaz inerte. A titre d'exemples, on peut citer:

- la source LIMS (liquid metal ion source) [126] dans laquelle du métal fondu recouvrant une électrode en tungstène est portée à un potentiel élevé. Des gouttelettes métalliques chargées vont apparaître et se fragmenter,

- des sources à pulvérisation ionique (ions césium Cs^+), qui arrachent des agrégats de la surface bombardée [127].

Notre objet n'était pas de faire une étude exhaustive des sources d'agrégats en vol, et pour plus d'information, le lecteur pourra se référer notamment aux articles de revues de J. Bansmann et al. [128], de C. Binns [129], de K. Sumiyama [130] et à l'ouvrage de P. Milani et S. Ianotta [131].

BIBLIOGRAPHIE : chapitre I

- [1] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Schirra, T. Schiestel, H. Schmidt, R. Felix, J. Magn. Magn. Mat. **194**, p185–196 (1999).
- [2] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Föhling, R. Felix, J. Magn. Magn. Mat. **201**, p413-419 (1999).
- [3] A. Jordan, R. Scholz, K. Maier-Hauff, M. Johannsen, P. Wust, J. Nadobny, H. Schirra, H. Schmidt, S. Deger, S. Loening, W. Lanksch, R. Felix, J. Magn. Magn. Mat. **225**, p118-126 (2001).
- [4] A. Jordan, T. Rheinlander, N. Waldofner, R. Scholz, J. Nanopart. Res. **5**, p597-600 (2003).
- [5] U. Gneveckow, A. Jordan, R. Scholz, V. Bruss, N. Waldofner, J. Ricke, A. Feussner, B. Hildebrandt, B. Rau, P. Wust, Med. Phys. **31**, p1444-1451 (2004).
- [6] M. Johannsen, B. Thiesen, A. Jordan, K. Taymoorian, U. Gneveckow, N. Waldöfner, R. Scholz, M. Koch, M. Lein, K. Jung, S. Loening, in press.
- [7] L. Barraud, P. Merle, E. Soma, L. Lefrançois, S. Guerret, M. Chevallier, C. Dubernet, P. Couvreur, C. Trépo, L. Vitvitski, J Hepatol. **42**(5), p736-743 (2005).
- [8] A. Laurand, A. Laroche-Clary, A. Larrue, S. Huet, E. Soma, J. Bonnet, J. Robert, Anticancer Res. **24**(6), p3781-3788 (2004).
- [9] N. Aouali, H. Morjani, E. Soma, D. Costantini, M. Manfait, Int J Oncol. **23**(4), p1195-1201 (2003).
- [10] A. Dembri, M.J. Montisci, J.C. Gantier, H. Chacun, G. Ponchel, Pharm Res. **18**(4), p467-473 (2001).
- [11] M. Dreja, J. Noglich, J. Josa, Tenside Surfactants Deterg. p180-186 (2004).
- [12] M. Dreja, J. Noglich, J. Josa, Henkel KGaA, The Surfactants & Detergents Division Newsletter (2004).
- [13] R. Rauline, Eur. Pat. 0 501227A1, to Cie. Generales de Etablissements Michelin-Michelin & Cie. (1992). (brevet Michelin Rauline)
- [14] T.G. Dietz, M.A. Duncan, D.E. Powers, R.E. Smalley, J. Chem. Phys. **74**(11), (1981).
- [15] R.E. Smalley, Laser Chem. **2**, p167-184 (1983).
- [16] R.E. Smalley Accounts of Chemical Research **25**, p98-105 (1992).
- [17] W. Krätschmer et al., Nature **347**, p354-358 (1990).

- [18] S. Lijima, *Nature* **354**, p56-58 (1991).
- [19] W.B. Choi, D.S. Chung, J.H. Kang, H.Y. Kim, Y.W. Jin, I.T. Han, Y.H. Lee, J.E. Jung, N.S. Lee, G.S. Park, J.M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **75**(20), (1999).
- [20] P. Kechelian, Thèse de doctorat de 3ème cycle de l'Université de Lyon I, Couches minces nanostructurées de silicium et de carbure de silicium préparés par dépôt de petits agrégats : Structures et propriétés électroniques, N°304-1998 (1998).
- [21] C. Ray, Thèse de doctorat de 3ème cycle de l'Université de Lyon I, Etude des agrégats mixtes bicovalents, N°165-1999 (1999).
- [22] I. Katakuse, T. Ichikara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai, H. Matsuda, *Int. J. Mass. Spectro.* **67**, p229 (1985).
- [23] Y. Yamada, A.W. Castleman, *J. Chem. Phys.* **97** p4543, (1992).
- [24] I. Katakuse, T. Ichikara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai, H. Matsuda, *Int. J. Mass. Spectro.* **74**, p33 (1986).
- [25] W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders, M.Y. Chou, M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **52**, p2141 (1984).
- [26] W.D. Knight, W.A. de Heer, W.A. Saunders, *Z Phys. D* **3**, p9 (1986).
- [27] I. Katsuke, T. Ichikara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai, H. Matsuda, *int. J. Mass. Spectr.* **74**, p33 (1986).
- [28] M. Pellarin, B. Baguenard, J.L. Vialle, J. Lermé, M. Broyer, J. Miller, A. Perez, *Chem. Phys. Lett.* **217**, p349-356 (1994).
- [29] A.L. Mackay, *Acta Cryst.* **15**, p916-918 (1962).
- [30] D.M. Lindsay, Y. Wang, T.F. George, *J. Chem. Phys.* **86**, p3500 (1987).
- [31] P. Joyes, *les agrégats inorganiques élémentaires*, ed les éditions de physique (1990).
- [32] M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama, K. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **111**(1), p235-238 (1999).
- [33] T.P. Martin, *Surf. Sci.* **156**, p184 (1985).
- [34] J. Mühlbach, E. Recknagel, K. Sattler, *Surf. Sci.* **106**, p188 (1981).
- [35] S. Ino, *J. Phys. Soc. Jap.* **27**, p941 (1969).
- [36] D. Reinhard, B.D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti, and R. Monot, *Phys. Rev. Lett.* **79**(8), p1459-1462 (1997).

- [37] D. Reinhard, B.D. Hall, P. Berthoud,, S. Valkealahti, R. Monot, Phys. Rev. B **58**(8), p4917-4926 (1998).
- [38] I.M.L. Billas, J.A. Becker, A. Châtelain, W.A. De Heer, Phys. Rev. Lett. **71**, p4067–4070 (1993).
- [39] S.H. Baker, M. Roy, S.J. Gurman, S. Louch, A. Bleloch, C. Binns, J. Phys. : Condens. Matter. **16**, p7813-7821 (2004).
- [40] L. Favre, S. Stanescu, V. Dupuis, E. Bernstei, T. Epicier, P. Melinon, Appl. Surf. Sci. **226**, p265–270 (2004).
- [41] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, V. Dupuis, P. Melinon, A. Perez, Phys Rev B **69**, p24401 (2004).
- [42] D. Reinhard, B.D. Hall, D. Ugarte, R. Monot, Phys. Rev. B **55**(12), p7868-7881 (1997).
- [43] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, Phys. Rev. B **56**(21), p13849-13854 (1997).
- [44] I.N. Kholmanov, E. Barborini, S. Vinati, P. Piseri, A. Podesta, C. Ducati, Nanotech. **14**, p1168–1173 (2003).
- [45] T. Vystavel, G. Palantzas, S.A. Koch, J.Th.M. De Hosson, Appl. Phys. Lett. **82**(2), (2003).
- [46] T. Vystavel, G. Palantzas, S.A. Koch, J.Th.M. De Hosson, Appl. Phys. Lett. **83**(19), (2003).
- [47] M.B. Gordon, F. Cyrot-Lackmann, M.C. Desjonquères, Surf. Sci. **80**, p159 (1979).
- [48] P.A. Montano, G.K. Shenoy, E.E. Alp, W. Schulze, J. Urban, Phys. Rev. Lett. **19**, p2076 (1986).
- [49] P. Jiang, F. Jona, P.M. Marcus, Phys. Rev. B **36**, p6336 (1987).
- [50] P.A. Buffat, Thin Solid Films **32**, p283 (1976).
- [51] Ph. Buffat, J.P. Borel, Phys. Rev. A **13**(6), (1976).
- [52] R. Kusche, T. Hippler, M. Schmidt, B. von Issendor, H. Haberland, Eur. Phys. J. D **9**, p1-4 (1999).
- [53] M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorff, H. Haberland, Nature **393**, (1998).
- [54] H. Haberland, T. Hippler, J. Donges, Ol. Kostko, M. Schmidt, B. von Issendorff, Phys. Rev. Lett. **94**, p35701 (2005).
- [55] I.M.L. Billas, A. Châtelain, W.A. de Heer, Science **265**, p1682 (1994).
- [56] W.A. de Heer, P. Milani, A. Châtelain, Phys. Rev. Lett. **65**, p488 (1990).

- [57] I.M.L. Billas, J.A. Becker, A. Châtelain, W.A. de Heer, Phys. Rev. Lett. **71**, p4067 (1993).
- [58] J.P. Bucher, D.C. Douglass, L.A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett. **66**, p3052 (1991).
- [59] D.C. Douglass, J.P. Bucher, L.A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett. **68**, p1774 (1992).
- [60] D.C. Douglass, A.J. Cox, J.P. Bucher, L.A. Bloomfield, Phys. Rev. B **47**, p12874 (1993).
- [61] A.J. Cox, J.G. Louderback, L.A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett. **71**, p1079 (1993).
- [62] A.J. Cox, J.G. Louderback, L.A. Bloomfield, Phys. Rev. B **49**, p12295 (1994).
- [63] K.W. Edmonds, C. Binns, S.H. Baker, M.J. Maher, S.C. Thornton, O. Tjernberg, N.B. Brookes, J. Magn. Magn. Mater. **231**, p113 (2001).
- [64] K.W. Edmonds, C. Binns, S.H. Baker, M.J. Maher, S.C. Thornton, O. Tjernberg, N.B. Brookes, J. Magn. Magn. Mater. **220**, p25 (2000).
- [65] D. Gerion, A. Hirt, A. Châtelain, Phys. Rev. Lett. **83**, p532 (1999).
- [66] D. Gerion, A. Hirt, I.M.L. Billas, A. Châtelain, W.A. de Heer, Phys. Rev. B **62**, p7491 (2000).
- [67] M.B. Knickelbein, Chem. Phys. Lett. **353**, p221 (2002).
- [68] C. Binns, Surf. Sci. Rep. **44**, p1-49 (2001).
- [69] C.P. Bean, J.D. Livingston, J. Appl. Phys. **30**, p120S (1959).
- [70] E.M. Chudnovsky, J. Appl. Phys. **64**(10), p5770-5775 (1988).
- [71] M. Faraday, Philos. Trans. R. Soc. (London) **147**, p145 (1857).
- [72] G. Mie, Am. Phys. **25**, p377 (1908).
- [73] A. Pinchuk, U. Kreibig, A. Hilger, Surf. Sci. **557**, p269-280 (2004).
- [74] C. Noguez, Opt. Mat. **27**, p1204-1211 (2005).
- [75] V.M. Shalaev, Phys. Rep. **272**, p61-137 (1996).
- [76] G. Celep, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, L. Arnaud, J.R. Huntzinger, J.L. Vialle, M. Broyer, B. Palpant, O. Boisron, P. Mélinon, Phys. Rev. B **70** p165409 (2004).
- [77] B. Prével, B. Palpant, J. Lermé, M. Pellarin, M. Treilleux, L. Treilleux, L. Saviot, E. Duval, A. Perez, M. Broyer, Nanostruc. Mat. **12**, p307-310 (1999).
- [78] B. Palpant, Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université de Lyon, Effets de taille dans la réponse optique d'agrégats de métaux nobles en matrice : Etude expérimentale et interprétation théorique, N°214-1998 (1998).

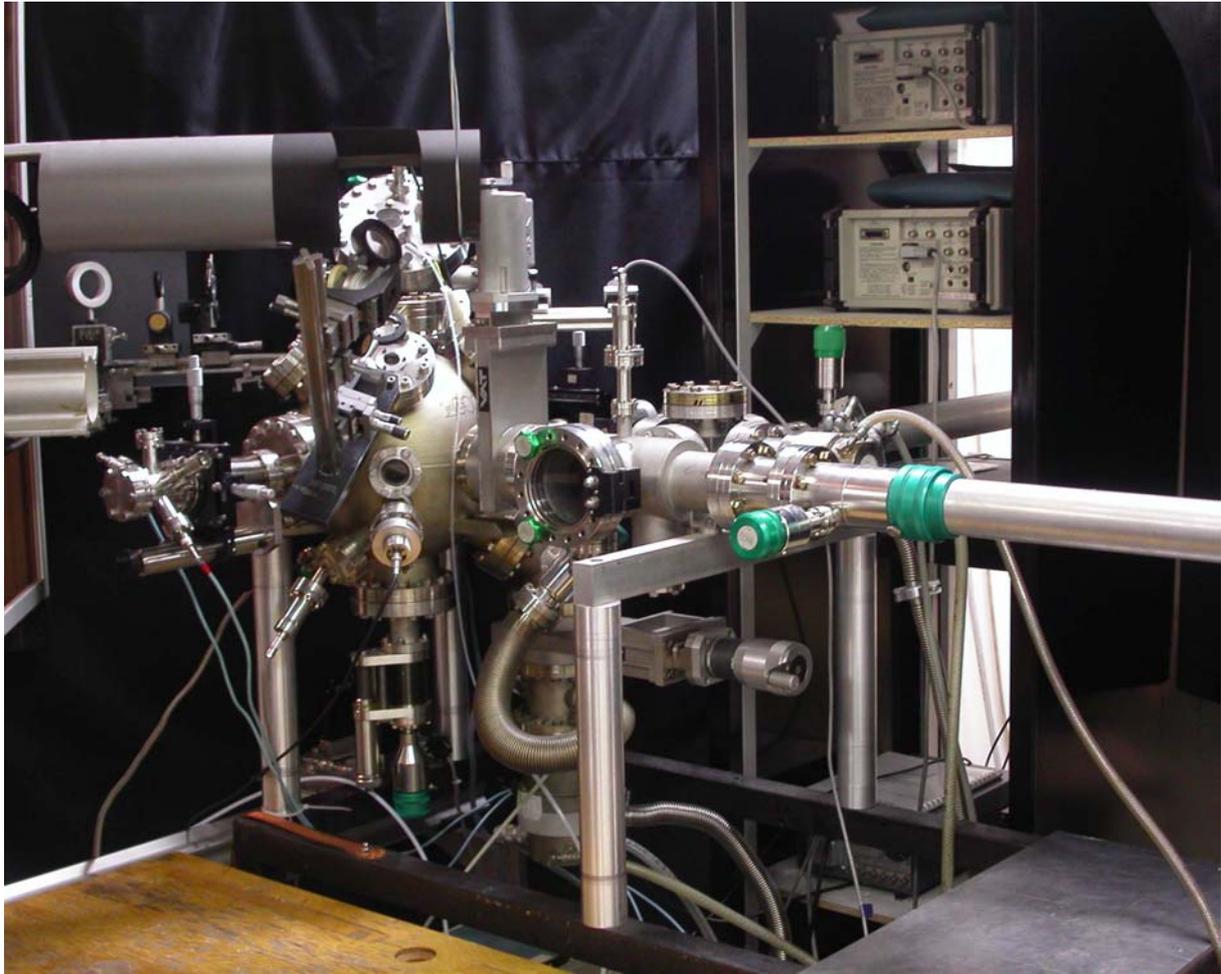
- [79] M. Maillard, Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université de Paris VI, Synthèse, organisation et anisotropie optique de nanocristaux d'argent, N°XX-(2002).
- [80] J.D. Grunwaldt, A. Baiker, *J. Phys. Chem. B* **103**, p1002 (1999).
- [81] M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, *Science* **281**, p1647 (1998).
- [82] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.D Schneider, H. Hakkinen, R.N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem.* **103**, p9573 (1999).
- [83] J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, *Phys. Rev. B* **51**(17), p11527-11532 (1995).
- [84] J. Legrand, Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université de Paris VI, Synthèse, caractérisation et organisation de nanocristaux de Nickel et de Cobalt. Etude des propriétés magnétiques collectives à deux et trois dimensions, N°6142-2001 (2001).
- [85] V. Russier, C. Petit, J. Legrand, M.P. Pileni, *Appl. Surf. Sci.* **164**, p193–199 (2000).
- [86] J. Legrand, C. Petit, D. Bazin, M.P. Pileni, *App. Surf. Sci.* **164**, p186–192 (2000).
- [87] Y. Chushkin, M. Ulmeanu, S. Luby, E. Majkova, I. Kostic, P. Klang, V. Holy, Z. Bochnicek, M. Giersig, M. Hilgendorff, T.H. Metzger, *J. Appl. Phys.* **94**(12), (2003).
- [88] G. Compagnini, *Appl. Surf. Sci.* **226**, p216–225 (2004).
- [89] V. Dureuil, C. Ricolleau, M. Gandais, C. Grigis, J.P. Lacharme, A. Naudon, *J. Cryst. Growth*, **233**, p737-748 (2001).
- [90] R. Desfeux, A. Da Costa, W. Prellier, *Sur. Sci.* **497**, p81-92 (2002).
- [91] M.E. Hawley, G.W. Brown, P.C. Yashar, C. Kwon, *J. Cryst. Growth* **211**, p86-92 (2000).
- [92] P. Katiyar, D. Kumar, T.K. Nath, A.V. Kvit, J. Narayan, S. Chattopadhyay, W.M. Gilmore, S. Coleman, C.B. Lee, J. Sankar, R.K. Singh, *Appl. Phys. Lett.* **79**(9), p1327-1329 (2001).
- [93] A.K. Pradhan, *Appl. Surf. Sci.* **220**, p26-29 (2003).
- [94] P.P. Ong, Y. Zhu, *Physica E* **15**, p118-123 (2002).
- [95] D. Babonneau, F. Petroff, J.L. Maurice, F. Fottar, A. Vaurès, A. Naudon, *Appl. Phys. Lett.* **76**(20), (2000).
- [96] O.F. Hagena, W. Obert, *J. Chem. Phys.* **56**(5), (1972).
- [97] J. Mühlbach, K. Sattler, E. Recknagel, *Surf. Sci.* **106**, p18 (1981).
- [98] S.H. Baker, S.C. Thornton, K.W. Edmonds, M.J. Maher, C. Norris, C. Binns, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, p3178 (2000).

- [99] H.V. Trafreshi, P. Piseri, E. Barborini, G. Benedek, P. Milani, J. Nanoparticle Res. **4**, p511 (2002).
- [100] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, Phys. Rev. B **49**, p2825 (1994).
- [101] G.V. Ravi Prasad, B.K. Patel, S. Chakravarty, R. Mythili, M. Vijaylakshmi, B.R. Sekhar, S.N. Sahu, V.S. Ramamurthy, S.N. Behera, Cur. Sci. **80**(2), (2001).
- [102] H.R. Siekmann, Ch. Lüder, J. Faehrmann, H.O. Lutz, K.H. Meiwes-Broer, Z. Phys. D **20**, p417 (1991).
- [103] S. Yamamuro, K. Sumiyama, T. Kamiyama, K. Suzuki, J. Appl. Phys. **86**(10), (1999).
- [104] D.L. Peng, K. Sumiyama, T.J. Konno, T. Hihara, S. Yamamuro, Phys. Rev. B **60**(3), (1999).
- [105] K. Sumiyama, T. Hihara, D.L. Peng, R. Katoh, Sci. Techn. Adv. Mat. **6**, p84-90 (2005).
- [106] M. Schmidt, R. Kusche, We. Kronmüller, B. von Issendorff, H. Haberland, Phys. Rev. Lett. **79**(1), (1997).
- [107] S.A. Koch, R.H. te Velde, G. Palasantzas, J.Th.M. De Hosson, Appl. Surf. Sci. **226**, p185-190 (2004).
- [108] P.M. Denby, D.A. Eastham, Appl. Phys. Lett. **79**, p2477 (2001).
- [109] V. Paillard, P. Mélinon, V. Dupuis, J.P. Perez, A. Perez, Phys. Rev. Lett. **71**(25), (1993).
- [110] V. Paillard, P. Mélinon, V. Dupuis, A. Perez, J.P. Perez, G. Guiraud, J. Fornazero, G. Panczer, Phys. Rev. B **49**(16), (1994).
- [111] M. Pellarin, C. Ray, J. Lermé, J.L. Vialle, M. Broyer, X. Blase, P. Kéghélian, P. Mélinon, A. Perez, J. Chem. Phys. **110**(14), (1999).
- [112] V. Dupuis, J. Tuaille, J.P. Perez, V. Paillard, A. Perez, P. Mélinon, L. Thomas, B. Barbara, B. Bouchet, J. Magn. Magn Mat. **148**, p1-3 (1995).
- [113] L. Bardotti, B. Prevel, M. Treilleux, P. Melinon, A. Perez, Appl. Surf. Sci. **164**, p52-59 (2000).
- [114] B. Prével, J. Lermé, M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, P. Mélinon, A. Perez, J.L. Vialle, M. Broyer, Scripta mater. **44**, p1235-1238 (2001).
- [115] A.L. Stepanova, M. Gartz, G. Bour, A. Reinholdt, U. Kreibig, Vacuum **67**, p223-227 (2002).
- [116] T.M. Di Palma, A. Latini, M. Satta, A. Giardini Guidoni, Int. J. Mass Spectrom. **319**, p179-180 (1998).

- [117] A. Giardini Guidoni, D. Catone, A. Paladini, D. Scuderi, M. Satta, S. Piccirillo, M. Speranza, *Appl. Surf. Sci.* **9650**, p1-6 (2003).
- [118] M. Quintana, E. Haro-Poniatowski, J. Morales, N. Batina, *Appl. Surf. Sci.* **195**, p175-186 (2002).
- [119] G. Sarmiento, A. Garcia Prieto, I. Orue, M.L. Fdez-Gubieda, *J. Magn. Magn. Mat.* (2005).
- [120] G.X. Chen, M.H. Hong, B. Lan, Z.B. Wang, Y.F. Lu, T.C. Chong *Appl. Surf. Sci.* **228**, p169–175 (2004).
- [121] C. Liang, T. Sasaki, Y. Shimizu, N. Koshizaki, *Chem. Phys. Lett.* **389**, p58-63 (2004).
- [122] R.A. Ganeev, M. Baba, A.I. Ryasnyansky, M. Suzuki, H. Kuroda, *Opt. Com.* **240**, p437–448 (2004).
- [123] T. Tsuji, T. Hamagami, T. Kawamura, J. Yamaki, M. Tsuji, *Appl. Surf. Sci.* **243**, p216-221 (2004).
- [124] T. Tsuji, Y. Tsuboi, N. Kitamura, M. Tsuji, *Appl. Surf. Sci.* **229**, p365–371 (2004).
- [125] M. Vitiello, S. Amoruso, C. Altucci, C. de Lisio, X. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **248**, p163-166 (2005).
- [126] K. Sakaguchi, K. Mihama, Y. Saito, *J. Appl. Phys.* **70**, p5049 (1991).
- [127] S.F. Belykh, R.N. Evtukhov, Ju.N. Lysenko, U.Kh. Rasulev, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, p2458 (1992).
- [128] J. Bansmann, S.H. Baker, C. Binns, J.A. Blackman, J.P. Bucher, J. Dorantes-Davila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert, K.H. Meiwes-Broer, G.M. Pastor, A. Perez, O. Toulemonde, K.N. Trohidou, J. Tuaille, Y. Xie, *Surf. Sci. Rep.* **56**, p185-275 (2005).
- [129] C. Binns, *Surf. Sci. Rep.* **44**, p1-49 (2001).
- [130] K. Sumiyama, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* **10**, p471-507 (2004).
- [131] P. Milani, S. Iannotta, *Cluster Beam Synthesis of Nano-structured Materials*, ed. Springer (1999).

CHAPITRE II

LES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX



Dans ce chapitre, nous allons décrire en détail le générateur d'agrégats. La fabrication d'un tel dispositif général a été motivée dans le but de réaliser des dépôts d'agrégats par voie physique sur un substrat et/ou noyés dans une matrice. Compte tenu de la faible énergie d'impact lors du dépôt des nanoparticules sur les substrats, les agrégats, préformés en vol, garderont leurs formes initiales. Les couches ainsi synthétisées, utilisant uniquement le principe de l'ablation laser, formeront des "composites nanostructurés".

I - Présentation générale

Un schéma de principe de l'ensemble du dispositif expérimental de fabrication des nanoagrégats et de composites nanostructurés est présenté sur la figure II-1. Il est constitué d'un système de dépôt par ablation laser conventionnel (PLD pour Pulsed laser Deposition), i.e. une chambre en technologie ultra-vide équipée d'un porte-cible, d'un porte-échantillon chauffant et d'un sas d'introduction, sur lequel nous avons greffé un générateur d'agrégats par ablation laser, entièrement conçu et réalisé au laboratoire. Un seul laser est utilisé pour les deux opérations (à savoir la synthèse des agrégats et le dépôt PLD). Ces deux procédés peuvent être mis en œuvre séparément, simultanément ou de façon séquentielle offrant ainsi une grande flexibilité au dispositif.

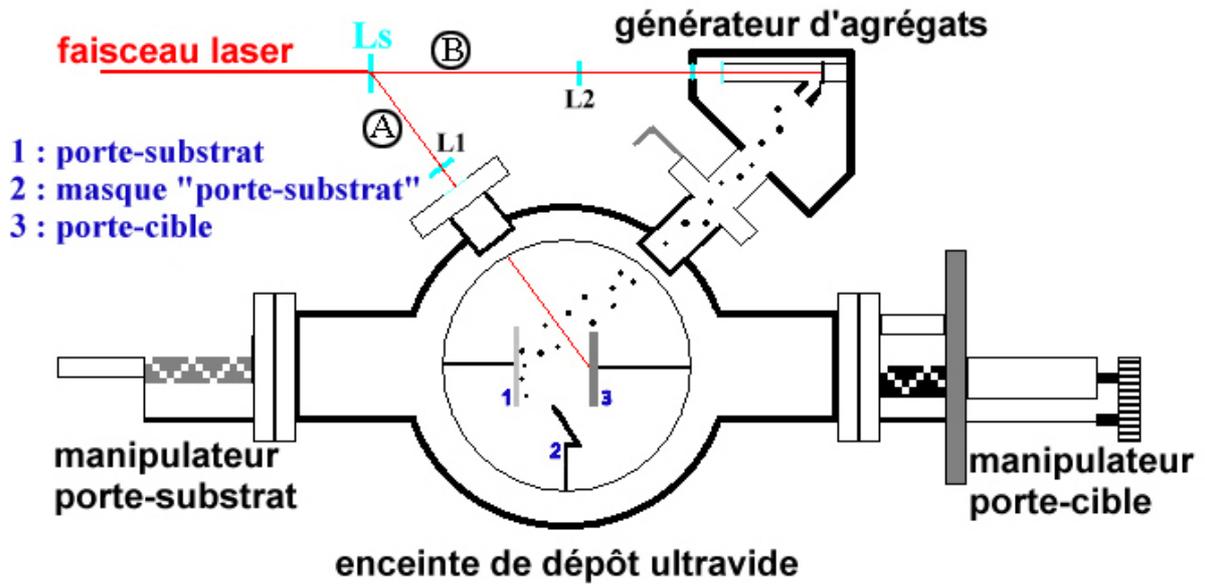


Figure II-1 : schéma du dispositif général.

Dans ce qui suit nous allons présenter successivement les différents éléments de ce dispositif, ses principes et ses paramètres de fonctionnement. Dans une deuxième partie nous exposerons les principales méthodes expérimentales utilisées pour caractériser les échantillons obtenus.

II– Dispositif expérimental d'élaboration d'agrégats nanométriques et de composites nanostructurés

II-1- Le laser et le transport du faisceau

Le laser utilisé est un laser à excimères "pour Excited Dimer" de type LPX 210i de LAMBDA PHYSIK. Il peut fonctionner avec divers mélanges gazeux (argon fluor (ArF), krypton fluor (KrF), xénon chlore (XeCl), xénon fluor (XeF)) et, de ce fait, délivrer différentes longueurs d'onde dans le domaine optique ultraviolet (respectivement 193 nm (ArF), 248 nm (KrF), 308 nm (XeCl), 351 nm (XeF)).

Il est couramment admis dans la littérature [1] que, dans un processus d'ablation par laser, plus la longueur d'onde (λ) du laser est courte (grande énergie du photon ($E = h.c/ \lambda$)), plus les compositions chimiques de la cible, du dépôt et des agrégats sont voisines. Cette propriété de congruence constitue d'ailleurs un des atouts majeurs des procédés PLD.

Parmi les quatre longueurs d'onde "standards" délivrées par les lasers à excimères, celle qui semble à priori la mieux appropriée correspond donc au mélange argon fluor ((ArF) 193 nm). Cependant, le fonctionnement en (ArF) est d'un rendement médiocre et nécessite l'utilisation d'optiques spécifiques (MgF_2) coûteuses. De plus, à cette longueur d'onde, le rayonnement est fortement absorbé par l'atmosphère avec production d'ozone. Le choix d'un fonctionnement en krypton fluor (KrF), émettant à 248 nm (photons d'énergie # 5 eV), constitue un bon compromis avec un rendement élevé. Son utilisation fait appel à des composants optiques plus conventionnels (silice fondue de qualité tétrasyl ou suprasyl) et le rayonnement est peu absorbé par l'atmosphère.

D'après les données du constructeur, en fonctionnement KrF (248 nm), le laser LPX 210i délivre une énergie maximale de 900 mJ par impulsion de durée 25 ns (largeur à mi-hauteur) ce qui correspond à une puissance instantanée de $3,6.10^7$ W. Le temps de montée d'une impulsion est d'environ 2 ns. Le taux de récurrence maximal est de 100 Hz mais, dans nos expériences, nous n'avons jamais excédé 20 Hz. La divergence du faisceau est de l'ordre de 3 mrad et la stabilité tir à tir en énergie est inférieure à 3 %.

En sortie du laser, le faisceau a une dimension initiale de $5-12 \times 23$ mm² (données constructeur). En réalité, nous l'avons mesuré, dans notre cas à $14,5 \times 26$ mm². Il est transporté par des miroirs dichroïques à multicouches diélectriques de diamètre 50 mm dont le coefficient de réflexion à 248 nm sous une incidence de $45^\circ \pm 5^\circ$ est de 95 %. La figure II-1 montre qu'une lame séparatrice Ls 25 %-75 % sous incidence à $45^\circ \pm 10^\circ$ (MELLES GRIOT), introduite sur le trajet du faisceau, le divise en deux parties :

- 25 % de l'énergie amont du laser (faisceau A) est dirigée par un miroir de renvoi et, après passage à travers un diaphragme circulaire, pénètre dans la chambre d'expérience principale par une fenêtre en tétrasyl A. Le faisceau laser irradie la cible sous une incidence de 45° . La focalisation est assurée à l'aide de la lentille L_1 (plano-convexe, tétrasyl A, diamètre 25,4 mm, focale 30 cm). L'impact qui en résulte est de forme elliptique.

La fluence laser F est calculée grâce à la relation :

$$F = \frac{E}{S} \text{ (J/cm}^2\text{)} \quad \text{(II-1)}$$

où E est l'énergie délivrée par impulsion dans le faisceau A après déduction des pertes occasionnées le long du trajet optique et S est la surface de l'impact mesurée par microscopie optique sur la cible considérée. Ceci permet le dépôt de films minces par PLD conventionnelle, films qui peuvent être réalisés pendant ou après le dépôt des agrégats et servir de matrice ou de couches de protection aux agrégats.

- 75 % de l'énergie amont est dirigée vers le générateur à agrégats via un système de miroirs de renvoi. Après passage à travers un diaphragme circulaire le faisceau laser entre dans le générateur d'agrégats par l'intermédiaire de deux hublots consécutifs en tétrasyl A, avant d'irradier la cible sous incidence normale. La focalisation est assurée sur la cible par la lentille L_2 (plano-convexe, tétrasyl A, diamètre 25,4 mm, focale 25 cm). L'impact est circulaire et la mesure de ses dimensions permet d'en déduire la fluence laser.

Les deux lentilles L_1 et L_2 sont montées sur des systèmes à micro-déplacements permettant de les centrer sur l'axe optique et de faire varier la focalisation du faisceau considéré et donc la fluence (énergie par unité de surface en J/cm^2) sur chacune des cibles. Un calorimètre rapide (SCIENTEC) permet de contrôler la répartition de l'énergie dans chacun des faisceaux.

II-2- L'enceinte principale

L'enceinte principale est réalisée en technologie ultravide (vide limite atteint : 10^{-6} Pa) fabriquée par la Société MECA 2000. Elle est de forme sphérique (diamètre interne 30 cm), en acier inoxydable d'épaisseur 3 mm. Plusieurs orifices de différents diamètres équipés de brides à couteaux (norme Varian CF) sont utilisés pour la fixation des dispositifs annexes (mesure de pression, pompage, manipulateurs, hublots...).

Le système de pompage comportant une pompe primaire à palettes BALZERS DUO 010M de débit nominal de $10 \text{ m}^3/\text{h}$ (pression limite 1 Pa) et une pompe turbomoléculaire BALZERS TPU 240 de débit 230 l/s (pression limite théorique 10^{-9} Pa) alimentée par un contrôleur BALZERS TCP 121. Ce groupe de pompage permet d'atteindre une pression résiduelle de $5 \cdot 10^{-6}$ Pa sans étuvage. Les mesures de pression sont réalisées à l'aide de deux jauges (BALZERS) commandées par un générateur BALZERS TPG 300 : une jauge BALZERS TPR018 de type Pirani, branchée sur l'enceinte, pour les pressions comprises entre 10^4 et $6 \cdot 10^{-2}$ Pa et une jauge BALZERS IKR 020 de type Penning pour les pressions inférieures à 10^{-2} Pa.

Un système d'injection de gaz (vanne micro-fuite) et un système de limitation de la vitesse de pompage (vannes réglables) permettent un fonctionnement sous une atmosphère dont la nature (azote et oxygène notamment) et la pression sont contrôlées.

L'enceinte est équipée d'un porte-cible possédant trois degrés de liberté (suivant les axes x , y et z) et un système de rotation motorisé. Ceci permet de déplacer constamment la cible, pastille cylindrique de 20 à 30 mm de diamètre, pendant le processus de dépôt afin de renouveler la surface à chaque impact laser et d'éviter un creusement localisé et excessif.

Le substrat est placé sur le porte-substrat positionné face au porte-cible et à une distance pouvant varier de 1 à 10 cm, supporté par un manipulateur possédant trois degrés de liberté (x , y et z) équipé d'une sole chauffante. La sole chauffante (MECA 2000), reliée à une alimentation stabilisée SODILEC SDL 36V 30A, est constituée par un résistor en graphite noyé dans une plaquette en nitrure de bore ce qui permet d'assurer le chauffage du substrat, de la température ambiante jusqu'à 900°C environ.

La température est mesurée grâce à un thermocouple Chromel/Alumel relié à un boîtier de mesure de température PEKLY PK-8610. Pour des raisons techniques, la soudure du thermocouple est placée en périphérie du porte-substrat. La mesure n'est donc pas représentative de la température absolue du substrat. Un abaque d'étalonnage, fournie par la Société MECA 2000, permet une estimation de la température réelle du substrat. Afin de prendre mieux en compte la nature du substrat et les résistances thermiques, des mesures de la température de surface du substrat ont été réalisées en détail par B. Angleraud [2] par pyrométrie infrarouge, notamment en plaçant un substrat de silicium recouvert d'un dépôt noir (carbone graphite) sur le porte-substrat. L'ensemble de ces données permet d'estimer convenablement, au moins en valeur relative, la température du substrat en fonction de la puissance électrique fournie.

Pour éviter de remettre l'enceinte à la pression atmosphérique à chaque changement de cible et de substrat, un sas d'introduction et d'extraction des échantillons est couplé à l'enceinte. Ceci a pour effet de conserver la qualité du vide et de permettre le maintien sous tension de tous les appareils installés dans l'enceinte principale et le générateur d'agrégats. Le volume réduit de ce sas y autorise l'obtention rapide d'un bon vide secondaire avant de transférer les échantillons sur les manipulateurs dans l'enceinte principale à l'aide d'une canne de transfert. Ce sas est équipé d'un groupe de pompage (pompe primaire à palettes ALCATEL 2004A (débit nominal 4,5 m³/h) et pompe turbomoléculaire BALZERS TMU064 (débit nominal 53 l/s) commandée par un contrôleur BALZERS TPG 121), de mesures de pression

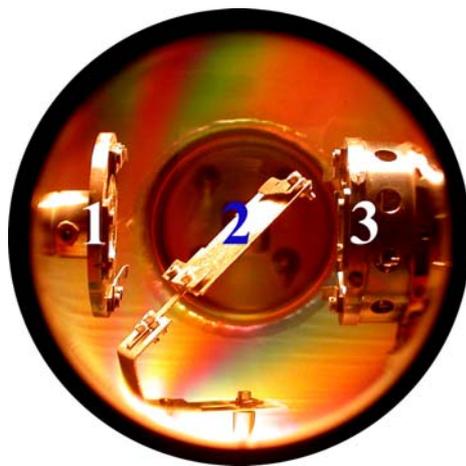
(jauges Pirani BALZERS TPR018 et Penning BALZERS IKR 020) et d'un "ascenseur" permettant de stocker des cibles et substrats sous vide avant et/ou après traitement.

Remarque :

Compte tenu de la géométrie particulière induite par la présence du générateur à agrégats, un "masque" particulier (n°2, figure II-2) a été installé dans l'enceinte principale. Ce "masque" est incliné de 45° par rapport à la verticale du porte-substrat standard. Son rôle est double:

- d'une part assurer la protection du substrat lors de l'étape de décapage de la cible,
- d'autre part, accueillir éventuellement un substrat qui, dans cette configuration, se trouve perpendiculaire à la direction du jet d'agrégats provenant du générateur.

Enfin ce "masque" est escamotable, il possède deux degrés de liberté, à savoir une rotation complète et un déplacement en z.



- 1 : porte cible**
- 2 : masque "porte-substrat"**
- 3 : porte substrat chauffant**

Figure II-2 : Disposition du porte-substrat chauffant (3), du porte-cible (1) et du "masque" porte-substrat escamotable (2).

Lors de la réalisation des dépôts nous préciserons si le substrat était placé sur le porte-substrat (donc incliné de 45° par rapport à la direction du jet d'agrégats) ou sur le "masque" (perpendiculaire à la direction du jet d'agrégats).

II-3- Le générateur d'agrégats

II-3-1- Principe de la génération d'agrégats par ablation laser

Le principe de la génération d'agrégats froids, basé sur l'ablation de matière par laser à impulsions dans un jet de gaz, a été proposé par R.E. Smalley en 1981 [3]. Cette approche lui a permis de synthétiser (septembre 1985) un composé baptisé le fullerène C_{60} , et lui a valu le Prix Nobel de Chimie en 1996.

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet tout d'abord d'obtenir une pression partielle d'espèces vaporisées très élevée (mais difficile à évaluer exactement) puis de réaliser une trempe très efficace de la vapeur ($dT/dt \sim 10^8-10^9 \text{ K.s}^{-1}$) dans un gaz de refroidissement tel que l'hélium. La méthode proposée par Smalley a donné de très bons résultats concernant la formation de "petits" agrégats (nombre d'atomes n compris entre 2 et 100) de divers éléments tels que le carbone $n \leq 100$ [4, 5, 6], le silicium $n \leq 50$ [7], et le fer $n \leq 25$ [8].

Par contre, ce procédé ne permet pas d'obtenir de plus "gros" agrégats, de tailles supérieures typiquement à 1,5 nm de diamètre ($n > \sim 160$ atomes).

P. Milani et W. deHeer [9] ont amélioré le système en proposant d'y ajouter une petite cavité de thermalisation qui, en allongeant le temps de séjour des espèces dans le réacteur, augmente le nombre de collisions entre elles, et donc permet de produire des nanograins de taille plus importante. De plus, cette source de forme en L permet d'accroître le temps de contact entre les agrégats et le gaz sous forte pression ce qui améliore l'efficacité du refroidissement. La température des agrégats est dans ce cas [10] du même ordre de grandeur que la température du bloc source. En fait, la température n'est bien définie que pour les agrégats ayant un temps de résidence plus long.

Un dispositif, dont le fonctionnement est basé sur ces principes, a été conçu et entièrement réalisé au laboratoire en 2002. Il est schématisé sur la figure II-3. La mise au point de ce dispositif s'est avérée délicate et de nombreuses heures ont été consacrées à tester différents montages et à effectuer diverses rectifications du système initial pour obtenir un fonctionnement sûr et reproductible. Les modifications notables apportées ainsi que les principaux réglages sont rapportés en annexe A. Cette étape indispensable s'est révélée longue et fastidieuse mais la satisfaction lors de l'obtention des tous premiers agrégats fut à la mesure de l'adversité !

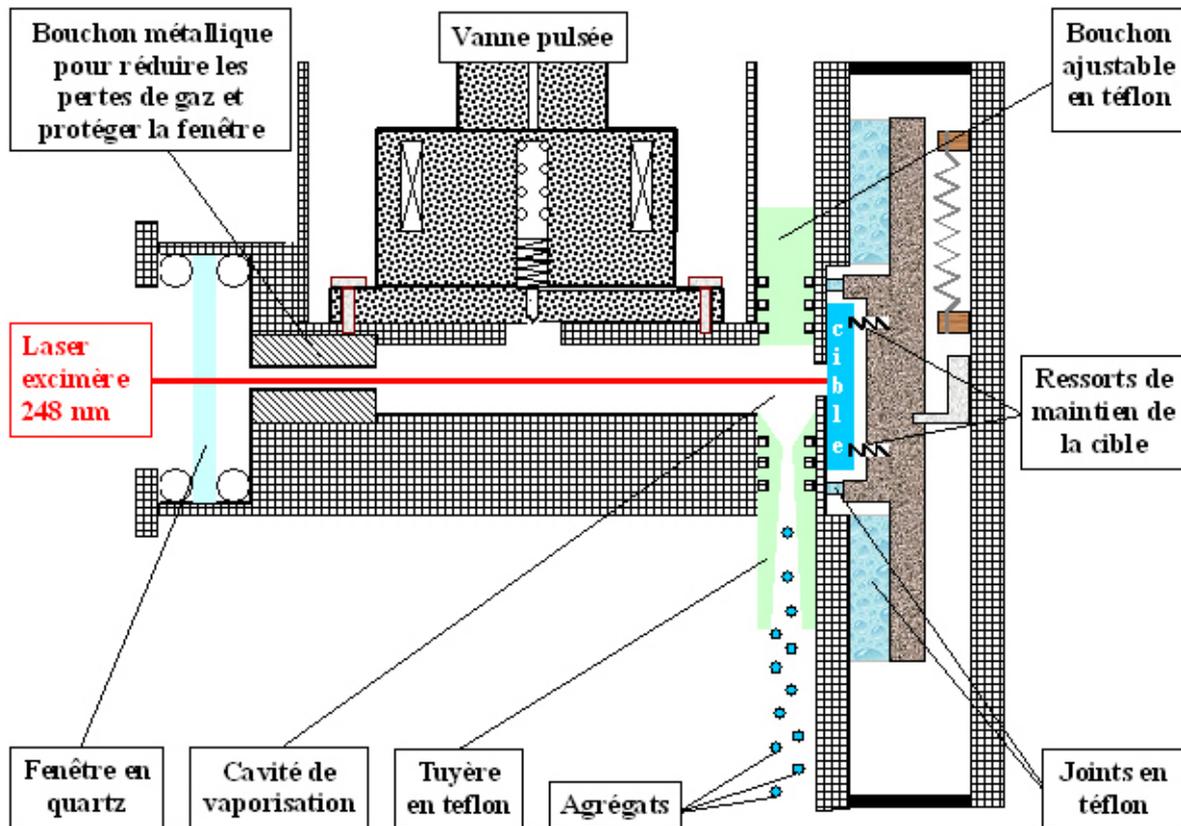


Figure II-3 : Schéma d'une vue en coupe du générateur d'agrégats.

II-3-2- Description d'un cycle de fonctionnement du générateur

La chronologie des évènements pour obtenir un jet d'agrégats est la suivante :

- 1/ Avant le tir laser l'ensemble du système est placé sous très basse pression (10^{-5} à 10^{-6} Pa).
- 2/ Le laser UV Lambda Physik LPX 210i (durée d'impulsion 25 ns, longueur d'onde 248 nm) irradie la cible qui décrit un mouvement hypocycloïdal de manière à renouveler la surface irradiée à chaque tir et d'en réaliser une abrasion uniforme. Chaque impulsion laser délivre une énergie suffisante pour vaporiser une certaine quantité de matière de la cible et pour créer un plasma à température élevée dans la *chambre de nucléation*.
- 3/ Le panache de matière éjectée est ensuite refroidi brutalement. Une vanne impulsionnelle, dont le déclenchement est synchronisé avec l'impulsion laser, envoie une bouffée de gaz inerte, ici de l'hélium initialement sous haute pression dans la chambre de nucléation (figure II-3). Notons que la détente en sortie de vanne refroidit fortement le gaz. Ce gaz entre en contact et diffuse dans le panache plasma de vapeur, éjecté de la cible, qui se détend au même

moment dans la chambre de nucléation, conduisant à un refroidissement très brutal de la vapeur (10^8 - 10^{10} K/s). Cette vapeur se thermalise en une vapeur sur-saturée, ce qui induit des phénomènes de condensation avec formation de nuclei puis croissance d'agrégats jusqu'à ce que le mélange (hélium + agrégats + éventuellement atomes de vapeur résiduels) subisse une détente supersonique à travers une tuyère convergente-divergente, donnant ainsi naissance à un jet directif. Cette détente étant adiabatique, la température "d'agitation" des particules atomes et agrégats dans le jet devient très basse (\approx quelques K). Une fois le col de la tuyère passé, la probabilité de collision entre un agrégat et un atome ou entre deux agrégats devient extrêmement faible. On peut donc considérer que la taille des agrégats se fige au passage dans la tuyère. Les agrégats sont déposés ensuite sur un substrat placé dans la trajectoire du jet.

La vanne impulsioneuse est une vanne de type électromagnétique (série 9 PARKER INSTRUMENTATION). Le diamètre de son orifice d'éjection est de 0,5 mm. Elle admet des pressions amont de 0 à 100 bars et est commandée par un contrôleur PARKER IOTA ONE qui permet d'envoyer des créneaux de tension d'une durée allant de 5 μ s à 9999 ms et de période de 0,1 ms à 999,9 ms. En réalité, compte tenu des temps de montée et de fermeture de la vanne, la durée de la bouffée de gaz ne peut être inférieure à 150 μ s (vérifié expérimentalement) et le taux de répétition excéder 120 Hz. Pour plus de description concernant cette vanne, le lecteur pourra se reporter à la référence [11] qui concerne sa caractérisation détaillée et complète.

Les définitions des délais de déclenchement des différents éléments et leur synchronisation sont assurées par un générateur de délais STANFORD DG535 quatre voies et constamment contrôlées à l'aide d'un oscilloscope digitaliseur (TEKTRONIX 2440 500 MHz). Les réglages des paramètres de synchronisation sont évidemment déterminants pour le contrôle de la formation des agrégats et doivent être réalisés avec beaucoup de soin.

Une vue éclatée fidèle du générateur d'agrégats mis au point est présentée sur la figure II-4.

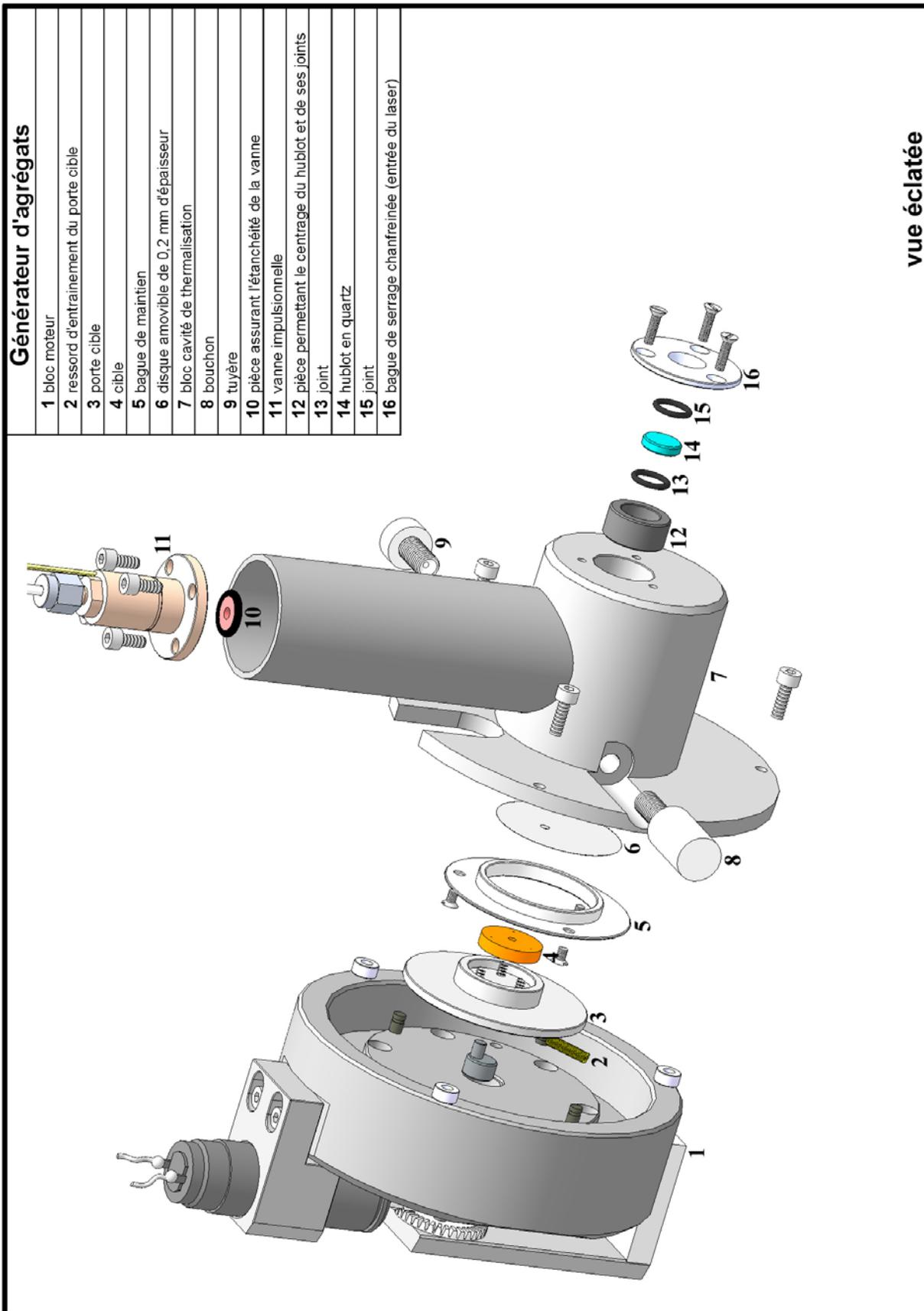


Figure II-4 : Représentation à l'échelle du générateur d'agrégats.

II-3-3- Dépôt des agrégats sur un substrat

Comme indiqué sur la figure II-1, les agrégats synthétisés dans le générateur et transportés dans le jet directionnel d'hélium sont recueillis sur un substrat sur lequel ils arrivent avec une certaine énergie cinétique. Si cette énergie est suffisamment faible, on peut s'attendre à ce que les agrégats déposés gardent les caractéristiques qu'ils avaient en vol, à savoir leur structure cristalline et leur forme. On parle alors de régime LECBD pour **Low Energy Cluster Beam Deposition** et c'est ce que nous recherchons. Dans le cas contraire, si cette énergie cinétique est élevée les agrégats seront profondément modifiés lors de l'impact avec le substrat, ce qui conduit à divers phénomènes tels que des modifications structurales et des processus de coalescence. Il est donc impératif d'estimer cette énergie cinétique.

Pour cela, on peut considérer, en première approximation, que la vitesse maximale susceptible d'être atteinte par les agrégats est équivalente à la vitesse d'échappement v_{∞} du gaz d'hélium de refroidissement (vitesse sonique).

$$v_{\infty} = \sqrt{\frac{2k}{m_{He}} \left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right) T} \quad (\text{II-2})$$

Avec γ : constante des gaz parfaits, $\gamma = 5/3$ pour un gaz parfait monoatomique

k : constante de Boltzmann

T : température de l'hélium sous haute pression avant détente

m_{He} : masse de l'atome d'hélium

En considérant l'hélium dans ces conditions comme un gaz parfait, la vitesse s'écrit :

$$v_{\infty} = \sqrt{\frac{5kT}{m_{He}}} \quad (\text{II-3})$$

La vitesse des atomes d'hélium en sortie de la tuyère est donc égale à environ 1700 m/s.

Nous allons maintenant comparer l'énergie cinétique par atome *de* l'agrégat et l'énergie de cohésion par atome *dans* l'agrégat. L'énergie cinétique d'un agrégat, ayant une vitesse v juste avant l'impact, composé de n atomes de masse m , peut s'écrire :

$$E = \frac{1}{2} nmv^2 \quad (\text{II-4})$$

m : masse de l'atome du matériau vaporisé

n : nombre d'atomes dans l'agrégat

v : vitesse de l'agrégat

Dans le cas d'agrégats de cobalt, l'énergie cinétique de l'agrégat est d'environ 0,7 eV/atome ce qui est quasiment un ordre de grandeur inférieur à l'énergie de cohésion du cobalt massif (~ 4,5 eV/atome). Cette valeur d'énergie cinétique est largement surestimée du fait du phénomène dit de "glissement des vitesses" entre vitesse des atomes d'hélium et vitesse des agrégats à la fin de la détente. En effet, utilisant un procédé de génération d'agrégats semblable au nôtre, la vitesse des agrégats de cobalt expulsés dans un flux d'hélium, a été évaluée expérimentalement à environ 500 m/s [12], ce qui conduit à des énergies cinétiques d'environ 0,08 eV/atome, valeur 50 à 60 fois plus petite que son énergie de cohésion. La probabilité de fragmentation d'un agrégat à l'impact sur le substrat est donc, à priori, faible et nous pouvons considérer que l'agrégat déposé garde les caractéristiques de l'agrégat en vol.

Afin de fixer les idées sur les phénomènes qui se produisent lors de l'impact d'agrégats sur un substrat, nous présentons sur la figure II-5 un exemple de résultats obtenus par Haberland et al. [13] en utilisant la dynamique moléculaire de Langevin. Ces auteurs ont simulé l'impact d'agrégats métalliques de Mo (2,8 nm, 1043 atomes) sur un substrat métallique Mo (001) en fonction de l'énergie : 0,1 ; 1 ; 10 eV/atome.

Grâce à cette simulation, on voit clairement que l'énergie à l'impact est déterminante pour l'agrégat déposé. La nanoparticule est détruite pour un impact de 10 eV/atomes et une onde de choc est générée alors qu'elle garde parfaitement sa forme et sa structure cristalline à 0,1 eV (figure II-5). Bien entendu il existe un domaine intermédiaire (1 eV).

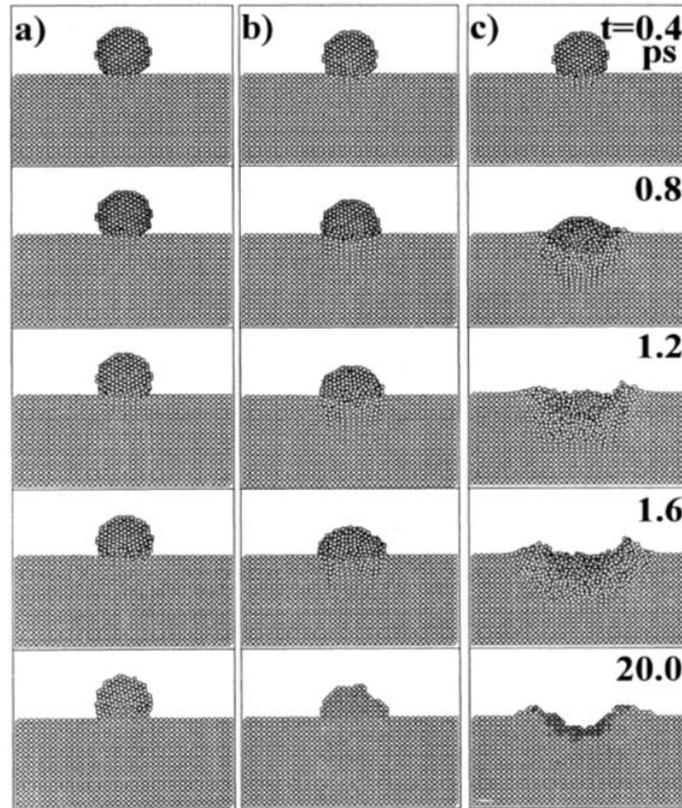


Figure II-5 : Impact d'un agrégat de molybdène (1043 atomes) sur un substrat de molybdène (001). L'agrégat possède successivement trois énergies cinétiques croissantes a) 0,1 eV ; b) 1 eV ; c) 10 eV [13].

On se doute alors que la morphologie des films produits par empilement de nanograins par LECBD va être fortement corrélée à l'énergie que possèdent les agrégats juste avant l'impact. La simulation, réalisée par les mêmes auteurs, révèle les différences flagrantes engendrées par le dépôt de 40 agrégats de molybdène identiques au précédent en fonction de cette énergie (figure II-6).

Ainsi, un dépôt à 10 eV conduit à un film épitaxié (Mo sur Mo) dense qui adhère très fortement au substrat (figure II-6-c). Par opposition, les agrégats à 0,1 eV gardent leurs caractéristiques individuelles pour former un empilement d'entités élémentaires ayant conservé leur structure cristalline initiale. Dans ces conditions, on obtient un film poreux de densité de l'ordre de 50 % de celle du solide massif (figure II-6-a) et peu adhérent.

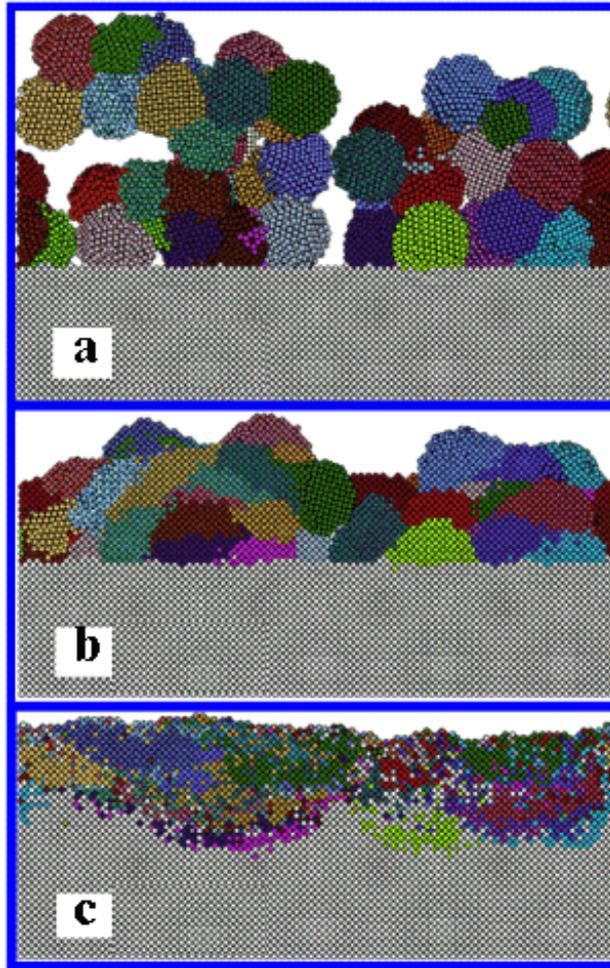


Figure II-6 : Couches résultant de l'empilement d'agrégats de molybdène (1043 atomes) sur substrat de molybdène (001). Les agrégats possèdent successivement a) 0,1 eV ; b) 1 eV ; c) 10 eV [13].

Pour résumer, les agrégats ainsi synthétisés possèdent en vol une énergie cinétique ($E_c < 0,5$ eV) relativement faible par rapport à leur énergie de cohésion, entraînant lors du dépôt sur un substrat, la conservation de leur forme et de leur structure acquises en vol (effet mémoire).

II-3-4- Les différents modes de dépôt

La flexibilité de notre dispositif expérimental nous permet d'envisager la réalisation de différents types de dépôts, et cela à partir de matériaux très variés, la mise en phase vapeur des cibles étant entièrement réalisée par ablation laser.

Pour commencer, nous n'utiliserons que le générateur d'agrégats, en inhibant le faisceau A (figure II-1) du côté PLD conventionnelle. Dès lors, un substrat placé perpendiculairement au jet d'agrégats, i.e. sur le "masque" porte-substrat, sera recouvert uniquement de nanoparticules du matériau désiré, entraînant l'un des deux premiers modes de dépôt représentés sur la figure II-7, agrégats dispersés ou empilement d'agrégats.

Le *mode n°1* consiste à ne déposer que quelques agrégats sur un substrat. Ce mode de dépôt est parfaitement adapté à l'analyse des propriétés intrinsèques de l'agrégat (forme, cristallisation, "structure core-shell") et à l'observation de son comportement sur une surface précisément définie permettant l'étude de phénomènes tels que la diffusion, la migration, ou la catalyse. En augmentant le nombre d'agrégats déposés par unité de surface, on réalise alors un empilement d'agrégats, aléatoirement disposés et dispersés, connu pour posséder une porosité tout à fait particulière (*mode n°2*). Ces deux modes de fonctionnement présentent l'avantage de ne faire intervenir que les particules nanométriques et le substrat, et ce, de façon très bien contrôlée. La limitation des paramètres permet une confrontation relativement aisée avec les résultats des simulations numériques telles que la dynamique moléculaire ou les méthodes Monte Carlo et leur validation.

En co-déposant simultanément (*mode n°3*) ou séquentiellement (*mode n°4*) un film mince par PLD conventionnelle et les agrégats via le générateur (faisceaux A et B actifs (figure II-1)), on réalise les deux derniers modes de dépôt. La PLD conventionnelle présentant la particularité et l'avantage de permettre de déposer moins d'une monocouche atomique par tir laser, en mode de fonctionnement n°3, les nanoparticules sont noyées dans un film que l'on appellera dès lors "la matrice". Ce mode présente l'énorme intérêt de pouvoir "doper" une matrice possédant des fonctionnalités données par des agrégats possédant d'autres propriétés et fonctionnalités (optiques, électriques, magnétiques, ferroélectriques,...). Il est ainsi possible d'envisager de conférer au composite nanostructuré ainsi réalisé des fonctionnalités diverses voire multiples, ouvrant un champ d'investigation très large et de très grandes potentialités d'applications. Le contrôle du "dopage" en agrégats d'une telle matrice est déterminé par les taux de dépôt, respectivement du film et des agrégats. Enfin, en travaillant séquentiellement, on peut réaliser une succession de couches continues et d'agrégats conduisant à des super-réseaux (*mode n°4*).

Bien entendu, la combinaison de différents modes de fonctionnement peut être envisagée lors de la réalisation d'un même échantillon, générant par exemple des gradients de concentration en agrégats dans une matrice ou une alternance de couches constituées d'agrégats noyés et de super-réseaux.

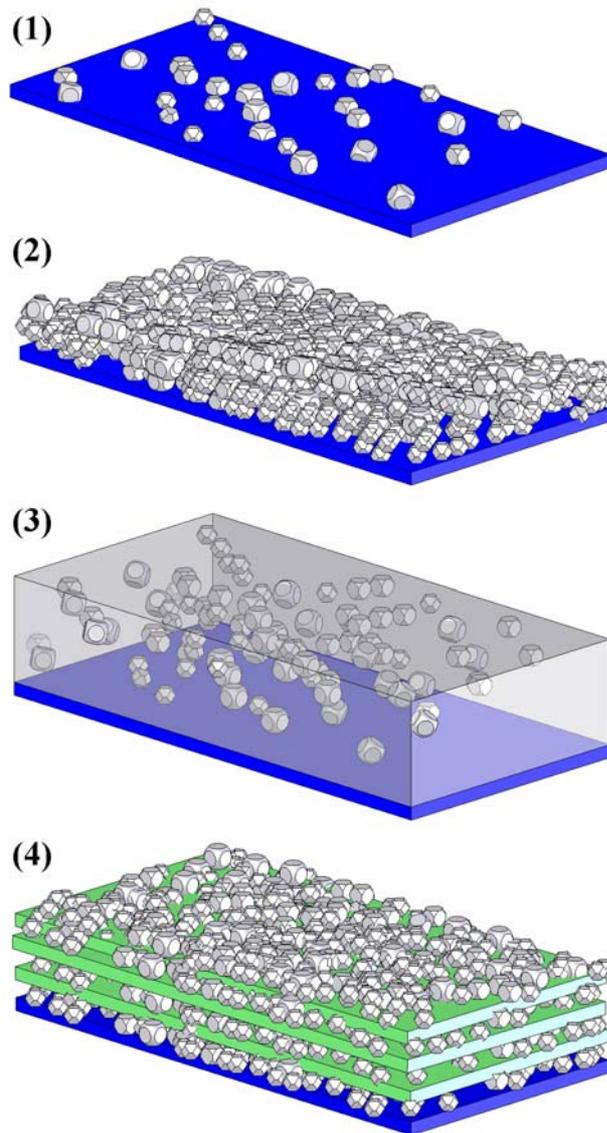


Figure II-7 : Les 4 différents modes de dépôts réalisables via notre procédé de synthèse de matériaux nanostructurés.

II-3-5- Les principaux paramètres de la source d'agrégats

De nombreux paramètres expérimentaux ajustables interviennent dans la production du jet d'agrégats, aussi bien en terme de rendement que de caractéristiques des agrégats produits. Il importe de les identifier et de tenter de cerner leurs rôles bien que certains soient interdépendants. Ces paramètres sont les suivants :

- la pression du gaz injecté par la vanne impulsienne
- la durée de l'impulsion du gaz injecté

Ces deux paramètres permettent de faire varier la probabilité de collisions entre les atomes du gaz et les atomes et agrégats de la vapeur.

- la focalisation du laser
- la puissance du laser
- la longueur d'onde du laser

On peut ainsi réaliser un plasma plus ou moins chaud et plus ou moins dense à partir d'une surface irradiée de dimensions variables.

- retard entre l'injection du gaz et le déclenchement du laser

La vitesse de refroidissement de la vapeur sera plus ou moins élevée et l'étape de thermalisation plus ou moins longue.

- la géométrie de la cavité de thermalisation

Le volume de la chambre de nucléation peut varier, ce qui rend le temps de confinement des agrégats et du gaz flexible [9].

- la géométrie de la tuyère de sortie

On peut faire varier la taille du col de la tuyère et sa forme (convergent, divergent, tuyère de Laval etc.). Sept tuyères différentes en téflon ont été fabriquées et testées au laboratoire (annexe A).

- la température des parois de la source
- la température de la tuyère

Aucun système de modification de la température de ces deux éléments n'a été utilisé dans notre travail. Les températures de la source et de la tuyère sont donc restées à priori constantes (température ambiante) pour l'ensemble des expérimentations. Les refroidissements de la source et de la tuyère doivent être envisagés dans un futur proche car ce paramètre pourrait contribuer à l'augmentation de la vitesse de trempe des agrégats.

L'ensemble de ces paramètres ajustables rend la source à vaporisation laser très souple d'utilisation pour tous types de matériaux, permettant notamment de faire varier la distribution en taille des agrégats dans un domaine allant typiquement de quelques unités à quelques milliers d'atomes. En contrepartie le réglage initial et la maîtrise de l'ensemble de ces paramètres sont relativement délicats.

III- Caractérisations des échantillons

Dans ce paragraphe, nous allons procéder à une description de l'ensemble des outils principaux de caractérisations qui ont été utilisés pour les études des dépôts d'agrégats et des films minces nanocomposites. Du fait de la très petite taille des éléments constituant les nanomatériaux, l'éventail des techniques de caractérisation de ces matériaux particuliers se trouve réduit, certaines méthodes classiques sont inadaptées et il faut faire appel à des méthodes plus sophistiquées. Parmi celles-ci, la microscopie à force atomique (AFM [14]) est sans nul doute la plus confortable et la plus simple d'utilisation. L'explosion des nanotechnologies doit beaucoup à l'invention de ce type de microscope, dérivé du célèbre microscope à effet tunnel (STM), inventé dans les laboratoires d'IBM, à Zurich, par Binnig et Rohrer en 1981 [15, 16].

III-1- Le profilomètre de surface DEKTAK IIA

Les mesures d'épaisseur sont réalisées avec un profilomètre DEKTAK IIA. La pointe de l'appareil se déplace sur la surface de l'échantillon et en révèle toutes les dénivellations. Si l'on prend soin, lors du dépôt, de masquer une partie du substrat, le profilomètre peut mesurer la différence de marche entre la surface du dépôt et celle du substrat. Il nous donne alors la valeur de l'épaisseur du film sur le bord de celui-ci.

Cet appareil fonctionne dans des gammes d'épaisseurs de 20 nm à 60 μm avec une précision de 5 nm. Cependant, il est préférable de tenir compte des effets de bords engendrés par le masque pendant le dépôt et surtout du fait qu'en ablation laser, l'épaisseur du dépôt varie du bord au centre.

Exceptionnellement, quelques dépôts ont atteint 1000 à 1200 nm d'épaisseur, mais classiquement les épaisseurs standards sont d'environ 100 à 400 nm.

En ce qui concerne les dépôts réalisés par PLD conventionnelle, la distribution en épaisseur ainsi que l'uniformité d'une couche ont fait l'objet de nombreuses études précédemment au laboratoire, par exemple [17, 18]. Compte tenu de nos paramètres de dépôt, et en s'appuyant sur ces précédentes études, on peut considérer que les couches déposées sont homogènes en épaisseur sur des dimensions de l'ordre de $1,3 \times 1 \text{ cm}^2$.

Nous avons cependant étudié la distribution en épaisseur de dépôts d'agrégats. Les résultats obtenus seront présentés au chapitre IV.

III-2- La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM)

La microscopie à force atomique a été inventée par **Binnig**, Quate et Gerber en 1986 [14]. Le principe de l'AFM est simple. Il repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction entre les atomes d'une pointe de rayon de courbure très faible (typiquement 5 à 20 nm) et les atomes de la surface d'un substrat (forces d'origine quantique, forces de capillarité, forces de déformation élastique, forces d'adhésion, forces de Van der Waals, forces d'origine électromagnétique ...).

Ces forces sont fonction des paramètres physico-chimiques liés aux matériaux et à leur environnement et de la distance pointe-échantillon. Dans tous les cas, leur variation engendre un mouvement de la pointe, cette dernière étant fixée à l'extrémité d'un bras de levier ("cantilever"). Le mouvement de la pointe est mesuré en utilisant un faisceau laser focalisé à l'extrémité du cantilever, à la verticale de la pointe, et réfléchi sur un détecteur de position constitué d'un système de photodiodes (figure II-8).

La pointe montée sur son cantilever est solidaire d'un dispositif de déplacement utilisant des transducteurs piézoélectriques. Elle peut être ainsi positionnée et déplacée dans le plan de l'échantillon (x, y) ou perpendiculairement à celui-ci (z), le tout avec une précision allant jusqu'à l'échelle atomique.

Le mode de fonctionnement AFM historiquement le plus ancien et certainement encore le plus courant est la mesure topographique ou de contact. Dans ce cas précis, la pointe effectue un balayage en (x, y) au contact de l'échantillon. Au cours du balayage, la force de contact est maintenue constante en réajustant continuellement la position en z de la pointe pour tenir compte des aspérités présentes à la surface du substrat. Au final, le fichier des positions en z permet de reconstruire la topographie du substrat.

De nombreux autres modes de fonctionnement de l'AFM ont été développés au cours des deux dernières décennies.

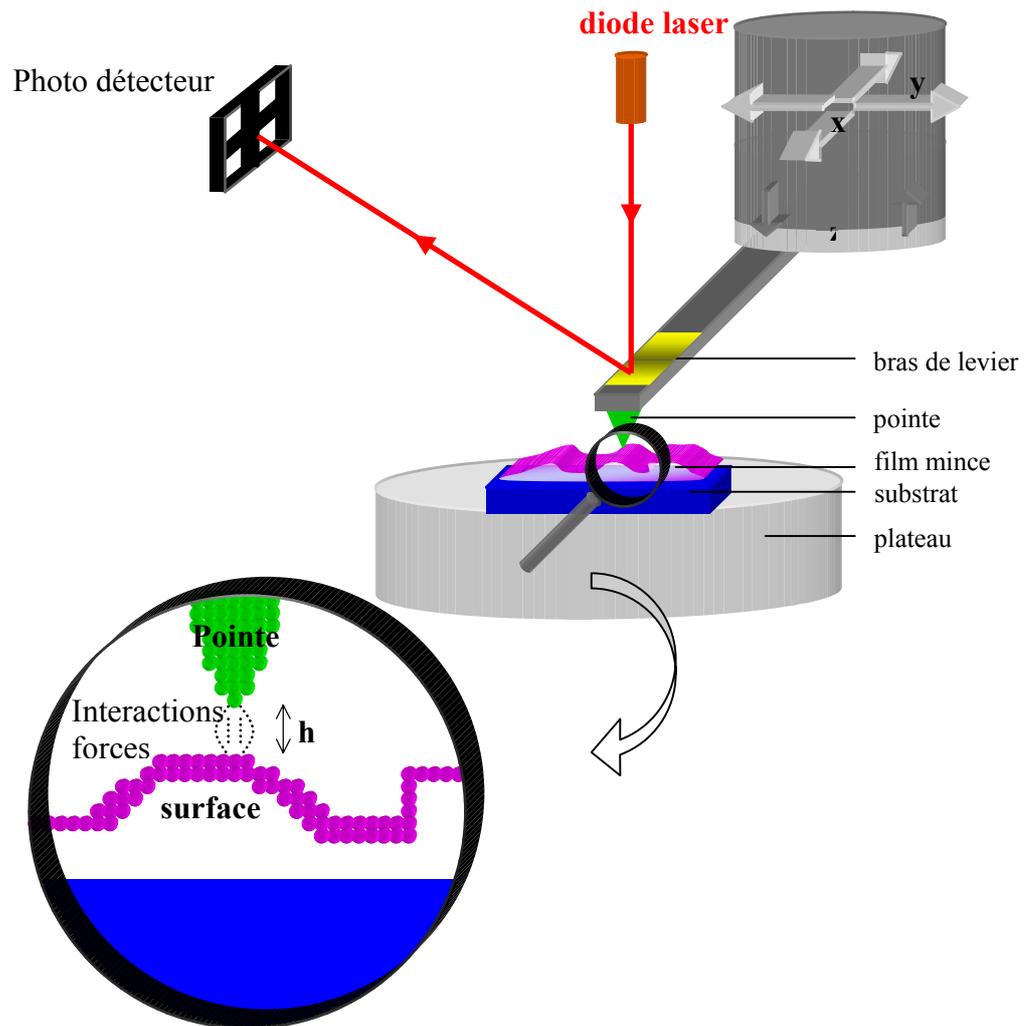


Figure II-8 : Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

Il existe trois modes de fonctionnement (figure II-9) :

En *mode contact*, les principales forces en jeu entre la pointe et la surface sont des forces répulsives, à très courtes portées (quelques nanomètres au maximum). Deux modes d'imagerie sont possibles :

- le mode hauteur (force constante). La déflexion du bras de levier est maintenue constante (spot laser fixe) par une boucle d'asservissement en z qui pilote une céramique piézoélectrique située sur la pointe. Le contraste de l'image est dû aux variations de tension

appliquées à la céramique pour asservir le système en z . C'est ce mode que nous avons utilisé pour réaliser nos images AFM.

- le mode force (hauteur constante). La hauteur de l'échantillon est maintenue constante et les mouvements du bras de levier sont enregistrés. L'échantillon doit être très peu rugueux de manière à ce que la pointe puisse suivre la surface sans être endommagée. Le contraste de l'image est dû aux variations locales de forces.

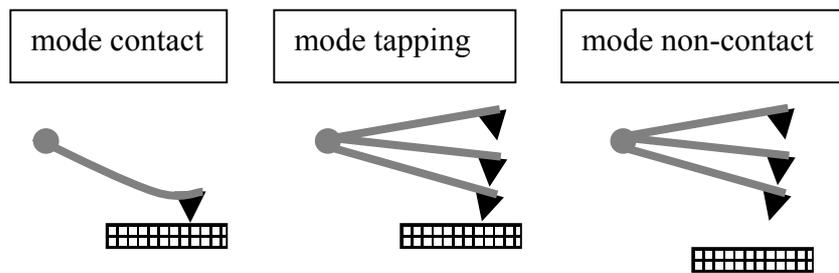


Figure II-9 : Les 3 modes de fonctionnement de la pointe

En *mode Tapping*, la pointe vibre à une fréquence proche de sa fréquence de résonance ($\sim 200-400$ kHz), au dessus de l'échantillon et l'endommagement beaucoup moins qu'en mode contact. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon (figure II-9) et les forces de friction sont ainsi évitées. Ce mode est utilisé pour sonder la surface d'échantillons fragiles. En effet, la force exercée sur celle-ci n'est que de quelques piconewtons. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z , pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface. La résolution est un peu moins bonne que dans le mode contact mais l'échelle moléculaire peut tout de même être parfois obtenue.

Le *mode non-contact*, comme nous allons le voir ci-dessous est utilisé pour sonder des champs électriques ou magnétiques au-dessus des surfaces.

III-3- La microscopie à force magnétique (magnetic force microscopy, MFM)

Le premier microscope MFM a été mis au point par Martin et al [19] pour observer une tête magnétique d'enregistrement.

Une pointe, constituée d'un matériau ferromagnétique, explore une surface en mode non contact. Elle vibre à une fréquence proche de sa fréquence de résonance et est sensible aux perturbations magnétiques locales liées aux lignes de champ de fuite du matériau.

Les différentes fluctuations du champ magnétique de la couche vont ainsi entraîner des variations de la force entre la pointe et le substrat décalant sensiblement la fréquence de vibration du bras de levier. Ce décalage se traduit par un déphasage qui est directement proportionnel à la force magnétique existante entre la pointe et la couche. Cette variation de phase va permettre de dresser une "carte magnétique" de la surface de l'échantillon.

Dans une région où le champ de fuite est perpendiculaire à l'aimantation de la pointe, il n'y a pas de force agissant sur la pointe. En revanche si le champ magnétique possède une composante colinéaire à l'aimantation de la pointe, une force agit sur le bras de levier.

Dans toutes nos images réalisées par MFM, la pointe possède une orientation de son moment magnétique perpendiculaire à la surface de l'échantillon. C'est pourquoi, lors du balayage, le contraste de l'image est lié uniquement au sens et à l'intensité de la **composante perpendiculaire** du champ magnétique à la surface de l'échantillon (figure II-10). Lorsque la pointe balaie la surface de l'échantillon, elle parcourt des zones où des champs magnétiques locaux ont des orientations variables. Il en résulte une image où les zones claires et sombres représentent respectivement des champs magnétiques attractifs ou répulsifs.

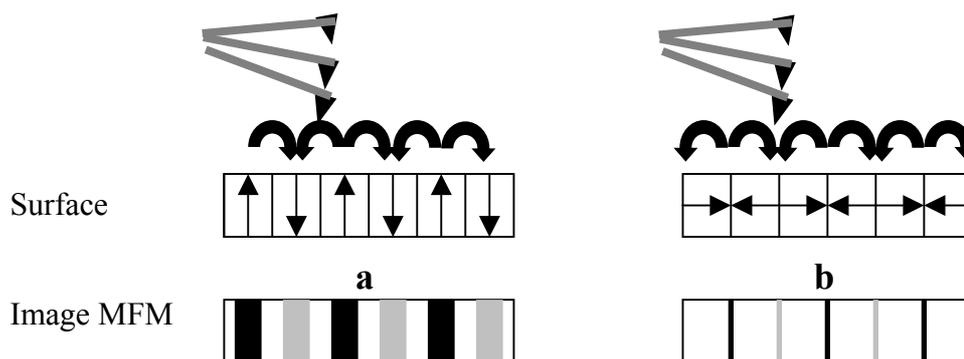


Figure II-10 : a) Couche à aimantation perpendiculaire : le contraste est renforcé au centre des domaines, b) Couche à aimantation planaire : le contraste est renforcé au niveau des parois.

Pour déduire l'aimantation de la surface observée, il faut interpréter les images obtenues en fonction de l'orientation de l'aimantation de la pointe.

III-4- La microscopie électronique

Les différents phénomènes d'interaction électron-atome sont représentés schématiquement sur la figure II-11. Les électrons peuvent interagir élastiquement avec la matière en traversant les atomes mais leur direction s'en trouve déviée d'un angle θ . Ils peuvent aussi entrer en collision avec les électrons des atomes et diffuser inélastiquement en émettant un rayonnement X. Les deux paragraphes suivants vont brièvement décrire les deux techniques de microscopie utilisées au cours de nos études.

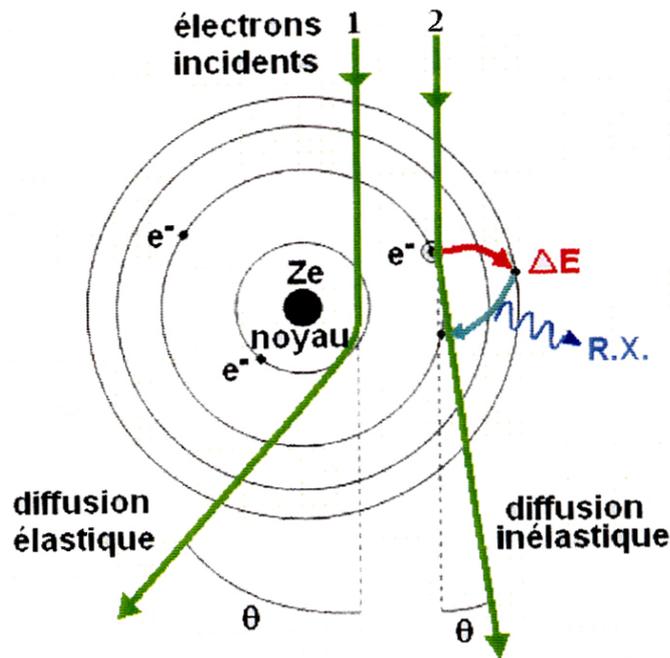


Figure II-11 : Interaction électron-atome.

III-4-1- La microscopie électronique en transmission (MET)

III-4-1-1- Fonctionnement

La microscopie électronique en transmission nécessite une préparation particulière des échantillons de façon à ce qu'ils soient assez fins pour permettre la transmission des électrons

incidents (figure II-12). Suivant la direction de l'amincissement, il est possible d'étudier l'échantillon suivant son épaisseur ou suivant sa surface.

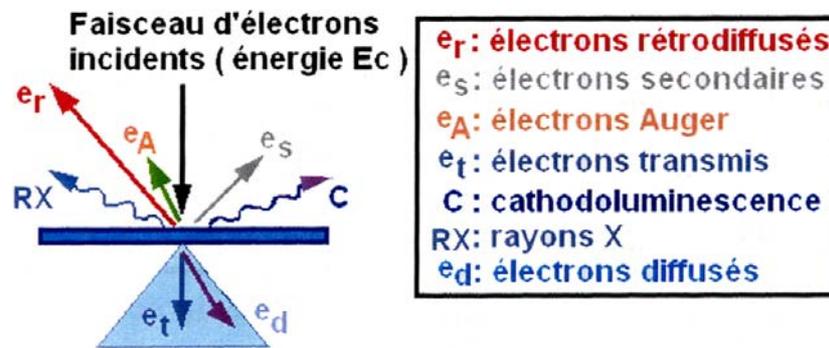


Figure II-12 : Interaction électron-matière.

La microscopie électronique en transmission est la seule technique susceptible de pouvoir fournir des informations structurales et chimiques pertinentes à l'échelle nanométrique. En ce sens elle est un outil incontournable pour la compréhension de systèmes complexes. Cette technique devrait également permettre de caractériser la nature des défauts physiques d'interface et les facteurs chimiques mis en jeu localement pour accommoder les deux réseaux cristallins dans le cas des couches minces hétéroépitaxie.

Notre étude a été menée à l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET) de type JEOL 2010 fonctionnant à 200 kV dont les caractéristiques principales sont reportées dans le tableau II-1.

Caractéristiques	Valeurs
	JEOL 2010
Tension d'accélération	200 kV
Longueur d'onde des électrons	0,00251 nm
Aberration sphérique (Cs)	1 mm
Défocalisation de Scherzer (Δf)	- 61,33 nm
Résolution de Scherzer (d_o)	0,23 nm
Étalement de la mise au point	10 nm
Angle de demi convergence	1 mrad
Diamètre du diaphragme de contraste	3,78 nm ⁻¹

Tableau II-1: Principales caractéristiques du microscope électronique en transmission JEOL 2010.

Le trajet des électrons dans un microscope électronique est schématisé sur la Figure 13. Les électrons produits par la source (canon) sont accélérés par une différence de potentiel puis focalisés sur l'échantillon par des lentilles condenseurs. Il arrive alors sur l'échantillon un faisceau parallèle ou quasi-parallèle d'électrons monocinétiques. Après interaction électron/matière, il apparaît à la sortie de l'échantillon un faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. L'ensemble de ces faisceaux traverse la lentille objectif et converge dans le plan focal image de l'objectif. Les traces des points de convergence des différents faisceaux forment dans le plan focal un diagramme de diffraction de l'échantillon.

Par la suite, les électrons traversent un système de lentilles (intermédiaires, projecteurs) qui permet d'agrandir les images. La variation des courants d'excitation de ce système de lentilles d'agrandissement permet de visualiser, sur l'écran fluorescent du microscope, soit l'image de la première image intermédiaire (mode image) soit l'image du plan focal de la lentille objectif, qui n'est autre que le diagramme de diffraction (mode diffraction). Nous pouvons ainsi associer à chaque image de l'objet son diagramme de diffraction.

Une image plus contrastée peut être obtenue en sectionnant une ou plusieurs ondes par insertion d'un diaphragme de contraste, dans le plan focal image de la lentille objectif (contraste d'amplitude).

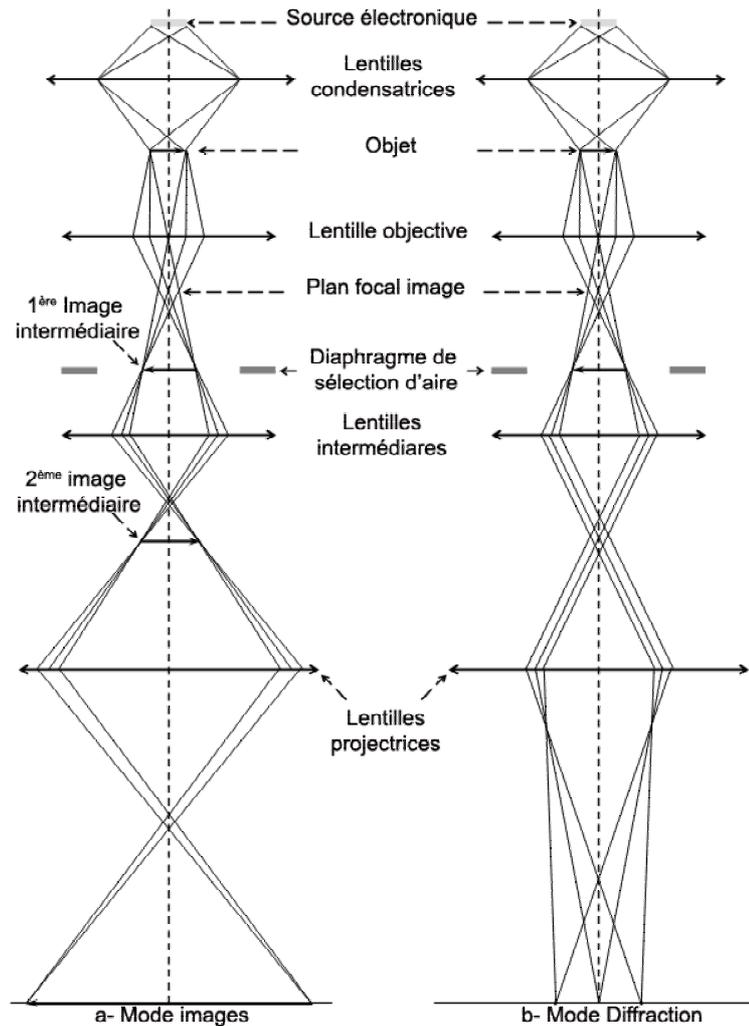


Figure II-13 : Trajet des électrons dans un microscope électronique à transmission en mode image (a) et en mode diffraction (b).

III-4-1-2- Origine du contraste dans les images de microscopie électronique à transmission

Un contraste représente un écart d'intensité entre les différents points de l'image.

III-4-1-2-1- Le contraste d'absorption

Le rayonnement est absorbé de façon sélective par les différentes phases cristallines qui composent le matériau observé. Les phases qui sont formées avec des atomes lourds (Z élevé) vont beaucoup absorber le faisceau d'électrons tandis que les composés formés d'éléments légers (Z faible) vont peu absorber le faisceau. Les variations d'intensité dans l'image sont liées à un "effet de Z " sont donc décrits par la loi de Beer-Lambert.

III-4-1-2-2- Le contraste de diffraction (où contraste d'amplitude)

Principe :

On introduit un diaphragme dans le **plan focal image** (diaphragme objectif) de la lentille objective pour sélectionner les rayons qui vont composer l'image. La sélection d'un des faisceaux (transmis : image en champ clair ; diffracté : image en champ sombre) permet d'obtenir un contraste. Une telle image représente une carte d'intensité.

Si l'on considère une matrice formée par un matériau amorphe (Al_2O_3 amorphe par exemple) et si cette matrice contient des nanoparticules métalliques, il est possible de tenter de visualiser les nanocristaux de façon à établir leur taille. Deux expériences sont pour cela nécessaires.

Observation en champ clair

Le cristal qui diffracte va enregistrer un "**déficit**" d'électrons car les rayons qui le traversent sont **bloqués** par le diaphragme. Les rayons diffractés ne participent pas à la formation de l'image et en conséquence on coupe l'intensité (contraste d'amplitude). Ce cristal apparaît **sombre** sur l'écran. A l'opposé, la matrice amorphe ne diffracte pas. Bien qu'elle diffuse un peu d'intensité, la plus grande partie des rayons qui la traverse sont transmis. Toute l'information (et donc l'intensité) qui la caractérise est comprise dans le faisceau transmis et en conséquence elle apparaît en **claire** dans l'image.

Observation en champ sombre

On sélectionne un (où des) faisceau(x) diffracté(s) par le cristal pour former l'image. L'intensité qui formera l'image ne sera produite que par le cristal. L'intensité qui caractérise la matrice amorphe est bloquée par le diaphragme de contraste. La matrice apparaît sombre tandis que le cristal est éclairé.

III-4-1-3- Préparation concernant les échantillons étudiés au microscope électronique à transmission

Les premiers dépôts réalisés sur substrat de silicium puis coupés et amincis suivant des préparations habituelles pour observation au MET n'ont pas donné de résultats. Aussi il a fallu repenser et imaginer d'autres préparations.

Pour l'étude d'agrégats et d'empilements d'agrégats, nous avons directement déposé ces agrégats sur des grilles recouvertes d'une fine membrane de carbone. Nous n'avons pu

effectuer que des dépôts d'épaisseur inférieure à 80 nm. En effet, au-delà de cette limite, la membrane porteuse casse. Ces dépôts peuvent être ensuite recouverts par des couches d'encapsulation et de protection de carbone réalisées in situ par ablation laser.

Pour l'observation d'agrégats en matrice un autre procédé a été imaginé :

- Des couches de matrice d'alumine dopée par des agrégats ont été réalisées sur un substrat de silicium (100) lui même recouvert par une résine (Schipley, S1828). Placée ensuite dans un bain d'acétone, la résine est attaquée très rapidement et le film mince se décolle pour flotter à la surface du liquide. Des grilles MET en cuivre de 100 à 400 mèches sont alors minutieusement disposées sous cette couche et l'évaporation totale de l'acétone entraîne une bonne adhésion du film mince aux grilles. Cette technique impose que l'on travaille avec une matrice très dense résistante à l'acétone et une couche très peu contrainte. Ces deux conditions font de l' Al_2O_3 réalisée par ablation laser, un candidat très bien adapté à ce type de préparation.

Afin d'éviter les effets de charge liés à la matrice isolante lors de l'observation, ces dépôts sont ensuite recouverts par 6 nm de carbone déposé par ablation laser. Enfin pour analyser l'effet du substrat lors de dépôt d'agrégats, certaines couches d'empilement d'agrégats déposées sur différents substrats ont été "grattées", puis mélangées à de l'éthanol. Par évaporation du mélange déposé sur des grilles MET recouvertes de membranes de carbone, on a obtenu des échantillons observables.

En complément du dispositif MET, un détecteur, récemment acquis, permet d'analyser la composition chimique de la zone sondée de l'échantillon par spectrométrie EDX : Energy Dispersive X-Ray Spectrometry. L'intérêt de ce type de mesure est de bien identifier les éléments en présences et de vérifier leurs proportions respectives dans l'échantillon pour les comparer ensuite à nos prévisions expérimentales. Ainsi lors de chaque caractérisation MET, ce type d'analyses complémentaires a été systématiquement employées pour certifier l'identité des éléments sondés. Cette technique d'analyse chimique est moins sensible aux éléments légers.

III-4-2- La microscopie électronique à balayage (Philips XL30)

La microscopie électronique à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. La synchronisation du balayage du faisceau avec le signal reçu par le détecteur permet d'obtenir une image sur un écran.

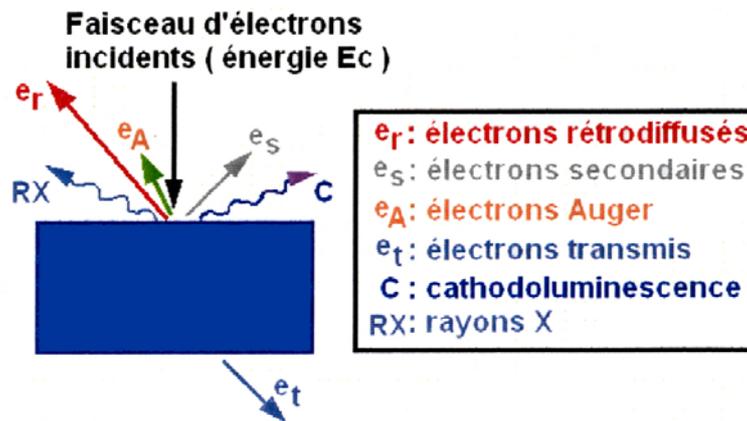


Figure II-14 : Interaction électron matière.

L'information reçue des électrons secondaires rétrodiffusés fournit des images avec une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètres. L'étude des émissions X permet l'analyse de la composition de l'échantillon. La figure II-14 représente les différents phénomènes d'interaction électron matière.

Cette technique est très utilisée car elle est rapide et non destructive si la surface de l'échantillon est conductrice. Si cette surface n'est pas suffisamment conductrice alors il est nécessaire de métalliser l'échantillon en le recouvrant d'un film de 30 nm d'or environ. Cette métallisation permet l'évacuation des charges créées par le bombardement électronique.

III-5- Magnétomètre à Echantillon Vibrant (VSM : Vibrating sample magnetometer)

Afin de caractériser plus en détails les propriétés magnétiques de nos échantillons, j'ai effectué un stage d'une semaine au Laboratoire Louis Néel à Grenoble sous la direction de D. Givord. Nous avons utilisé un magnétomètre Oxford Instruments 8 Tesla, destiné principalement aux mesures d'aimantation d'échantillons en couches minces.

Le principe de cet appareil consiste à mesurer le flux induit dans un bobinage par déplacement périodique de l'échantillon. Plus précisément, on fait vibrer suivant un axe déterminé, à une fréquence f_0 , avec une amplitude constante x_0 , un échantillon d'aimantation σ placé au centre d'un bobinage de mesure.

La tension de mesure alternative induite par le mouvement de l'échantillon est :

$$V = C^{te} \cdot \sigma \cdot x_0 \cdot f_0 \quad (\text{II-6})$$

Pour le VSM Oxford, le vibreur placé à l'extérieur et en tête de l'insert de variation thermique, est du type Mössbauer. La canne de mesure vient se fixer sur la membrane du vibreur. L'un des intérêts de cette méthode de mesure est sa rapidité car les dérives parasites gênantes sont des signaux pseudo continus facilement éliminés par la détection synchrone.

Les performances du VSM utilisé sont résumées ci-dessous :

- résolution $5 \cdot 10^{-6}$ uem.
- gamme de Températures : 10 à 300 K.
- champ magnétique : ± 8 Tesla.
- fonctionnement automatique.
- mesures rapides en balayage de champ ou en point par point.

Nous récolterons à partir de cet instrument toute une série de mesures d'aimantation de films minces M en fonction du champ appliqué $\mu_0 H_{app}$ et de la température T .

III-6- La diffraction des rayons X (θ , 2θ)

La diffraction des rayons X (θ , 2θ) est l'outil le plus utilisé pour analyser ex-situ la croissance de films. Elle peut être utilisée pour caractériser les phases en présence dans les poudres, les matériaux massifs et les films minces.

Un matériau cristallin est constitué d'un empilement tripériodique de mailles cristallines. Les mailles sont répétées par le réseau cristallin. Le solide idéal ainsi décrit (figure II-16) comporte des plans réticulaires, notés (hkl).

Un matériau polycristallin comporte des particules diffractantes orientées de façon aléatoire. Pour chaque orientation du porte objet, nous observerons obligatoirement une réflexion chaque fois que la loi de bragg (II-7) sera vérifiée et ce pour chaque famille de plan (hkl).

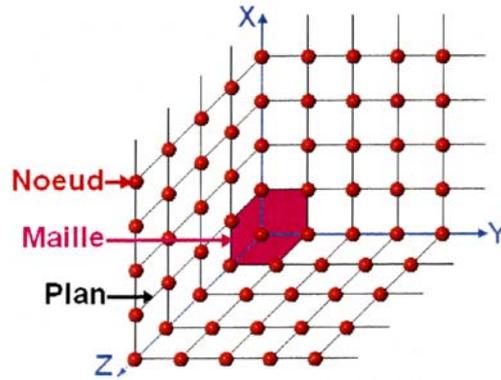


Figure II-16 : Représentation de l'organisation d'un matériau idéal.

Irradiés par des rayons X, les plans vont diffracter. C'est-à-dire qu'ils vont changer l'orientation du faisceau incident en privilégiant certaines directions suivant la loi de Bragg :

$$2.d.\sin \theta = n.\lambda \quad (\text{II-7})$$

avec d la distance inter réticulaire et λ la longueur d'onde du rayonnement X.

Le diffractomètre utilisé pour nos caractérisations est un système type Bragg Brantano ($\theta, 2\theta$) (figure II-17). Quand l'échantillon fait un angle θ par rapport au faisceau incident et qu'un de ces plans est parallèle à sa surface, il vérifie la loi de Bragg (II-7). La diffraction va s'opérer dans la direction 2θ .

Les matériaux élaborés sont placés dans un porte objet soumis à une rotation permettant de faire varier l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon. Les rayonnements diffractés sont recueillis par un détecteur (figure II-17). Les données sont alors représentées sous la forme d'un diagramme où l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire est donnée.

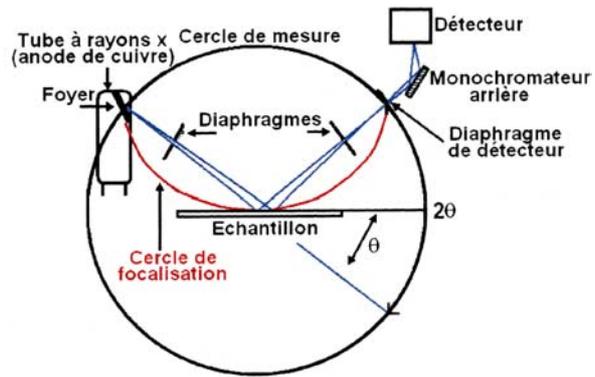


Figure II-17 : Schéma de principe du montage de Bragg Brantano (θ , 2θ).

En comparant le diagramme de diffraction obtenu aux fiches J.C.P.D.S. (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) de référence, il est possible d'indexer chaque famille de plans.

BIBLIOGRAPHIE : chapitre II

- [1] R. Srinivasan, J. Vac. Sci. Technol. B1(4), p923 (1983).
- [2] B. Angleraud, Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université de Limoges, Etude de l'ablation laser par laser U.V. de cibles de nitrures de bore ; application à la réalisation de couches minces, N°40-1995
- [3] T.G. Dietz, M.A. Duncan, D.E. Powers, R.E. Smalley, J. Chem. Phys. **74**, p6511 (1981).
- [4] E.A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor, J. Chem. Phys. **81**, p3322 (1984).
- [5] L.A. Bloomfield, M.E. Geusic, R.R. Freeman, W.L. Brown, Chem. Phys Lett. **121**, p33 (1985).
- [6] M.E. Geusic, T.J. Mc Ibrath, M.F. Jarrold, L.A. Bloomfield, R.R. Freeman, W.L. Brown, J. Chem. Phys. **84**, p2421 (1986).
- [7] L.A. Bloomfield, R.R. Freeman, W.L. Brown, Phys. Rev. Lett. **34**, p2246 (1985).
- [8] R.L. Whetten, D.M. Cox, D.J. Trevor, A. Kaldor, Surf. Sci. **156**, p8 (1985).
- [9] P. Milani, W.A. deHeer, Rev. Sci. Instrum. **61**, p1835 (1990).
- [10] J.P. Bucher, D.C. Douglas, L.A. Bloomfield, Rev. Sci. Instr., **63**(12), p5667 (1992).
- [11] L. Abad, D. Bermejo, V.J. Herrero, J. Santos, I. Tanarro, Rev. Sci. Instrum. **66**, p3826 (1995).
- [12] P. Kéghélian, Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université de Lyon I, Couches minces nanostructurées de silicium et de carbure de silicium préparées par dépôts de petits agrégats : structures et propriétés électroniques, N°304-1998.
- [13] H. Haberland, Z. Insepov, M. Moseler, Phys. Rev. B **51**, p11061 (1995).
- [14] G. Binning, C.F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, p930 (1986).
- [15] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40**, p178-180 (1982).
- [16] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, p57-61 (1982).
- (G. Binning est en fait G. Binnig, mais cet article de Phys. Rev. Lett. est référencé comme indiqué ci-dessus).
- [17] C. Champeaux Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université de Limoges, Réalisation de films supraconducteurs YBaCuO par photoablation par laser à excimères : corrélations entre conditions de dépôt et propriétés, N°27-1992.

[18] J.C. Orlianges, Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université de Limoges, Optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tétraédrique amorphe pur et dope ; propriétés des couches et intégration dans la fabrication de composant MEMS RF, N°69-2003.

[19] Y. Martin, H. K. Wickrasaminghe, Appl. Phys. Lett. **50**, p1455 (1987).

CHAPITRE III

MODÉLISATION

De façon très schématique, lorsqu'un rayonnement laser irradie un matériau, on peut distinguer trois types de phénomènes susceptibles de se produire à la surface du solide suivant la densité de puissance P du rayonnement :

- pour P inférieure à 10^7 W/cm², on a généralement des phénomènes de désorption,
- pour P dans la gamme 10^7 à 10^{11} W/cm², on parle de photoablation,
- pour P supérieure à 10^{13} - 10^{14} W/cm², l'irradiation du matériau provoque des phénomènes extrêmement violents qui rappellent les conditions rencontrées en fusion thermonucléaire par confinement inertiel.

Au cours de cette thèse, pour réaliser des couches minces et des agrégats de divers matériaux, nous avons travaillé à des fluences comprises typiquement entre 1 J/cm² et 20 J/cm². Comme la durée de l'impulsion laser est de 25 ns, ces fluences correspondent à des densités de puissance de $4 \cdot 10^7$ W/cm² et $80 \cdot 10^7$ W/cm², nous nous situons donc dans le régime de photoablation.

I- Principe

Le processus d'éjection de matière par ablation laser est un phénomène complexe qui peut être décrit en trois étapes successives [1, 2] :

- l'interaction photon laser-cible,
- les premiers instants d'éjection de la matière, la formation d'une couche de Knudsen, l'interaction éventuelle du nuage formé avec le rayonnement laser et la formation d'un plasma.
- l'expansion de la "bulle" de plasma dans le vide ou sous atmosphère contrôlée : le panache plasma.

I-1- L'interaction rayonnement laser-cible

L'interaction d'un faisceau laser avec un matériau-cible dépend de nombreux paramètres tels que la nature et l'état de surface de la cible (propriétés optiques,

thermiques...), la fluence laser au niveau de la surface de la cible, la longueur d'onde du rayonnement, la durée d'irradiation, la nature et la pression de l'atmosphère ambiante.

En régime de photoablation, deux types de phénomènes sont fréquemment évoqués. Ceux dits "THERMIQUES", qui conduisent à une élévation de la température de la cible pour arriver finalement à sa vaporisation et ceux dits "NON THERMIQUES" qui permettent l'éjection de la matière par des effets de type photochimiques. Ces phénomènes ne sont pas forcément exclusifs l'un de l'autre et interviennent souvent simultanément, surtout lorsque le rayonnement se situe dans le domaine U.V., qui est notre domaine de travail.

I-1-1- Les phénomènes thermiques

L'échauffement du matériau cible résulte de la redistribution au réseau par collisions (modèle de Drude) de l'énergie acquise par les électrons de conduction dans le champ de rayonnement par Bremsstrahlung Inverse (B.I.). Pour un conducteur, le phénomène s'initie directement avec les électrons de conduction initiaux alors que pour un isolant, les premiers électrons libres sont créés par des transitions inter-bandes mono ou multiphotoniques. Pour un semi-conducteur les deux phénomènes précédant sont susceptibles de contribuer à l'échauffement. Bien entendu, ces phénomènes dépendent fortement de l'énergie des photons incidents.

La chaleur s'évacue à l'intérieur du solide suivant l'équation monodimensionnelle suivante :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_{th} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) + (1 - R) \cdot \alpha \cdot I(t) \cdot e^{-\alpha \cdot z} = \rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \quad \text{(III-1)}$$

où α et R sont respectivement les coefficients d'absorption et de réflexion optique du matériau cible et κ_{th} , ρ et C_p respectivement sa conductivité thermique, sa densité et sa chaleur spécifique. Le deuxième terme du membre de droite de l'équation $(1-R) \cdot \alpha \cdot I(t) \cdot e^{-\alpha \cdot z}$ correspond au terme source de chaleur égal à l'énergie absorbée par le matériau.

Quand le rayon laser entre en contact avec la cible, l'intensité du rayonnement pénètre à l'intérieur de celle-ci sur une distance δa (profondeur de pénétration). L'énergie reçue va ensuite se dissiper dans le matériau sur une longueur δth (longueur de diffusion thermique) suivant l'équation de la chaleur (III-1) liée au coefficient d'absorption α de la loi de Beer-Lambert par la relation :

$$\delta a = \frac{1}{\alpha} \quad \text{(III-2)}$$

$$\delta th = 2 \sqrt{\chi \cdot t} \quad \text{(III-3)}$$

où $\chi = \frac{\kappa th}{\rho.Cp}$ est la diffusivité thermique du matériau et t le temps.

Si $\delta th < \delta a$, l'énergie ne peut pas entièrement se dissiper dans le volume du solide pendant la durée t de l'interaction ; il en résulte une augmentation considérable de la température qui engendre la fusion, la vaporisation et l'éjection brutale de la matière contenue dans le volume de profondeur δa . Le rayonnement laser incident interagit avec cette matière éjectée pour créer un plasma dans une direction perpendiculaire à la surface de la cible comme indiqué sur la figure III-1.

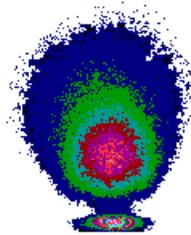


Figure III-1: Ejection de matière sous forme de panache de vapeur lors de l'ablation d'une cible d' Al_2O_3 frittée (image C.C.D., fluence $5 J/cm^2$).

I-1-2- Les phénomènes non thermiques

Dans ce cas, les liaisons chimiques (liaisons liantes) du matériau sont brisées par l'interaction avec les photons laser (environ 5 eV dans notre cas). Le volume de la zone irradiée va alors considérablement augmenter ce qui conduit à l'éjection d'une partie du matériau. L'exemple le plus typique est l'ablation de polymères par laser U.V. où le rayonnement laser brise les liaisons entre les monomères, conduisant à une éjection de matière sans échauffement significatif de la cible.

I-1-3- Ejection de particules condensées

D'autres phénomènes, encore relativement mal connus, sont à l'origine de l'explosion de la matière sous forme de particules condensées, que l'on nomme plus communément "escarbilles". Ces phénomènes ont généralement des temps caractéristiques nettement plus élevés que l'éjection de vapeur [3]. Un exemple est fourni par l'ablation d'une cible de B_4C [4] dont une photographie est présentée sur la figure III-2.

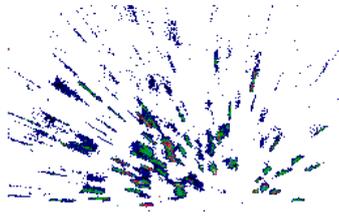


Figure III-2: Ejection de matière sous forme d'escarbilles lors de l'ablation de B_4C [4].

I-2- La couche de Knudsen

Les molécules éjectées au voisinage immédiat de la surface ne sont pas en équilibre translationnel. Elles se dirigent toutes dans la même direction perpendiculaire à la surface et leur distribution de vitesse est anisotrope. L'équilibre translationnel et l'isotropie de la fonction de distribution de vitesse ne sera atteint qu'après quelques collisions, ce qui correspond pour une particule donnée à traverser une couche, dite couche de Knudsen, dont l'épaisseur est de quelques libres parcours moyens (~ 3). Cette couche de Knudsen est généralement considérée comme une discontinuité hydrodynamique et au sortir de celle-ci, les particules ont une distribution de vitesse avec une vitesse moyenne égale à celle du son.

Dans ce travail, les couches réalisées par ablation par laser à impulsions ou PLD (Pulsed Laser Deposition), servant parfois de matrice pour les agrégats, ont systématiquement été réalisées sous ultra-vide et la modélisation de l'expansion du panache devra donc correspondre à ces conditions. Par contre, dans le générateur d'agrégats, l'expansion du panache est combinée avec l'injection d'hélium sous haute pression. Il faudra donc traduire les effets d'une atmosphère gazeuse au dessus de la cible sur l'expansion du panache de matière éjectée.

I-3- Expansion du plasma sous vide

I-3-1- Expansion monodimensionnelle 1D pendant l'impulsion laser

Dans les premiers instants de l'expansion, la direction perpendiculaire à la cible est privilégiée. En fait, on considère que l'énergie engendrée par l'interaction laser-matériau est directement transformée en énergie cinétique des particules éjectées. De plus, la dimension du spot laser est beaucoup plus grande (≈ 1 mm de diamètre) que l'épaisseur du panache (≈ 1 μm). A ce moment précis, le gradient de pression dans la direction perpendiculaire à la surface est beaucoup plus élevé que dans les directions parallèles. Ceci entraîne une expansion quasi-monodimensionnelle du panache jusqu'à ce que les gradients dans les trois directions de l'espace soient équilibrés.

Une approche classique, basée sur les travaux initiaux de Dawson [5], puis développée par Singh et Narayan [6, 7] ainsi qu'Anisimov et al. [8, 9], consiste à supposer que pendant l'interaction laser-matière, le plasma créé est isotherme à la température T_0 . L'énergie du rayonnement laser absorbée est immédiatement convertie en énergie cinétique. Ces travaux permettent de décrire l'évolution des dimensions de la "bulle" de plasma.

Au début de cette étape d'expansion, la densité de particules est extrêmement élevée (10^{21} à 10^{22} cm^{-3}), le libre parcours moyen l des atomes est donc très petit, de l'ordre de 0,01 à 0,1 μm en considérant une section efficace de 10^{-16} cm^2 . D'après nos résultats expérimentaux, la vitesse des espèces éjectées est de l'ordre de quelques dizaines de km/s. La distance parcourue par les particules pendant la durée τ de l'impulsion laser ($\tau = 25$ ns) est donc grande devant le libre parcours moyen l . L'équilibre translationnel peut être considéré comme immédiat et le plasma se comporte comme un fluide continu. On peut donc appliquer les équations de la dynamique des fluides pour simuler l'expansion du panache.

La densité et la pression dans le panache plasma sont supposées suivre une décroissance exponentielle avec la distance à la cible. Les solutions sont trouvées par analogie à celles des équations de diffusion [5, 6, 7, 10].

Pour $t \leq \tau$ on a:

- pour les densités de particules :

$$n(x, y, z, t) = \frac{N_T \cdot t}{2^{0,5} \cdot \pi^{1,5} \cdot \tau \cdot X \cdot Y \cdot Z} \cdot e^{-\left[\frac{x^2}{2 \cdot X^2} + \frac{y^2}{2 \cdot Y^2} + \frac{z^2}{2 \cdot Z^2} \right]} \quad (\text{III-4})$$

où N_T est le nombre total de particules évaporées pendant l'impulsion de durée τ et X, Y, Z sont les dimensions du panache selon les trois directions de l'espace et sont fonction du temps.

- pour la pression :

$$p(x, y, z, t) = \frac{N_T \cdot t \cdot k \cdot T_0}{2^{0,5} \cdot \pi^{1,5} \cdot \tau \cdot X \cdot Y \cdot Z} \cdot e^{-\left[\frac{x^2}{2 \cdot X^2} + \frac{y^2}{2 \cdot Y^2} + \frac{z^2}{2 \cdot Z^2}\right]} \quad (\text{III-5})$$

($p = N_T \cdot k \cdot T_0$, le plasma est considéré comme un gaz parfait)

- la vitesse est prise égale à :

$$\vec{V}(x, y, z, t) = \frac{x}{X} \cdot \frac{dX}{dt} \cdot \vec{e}_x + \frac{y}{Y} \cdot \frac{dY}{dt} \cdot \vec{e}_y + \frac{z}{Z} \cdot \frac{dZ}{dt} \cdot \vec{e}_z \quad (\text{III-6})$$

Les équations de la dynamique des gaz gouvernant l'expansion du panache plasma sont les équations de continuité et de mouvement (conservation de la masse et de la quantité de mouvement) :

- continuité

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \cdot dV = \int_s \rho \cdot (\vec{V} \cdot \vec{n}) \cdot dA - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m \cdot N_T \cdot t}{\tau} \right) \quad (\text{III-7})$$

où encore

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \cdot \vec{V}) = -\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho_T \cdot t}{\tau} \right) \quad (\text{III-8})$$

Le terme du second membre tient compte de l'éjection de particules dans le panache pendant l'impulsion laser de durée τ (m est la masse d'un atome, ρ_T est la masse volumique globale).

- quantité de mouvement

$$\rho \cdot \left(\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \cdot \vec{V} \right) = -\vec{\nabla} p \quad (\text{III-9})$$

En remplaçant les relations précédemment établies de la densité, de la pression et de la vitesse dans les deux équations de conservation, on arrive aux relations suivantes (équations différentielles) traduisant l'évolution des dimensions caractéristiques du plasma en fonction du temps :

$$X \cdot \left(\frac{1}{t} \cdot \frac{dX}{dt} + \frac{d^2 X}{dt^2} \right) = Y \cdot \left(\frac{1}{t} \cdot \frac{dY}{dt} + \frac{d^2 Y}{dt^2} \right) = Z \cdot \left(\frac{1}{t} \cdot \frac{dZ}{dt} + \frac{d^2 Z}{dt^2} \right) = \frac{k \cdot T_0}{m} \quad (\text{III-10})$$

Enfin, on exprime que le plasma est isotherme et à la température T à tout instant dans tout le volume $V = X.Y.Z$ par la relation :

$$\vec{\nabla}T = 0 \quad (\text{III-11})$$

Comme attendu, la résolution numérique de ces équations [11], laisse apparaître une évolution principalement monodimensionnelle dans la direction des gradients les plus élevés, soit perpendiculaire à la cible.

I-3-2- Fin de l'expansion 1D suivie de l'expansion 3D

Après la fin de l'impulsion laser, on considère l'expansion du panache comme adiabatique (ni gains ni pertes d'énergie par le plasma) avec la relation suivante : $T.V^{\gamma-1} = Const$, qui écrite autrement donne, avec $V = X.Y.Z$:

$$T.[X.Y.Z]^{\gamma-1} = const \quad (\text{III-12})$$

L'expression de la distribution de la densité est :

$$n(x, y, z, t) = \frac{N_T}{2^{0,5}.\pi^{1,5}.X.Y.Z} . e^{-\left[\frac{x^2}{2.X^2} + \frac{y^2}{2.Y^2} + \frac{z^2}{2.Z^2}\right]} \quad (\text{III-13})$$

Pour la distribution de la pression on a :

$$p(x, y, z, t) = \frac{N_T.k.T_0}{2^{0,5}.\pi^{1,5}.X.Y.Z} . e^{-\left[\frac{x^2}{2.X^2} + \frac{y^2}{2.Y^2} + \frac{z^2}{2.Z^2}\right]} \quad (\text{III-14})$$

L'expression de la vitesse d'expansion du plasma reste inchangée :

$$\vec{V}(x, y, z, t) = \frac{x}{X} . \frac{dX}{dt} . \vec{e}_x + \frac{y}{Y} . \frac{dY}{dt} . \vec{e}_y + \frac{z}{Z} . \frac{dZ}{dt} . \vec{e}_z \quad (\text{III-15})$$

On reprend les équations de continuité (sans le terme d'injection de particules) et de conservation de la quantité de mouvement :

$$\frac{1}{P} . \left[\frac{\partial p}{\partial t} + \vec{V} . \vec{\nabla} p \right] - \frac{\gamma}{n} . \left[\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{V} . \vec{\nabla} n \right] = 0 \quad (\text{III-16})$$

En plus, on doit ajouter l'équation de conservation de l'énergie (équation d'état adiabatique) :

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V} . \vec{\nabla} T = (1 - \gamma) . T . \vec{\nabla} \vec{V} \quad (\text{III-17})$$

Enfin, pour simplifier on suppose qu'à l'instant t le plasma est à la même température en tout point soit : $\vec{\nabla}T = 0$

En injectant la pression, la densité et la vitesse dans ces équations, on arrive aux relations suivantes concernant les dimensions du panache :

$$X(t).\left(\frac{d^2X}{dt^2}\right) = Y(t).\left(\frac{d^2Y}{dt^2}\right) = Z(t).\left(\frac{d^2Z}{dt^2}\right) = \frac{k.T_0}{m} \left[\frac{X_0.Y_0.Z_0}{X(t).Y(t).Z(t)} \right]^{\gamma-1} \quad (\text{III-18})$$

Les valeurs initiales X_0, Y_0, Z_0 sont les dimensions du plasma à la fin de l'impulsion laser ($t = \tau$, fin de l'étape 1D).

On s'aperçoit que si la dimension du panache est grande dans une direction, l'accélération résultante suivant cette dernière est petite et vice et versa.

A la fin de l'impulsion laser, la dimension de la bulle suivant l'axe z perpendiculaire à la cible est petite devant ses dimensions dans les directions parallèles à la cible, ce qui a pour conséquence de favoriser l'accélération suivant z . Ainsi l'expansion reste 1D pendant quelques centaines de nanosecondes, nécessaires à l'équilibrage des gradients dans les trois directions avant de devenir 3D.

De plus, dans nos expériences, étant donné que l'angle d'incidence du faisceau laser par rapport à la cible est de 45° , le spot laser a la forme d'une ellipse. Le dépôt obtenu sur un substrat placé face à la cible, présente la forme d'une ellipse ayant subi une rotation de 90° par rapport à celle du spot. Ceci traduit bien le fait que l'accélération de la matière éjectée dans une direction est d'autant plus importante que cette dernière est petite.

En pratique, l'expansion d'un panache est visualisée par imagerie ultra-rapide à l'aide d'une caméra CCD (Charge Coupled Device) Princeton Instruments 576 G/RB-E dont le temps d'ouverture minimum est de 5 ns. Ce détecteur, de plage spectrale comprise entre 190 nm (UV) et 1060 nm (IR), peut être couplé à un filtre accordable (Varispec) qui autorise une résolution spectrale de 5 nm. Dans ces conditions, il est possible d'estimer les flux d'espèces, leur quantité de mouvement, leur énergie et l'homogénéité de leur distribution dans le panache plasma. Des méthodes de spectrométrie de masse et de spectrométrie optique résolues en temps peuvent être aussi utilisées.

Afin d'examiner expérimentalement le comportement typique de l'expansion du panache plasma d'ablation laser sous vide, des images résolues en temps ont été réalisées pour différents délais après le tir laser, dans les cas de l'irradiation d'une cible de cobalt et d'une cible d'alumine. Les résultats sont montrés sur la figure III-3. Les différentes couleurs sont seulement représentatives de l'intensité d'émission du rayonnement.

L'imagerie de l'expansion du panache jusqu'à $1 \mu\text{s}$ est suffisante pour avoir une bonne idée du transport des espèces de la cible au substrat et le comparer aux modèles physiques. En effet, les distances typiques cible-substrat sont situées dans la gamme 30 à 40 mm et en $1 \mu\text{s}$ le front du panache plasma atteint des altitudes de l'ordre de 20 à 30 mm.

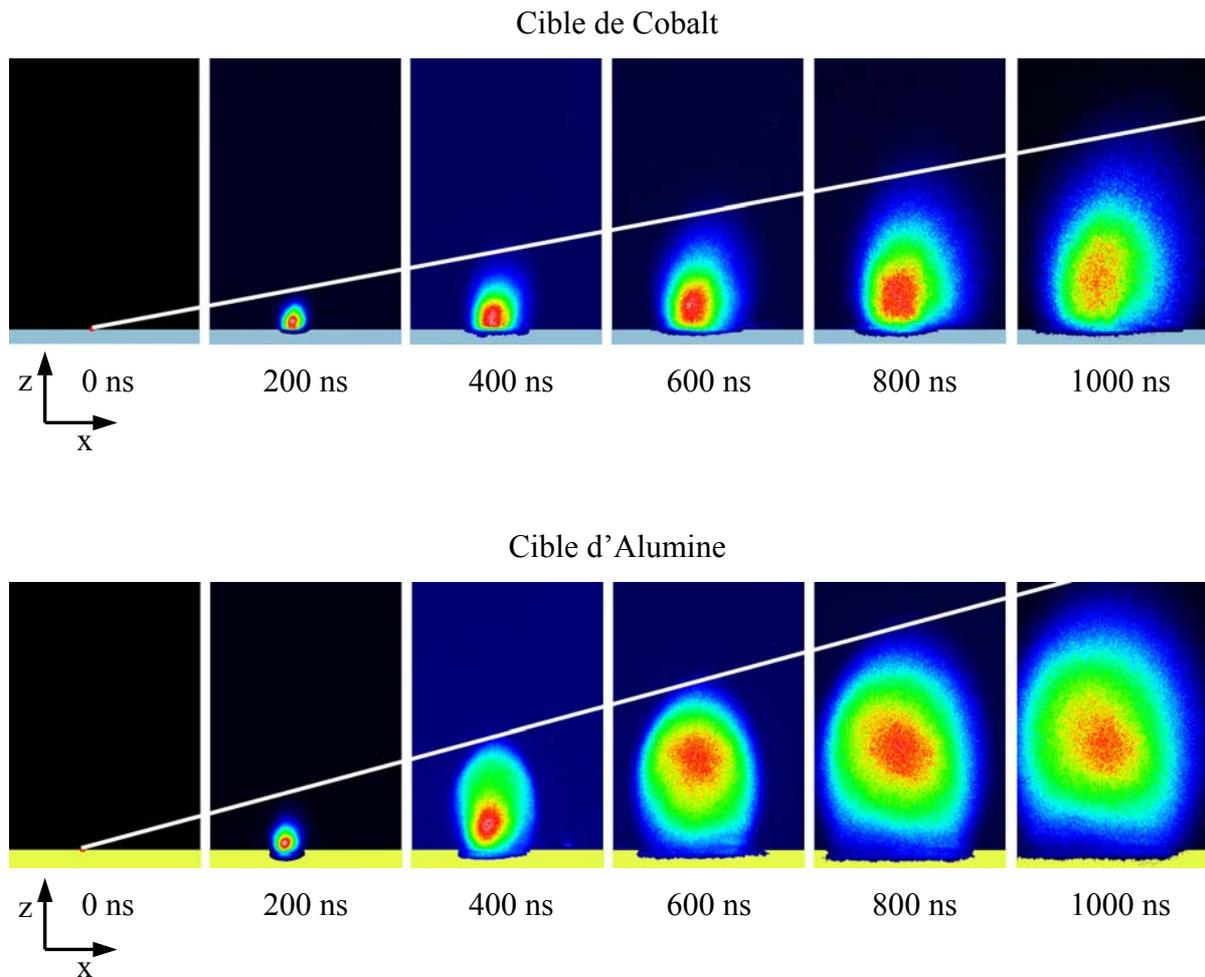


Figure III-3 : Images en "fausses" couleurs du plasma créé au-dessus d'une cible de cobalt (Co) et d'alumine (Al_2O_3) à différents délais d'observation par rapport au début de l'impulsion laser (de durée 25 ns) ; fluence laser de $5 J/cm^2$ et pression résiduelle $7.10^{-3} Pa$; durée d'observation : 10 ns ; une image représente une zone de 19,0 mm horizontalement (x) et 28,5 mm verticalement (z).

La matière est éjectée dans la direction normale à la cible. Une étude, non présentée ici, réalisée sur des images espacées de 50 ns, a révélé une expansion essentiellement monodimensionnelle (1D) durant les 300 premières nanosecondes. Puis, pour des délais supérieurs, le panache croît dans les trois directions de l'espace : expansion tridimensionnelle (3D), ce qui confirme les résultats du modèle précédent. On remarque cependant que l'expansion 1D est plus marquée pour l'alumine que pour le cobalt. Une mesure, basée sur la position du front du panache (déplacement des espèces émettrices les plus rapides) révèle que, sous vide, l'expansion est parfaitement linéaire dans les premiers instants, suivant une loi du type : $d = a.t$ (figure III-4).

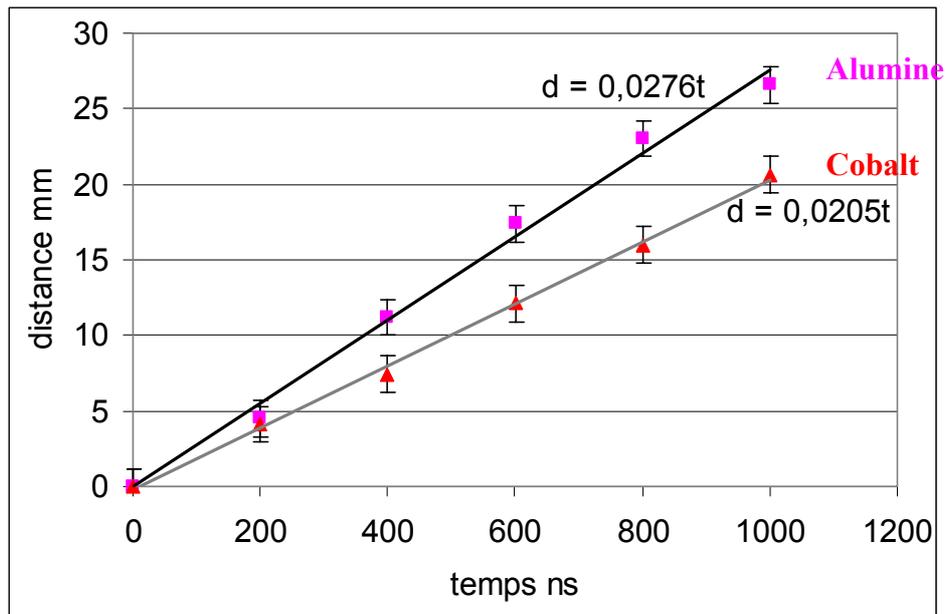


Figure III-4 : Position (en mm) du front du plasma par rapport à la cible en fonction du temps (en ns) à 5 J/cm^2 sous un vide de 7.10^{-3} Pa jusqu'à 1000 ns, (\blacktriangle) points expérimentaux concernant le cobalt, (\blackrightarrow) régression linéaire, (\blacksquare) points expérimentaux pour l'alumine, (\blackrightarrow) régression linéaire.

On constate pour l'alumine un léger "fléchissement" de la position du front du panache au-delà de 900 ns. Les espèces Al et O plus légères que le Co sont de ce fait plus sensibles aux collisions avec les quelques rares atomes ou molécules présents dans le vide résiduel. Lors des 900 premières nanosecondes, la vitesse d'éjection des particules, déduite des pentes des régressions linéaires, est estimée à 20,5 km/s pour la cible de Co et à 27,6 km/s pour l'alumine. Les vitesses diminuent avec la masse des particules éjectées, ce qui confirme encore une fois [11] que les éléments lourds se déplacent moins vite que les éléments légers car l'énergie cinétique totale est la même pour les deux matériaux. Les énergies cinétiques estimées sont de 65 eV et 110 eV pour les éléments O et Al dans le cas de l'alumine et 130 eV pour le cobalt. Ce petit calcul permet d'estimer simplement l'énergie des particules éjectées les plus énergétiques susceptibles de se déposer sur un substrat placé à moins de 4 cm de la cible. Les résultats sont en accord avec les valeurs présentées dans la thèse de B. Angleraud [11]. Ce dernier obtient, pour un laser excimère irradiant différentes cibles de bore, carbone, aluminium, molybdène sous vide avec une fluence de 7 J/cm^2 , des énergies respectives de 91 eV, 120 eV, 134 eV, et 106 eV.

Enfin, en ce qui concerne le modèle de Singh et Narayan [6,7] présenté précédemment, B. Angleraud a montré que seules les tendances d'évolution sont respectées, à savoir une diminution de la vitesse avec la masse et une variation linéaire de la position du front en fonction du temps jusqu'à 1 μ s sous vide.

Remarque importante :

Lorsque nous allons synthétiser des composites constitués d'agrégats noyés dans une matrice, la question de l'interaction des agrégats en vol avec le panache de PLD va se poser. Grâce à ce que nous venons de voir, nous pouvons dès à présent y répondre.

Le laser irradie simultanément les deux cibles (l'une située dans l'enceinte PLD conventionnelle et l'autre étant positionnée dans le générateur à agrégats). Comme nous venons de le voir, les espèces destinées à la réalisation de la matrice vont arriver sur le substrat placé face à la cible à une distance d'environ 3 cm, avec un délai de 1 à 2 μ s après le tir laser. Pour ce qui concerne les agrégats, d'une part leur temps de "maturation" dans le générateur est estimé plus loin entre 30 et 700 μ s et d'autre part, leur temps de transit entre la sortie de la tuyère et la surface du substrat est évalué de 500 à 1000 μ s. Leur délai d'arrivée sur le substrat par rapport au tir laser est donc situé dans une gamme située entre 0,5 à 2 ms. Dans la mesure où nous travaillons à faible récurrence laser (typiquement 2 Hz), il n'y a donc aucun risque d'interaction entre le panache plasma "matrice" et le jet d'agrégats.

Pour rendre compte des effets d'une atmosphère environnante sur la croissance du panache, le modèle précédent n'est plus adapté. Il est nécessaire de traduire l'effet des collisions entre les particules éjectées et les molécules du gaz ambiant (dans notre cas de l'hélium) sur le déplacement des particules. Les deux modèles qui prennent en compte ces effets et que nous allons très succinctement décrire sont le modèle d'expansion d'une onde de choc de Zel'dovich [12] et le modèle des forces de viscosité de Geohegan [13].

I-4- Expansion du plasma sous atmosphère contrôlée

Dans le cadre de la synthèse des agrégats, le fait de refroidir brutalement le plasma par une bouffée de gaz neutre sous haute pression revient à considérer l'expansion du panache sous atmosphère haute pression (de quelques mbar à 1 bar).

Un calcul basé uniquement sur la cinétique des gaz et un simple rapport de volume indique que, lorsque l'on envoie par la vanne impulsienne une brève bouffée d'hélium à 10 bars, la pression à l'intérieur de la cavité de vaporisation peut être estimée à 0,24 bar.

Lors du tir laser sur la cible en présence d'un gaz ambiant, nous pouvons considérer qu'une grande quantité d'énergie est libérée dans un petit volume pendant un court instant, ce qui conduit à une forte "explosion" dans le milieu gazeux. A partir de ce petit volume, une onde de choc va se propager à travers le gaz. Au fur et à mesure de l'expansion de la bulle de vapeur, la masse de gaz mise en mouvement grandit et la pression derrière le front diminue. Lorsque la pression p_0 du gaz non comprimé devient non négligeable par rapport à la pression derrière le front de l'onde, on arrive à la limite de validité de ce modèle d'onde de choc. En effet, après un certain temps, le milieu devient quasi-continu et dès lors, l'expansion du plasma peut être simulée par un modèle de viscosité.

A partir de ces remarques, une approche basée sur une description par un modèle d'onde de choc suivi d'un modèle de viscosité a été envisagée pour traduire l'effet des collisions entre les espèces éjectées et les molécules (ou les atomes) du gaz ambiant sur l'expansion du panache. Cette approche permet d'estimer l'évolution de l'altitude du front du panache plasma par rapport à la surface de cible sous gaz ambiant à pression élevée.

Le modèle développé par Zel'dovich [12] est basé sur la propagation d'une onde de choc. Le mouvement du gaz est déterminé par deux paramètres : l'énergie de l'explosion E et la densité initiale ρ_0 . La position R du front de l'onde de choc en fonction du temps s'écrit :

$$R = \xi_0 \cdot \left(\frac{E}{\rho_0}\right)^{\frac{1}{5}} \cdot t^{\frac{2}{5}} \quad (\text{III-19})$$

où ξ_0 est un paramètre adimensionnel estimé à $\frac{2}{5}$ dans notre situation.

Ce modèle d'expansion n'est valable que dans les premiers instants de la croissance du panache et l'approche de Predtechensky [14], toujours basée sur la propagation d'une onde de choc, donne une estimation de la valeur limite maximale atteinte par le front du panache (R_{max}). Au-delà de cette valeur, le modèle d'onde de choc ne peut plus être appliqué. Cette approche est valable quand l'effet de la pression ambiante est très prononcé (ce qui est notre cas). Le plasma est concentré sous la forme d'un croissant fin qui décolle lentement et qui grossit plus vite qu'il ne se déplace.

Une étude détaillée est présentée dans la thèse de B. Angleraud [11] et nous ne reprenons ici que l'expression finale concernant la hauteur maximale :

$$R_{\max} = \left(\frac{r_0}{x_0}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{M \cdot E}{\pi^2 \cdot p_0 \cdot \rho_0}\right)^{\frac{1}{6}} \quad (\text{III-20})$$

Cette expression est utilisée pour calculer la valeur limite atteinte par le plasma dans le cadre d'une onde de choc sous de fortes pressions ambiantes :

- r_0 : dimension de l'impact laser
- x_0 : hauteur du panache à la fin de l'impulsion
- E : énergie apportée par le laser
- p_0 : pression ambiante
- M : masse de matière évaporée
- ρ_0 : masse volumique du gaz ambiant

Dans notre cas, la hauteur maximale atteinte par le plasma dans le cas de l'onde de choc peut être calculée à l'aide de l'expression précédente de Predtechensky [14]. Avec les paramètres suivants : $r_0 = 0,48$ mm (dimension de l'impact laser), $x_0 = 0,36$ mm (hauteur du panache atteint au bout des 25 ns du tir laser), $M = 2,55 \times 10^{-10}$ kg (masse de matière arrachée), $p_0 = 0,24$ Pa (pression de l'atmosphère ambiante estimée), $E = 158.10^3$ J et la masse volumique de l'hélium à 293 K est prise égale à $\rho_0 = 0,1787$ kg/m³ On trouve :

$$R_{\max} = 3,5 \text{ mm.}$$

Après avoir atteint le R_{\max} , le milieu peut être considéré comme continu et un modèle basé sur les forces de viscosité [13] est applicable. Le plasma est alors un ensemble qui subit une force de frottement exercée par le gaz ambiant. La propagation du front du plasma R à la vitesse V se traduit alors plutôt par:

$$V = V_0 \cdot \exp(-\beta \cdot t) = \frac{dR}{dt} \quad (\text{III-21})$$

$$R = R_f \cdot (1 - e^{-\beta t}) \quad (\text{III-22})$$

où R_f est la valeur maximale atteinte pour le plasma pour un temps infini, et β est le coefficient d'atténuation dépendant de la pression dans l'enceinte (coefficient de viscosité).

Dans le cas de la croissance d'un panache issu d'une cible de cobalt dans le générateur d'agrégats, la hauteur R en mètre du front du panache plasma dans le cadre du modèle d'onde de choc est donnée par l'équation suivante :

$$R = 0,39 \times t^{0,4} \quad (\text{III-23})$$

L'effet de la pression est très prononcé. Si l'on reporte R_{max} évalué précédemment à 3,5 mm dans le modèle de la croissance en puissance 0,4 (Zel'dovich) dans le modèle d'onde de choc, on obtient un temps caractéristique d'environ 7 μ s. Au delà de 7 μ s, c'est le modèle de forces de viscosité qui traduit l'évolution de R jusqu'à 100 μ s. Comme la hauteur maximale R_f a été évaluée expérimentalement à 7,9 mm, le coefficient d'atténuation β de l'expression III-22 a été déterminé à 79000 s^{-1} . R en mètre est donné par:

$$\text{pour } t > 7\mu\text{s} \quad R = 7,9 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - e^{-(7,9 \cdot 10^4)t}) \quad (\text{III-24})$$

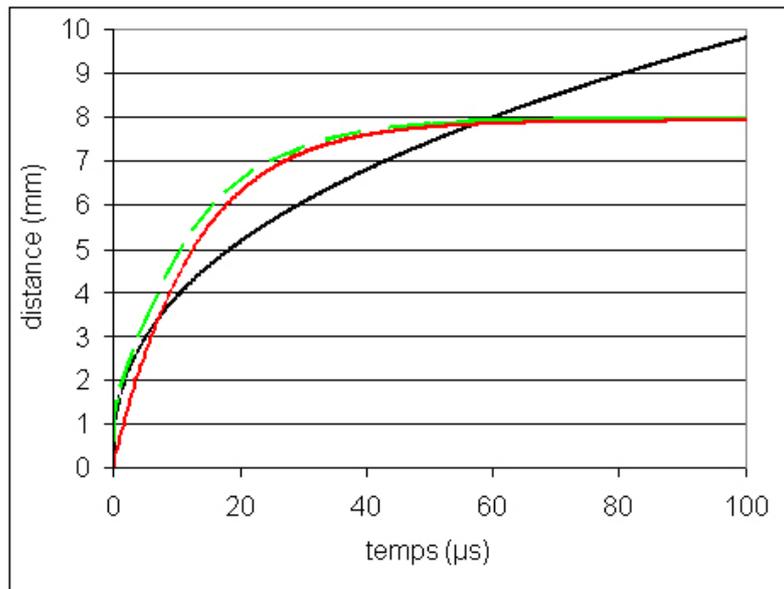


Figure III-5 : Hauteur du front du panache par rapport à la cible en fonction du temps, (—) modèle onde de choc, (—) modèle force de viscosité, (—) courbe prenant en compte les domaines de validité de chaque modèle respectif.

D'après notre estimation, le front du panache n'excède pas 7,9 mm. Le hublot d'entrée du laser étant situé à exactement 52,25 mm de la cible, on s'aperçoit que le gaz injecté et donc la pression environnante joue parfaitement le rôle d'écran pour le hublot et permet à celui-ci de rester propre. De plus, entre l'orifice d'injection d'hélium sous haute pression et le front du panache, la distance est estimée à 20,50 mm. L'hélium subit au départ une détente adiabatique et donc se refroidit fortement. Cependant, avant de "rencontrer" le front du panache, les atomes d'hélium parcourent, à une vitesse maximale de 1700 $m \cdot s^{-1}$ (chapitre II, §II-3-3), une distance d'approximativement 20 mm, en un temps d'environ 12 μ s pendant lequel ils se réchauffent au contact des parois à température ambiante (293 K). La cavité de thermalisation

est un cylindre de rayon $r = 2 \text{ mm}$, le temps caractéristique de thermalisation des atomes d'hélium à la température des parois de la cavité peut s'estimer en écrivant que la longueur de diffusivité thermique de l'hélium $\delta th = 2\sqrt{\chi \cdot t}$ est égale à r , soit :

$$t = \frac{r^2}{4 \cdot \chi}$$

avec $\chi = 0,155 \text{ W/m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour He, le temps estimé est de $6 \mu\text{s}$, ce qui indique que les atomes d'hélium "ont le temps" de se thermaliser à 293 K , avant d'interagir avec le panache plasma.

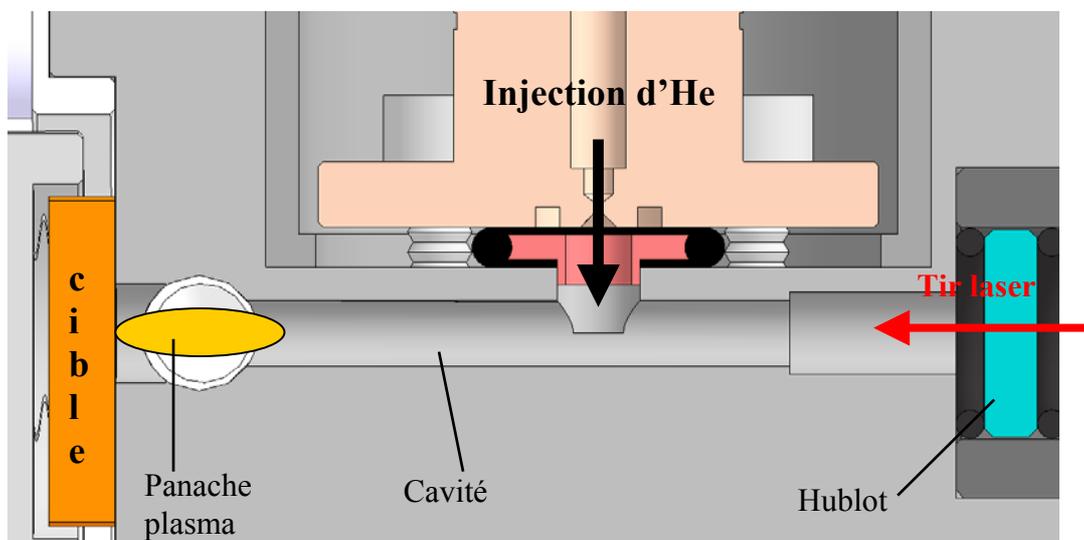


Figure III-6 : Schéma à l'échelle du réacteur où se produit la nucléation.

I-5- L'interaction plasma-substrat

Il est communément admis que les films déposés par PLD sont de meilleure qualité que ceux déposés par les autres techniques de dépôt en phase vapeur. Lors de l'ablation d'un matériau, les particules éjectées sous forme d'un panache arrivent sur le substrat en un temps extrêmement bref ($\sim 1 \mu\text{s}$). De plus, un panache d'ablation laser peut être très fortement ionisé avec présence d'ions multichargés et l'énergie cinétique moyenne par particule peut dépasser 1000 eV . Les deux principales caractéristiques de cette méthode de dépôt sont donc, l'énergie cinétique élevée des particules et la large supériorité du flux instantané de particules par rapport aux autres méthodes de dépôt.

De façon générale, on peut distinguer trois modes typiques de croissance de dépôt [15] :

- VOLMER WEBER considère que les particules vont se condenser sous forme d'îlots 3D. Ce type de croissance ne permet pas en général de bonnes hétéroépitaxies des films, mais autorise la formation d'agrégats supportés. Les nanoparticules sont formées par diffusion atomique sur la surface mais cette approche impose un couple de matériaux et est donc restrictive,

- FRANCK VAN DER MERWE correspond à une croissance couche par couche. Les monomères se condensent pour former une superposition de monocouches uniformes. C'est le cas idéal pour permettre une croissance épitaxiale de films,

- STRANSKI KRASTANOV combine les deux modes précédents en considérant que sur quelques monocouches la croissance s'effectue en îlots. C'est un mode de croissance fréquemment rencontré en PLD.

En PLD, on retrouve bien ces trois modes de croissance mais la sélection d'un d'entre eux, pour un matériau donné, dépend non seulement des paramètres thermodynamiques tels que les énergies de surface et d'interface film-substrat ou la température mais aussi du type d'espèces (atomes ou ions), des flux de particules, de l'énergie d'ablation, de la distribution spatiale des espèces et du taux de récurrence du laser.

II- La formation d'agrégats

II-1- Rappels et définitions

II-1-1- Pression de vapeur saturante

On définit la pression de vapeur saturante P_s , comme la pression d'une phase gazeuse en équilibre avec une phase condensée à la température T . Si la pression partielle P d'une vapeur est égale cinétiquement à sa pression de vapeur saturante, l'évaporation à partir de la surface condensée est égale à la condensation sur cette surface. Si la pression partielle de vapeur est supérieure à la pression de vapeur saturante, on est en situation de pression sursaturée, nécessaire au phénomène de nucléation spontanée en phase vapeur.

L'équation de Clausius-Clapeyron fournit la dépendance de la pression de vapeur saturante en fonction de la température de l'interface T_s (gaz/phase condensée) et de la variation d'énergie lors du changement de phase :

Pression de vapeur d'équilibre $P(T_s)$:

$$P(T_s) = P_0 \cdot \exp \left[\frac{-\Delta G_v}{R \cdot T_s} \right] \quad (\text{III-26})$$

avec P_0 : pression standard

On définit aussi un taux de sursaturation :

$$S = \frac{P}{P_s} \quad (\text{III-27})$$

où P est la pression partielle de la vapeur et P_s la pression de vapeur saturante à T_s .

Si $S > 1$ alors la vapeur est sursaturée. La nucléation spontanée est possible thermodynamiquement.

Si $S < 1$ la vapeur est sous-saturée. La nucléation spontanée est impossible, c'est l'évaporation qui devient possible.

II-1-2- Le processus de nucléation

Lorsque la condensation d'une vapeur s'effectue en phase gazeuse et uniquement en agrégats formés de molécules identiques à celle de la vapeur, on dit qu'il y a *nucléation homogène*. Si au contraire, la condensation s'effectue sur des noyaux de natures différentes ou sur une surface, on parle de *nucléation hétérogène*.

Nous allons nous intéresser au premier cas correspondant à la nucléation en phase vapeur dans un gaz porteur, on parlera d'agrégats "libres".

II-1-2-1- Nucléation homogène : agrégats libres, approche thermodynamique

D'un point de vue thermodynamique, le processus de transformation gaz/phase condensée s'accompagne d'une réduction de l'énergie libre du système donnée par :

$$\Delta G = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_v \quad (\text{III-28})$$

ΔG_v est la variation d'énergie libre de changement de phase par unité de volume et le terme $(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3)$ représente le volume de l'agrégat supposé sphérique. La variation d'énergie libre

ΔG_v par unité de volume est donnée par la relation de Clausius-Clapeyron :

$$\Delta G_v = - \frac{k_B \cdot T}{V_c} \cdot \ln \frac{P}{P_s} \quad (\text{III-29})$$

où : P : pression partielle du gaz

P_s : pression de vapeur saturante

V_c : volume d'un monomère de la phase condensée.

k_B : constante de Boltzmann

Pour un agrégat de rayon r constitué de n monomères on a (figure III-7) :

$$n \cdot V_c = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad (\text{III-30})$$

donc

$$r = \left(\frac{3}{4 \cdot \pi} \cdot V_c \cdot n \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III-31})$$

Mais la formation d'un agrégat entraîne la création d'une nouvelle surface (figure III-7), ce qui s'accompagne d'une augmentation de l'énergie libre de surface ΔG_s donnée par :

$$\Delta G_s = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma.$$

où γ est la tension superficielle et $4 \cdot \pi \cdot r^2$ est la surface de l'agrégat de rayon r .

Si on suppose que l'agrégat est sphérique et que la tension superficielle est isotrope, la variation totale d'énergie libre, pour une transformation gaz-agrégat, s'écrit donc comme la somme de deux termes ΔG_s et ΔG (équation III-32):

$$\Delta G(r) = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_v \quad (\text{III-32})$$

où $4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma$ est l'énergie libre de surface et $\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_v$ est l'énergie libre de volume de l'agrégat.

Dans une situation de pression de vapeur sursaturante ($P > P_s$), d'après l'équation (III-29), ΔG_v est négative alors que ΔG_s est positive. $\Delta G(r)$ est donc la somme de deux termes dépendant de r et de signes opposés.

On note ici que ΔG_v peut s'écrire en fonction de la différence des potentiels chimiques :

$$\Delta G_v = \frac{\Delta\mu}{V_c} \quad (\text{III-33})$$

$\Delta\mu = \mu_l - \mu_g$: μ_l et μ_g sont respectivement les potentiels chimiques des 2 phases (condensée et gazeuse) en présence.

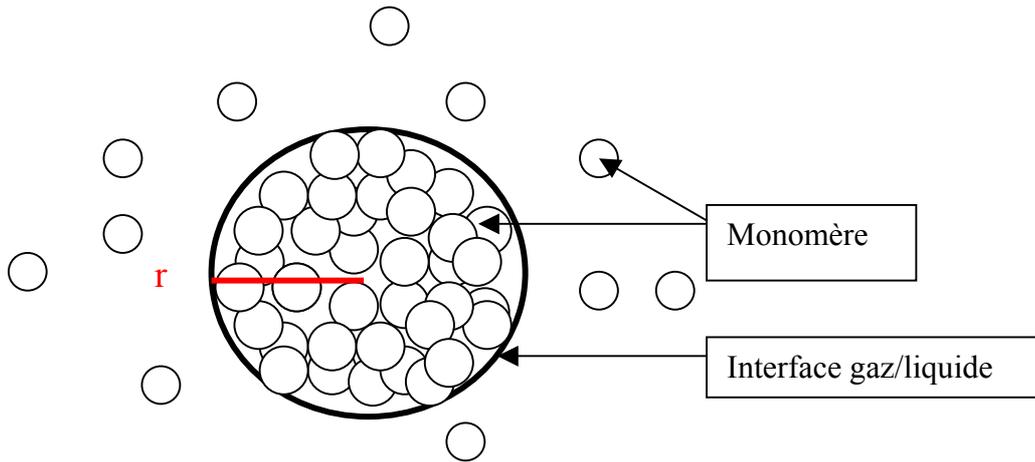


Figure III-7 : Représentation schématique d'un agrégat.

La variation d'énergie libre de Gibbs $\Delta G(r)$ peut aussi s'exprimer en fonction du nombre de monomères n présents dans l'agrégat. A partir des équations (III-30), (III-32) et (III-33), on obtient :

$$\Delta G(n) = \delta \cdot n^{\frac{2}{3}} - k.T. \ln S \cdot n \quad (\text{III-34})$$

où $\delta = (36.\pi.V_c^2)^{1/3}.\gamma$ et $k.T.\ln S = \Delta\mu$

T : température de nucléation.

$S = \frac{P}{P_s}$: taux de sursaturation.

On peut alors tracer ΔG en fonction de n pour une vapeur sursaturée considérée comme un gaz parfait (figure III-8).

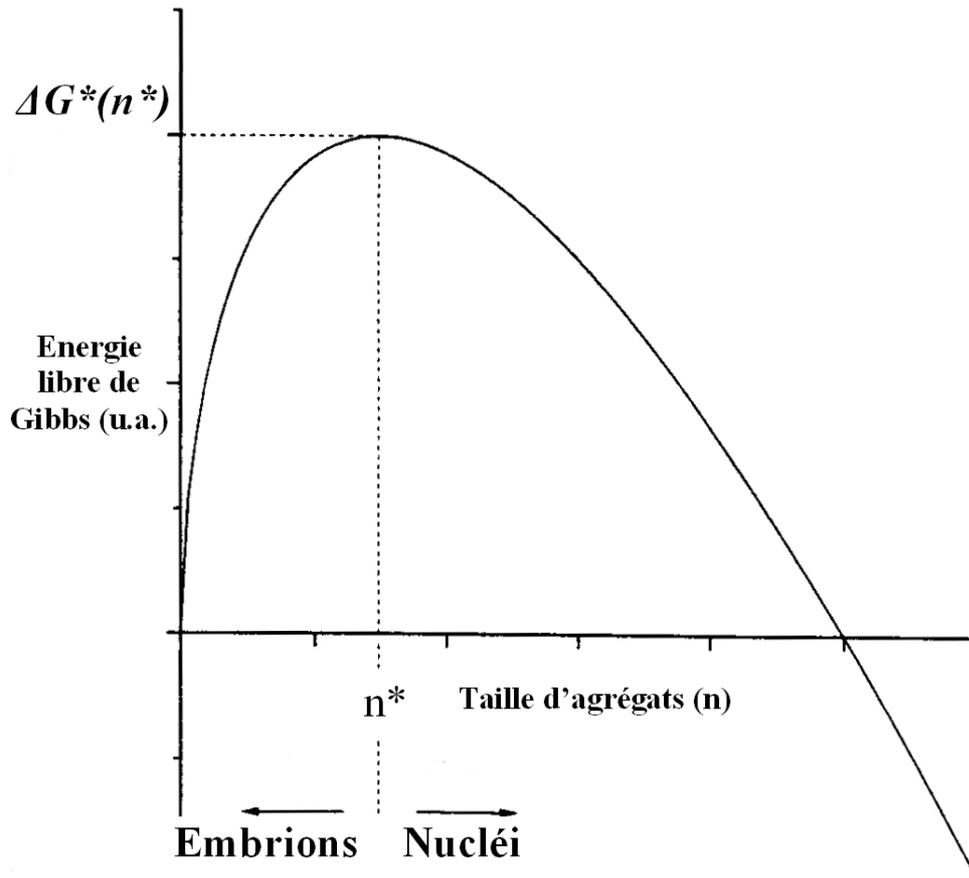


Figure III-8 : Variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la taille d'un agrégat, exprimée en nombre de monomères n [16].

Du fait de la compétition entre les deux termes de signes contraires, comme on le voit sur la figure III-8, il existe une "taille" d'agrégat critique n^* qui correspond à un maximum de la variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG^* .

Cette taille critique correspond à une barrière pour l'agrégat et conditionne sa stabilité. Une fois cette taille dépassée, à T et P constants, la stabilité de l'agrégat augmente lorsque sa taille augmente, on parle alors de nucléus. Par contre, si $n < n^*$, la stabilité de l'agrégat (embryon) diminue lorsque sa taille augmente, il est donc de nature très instable et s'il n'atteint pas n^* , il va disparaître.

II-1-2-2- Cas particulier de notre dispositif expérimental

Si l'on veut former des agrégats par voie physique, on doit disposer de la matière qui nous intéresse en phase gazeuse. Cette étape est triviale pour les matériaux déjà gazeux dans les conditions normales de température et de pression ($T = 293 \text{ K}$, $P = 10^5 \text{ Pa}$), mais cela peut

devenir un réel problème lorsqu'il s'agit de matériaux tels que les métaux réfractaires par exemple. L'utilisation de l'ablation par laser pour former une vapeur à partir d'une cible solide permet de surmonter ce problème et d'envisager un grand choix de matériaux. Une fois cette vapeur formée, il faut la refroidir violemment pour atteindre un état de sursaturation (figure III-9 point 2 nucléation). Comme le plasma subit, dans les premiers instants, une violente détente, on peut considérer que la pression et la température du panache suivent les conditions d'une détente adiabatique (figure III-9, adiabatique).

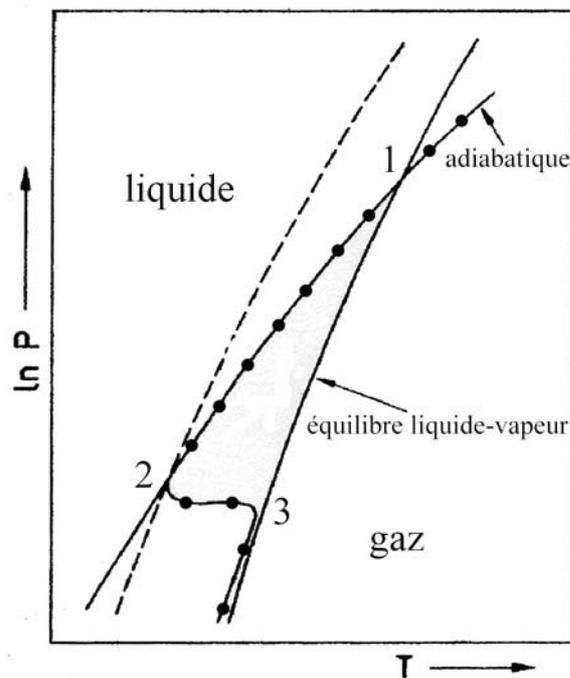


Figure III-9 : Présentation schématique dans le diagramme $\ln(p) = f(T)$ de la détente du panache plasma assimilée à une adiabatique, (●) transformation subie par les espèces du plasma.

Si l'on travaille sous vide, il est peu probable que les conditions de sursaturation de la vapeur soient satisfaites, les particules atteignant rapidement un régime moléculaire non-collisionnel. Par contre, en présence d'un gaz ambiant antagoniste, le panache de vapeur tout en se refroidissant reste confiné dans un volume limité comme nous l'avons vu précédemment chapitre III, §I-4. Si de plus, le gaz est choisi pour avoir un coefficient de diffusion élevé ainsi qu'une forte conductivité thermique, une sursaturation élevée pourra être atteinte favorisant ainsi la nucléation et la croissance d'agrégats. Ce gaz non seulement permettra un

refroidissement plus efficace de la vapeur mais il favorisera aussi l'évacuation de l'énergie dissipée lors de la nucléation et des phénomènes de condensation.

En effet, lorsque deux atomes entrent en collision, la formation d'un dimère nécessite d'avoir un canal dissipatif d'énergie suffisante pour former la liaison. En phase vapeur, la solution résulte généralement d'une collision à trois corps (figure III-10).

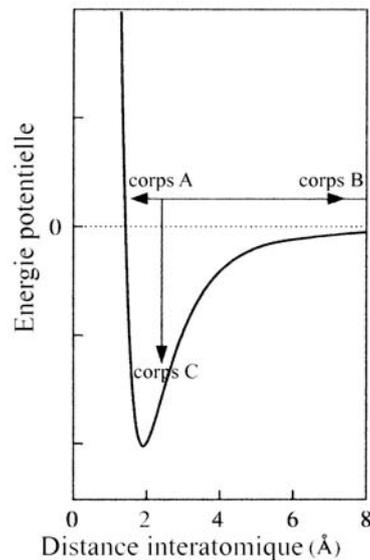


Figure III-10 : Evolution du potentiel entre deux atomes, collision à trois corps, dissipation de l'énergie.

Le phénomène peut schématiquement se représenter dans un diagramme $\ln(P) = f(T)$, du type de celui présenté sur la figure III-9. L'adiabatique croise la courbe d'équilibre phase condensée - phase vapeur au point 1 à partir duquel la vapeur est en sursaturation. Le processus de nucléation commence au point 2 à cause de ΔG_s et "réchauffe" la vapeur (point 3) à P constant mais toujours en sursaturation. Les agrégats continuent à se former et à grossir.

Enfin, le passage de l'ensemble gaz porteur + agrégats à travers la tuyère du générateur d'une part contribue au processus de détente et d'autre part, arrête tout processus de condensation une fois le col de la buse franchi, le jet étant supersonique dans le vide et donc non collisionnel. Ceci nous permet de définir la taille des nanoparticules en bloquant le processus de condensation.

II-2- Modélisation de la nucléation homogène par addition de monomères (approche cinétique)

Un des intérêts de l'approche thermodynamique est de fournir une bonne image du processus de nucléation/croissance. Cependant un calcul estimatif réalisé pour des espèces métalliques montre que la valeur de n^* est seulement de quelques atomes (2 à 4). Dans ces conditions, on peut douter de la validité de l'approche et de la signification, à cette échelle, des grandeurs thermodynamiques utilisées. Afin de remédier à ce problème, de nombreuses autres approches, à priori mieux adaptées, ont été développées. Nous allons en présenter deux, l'une décrivant la nucléation/croissance par addition de monomères (approche cinétique), l'autre prenant en compte l'addition d'agrégats (approche collisionnelle).

II-2-1- Nucléation homogène par addition de monomères (approche cinétique)

Le but est ici de tenter de définir un modèle cinétique simple afin de déterminer à partir de n^* et de ΔG^* le flux à l'équilibre stationnaire. Dans cette approche, les processus responsables de la formation d'agrégats sont l'évaporation et les réactions bimoléculaires. C'est la compétition entre ces deux phénomènes qui va déterminer la distribution en taille des agrégats. Le modèle présenté ci-dessous est développé dans l'ouvrage de Milani et al. [16]. Considérons que dans la vapeur refroidie, une infinité de monomères est présente et qu'il n'y a pas de dimères, trimères ou d'agrégats plus gros. On peut alors adopter l'approximation suivante basée sur le schéma d'addition classique de monomères :



A : monomère.

A_n : agrégat formé de n monomères.

β_n : coefficient de réaction pour l'agrégation d'un monomère.

α_n : coefficient de réaction pour la désagrégation d'un polymère.

Le problème est d'évaluer β_n et α_n . D'une façon classique, le coefficient de collage d'un monomère sur un agrégat de taille n est de 1. Le coefficient de grossissement β_n se réduit alors au nombre de collisions par unité de temps que subit A_n de la part des monomères.

Dans le cas du modèle de la sphère dure, β_n se déduit de la théorie cinétique :

$$\beta_n = \sqrt{\frac{k.T}{2.\pi.m}} \cdot f_1 \cdot (36.\pi.V_c^2)^{\frac{1}{3}} \cdot n^{\frac{2}{3}} \cdot (1+n^{-\frac{1}{3}}) \cdot (1+n^{-1})^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-36})$$

où n est le nombre de monomères, f_1 est la fonction de distribution de monomères (nombre de monomères par volume unité ou densité volumique variable suivant le volume considéré) et f_n est le nombre d'agrégats de taille n par unité de volume. On parle de distribution dans la mesure où ce nombre varie suivant le volume de l'espace considéré.

Pour le coefficient d'évaporation α_n , il n'y a pas de formule générale simple disponible. On le déduit en appliquant le principe de micro-réversibilité à l'équilibre thermodynamique sur l'équation (III-35).

Le taux de croissance net par addition de monomères s'exprime en fonction des distributions f_n d'agrégats constitués de n monomères, de α_{n+1} et β_n .

$$J_{n+\frac{1}{2}} = \beta_n \cdot f_n - \alpha_{n+1} \cdot f_{n+1} \quad (\text{III-37})$$

réaction qui consomme A_n (sens 1)

$$J_{n-\frac{1}{2}} = \beta_{n-1} \cdot f_{n-1} - \alpha_n \cdot f_n \quad (\text{III-38})$$

réaction qui produit A_n (sens 2)

A l'équilibre thermodynamique, tous les taux nets sont nuls, les fonctions de distribution à l'équilibre notées Z_n doivent satisfaire :

$$0 = \beta_n \cdot Z_n - \alpha_{n+1} \cdot Z_{n+1} \quad (\text{III-39})$$

d'où la relation entre α_{n+1} et β_n :

$$\alpha_{n+1} = \beta_n \cdot \frac{Z_n}{Z_{n+1}} \quad (\text{III-40})$$

La distribution à l'équilibre Z_n est donnée par les fluctuations thermodynamiques

$$Z_n = f_1 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G(n)}{k \cdot T}\right) \quad (\text{III-41})$$

En remplaçant α_{n+1} par son expression (III-40), le taux de croissance $J_{n+\frac{1}{2}}$ s'écrit alors :

$$J_{n+\frac{1}{2}} = -\beta_n \cdot Z_n \cdot \Delta\left(\frac{f_{n+\frac{1}{2}}}{Z_{n+\frac{1}{2}}}\right) \quad (\text{III-42})$$

Δ est un opérateur appelé "opérateur de différence finie".

$$\Delta X_y = X_{y+\frac{1}{2}} - X_{y-\frac{1}{2}} \quad (\text{III-43})$$

La variation temporelle de distribution des agrégats de taille n est donnée par le bilan :

$$\frac{df_n}{dt} = -\underline{\Delta} J_n = -J_{n+\frac{1}{2}} + J_{n-\frac{1}{2}} = \underline{\Delta}(\beta_n - \frac{1}{2} \cdot Z_n - \frac{1}{2} \cdot \underline{\Delta}(\frac{f_n}{Z_n})) \quad (\text{III-44})$$

Comme par hypothèse, une infinité de monomères sont disponibles et que le processus de condensation perturbe peu la vapeur d'origine, la population de monomères ne varie pas significativement. On a alors :

$$\frac{df_1}{dt} = 0 \leftrightarrow f_1(t) = f_1(0) \quad (\text{III-45})$$

Il s'ensuit que les fonctions de distribution f_n d'agrégats de taille n sont décrites par le système infini d'équations suivantes :

$$\frac{df_n}{dt} = 0 = -\underline{\Delta} J_n \text{ pour } n = [2, +\infty[\quad (\text{III-46})$$

$$\underline{\Delta} J_n = 0 = J_{n+\frac{1}{2}} - J_{n-\frac{1}{2}} \leftrightarrow J^{es} = J_{n+\frac{1}{2}} = \text{Constante} \quad (\text{III-47})$$

Ces équations ne décrivent le problème que dans le cas où la population de monomères est infinie. Bien entendu, ce n'est pas le cas dans la réalité. Le processus de condensation induit une déplétion de la population de monomères, ce qui diminue la sursaturation (pression de monomères) et le système n'est pas stationnaire.

Pour assurer la fermeture du système d'équation (III-46), on considère que les très gros agrégats ont une faible probabilité d'existence et qu'il existe une valeur n_{max} pour laquelle :

$$f_{n_{max}}(t) = 0 \quad \forall t \quad (\text{III-48})$$

On peut dès lors réécrire la solution pour le flux à l'état stationnaire sous une forme plus pratique en divisant l'équation III-42 par $(\beta_n \cdot Z_n)$ et en sommant sur la taille des agrégats (en utilisant les conditions limites (III-45) et (III-48)) ce qui conduit à :

$$J^{es} = \left(\sum_{n=1}^{n_{max}-1} \frac{1}{\beta_n \cdot Z_n} \right)^{-1} \quad (\text{III-49})$$

La distribution de la taille des agrégats à l'état stationnaire s'écrit alors :

$$f_n^{es} = (Z_n \cdot J^{es} \cdot \sum_{p=n}^{n_{max}-1} \frac{1}{\beta_p \cdot Z_p}) \quad (\text{III-50})$$

Comme mentionné précédemment, une taille critique d'agrégat n^* sépare les embryons des nucléi. On peut donc définir le taux de nucléation $J_{n^*+\frac{1}{2}}$ (flux critique).

Le calcul de l'équation III-49 pour le taux J^{es} peut être simplifié en convertissant la somme en intégrale [17]. La théorie classique sur la nucléation nous donne une approximation finale de J^{es} .

$$J^{es} = f_1 \cdot \beta_{n^*} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k \cdot T}\right) \cdot \sqrt{\frac{-1}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T}} \cdot \sqrt{\frac{d^2 \Delta G^*}{dn^2}} \quad (\text{III-51})$$

Dans le cas d'un gaz parfait, on peut trouver une expression simple de J^{es} en remplaçant β_{n^*} par son expression issue de (III-36) :

$$J^{es} = f_1^2 \cdot (1 + n^{*-1})^2 \cdot (1 + n^{*-1})^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k \cdot T}\right) \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot V_c^2 \cdot \gamma}{\pi \cdot m}} \quad (\text{III-52})$$

Les paramètres critiques ont les formes suivantes:

$$n^* = \frac{32}{3} \cdot \frac{\pi \cdot V_c^2 \cdot \gamma^3}{(k \cdot T \cdot \ln(S))^3} \quad (\text{III-52})$$

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \cdot \frac{\pi \cdot V_c^2 \cdot \gamma^3}{(k \cdot T \cdot \ln(S))^2} \quad (\text{III-53})$$

Très souvent, les agrégats sont créés dans des jets moléculaires, où ce type d'approche a été fréquemment appliqué. En réalité, quand la nucléation est obtenue en refroidissant de la vapeur très chaude dans un gaz pulsé froid, il est très difficile de définir avec précision les variables thermodynamiques. Néanmoins, quand le taux de refroidissement est suffisamment lent ($\frac{dT}{dt} \leq 5 \cdot 10^6 \text{ K.s}^{-1}$), le modèle rend bien compte des résultats expérimentaux.

Certaines considérations peuvent améliorer le modèle. La concentration des atomes de vapeur destinés à se condenser est très faible comparé à celles des atomes du gaz ambiant. Le flux peut ainsi être considéré comme stationnaire et unidimensionnel.

Il existe une petite cavité (région de thermalisation) en amont de la tuyère où la nucléation peut commencer. Dès lors, le système possède une température unique de vapeur et de gaz ambiant ($T_g = T_v$). Le gaz ambiant est à l'équilibre thermique avec l'enceinte.

Pour de rapides changements de densité et de température, l'hypothèse de quasi-stationnarité est discutable. On introduit alors un taux de nucléation J^t dépendant du temps et on définit un temps de retard phénoménologique τ_n qui est une fonction des variables thermodynamiques. L'expression suivante rend alors mieux compte des expériences [18] :

$$J^t = J^{es} \cdot [1 - e^{-\frac{t}{\tau_n}}] \quad (\text{III-54})$$

Ce modèle ne sera pas développé ici car il néglige les collisions agrégat-agrégat. Cependant, on peut estimer la taille d'un agrégat critique et son enthalpie libre correspondante. Les paramètres utilisés sont les suivants :

$V_c = 1,1 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$; le coefficient de tension superficielle est estimé à l'aide de [19] $\gamma = 1,8 \text{ N/m}$; $T = 293 \text{ K}$; le plus difficile à évaluer est finalement $\ln S$ et plus précisément la pression de vapeur saturante P_s qui à 293 K , pour le cobalt a été estimé à 10^{-22} Bar ; $P = 0,24 \text{ Bar}$. Ces valeurs conduisent aux résultats suivants :

$$n^* \approx 3 \quad \text{et} \quad \Delta G^* = 3,4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

On s'aperçoit que les agrégats de cobalt et plus généralement pour les agrégats métalliques, ceux-ci sont stables à partir de quelques atomes ce qui confirme l'ordre de grandeur fourni par la thermodynamique classique.

II-2-2- Nucléation homogène par addition successive ; modèle de collisions

L'hypothèse de base du modèle précédent consistait à supposer qu'un agrégat ne croissait que par addition de monomères. Cette hypothèse est évidemment très réductrice et néglige l'effet des collisions agrégat-agrégat. En 1982, Soler et al [20] ont proposé un modèle de formation d'agrégats prenant en compte les collisions entre petits agrégats pour en former de plus gros. Ces auteurs différencient deux régimes : au début de la nucléation, il se produit une absorption successive d'atomes mais lorsque la densité des agrégats est suffisamment élevée, la coalescence agrégat-agrégat est dominante. On observe que les phénomènes de nucléation et d'absorption sont plutôt caractérisés par une distribution resserrée et "piquée" en taille d'agrégats alors qu'une distribution plus large en log-normal révèle plutôt une prédominance des phénomènes de coalescence.

Le modèle proposé par Soler et al. explique bien mais de façon qualitative le spectre de masse obtenu lors de la formation de très petits agrégats. Ces auteurs corrigent les distributions calculées en multipliant les tailles par un facteur "correctif" $i^{\frac{2}{3}}$ et \sqrt{i} où i est le nombre d'atomes par agrégat, pour prendre en compte les effets du détecteur sur la distribution en taille (dépendance de la taille avec la section efficace d'ionisation).

Dans notre cas, le régime de nucléation/croissance est situé entre celui de la nucléation et celui de la coalescence. L'intérêt de ce modèle est qu'il prend en compte la distribution en taille des agrégats comme fonction d'un unique facteur, qui est le "degré de condensation" τ . La seule hypothèse est qu'une sursaturation suffisamment élevée de la vapeur est maintenue

pour pouvoir négliger l'évaporation à partir des agrégats. Dans ces conditions, les monomères pris en considération sont donc les agrégats de taille critique n^* .

Les équations cinétiques décrivant les interactions entre agrégats s'écrivent donc comme un système d'équations couplées, de la forme :

$$\frac{dn_k}{dt} = \sum_{\substack{i+j=k \\ i \leq j}} C_{ij} \cdot n_i \cdot n_j - \sum_i C_{ik} \cdot n_i \cdot n_k \quad (\text{III-56})$$

où le premier terme de droite représente le taux de formation d'agrégats de taille k résultant de la coalescence d'un agrégat i et d'un agrégat j , alors que le deuxième terme représente le nombre de phénomènes de destruction d'agrégats de cette taille k pour former des agrégats plus gros. n_i est le nombre d'agrégats de taille i par unité de volume. C_{ij} est le taux de coalescence d'agrégats i avec des agrégats j . C_{ij} (probabilité de collision entre deux particules à la température T) s'exprime par :

$$C_{ij} = 2 \cdot \sigma_{ij} \cdot \left(\frac{2 \cdot k \cdot T}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{m_i + m_j}{m_i \cdot m_j} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-57})$$

où m_i est la masse de l'agrégat de taille i , σ_{ij} est la section efficace de coagulation entre les agrégats de tailles i et j . Le coefficient de collage est fixé égal à 1. Cette valeur est bien justifiée car lorsque l'agrégat devient grand, sa vitesse diminue et plusieurs modes de vibration sont susceptibles de dissiper l'énergie acquise lors de la collision. Pour des "sphères dures", σ_{ij} s'écrit :

$$\sigma_{ij} = \pi \cdot (R_i + R_j)^2 \quad (\text{III-58})$$

où R_i est le rayon de l'agrégat de taille i qui s'exprime en fonction du rayon du monomère élémentaire R_1 par la relation :

$$R_i = R_1 \cdot i^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III-59})$$

En remplaçant dans (III-57), on peut extraire une expression réduite de C_{ij} , notée C_{ij}^* , sous la forme :

$$C_{ij}^* = \frac{C_{ij}}{C_{11}} = \frac{(i^{\frac{1}{3}} + j^{\frac{1}{3}})^2}{4 \cdot \sqrt{2}} \cdot \left(\frac{i + j}{i \cdot j} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-60})$$

Ceci permet de simplifier les calculs et d'éviter les problèmes de divergence numériques.

On peut voir facilement que la valeur de C_{ij}^* est grande quand l'un des deux indices i ou j est grand et l'autre est petit. En effet, la combinaison du grand rayon du grand agrégat et de la vitesse élevée du petit fait augmenter la probabilité de coalescence.

Maintenant, considérons le volume $V(t)$ qui contient N monomères élémentaires et N_i agrégats de taille i à l'instant t . Soit n_i^* la variable réduite :

$$n_i^* = \frac{N_i}{N} \quad (\text{III-61})$$

On définit τ qui mesure le degré de condensation par :

$$\tau = \int_0^t 16\pi R_1^2 \cdot \left(\frac{kT(t')}{\pi m_1} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{N}{V(t')} dt' \quad (\text{III-62})$$

Ce qui nous permet à partir des relations (III-60, 61, 62) d'exprimer l'équation III-56 sous une forme réduite facilitant l'obtention de solutions au problème :

$$\frac{dn_k^*}{d\tau(t)} = \sum_{\substack{i+j=k \\ i \leq j}} C_{ij}^* \cdot n_i^* \cdot n_j^* - \sum_i C_{ik}^* \cdot n_i^* \cdot n_k^* \quad (\text{III-63})$$

La résolution numérique de ce modèle a été développée numériquement sous Visual C++ et est présentée en annexe B.

Pour les conditions initiales, nous avons pris $n_i^* = 3$, la valeur déterminée par l'équation (III-52). Le nombre d'atomes initiaux dans le système a été limité à 6000 du fait de la puissance de calcul limitée dont nous disposons. Cette limitation n'affecte cependant en rien l'allure des distributions obtenues et présentées sur la figure III-11.

On observe, comme attendu, un élargissement de la distribution en taille et un grossissement de l'agrégat en fonction de l'augmentation du degré de condensation τ . De plus, les courbes obtenues ont des profils moins étroits que ceux fournis par des lois de Gauss.

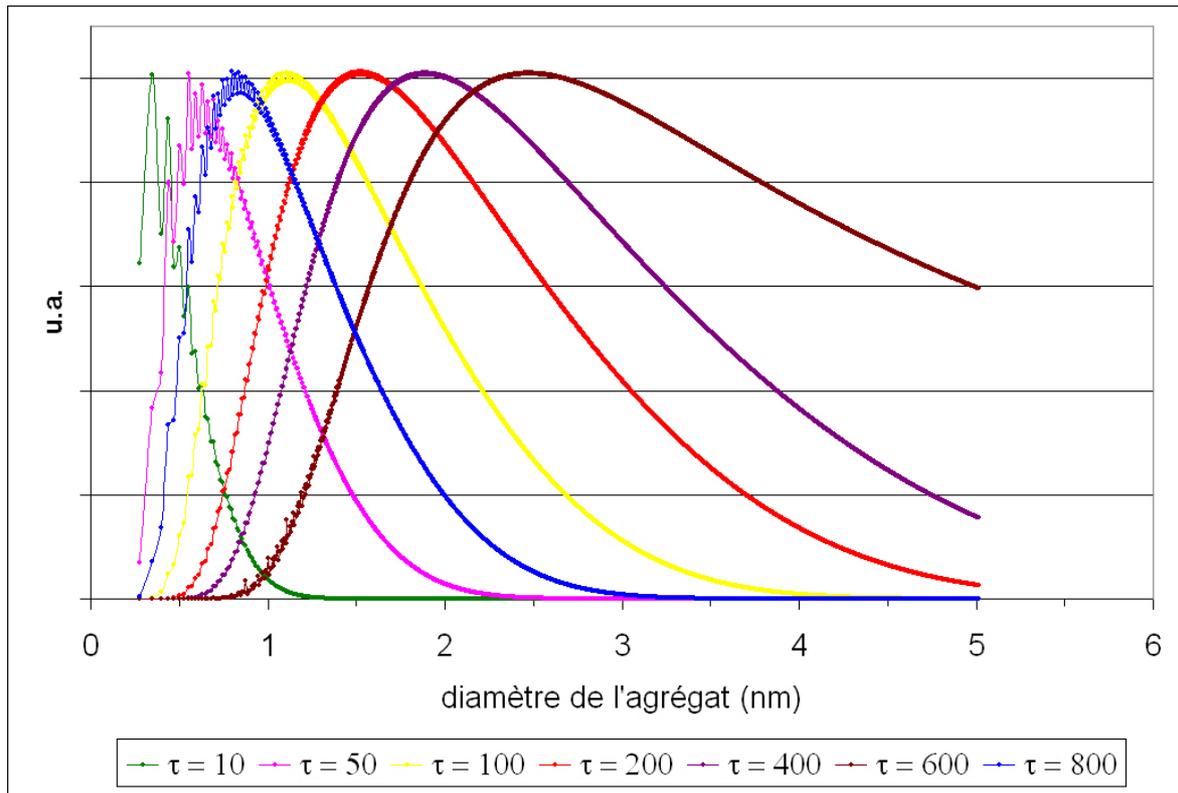
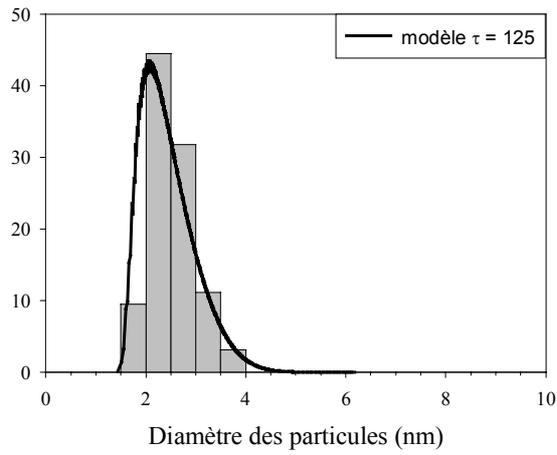


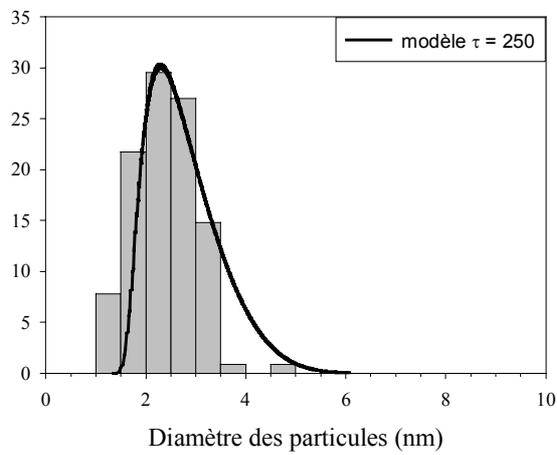
Figure III-11 : Modèle de grossissement d'agrégats par collision. Nombre de nanoparticules (u.a.) en fonction du diamètre de l'agrégat (nm) et en fonction du paramètre τ .

Si l'on approxime par ce modèle les distributions d'agrégats de Cu, Co, et Ag obtenues expérimentalement et mesurées à partir de clichés de microscopie électronique à transmission réalisés sur des composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{métal}$ de 20 nm d'épaisseur (l'approximation est basée sur la largeur de la fonction de distribution), on obtient des valeurs du degré de condensation τ situées dans la gamme de 125 à 300 (figure III-12). Ces valeurs sont en très bon accord avec les τ évaluées par K. Sumiyama [21] à 120-200 pour des agrégats de Ni de taille compris entre 3,1 et 3,9 nm. De plus, les résultats du modèle recouvrent bien les résultats expérimentaux.

Agrégats de cuivre dans une matrice d'Al₂O₃



Agrégats de cobalt dans une matrice d'Al₂O₃



Agrégats d'argent dans une matrice d'Al₂O₃

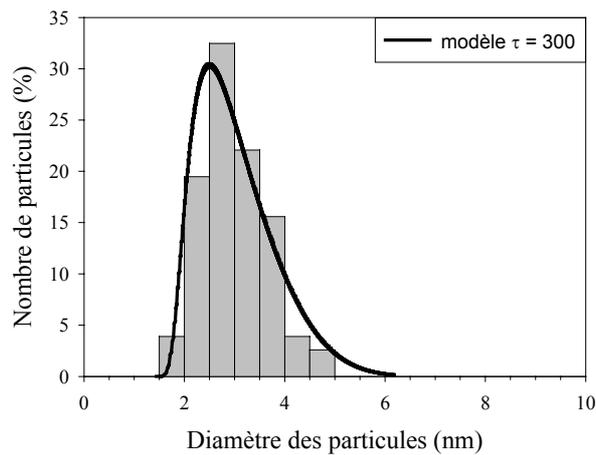


Figure III-12 : Distribution en taille dans le cas d'agrégats de cuivre, de cobalt et d'argent noyés dans une matrice d'alumine, estimée grâce aux images MET. Les courbes sont le résultat de simulations basées sur la collision agrégat-agrégat.

De la comparaison effectuée entre le modèle et l'expérience, nous pouvons déduire les centres des distributions en taille pour le cuivre, le cobalt et l'argent, qui sont trouvés respectivement à 2,1 nm, 2,3 nm et 2,5 nm. Ces valeurs seront comparées au chapitre suivant, aux diamètres moyens déduits de l'approximation des distributions par une loi en log-normal.

La valeur du paramètre τ permet d'extraire un temps de nucléation caractéristique t et de légitimer l'utilisation du modèle. A l'aide de l'équation III-62, et grâce aux paramètres suivants :

- $N = 2,61 \cdot 10^{15}$ particules (nombre de monomères initiaux)
- $V = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$ (volume de la cavité)
- $T = 293 \text{ K}$ (température des espèces, considérée en première approximation comme indépendante du temps et égale à la température de parois).
- R_l et m_l rayon et masse d'un monomère.

On trouve respectivement :

- pour $\tau = 125$: $t \approx 300 \mu\text{s}$
- pour $\tau = 250$: $t \approx 620 \mu\text{s}$
- pour $\tau = 350$: $t \approx 740 \mu\text{s}$

Les temps de nucléation caractéristiques t déduits du modèle semblent parfaitement réalistes et tendent à légitimer l'utilisation du modèle. En effet, ils sont à rapprocher des 280 μs de durée d'ouverture de la vanne impulsionnelle auxquelles s'ajoutent les $\approx 30 \mu\text{s}$ que met la cavité à se vider. Ces résultats représentent plutôt des majorations des temps d'agrégations car aussi bien une augmentation de la température moyenne ou une augmentation du rayon de l'agrégat critique à considérer (pour démarrer le processus, les agrégats stables peuvent être des dimères voire des trimères dans le cas des métaux) tendent à diminuer ces temps caractéristiques.

II-3- Autres approches de la nucléation

Il existe bien sûr des méthodes de modélisation quantitatives et beaucoup plus fines, permettant de décrire la croissance d'agrégats, basées notamment sur la dynamique moléculaire. Ces approches complexes et nécessitant la mise en œuvre de moyens de calculs lourds pour pouvoir envisager un nombre conséquent d'atomes dans le système, sortent du

cadre de ce travail de thèse. Néanmoins, une étude sur ce sujet a récemment débuté au laboratoire (thèse de Sébastien Rives), en liaison avec l'équipe de R. Ferrando de l'Université de Gênes. L'objet est de simuler la croissance d'agrégats de cobalt sous atmosphère d'hélium. Pour les interactions métal-métal, on utilise des potentiels de Gupta, alors que des potentiels de Lennard-Jones sont envisagés dans le cas gaz-métal et actuellement les interactions gaz-gaz ne sont pas encore prises en compte. Des résultats encourageants ont déjà été obtenus, il reste cependant à optimiser le modèle, avec notamment de meilleurs potentiels pour le cobalt et à disposer de meilleures estimations des densités des espèces et des températures pour les particules en présence.

BIBLIOGRAPHIE : chapitre III

- [1] D. B. Chrisey, G. K. Hubler, Pulsed laser deposition of thin films, ed. Wiley Interscience (1992).
- [2] J. C. Miller, Laser ablation : principes and applications, ed. Springer-Verlag (1994).
- [3] J.C. Orlianges, Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université de Limoges, Optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tétraédrique amorphe pur et dope ; propriétés des couches et intégration dans la fabrication de composant MEMS RF, N° 69-2003.
- [4] T. Delage, Thèse de 3^{ème} cycle de l'université de Limoges, Optimisation du dépôt de films minces de BSTO et de tricouches YBCO/BSTO/YBCO ; phénomènes de croissance et d'interfaces, application à la réalisation de composants hyperfréquences accordables, N°44-2003.
- [5] J. Dawson, P. Kaw, B. Green, The Phys. of Fluids **12**, p875 (1969).
- [6] R.K. Singh, J. Narayan, Phys. Rev. B **41**, p8843 (1990).
- [7] R.K. Singh, O.W. Holland, J. Narayan, J. Appl. Phys. **68**, p223 (1990).
- [8] S.I. Anisimov, D. Bäuerle, B.S. Luk'yanchuk, Phys. Rev. B **48**, (1993)
- [9] S.I. Anisimov, B.S. Luk'yanchuk, A. Luches, Appl. Surf. Sci. **96-98**, p24-32 (1996).
- [10] J.C.S. Kools, T.S. Baller, S.T. Dezwart, J. Dieleman, J. Appl. Phys. **71**, p4547 (1992).
- [11] B. Angleraud, Thèse de l'Université de Limoges, Etude de l'ablation laser de cible de nitrure de bore ; application à la réalisation de couches minces, N°40-1995.
- [12] Y.A. Zel'dovich, Y.U. Raizer, Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena Vol. 1, ed. Academic Press, New York (1966).
- [13] D.B. Geohegan, Thin Solid Films **220**, p138 (1992).
- [14] M.R. Predtechensky, A.P. Mayorov, Appl. Supercond. **1**, p2011 (1993).
- [15] M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, ed. Academic Press (1992).
- [16] P. Milani, S. Ianotta, Cluster Beam Synthesis of Nano-structured Materials, ed. Springer (1999).
- [17] D.T. Wu, Solid State Phys. **50**, p37 (1997).
- [18] O. Abraham, S.S. Kim, G.D. Stein, J. Chem. Phys. **75**, p402 (1981).

- [19] M.Holtzer, K.Retel, Canadian Metallurgical Quarterly **39**, p 339-344 (2000).
- [20] J.M. Soler, N. Garcia, O. Echt, K. Sattler, E. Recknagel, Phys. Rev. Lett. **49**, (1982).
- [21] K. Sumiyama, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology **10**, p471-507 (2004).

CHAPITRE IV

DÉPÔTS D'AGRÉGATS ET
CARACTÉRISATIONS
STRUCTURALES

Après avoir donné les descriptions du générateur et les moyens d'investigations dont nous disposons (Chapitre II), nous allons nous intéresser dans ce chapitre aux paramètres nécessaires à la synthèse d'agrégats métalliques. Nous tenterons d'abord de réaliser des films minces d'empilements d'agrégats puis combinant le générateur et les dépôts par ablation laser classique, nous essayerons de noyer ces particules métalliques dans une matrice d'alumine conduisant à la réalisation de composites nanostructurés. Nous pourrons alors tenter de caractériser structurellement les matériaux formés.

I- Les conditions de dépôt

Bien avant de savoir si le dispositif est source d'agrégats, il est nécessaire de définir les paramètres importants qui permettent d'abord de générer "au moins" un flux d'espèces en sortie de tuyère afin d'obtenir un taux de dépôt suffisant pour les futures applications visées. De nombreux tests (environ 150 dépôts) ont ainsi été réalisés avec une cible de cuivre afin de balayer et d'optimiser ces paramètres cruciaux : la durée de la bouffée d'hélium, le délai entre le tir laser et l'ouverture de la vanne, l'énergie laser entrant dans le générateur, la géométrie de la tuyère. A titre d'exemple nous avons représenté sur la figure IV-1, l'effet de la durée de la bouffée de gaz délivrée par la vanne pulsée sur le "rendement" de dépôt en sortie de tuyère, les autres paramètres étant maintenus constants. Ce graphique montre que pour une durée d'ouverture inférieure à 225 μ s, même si le réacteur est le lieu de processus d'agrégation, aucun dépôt n'est obtenu en sortie de tuyère.

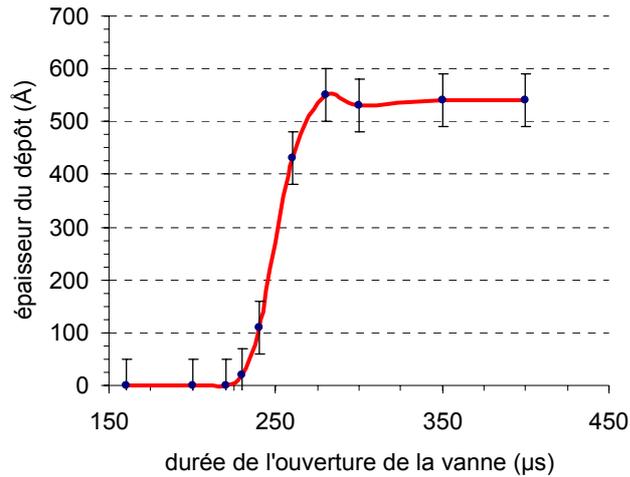


Figure IV-1 : Epaisseur du dépôt en fonction de la durée de la bouffée d'hélium. Pour chaque mesure, 36000 tirs sont réalisés, la pression d'hélium est fixée à 10 bars, le retard appliqué au laser par rapport à la commande d'ouverture de la vanne est de 1,74 ms et la fluence laser est de 22 J/cm².

Une fois ces problèmes de rendement de dépôt réglés, dans la mesure où il n'existe aucun modèle prédictif fiable et aucune donnée détaillée sur ce type de dispositif dans la littérature, nous avons entrepris une étude systématique de la morphologie des dépôts réalisés en fonction d'un ajustage plus fin des paramètres expérimentaux afin de générer des agrégats dans l'intervalle de taille désiré. Les conditions déduites de ces nombreux tests et utilisées de façon standard pour tous les dépôts présentés dans ce manuscrit sont rapportées ci-dessous.

I-1- Paramètres du générateur

Les paramètres du générateur sont réglés comme suit :

- laser à excimères de longueur d'onde $\lambda = 248 \text{ nm}$ et d'une durée d'impulsion de **25 ns**
- énergie du laser injectée dans le générateur : **0,16 J**
- surface de l'impact sur la cible : **0,72 mm²**
- fluence laser sur la cible : **22 J/cm²**
- délai entre le tir laser et la commande d'ouverture de la vanne : **1,74 ms**
- durée de l'ouverture de la vanne impulsionnelle : **280 μs**
- pression du gaz injecté : **10 bars**

- nature du gaz injecté : **hélium** (pureté : 99,995 %)
- récurrence du dispositif impulsif : **2 Hz**
- pression résiduelle dans l'enceinte ultra-vide : **10^{-7} mbar**
- géométrie de tuyères utilisées : tuyères **G** et **H** (annexe A)

Les paramètres du générateur étant fixés, nous avons ensuite réglé ceux concernant les dépôts par ablation laser classique en nous basant sur l'expérience acquise par le laboratoire durant les 15 dernières années.

I-2- Paramètres des dépôts réalisés par ablation laser standard

On utilise le même laser à excimères que précédemment et les paramètres utilisés pour la réalisation de dépôts par ablation laser standard sont les suivants :

- énergie du laser à l'entrée de l'enceinte : **0,06 J**
- surface de l'impact sur la cible : **1,2 mm²**
- fluence laser sur la cible : **5 J/cm²**
- distance entre la cible et le substrat placé sur le porte-substrat : **3,6 cm** (dans ces conditions, si l'on veut réaliser une matrice dopée, le plan du substrat fait un angle de 45° avec l'axe du jet d'agrégats mais est perpendiculaire à celui du panache plasma de PLD (figure II-1). Les deux dépôts (agrégats et couche "PLD") se recouvrent si l'on utilise la tuyère (G)).
- distance entre la cible et le substrat positionné sur le masque : **1,5 cm** (dans ces conditions, si l'on veut réaliser une matrice dopée, le plan du substrat est perpendiculaire au jet d'agrégats mais est incliné d'un angle de 45° par rapport à l'axe du panache plasma de PLD. Les deux dépôts se recouvrent si l'on utilise la tuyère désaxée (H)).
- taux de récurrence du dispositif : **2 Hz** lorsqu'il fonctionne avec le générateur, **10 Hz** dans la grande majorité des cas pour la réalisation de couches PLD classiques et exceptionnellement **20 Hz** pour le dépôt de certains métaux.

Le recouvrement des dépôts abordé précédemment soulève un autre problème, fréquemment évoqué en dépôt par ablation laser, relatif à l'homogénéité en épaisseur des dépôts. Sur quelles dimensions pouvons-nous travailler tout en gardant une couche homogène en épaisseur ?

II- Homogénéité en épaisseur

Le premier problème rencontré, après avoir obtenu des agrégats conformes au cahier des charges, est l'homogénéité en épaisseur des films. En effet, afin de caractériser rigoureusement nos dépôts, il est indispensable de connaître et de contrôler avec précision les écarts en épaisseur pour un dépôt donné.

Afin d'obtenir la distribution en épaisseur de couches réalisées par ablation laser standard, nous réalisons un dépôt d'alumine sur substrat de silicium (100) à travers une grille accolée définissant des carrés de 2 mm de côté dans les conditions précédemment décrites (le substrat est positionné sur le porte-substrat à 36 mm de la cible).

Les mesures d'épaisseur sont effectuées à l'aide d'un profilomètre DEKTAK IIA présenté précédemment dans le chapitre II, §III-1. La couche d'alumine obtenue est irisée (dégradé de couleur (figure IV-2)). Ceci est caractéristique des différences d'épaisseurs de matière déposée. Elles proviennent du mode de synthèse et de la forme elliptique de l'impact laser sur la cible qui se trouve reproduite avec une rotation de 90° sur le substrat (figure IV-2). Cette rotation s'explique par la différence de gradients de densité et de pression suivant les axes de l'ellipse formant l'impact laser.

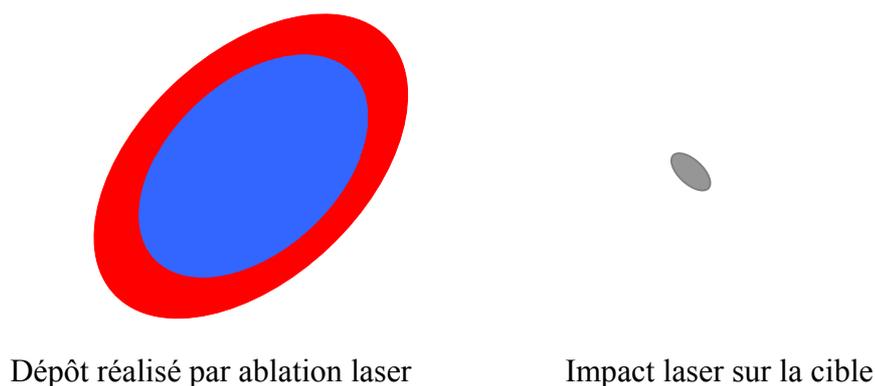


Figure IV-2 : Représentation schématique des différentes zones d'égal épaisseur liées à la forme de l'impact laser sur la cible.

Les épaisseurs mesurées montrent que le dépôt est homogène en épaisseur à 5% près sur une aire délimitée par une ellipse de grand axe égal à 16 mm et de petit axe équivalent à 10 mm. Cette surface d'homogénéité en épaisseur équivalente à 126 mm² est tout à fait en accord avec les nombreux travaux concernant l'ablation laser de matériaux réalisés au laboratoire durant la décennie passée.

En revanche, concernant le dépôt d'agrégats, le problème est nouveau et je vais donc m'attacher à présenter plus en détails les résultats.

Le mode opératoire est rigoureusement le même que précédemment sauf que, cette fois-ci, le dépôt est constitué d'un empilement d'agrégats de cobalt. Nous avons mesuré les épaisseurs de trois dépôts réalisés à trois distances différentes par rapport à la sortie de la tuyère sur des substrats de silicium (99 carrés de 2×2 mm² mesurés dans les deux directions soit 198 mesures pour chaque échantillon, soit 594 mesures au total!).

Le premier dépôt est réalisé sur un substrat placé perpendiculairement à l'axe du jet d'agrégats, directement à la sortie de la tuyère (situation n°1). Pour le deuxième, le substrat est mis en position sur le masque (il est donc perpendiculaire à l'axe du jet à 30 cm de la sortie de la tuyère) (situation n°2). Enfin, le substrat est placé sur le porte-substrat à 32 cm de la sortie de la tuyère pour le troisième (situation n°3). Dans cette situation particulière, le substrat n'est plus perpendiculaire à l'axe du jet.

La première constatation pour ces trois dépôts est que l'inhomogénéité en épaisseur des dépôts est beaucoup plus importante que celle de dépôts réalisés en ablation laser conventionnelle.

Le premier échantillon révèle une parfaite symétrie circulaire et est homogène en épaisseur à 10 % près sur une surface carrée de 4 mm de côté (16 mm²) (figure IV-3-i).

Les mesures en épaisseur sont comparées à une fonction en $\cos^e \theta$ où θ est l'angle d'éjection repéré par rapport à l'axe de la tuyère. Les résultats, que nous ne détaillerons pas ici, montrent que la puissance e du cosinus varie de 90 à la périphérie du dépôt à 100 au centre pour l'étude en x constant et de 75 à la périphérie du dépôt à 90 au centre concernant l'étude en y constant. Cette étude est à comparer aux résultats trouvés en PLD conventionnelle par C. Champeaux [1] et par T.Venkatesan [2] où θ représente cette fois-ci l'angle d'éjection repéré par rapport à la normale de la cible. Ces deux auteurs trouvent, dans le cas de dépôt YBaCuO, une puissance du cosinus variant de 10 à 16 ("grand" axe de

l'ellipse) et de 24 à 26 ("petit" axe) pour C. Champeaux [1] et égale à 11 pour T.Venkatesan [2]. Ces mesures associées aux calculs permettent de quantifier et de rectifier les impressions visuelles précédentes. La symétrie circulaire du dépôt d'agrégats n'est pas parfaite. Ceci est dû probablement aux légers défauts d'usinage du col de la tuyère qui n'est pas rigoureusement de symétrie circulaire. Deuxièmement, ces chiffres confirment une plus forte inhomogénéité en épaisseur, avec une distribution nettement plus "piquée" pour les couches réalisées via la tuyère que pour celles synthétisées par PLD classique.

La distribution en épaisseur du deuxième échantillon, placé sur le masque, n'est pas présentée ici car elle est homothétique en tout point à celle observée pour le premier échantillon. La seule différence concerne la surface d'homogénéité à 10 % près en épaisseur qui est un peu plus grande que précédemment, à savoir 24 mm².

Quant au troisième échantillon, il est homogène en épaisseur sur une surface elliptique. Ce résultat est logique, puisque, lors du dépôt, la rencontre entre le substrat et le jet d'agrégats définit une intersection entre un cône d'axe confondu avec l'axe de la tuyère et un plan incliné par rapport à cet axe. La surface d'homogénéité en épaisseur à 10 % près est estimée à 36 mm².

A propos des agrégats métalliques, les taux de dépôt sur des substrats placés directement en sortie de tuyère sont de l'ordre de 0,01 Å/tir, et de 0,004 à 0,002 Å/tir à 30 cm de la tuyère.

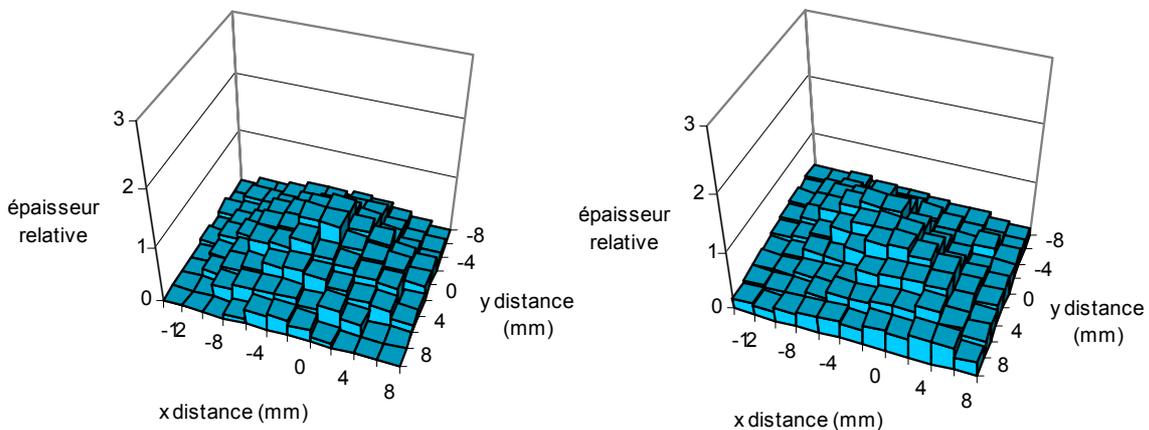
i)

x (mm)	-12	-10	-8	-6	-4	-2	0	2	4	6	8
y (mm)	A) dépôt directement en sortie de tuyère										
-8	0,00	0,12	0,12	0,16	0,22	0,20	0,31	0,26	0,16	0,07	0,00
-6	0,00	0,24	0,25	0,44	0,54	0,53	0,47	0,48	0,24	0,11	0,07
-4	0,10	0,17	0,24	0,49	0,60	0,67	0,66	0,56	0,34	0,18	0,07
-2	0,00	0,22	0,32	0,62	0,73	0,90	0,97	0,70	0,57	0,35	0,25
0	0,06	0,25	0,38	0,67	0,74	1,00	0,98	0,64	0,53	0,46	0,27
2	0,00	0,16	0,33	0,65	0,67	0,86	0,65	0,57	0,47	0,42	0,13
4	0,00	0,13	0,31	0,41	0,57	0,62	0,57	0,45	0,33	0,29	0,14
6	0,00	0,00	0,23	0,35	0,38	0,38	0,29	0,38	0,22	0,00	0,00
8	0,00	0,00	0,00	0,07	0,26	0,28	0,21	0,08	0,00	0,00	0,00
	B) dépôt en position matrice sur le porte-substrat										
-8	0,41	0,41	0,43	0,35	0,37	0,35	0,31	0,25	0,25	0,17	0,16
-6	0,37	0,44	0,56	0,50	0,52	0,49	0,44	0,34	0,25	0,22	0,20
-4	0,41	0,44	0,70	0,72	0,90	0,73	0,42	0,34	0,33	0,44	0,27
-2	0,37	0,46	0,73	0,90	1,00	1,00	0,75	0,50	0,40	0,29	0,28
0	0,33	0,37	0,51	0,72	0,90	0,93	0,90	0,72	0,50	0,40	0,32
2	0,26	0,30	0,47	0,44	0,71	0,92	0,96	0,87	0,73	0,46	0,35
4	0,27	0,26	0,32	0,35	0,44	0,67	0,72	0,73	0,71	0,45	0,30
6	0,24	0,23	0,24	0,34	0,44	0,44	0,52	0,51	0,63	0,44	0,32
8	0,20	0,17	0,24	0,27	0,30	0,26	0,36	0,35	0,43	0,41	0,25



écart inférieur à 10% de l'épaisseur maximale
écart inférieur à 30% de l'épaisseur maximale

ii)



A) profil en épaisseur d'un dépôt d'empilement d'agrégats de cobalt : le substrat est placé directement en sortie de tuyère.

B) profil en épaisseur d'un dépôt d'empilement d'agrégats de cobalt : le substrat est placé en position matrice à 32 cm de la sortie de la tuyère.

Figure IV-3 : i) Mesures d'épaisseur relative d'empilement d'agrégats de cobalt sur deux substrats de silicium (100) placés respectivement en sortie de tuyère et à 32 cm en sortie de tuyère. ii) Profils en épaisseurs associés.

Pour la réalisation de couches d'empilements d'agrégats, les échantillons sont disposés sur le masque à 30 cm de la sortie de la tuyère (situation n°2 décrite précédemment). Les substrats sont perpendiculaires au jet d'agrégats. Ils sont des petits carrés de 4 mm de côté. Ces petites surfaces nous permettront de considérer l'épaisseur d'une couche comme constante en commettant une erreur de 10 % au maximum. Ces empilements pourront être protégés à posteriori par un film très mince réalisé in-situ par ablation laser standard.

Pour la synthèse de multicouches ou de matrices dopées par des agrégats, les substrats sont glissés dans le porte-substrat. L'échantillon est perpendiculaire à l'axe de la plume plasma. Par contre, il est fortement incliné par rapport à l'axe du jet d'agrégats (situation n°3 décrite précédemment). Dans cette situation, les deux ellipses d'homogénéité à 10 % en épaisseur ont été centrées afin d'obtenir un bon taux de recouvrement, ce qui entraîne un dépôt final homogène en épaisseur. La figure IV-4 montre clairement que l'inhomogénéité du dépôt d'agrégats est le facteur limitant l'étude à de plus grandes surfaces. Afin d'augmenter cette surface, il serait intéressant de pouvoir mouvoir le substrat pendant le dépôt.

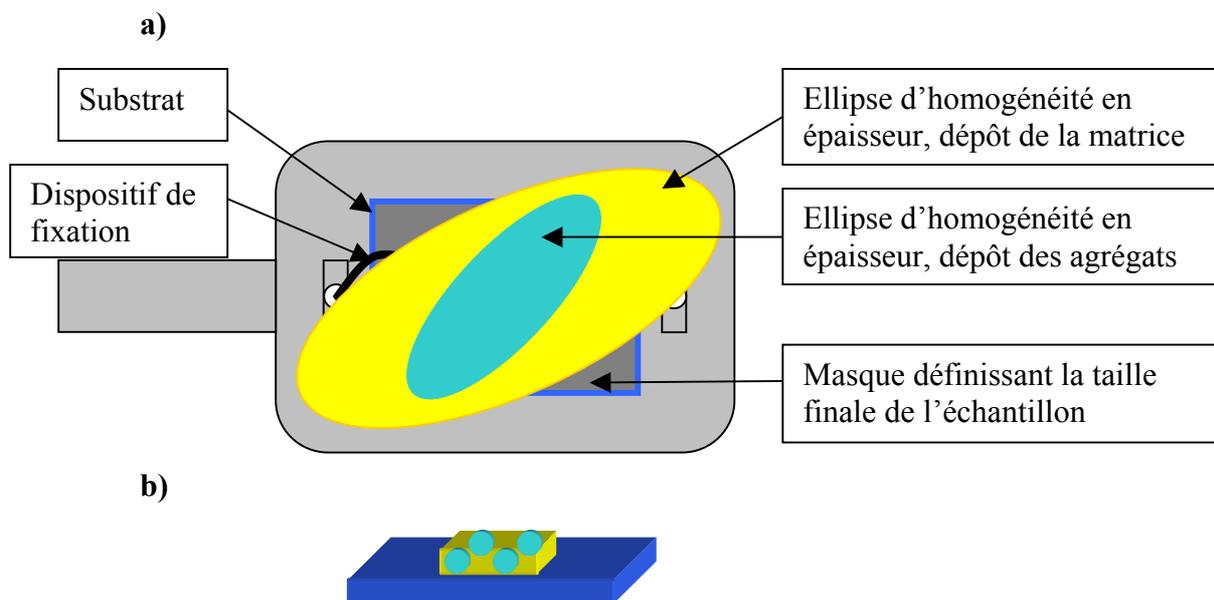


Figure IV-4 : a- Schéma de recouvrement des deux dépôts réalisés simultanément sur le substrat. b- Film nanostructuré et homogène en épaisseur obtenu au final.

III- Les caractérisations structurales

Toutes les couches ont été réalisées à température ambiante.

III-1- Premières caractérisations qualitatives

Le premier outil de caractérisation est l'œil de l'opérateur. Les premiers dépôts réalisés ont été des empilements d'agrégats de cuivre et de cobalt de 200 nm d'épaisseur sur des substrats de silicium placés directement en sortie de tuyère. Ces couches, comparées à des films minces métalliques déposés par ablation laser standard, sont complètement différentes et atypiques. Elles ne présentent pas d'aspect optique métallique, c'est-à-dire qu'elles ne réfléchissent pas la lumière comme des couches métalliques "classiques". Il semble en effet que ces dépôts absorbent une partie du rayonnement. L'adhérence sur le substrat est bien plus faible que celle de couches réalisées par PLD ou PECVD, et une simple pression du doigt altère le film. De plus, ces dépôts semblent très peu contraints (absence de craquelure, même pour des épaisseurs conséquentes).

Notre premier réflexe a été de soumettre ces couches à la diffraction des rayons X (θ , 2θ). Comme attendu, les spectres n'ont révélé aucun pic à part ceux des substrats, preuve d'une absence d'arrangement atomique à longue distance (figure IV-5). Il ne nous a malheureusement pas été possible de réaliser de la diffraction en X rasants, méthode qui se serait cependant bien prêtée à l'analyse de dépôts d'agrégats.

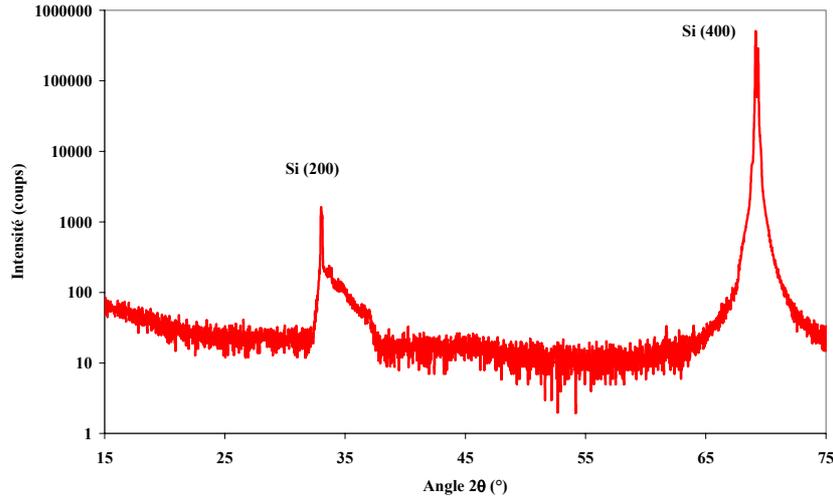


Figure IV-5 : Spectre de diffraction de rayon X (θ , 2θ) réalisé sur une couche d'empilements d'agrégats de cobalt de 200 nm d'épaisseur ; les seuls pics observés et indexés proviennent du substrat de silicium.

III-2- Les investigations par microscopie à force atomique (AFM)

Lors de nos investigations en microscopie à force atomique, nous avons utilisé deux modes de fonctionnement : le "mode contact" et le "mode tapping" décrit dans le chapitre II avec deux types d'appareils acquis récemment par le laboratoire : le PicoScan et le PicoStand (Molecular Imaging).

Ces deux appareils sont complémentaires. En effet, le premier permet de réaliser en modes contact et tapping des cartographies de l'échantillon sur une surface d'au maximum $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. La résolution nominale du scanner est de 1 Å RMS en x et y et 0,1 Å RMS en z . Ces formidables incertitudes sont augmentés par le bruit des systèmes électroniques de l'appareil et chute à 5 Å en x et y et 0,5 Å en z . Le deuxième AFM, un peu moins précis, sonde des surfaces beaucoup plus grandes (au maximum $100 \times 100 \mu\text{m}^2$) en mode contact ou tapping (précision nominale du scanner 10 Å RMS en x et y et 0,5 Å RMS. en z , précision de l'appareil 30 Å en x et y et 5 Å en z). Les paramètres de réglages sur ce type d'appareil couplés aux différents types de pointes ne sont pas triviaux et c'est pourquoi je remercie vivement Fabrice Rossignol pour son aide précieuse.

On imagine très bien que lors du déplacement de la pointe sur la surface, il est tout à fait possible, dans le cas d'agrégats simplement déposés sur une surface (donc très faiblement liés), de les déplacer. Le mode tapping permet d'éviter ce type de problème. De plus, ce mode

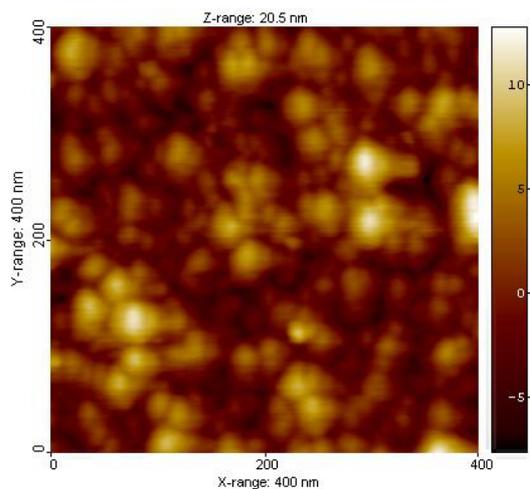
permet de sonder simultanément d'autres grandeurs physiques, comme par exemple le champ magnétique perpendiculaire au-dessus de l'échantillon. Ce procédé est avantageux car il nous permettra de comparer en temps réel le champ magnétique perpendiculaire et la topologie de la surface.

Il ne faudra cependant pas oublier de tenir compte des problèmes de convolutions liés aux pointes et dus à la fonction de transfert des appareils. Ces corrections seront évoquées à la fin de ce chapitre.

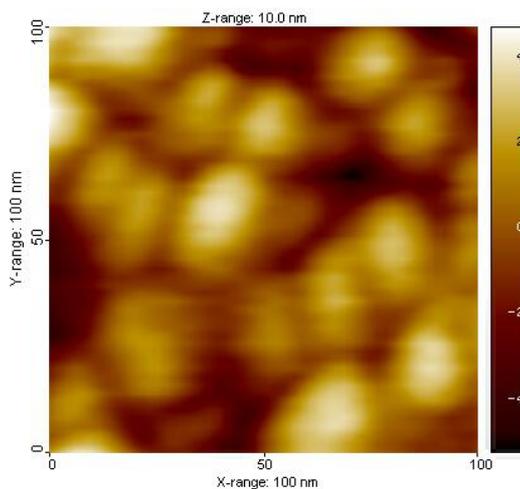
III-2-1- Premiers résultats sur des empilements d'agrégats métalliques

Pour débiter, trois échantillons d'empilements d'agrégats métalliques ont été réalisés. Il s'agit d'agrégats de cuivre, de cobalt, et d'argent, obtenus à l'aide de cibles (Neyco), de puretés respectives : 99,50 %, 99,95 % et 99,99 %. Les dépôts, d'épaisseur 100 nm, sont réalisés sur des substrats de verre situés à 10 cm du col de la tuyère. La figure IV-6 montre des images d'AFM réalisées en mode tapping avec le PicoStand. Pour chaque dépôt, deux surfaces de $400 \times 400 \text{ nm}^2$ et $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ont été analysées.

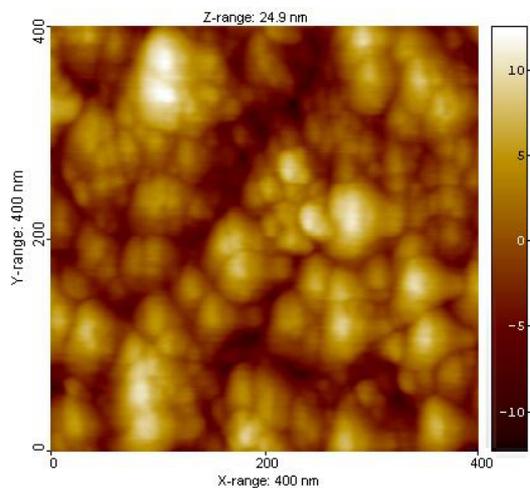
Empilement d'agrégats de cuivre



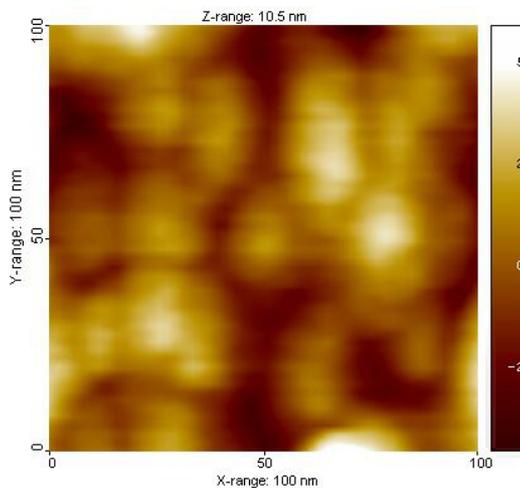
Empilement d'agrégats de cuivre



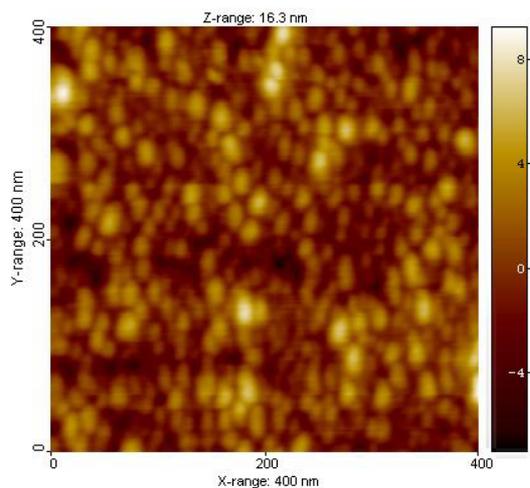
Empilement d'agrégats de cobalt



Empilement d'agrégats de cobalt



Empilement d'agrégats d'argent



Empilement d'agrégats d'argent

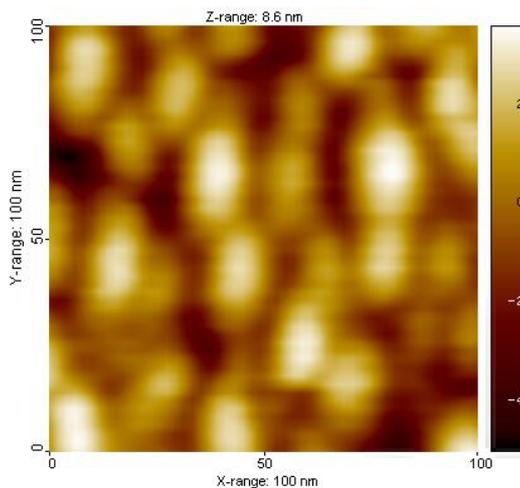


Figure IV-6 : Images AFM, réalisées sur des échantillons de 100 nm d'épaisseur, d'empilements d'agrégats de cuivre, de cobalt et d'argent déposés sur un substrat de verre.

Pour toutes les images, nous observons des agrégats, de formes plutôt sphériques, distribués aléatoirement sur la surface. Comme les dépôts ont été effectués à température ambiante, nous pouvons supposer que les phénomènes de coalescence et de diffusion sont limités, bien que moins négligeables qu'à basse température. La taille des agrégats en vol est donc certainement inférieure ou égale à celle des agrégats déposés sur un substrat. Ce phénomène a été observé par A. Perez et al. [3], dans le cadre du même type de procédé d'élaboration.

Une comparaison des images révèle que les agrégats d'argent sont légèrement plus petits que les autres. Une quantification à l'aide des surfaces d'agrégats calculées dans le plan xy sur les images précédentes (les aires de ces particules sont sélectionnées par traitement d'images réalisé grâce au logiciel SPIP (Scanning Probe Image Processor) de la Société Image Metrology) a permis d'établir leur distribution en taille (figure IV-7). Ces distributions sont centrées sur 16 nm pour le cuivre, 13,5 nm pour le cobalt, et 11 nm pour l'argent. De plus, la rugosité de surface en z donne aussi une indication sur la taille des agrégats ; elle est de $z = 24,9$ nm pour le cobalt, de $z = 20,5$ nm pour le cuivre et de $z = 16,3$ nm pour l'argent. Les agrégats d'argent semblent donc plus petits.

A ce stade de la discussion deux phénomènes peuvent être évoqués :

- il est envisageable que les agrégats d'argent soient effectivement un peu plus petits mais il ne faut pas oublier que nous ne visualisons que les agrégats situés à la surface d'échantillons. De ce fait, comme il n'y a eu aucune couche de protection, que les mesures d'AFM se font à l'air libre et qu'il s'agit de petites particules, donc très réactives, des phénomènes d'oxydation peuvent augmenter la taille des agrégats par rapport à leur taille originelle. Comme le cuivre et le cobalt sont des matériaux plus sensibles à l'oxydation que l'argent, il se peut que leurs tailles soient augmentées par des phénomènes d'oxydation de surface. De plus, dans le cas du cobalt, il semble que les agrégats cherchent à se regrouper en "petits paquets" plus gros d'environ 40 nm de diamètre. Ce phénomène n'est pas de la coalescence car nous distinguons encore l'entité élémentaire. Nous tenterons dans le chapitre suivant de donner une explication à ces observations.

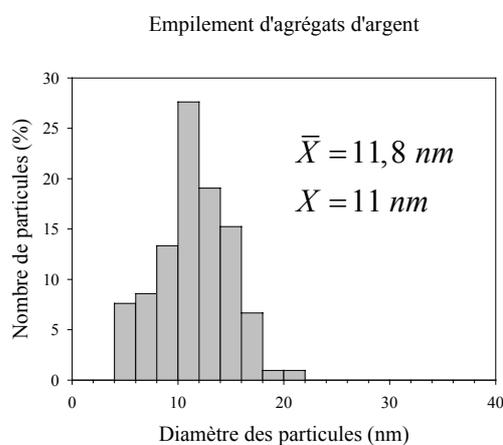
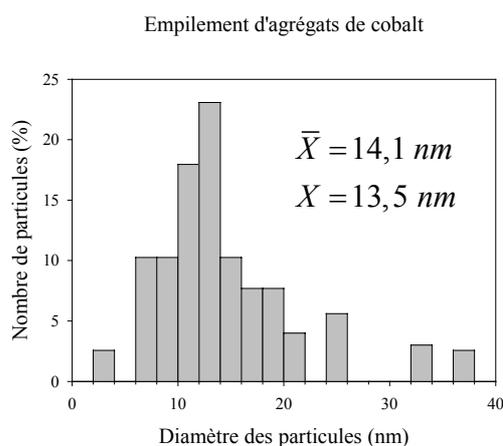
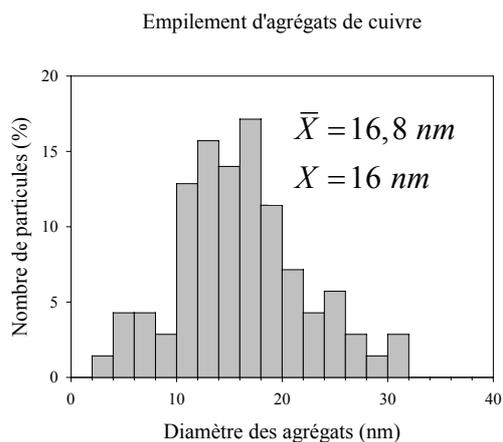


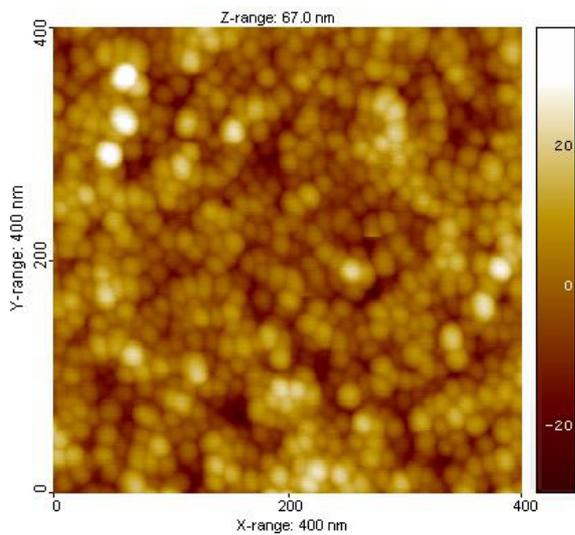
Figure IV-7 : Distributions en taille des agrégats de Cu, Co et Ag obtenues à partir d'un ensemble d'images AFM similaires à la figure IV-6 (X : taille la plus probable (centre de la distribution) et \bar{X} : taille moyenne).

III-2-2- Influence de la nature du substrat

Afin d'examiner l'éventuelle influence de la nature du substrat, des films de 100 nm d'épaisseur, constitués d'empilements d'agrégats de cuivre et de cobalt, ont été déposés sur du

silicium monocristallin (111) placés à 10 cm du col de la tuyère comme précédemment. Ces films analysés à l'aide du PicoScan en mode contact (figures IV-8 et IV-9) n'ont présenté aucune différence notable avec les précédents résultats obtenus sur substrat de verre. Les images présentées sont plus nettes que les précédentes. Les représentations 3D donnent une idée de l'allure de l'empilement des nanoparticules et sont très similaires au dépôt simulé dans le chapitre II, §II-3-3 par Haberland et al. [4] pour des agrégats composés de 1043 atomes de molybdène et déposés en régime LECBD. Etant donné la morphologie de ces dépôts, une grande porosité est attendue pour ce type de film. Concernant le cobalt, la distribution en taille est représentée sur la figure IV-10. Compte tenu des incertitudes de mesures concernant les agrégats observés sur les images AFM, ces résultats sont en accord avec les distributions obtenues précédemment pour des agrégats de cobalt sur substrat en verre. Les nanoparticules apparaissent de formes plus sphériques que précédemment. Ceci n'est pas significatif d'une quelconque influence de la nature du substrat mais les formes moins symétriques (plus allongées), montrées dans la figure IV-4, sont plutôt un artefact résultant d'un balayage AFM inhomogène en x et y , ce qui est susceptible de modifier sensiblement les images obtenues.

Empilement d'agrégats de cuivre



Empilement d'agrégats de cuivre

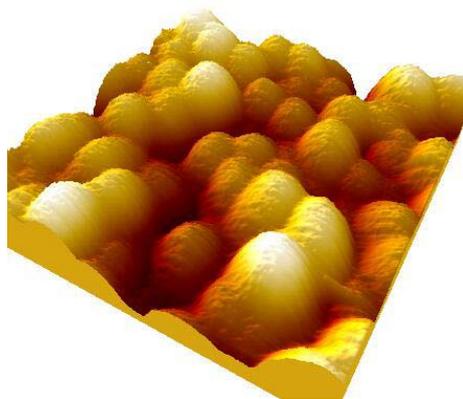
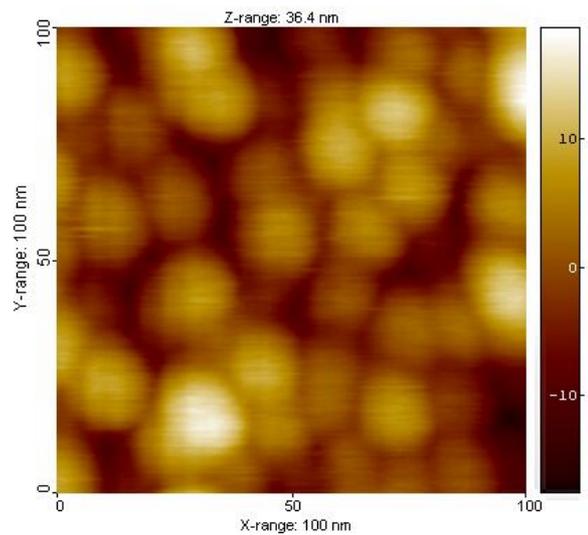
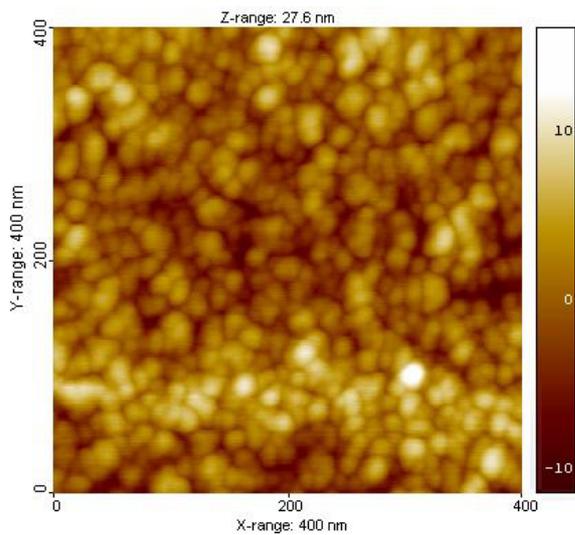


Figure IV-8 : Images AFM réalisées sur des échantillons de 100 nm d'épaisseur d'un empilement d'agrégats de cuivre déposés sur un substrat de silicium (111). L'image 3D est une représentation de l'image $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ basée sur la colorimétrie.

Empilement d'agrégats de cobalt



Empilement d'agrégats de cobalt

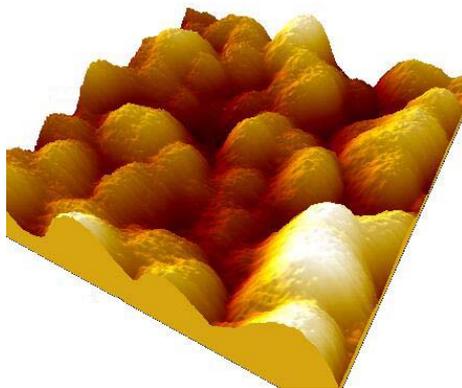
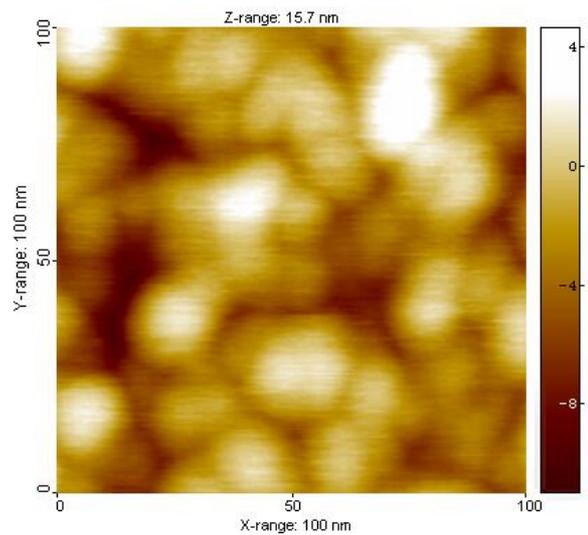


Figure IV-9 : Images AFM réalisées sur des échantillons de 100 nm d'épaisseur d'un empilement d'agrégats de cobalt déposés sur un substrat de silicium (111). L'image 3D est une représentation de l'image $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ basée sur la colorimétrie.

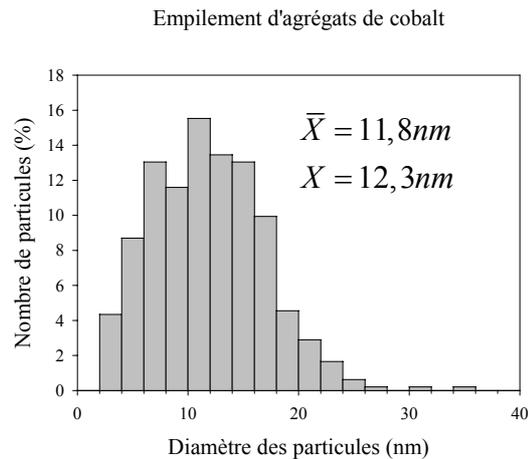


Figure IV-10 : Distribution en taille d'agrégats de cobalt obtenue d'après les images AFM de la figure IV-9 (\bar{X} : taille la plus probable, X : taille moyenne).

III-2-3- Couche de protection et homogénéité sur de grandes dimensions

Nous avons ensuite déposé 100 nm d'empilements d'agrégats de cuivre et de cobalt sur des substrats de silicium (111) en "position masque" et en "position matrice". Les échantillons sont identiques en tous points aux précédents et les images ne seront donc pas présentées ici. Pour l'un des échantillons, une fine couche de protection de carbone de 5 nm d'épaisseur, a été rajoutée in-situ, par PLD classique, afin de prévenir toute forme de réaction avec l'atmosphère à la sortie de l'échantillon et lors des mesures. L'image acquise avec le PicoStand en mode tapping est présentée sur la figure IV-11. L'échelle est choisie volontairement grande ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) pour montrer l'homogénéité de nos dépôts sur de grandes surfaces. On peut noter aussi que l'échelle en z , révélatrice de la rugosité de l'échantillon, n'a augmenté que très peu ($z = 32,8 \text{ nm}$) par rapport au z de l'image précédente (figure IV-9) ($z = 27, \text{ nm}$), preuve d'une étroite distribution en taille des agrégats.

Empilement d'agrégats de cobalt + fine couche de protection de carbone

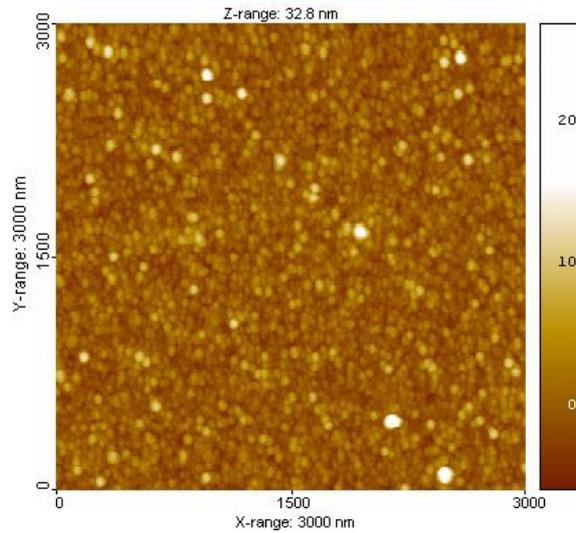


Figure IV-11 : Images AFM réalisées sur un échantillon de 100 nm d'épaisseur d'empilements d'agrégats de cobalt recouvert d'une fine couche de protection de carbone de 5 nm d'épaisseur, le tout déposé sur un substrat de silicium (111).

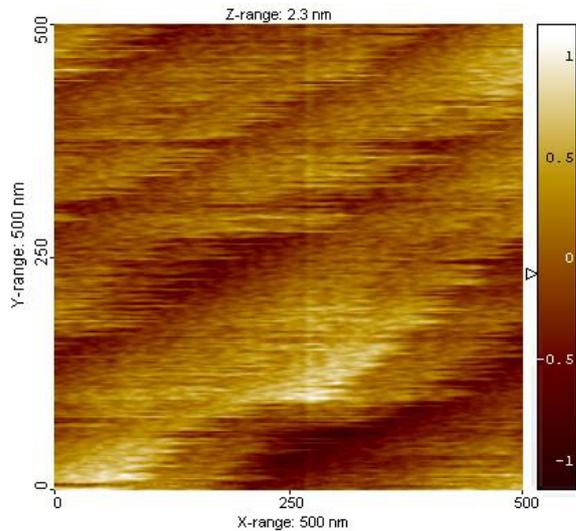
Les agrégats apparaissent de tailles moyennes, légèrement supérieures ($\approx 20 \text{ nm}$) aux nanoparticules caractérisées précédemment. Ce résultat est tout à fait logique car l'épaisseur de carbone accroît artificiellement la taille de l'objet observé, déjà augmentée par les phénomènes de convolution avec la pointe d'analyse.

III-2-4- Agrégats noyés en matrice : nanoparticules de cuivre dans Al_2O_3

Enfin, nous nous sommes intéressés à des agrégats noyés dans une matrice d'alumine. Trois films d'alumine, de 200 nm d'épaisseur, réalisés en position matrice et dopés à 5 % en volume par respectivement des nanoparticules de cuivre, de cobalt et d'argent, ont été déposés sur des substrats de quartz. Une autre couche d'alumine pure, dite de référence, de 200 nm d'épaisseur, a été synthétisée dans les mêmes conditions. Les caractérisations de ces échantillons se sont avérées très difficiles. Les images étant de mauvaises qualités, nous ne présentons ici que l'alumine pure et l'alumine dopée avec des agrégats de cuivre (figure IV-12). Ce cas est cependant bien représentatif des trois échantillons analysés qui présentaient des images AFM, certes moins nettes, mais tout à fait similaires.

a)

Couche d'alumine réalisée par PLD



b)

Agrégats de cuivre dans une matrice d'alumine

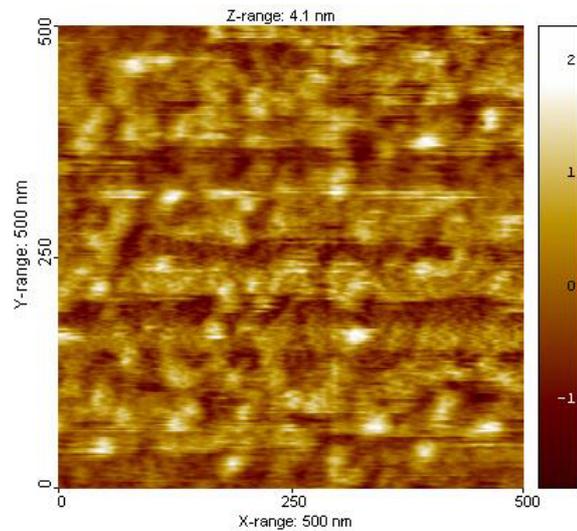


Figure IV-12 : Images AFM réalisées sur deux échantillons de 200 nm d'épaisseur déposés sur substrat de quartz ;

a) Al_2O_3 pure réalisée par PLD

b) Al_2O_3 dopée à 5 % en volume par des agrégats de cuivre.

La couche d'alumine pure, réalisée par PLD avec les paramètres énoncés au début du chapitre, présente un très bon état de surface, avec une absence de trou (pinhole) et une très faible rugosité (2,3 nm sur $0,25 \mu m^2$). Ces propriétés, concernant l'alumine en couche mince, synthétisée par PLD, ont déjà été mises en évidence par A. Pillonnet [5] (collaboration LPCML/SPCTS) et par J.C. Orlianges [6]. Du fait du très bon état de surface, le bruit de fond de l'appareil est clairement visible. La couche dopée laisse apparaître nettement les agrégats de cuivre disséminés à sa surface. Nous verrons plus tard que ces nanoparticules sont "originelles" et que la matrice en question ne modifie pas leur taille. Le diamètre des agrégats, considérées comme sphériques, est estimé à partir de la surface des taches dans le plan xy . Il est égal à 15,2 nm en moyenne ; par contre si on approxime ce diamètre grâce à la rugosité en z , il apparaît que la taille des agrégats est plutôt de 3,6 nm. Cette différence s'explique par les phénomènes de convolution et une étude comparative avec les résultats de microscopie électronique à transmission tentera de quantifier cette surestimation à la fin du chapitre.

III-3- Les caractérisations par microscopie électronique à transmission

III-3-1- Présentation

La microscopie électronique en transmission (MET) constitue une phase essentielle de la caractérisation des films nanocomposites. Elle donne accès à des informations très riches et nous offre la possibilité de déterminer notamment la dispersion en taille des particules métalliques, mais aussi d'accéder à l'arrangement atomique dans l'agrégat, aux formes des nanoparticules ainsi qu'au taux de recouvrement.

Toutes les images réalisées ont été obtenues en utilisant le microscope électronique à transmission JEOL 2010 du laboratoire SPCTS, fonctionnant à 200 kV au maximum. Je tiens à remercier de nouveau Gilles Troliard pour tous ces longs moments passés en sa compagnie à régler l'appareil, pour la qualité des clichés obtenus et surtout pour ses interprétations très utiles.

Comme rapporté dans le chapitre II, les premiers dépôts destinés aux analyses MET ont été réalisés directement sur des grilles de cuivre de 100 à 400 mèches (100 à 400 divisions par millimètre) sur lesquelles sont prédéposées des membranes de carbone transparentes aux électrons. Le premier échantillon présenté ici est un empilement d'agrégats de cobalt, de 60 nm d'épaisseur, protégé par une fine couche de carbone d'épaisseur 5 nm. La grille MET a été directement placée dans l'enceinte ultra-vide et positionnée à 30 cm de la tuyère sur le masque.

Compte tenu de l'épaisseur du dépôt, le centre de l'échantillon apparaît très foncé et peu d'informations sont tirées du faisceau d'électrons (figure IV-13). Par contre, sur les bords plus fins du film, on distingue des grains de 9 à 11 nm de diamètre. Le diagramme de diffraction est présenté à côté de l'image. Des anneaux concentriques de diffraction sont clairement visibles et sont la preuve d'une cristallisation des objets analysés. Le rayon de ses anneaux est inversement proportionnel à la distance inter-réticulaire des plans hkl . De plus, comme nous n'avons pas de taches individualisées mais bien des anneaux continus, la couche analysée est composée de polycristaux aléatoirement ordonnés dans le film. Les anneaux sont assez épais, preuve que les éléments diffractants sont de petites tailles, de dimensions inférieures à 5 nm. En indexant les cercles, on s'aperçoit que le composant diffractant est du cobalt de phase cubique face centrée. La première remarque est que cette structure est différente de la phase massive du cobalt qui est hexagonale compacte à température ambiante.

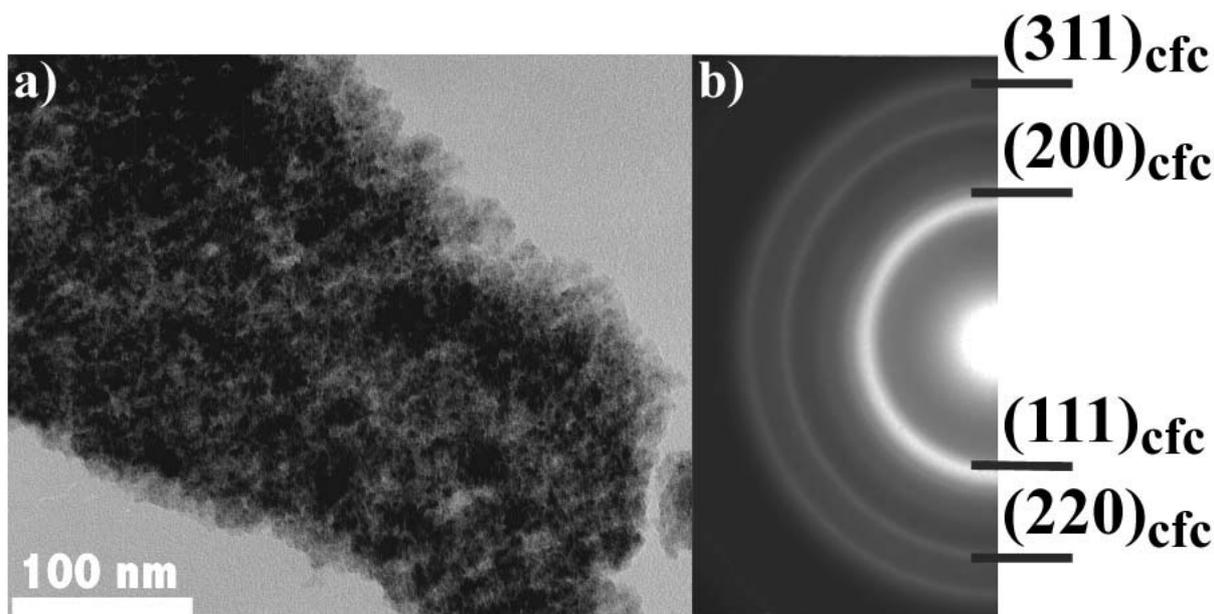


Figure IV-13: Image MET en champ clair réalisée sur un empilement d'agrégats de cobalt de 60 nm d'épaisseur et protégé par une fine couche de carbone. a- L'image laisse entrevoir sur les bords de la préparation des grains de 9 à 11 nm de diamètre. b- Cliché de diffraction obtenu sur l'image a et laissant apparaître des anneaux concentriques continus formés par des nanoparticules de cobalt c.f.c..

Comme les données de diffraction ne corroborent pas la taille des domaines mis en évidence dans l'image, un examen en microscopie haute résolution (METHR) est pratiqué sur un échantillon identique au précédent, mais moins épais (20 nm). La photo présentée figure IV-14, révèle la présence de petites particules sombres, contrastées sur une membrane en carbone amorphe de couleur plus claire. Une analyse fine sur différents clichés numérisés permet d'extraire une distribution en taille de ces agrégats (figure IV-15).

La détermination des distributions de tailles pour tous les clichés MET fait appel au traitement informatique des micrographies numérisées par l'intermédiaire du programme Crip v 1.7. Diverses opérations sont effectuées sur les images numériques grâce au programme, de façon à supprimer le bruit de fond, augmenter le contraste, et indexer les taches. Les transformations que l'image subit sont contrôlées visuellement au terme de chaque procédure de manière à s'assurer de la conformité de la copie numérique par rapport à la version originale. Afin de bénéficier d'une assez bonne statistique, les histogrammes sont généralement établis à partir d'une population de plusieurs centaines de particules.

Ici, apparaissent des agrégats de forme relativement sphérique, de diamètres centrés sur 3,6 nm. Cette taille est en parfait accord avec le cliché de diffraction précédemment observé.

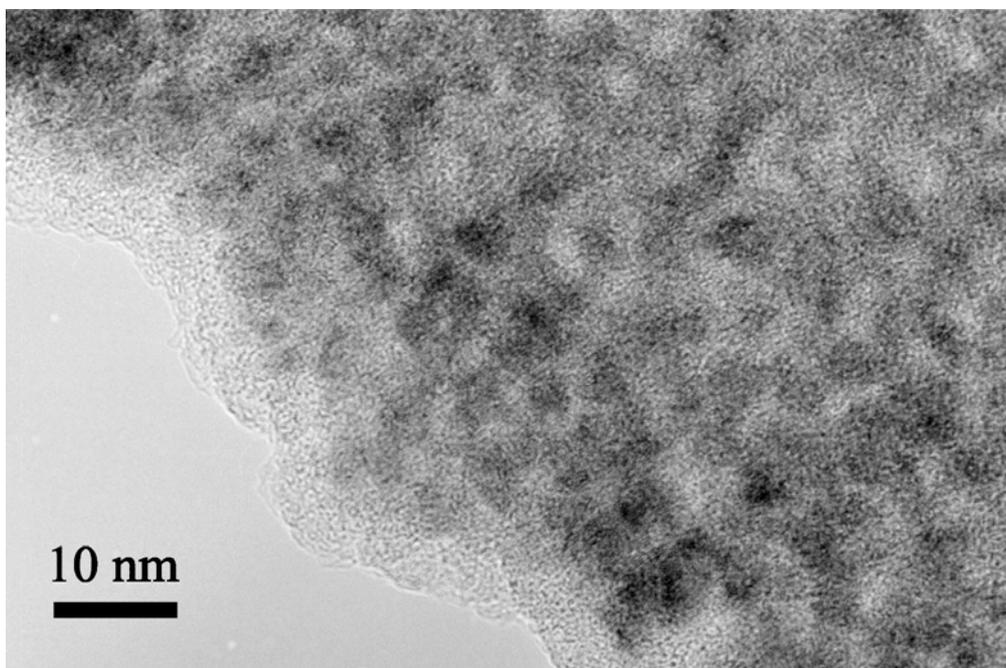
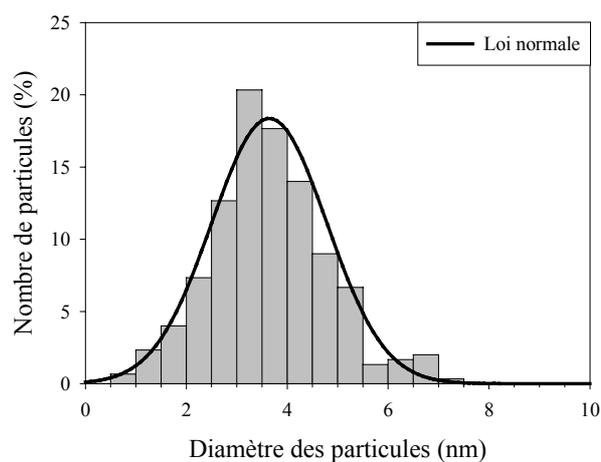


Figure IV-14 : Image MET haute résolution en champ clair réalisée sur un empilement d'agrégats de cobalt de 20 nm d'épaisseur. Les nanoparticules de couleur sombre se détachent par rapport à la membrane amorphe de carbone plus claire.

Agrégats de cobalt déposés sur une membrane de carbone



Taille (centre de la distribution)	3,6 nm
Taille moyenne	3,6 nm
Ecart type	1,1 nm
Largeur à mi-hauteur	2,7 nm

Figure IV-15 : Distribution en taille d'agrégats de cobalt obtenue sur des images MET haute résolution similaires à celles de la figure IV-14.

Une focalisation, sur une zone d'épaisseur très fine (où la membrane a cassé), permet d'agrandir les objets observés. Sur la figure IV-16, des plans atomiques d'agrégats de cobalt cristallisés c.f.c. sont nettement visibles sur la membrane de carbone amorphe. Un agrandissement d'une partie de l'image montre un agrégat unique de cobalt de 3 nm de diamètre.

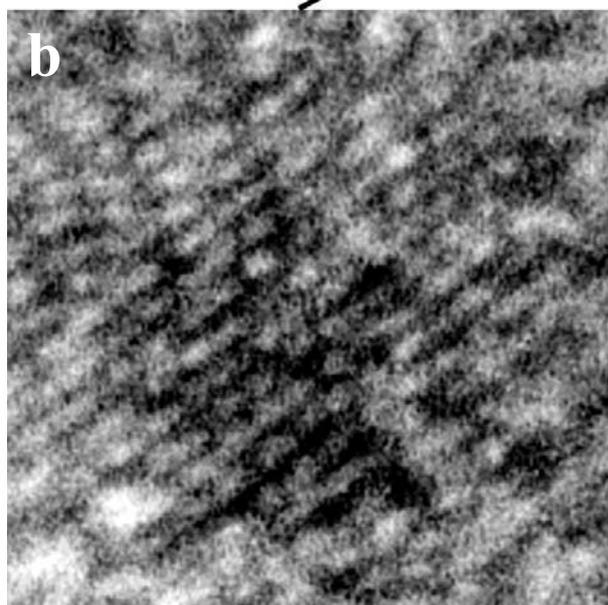
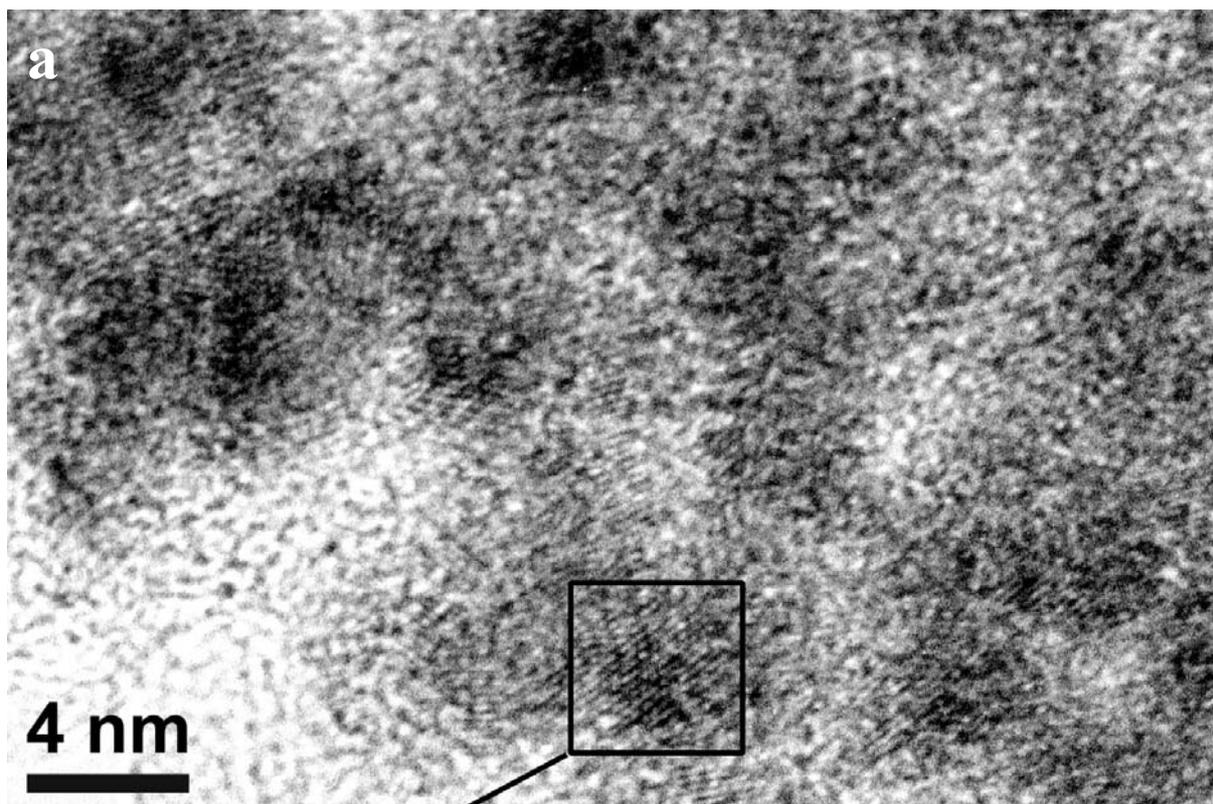


Figure IV-16 :

a- Image HRMET obtenue proche des conditions de focalisation de Scherzer (-61,3 nm) sur une partie très fine de l'échantillon ;

b- Agrandissement d'une partie de l'image (4 nm × 4 nm) révélant un agrégat cristallisé de cobalt de 3 nm de diamètre.

Des transformées de Fourier (TF) réalisées sur des surfaces de 100 nm^2 , choisies et prédéfinies sur la figure IV-17, montrent des réflexions de Bragg. Les mesures, effectuées sur les deux cercles tracés, passant par les points de diffraction sur la première TF, donnent des valeurs de $0,488$ et $0,400 \text{ \AA}^{-1}$. En prenant l'inverse, on obtient des distances interplanaires de $2,049$ et $2,500 \text{ \AA}$. Ces distances sont caractéristiques du plan (111) de Co ($d = 2,046$) et du

plan (111) de CoO ($d = 2,460$). En sélectionnant des taches de diffraction sur la représentation de la TF et en prenant la fonction inverse, la direction et l'espacement entre les plans diffractants apparaissent.

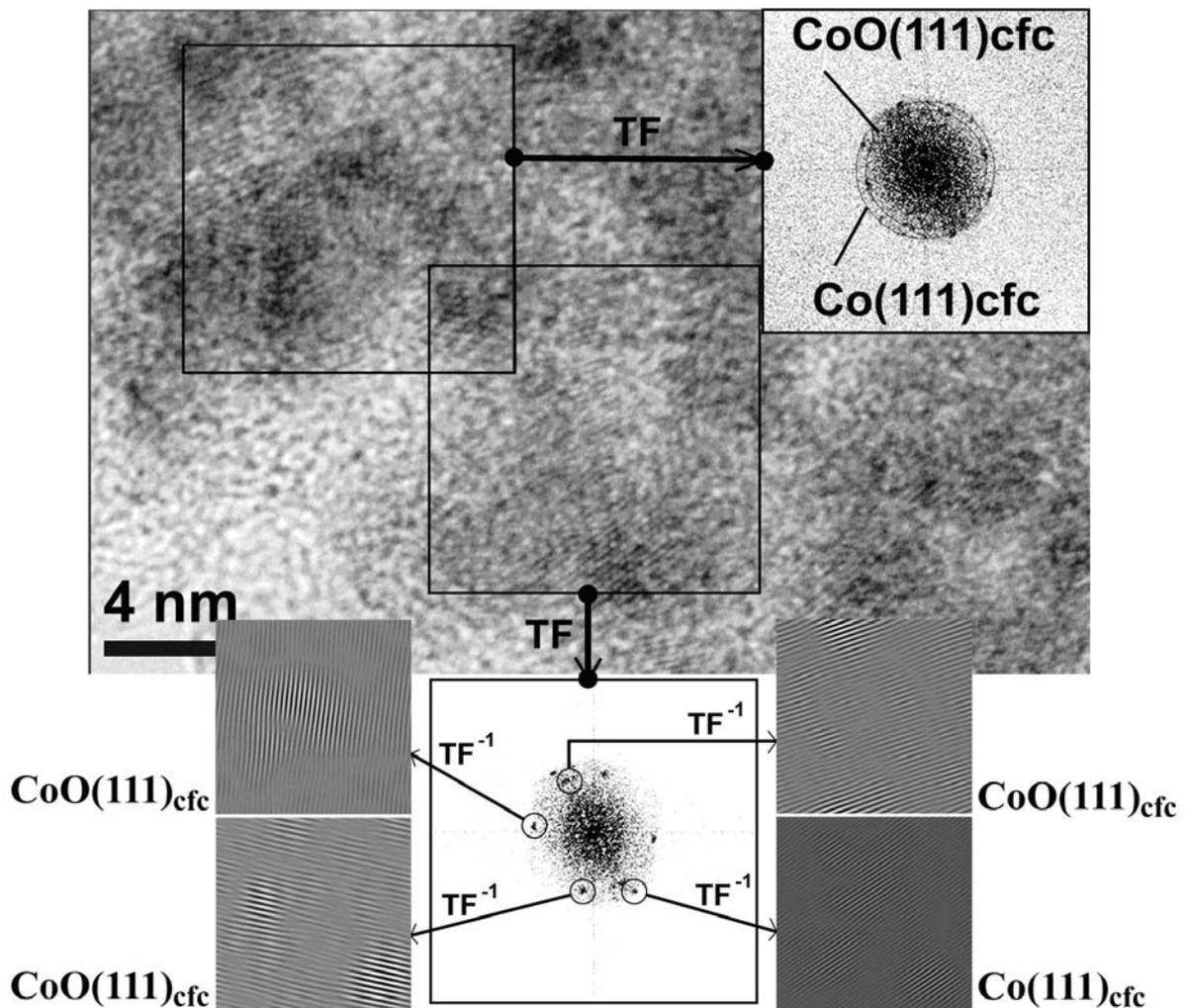


Figure IV-17: Transformées de Fourier réalisées sur deux parties de l'image de la figure IV-16. Ces transformées révèlent des plans (111) du CoO et du Co.

Comme ce film d'empilements d'agrégats a été recouvert d'une fine couche de protection de carbone, il est curieux de retrouver la présence d'oxyde de cobalt. Néanmoins deux explications peuvent être envisagées :

- soit les agrégats se sont oxydés dans l'enceinte ultra-vide en présence d'atomes d'oxygène dans le vide résiduel,

- soit l'oxydation s'est produite à posteriori lors de la "cassure" de la membrane, entraînant une perte d'efficacité de la couche de protection.

III-3-2- Efficacité d'une couche de protection

Deux échantillons identiques au précédent ont ensuite été réalisés, mais un seul des deux a été recouvert d'une fine couche de protection de carbone de 5 nm d'épaisseur. Les résultats en imagerie directe (contraste de phase) sont similaires. Par contre, les clichés de diffraction, réalisés sur des surfaces de dimensions identiques, laissent apparaître une oxydation marquée (CoO) dans le cas de la couche réalisée sans protection (figure IV-18) et pratiquement aucune trace de CoO dans le film protégé. La couche de carbone joue donc bien son rôle de protection à l'oxydation.

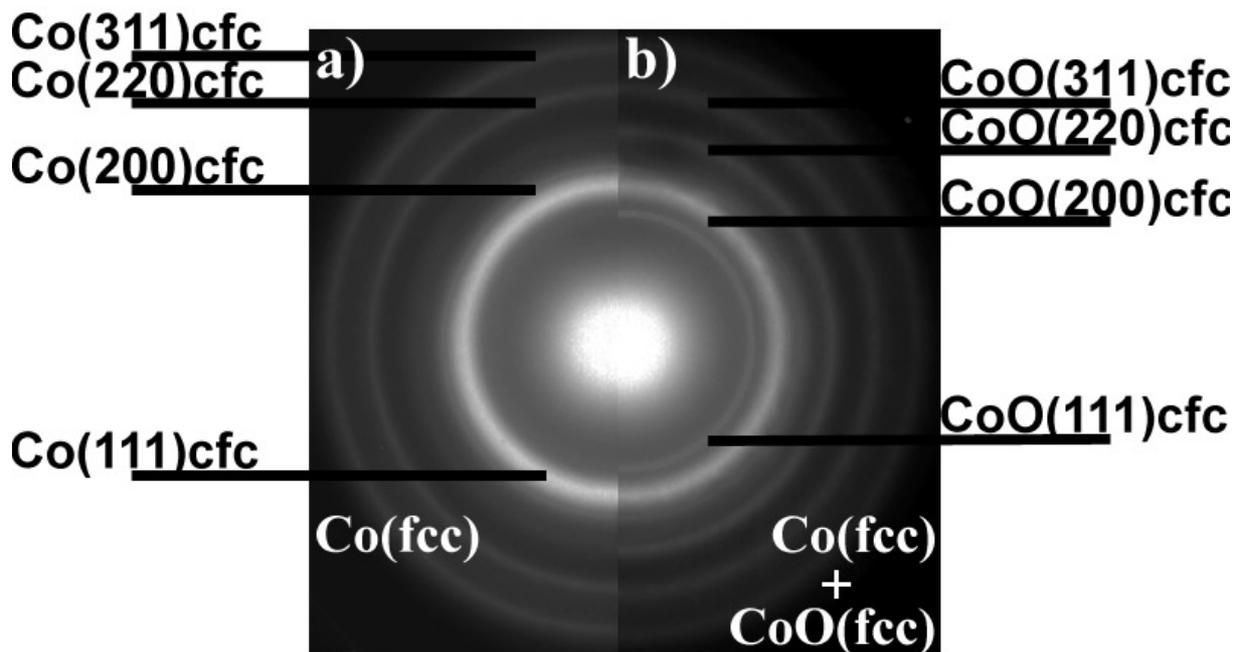


Figure IV-18 : Clichés de diffraction réalisés sur deux échantillons identiques d'empilements d'agrégats de cobalt. Le cliché "a" correspond à l'échantillon protégé par une couche de carbone tandis que l'image "b" révèle une oxydation de la couche synthétisée sans protection.

Une image haute résolution d'un agrégat de cobalt recouvert de carbone est représentée sur la figure IV-19. La cristallisation de l'agrégat par rapport à la membrane amorphe est mise en valeur. L'agrégat présente une forme de cuboctaèdre tronquée.

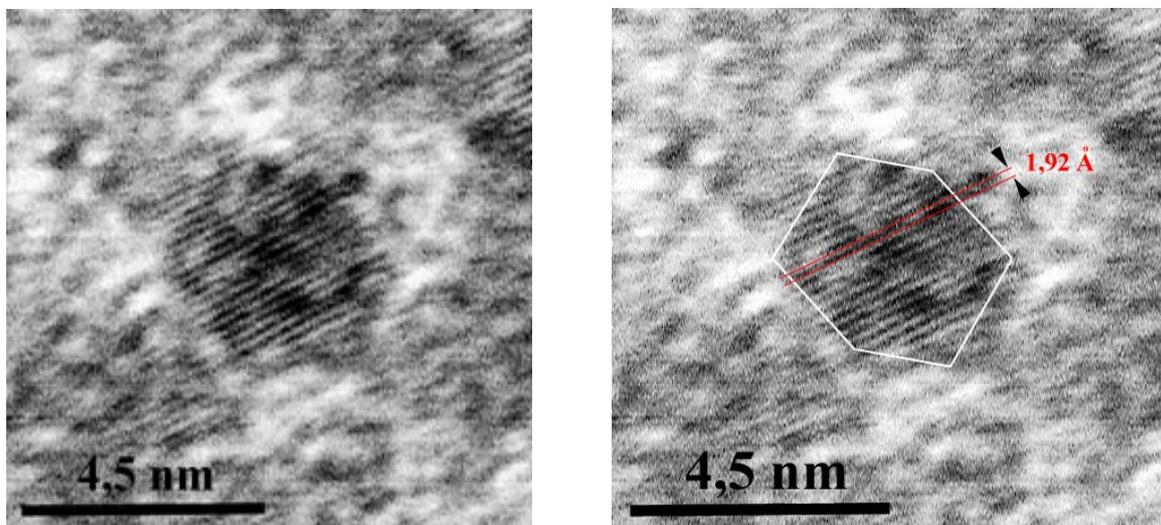


Figure IV-19 : Image METHR d'un agrégat de cobalt. Les plans $(111)_{cfc}$ de Co sont bien contrastés.

La distance interéticulaire de $1,92 \text{ \AA}$ mesurée directement à partir du cliché METHR de la figure IV-19 confirme la présence de plan (111) de cobalt cristallisé c.f.c. De plus, en tenant compte de la précision de la mesure ($\pm 0,2 \text{ \AA}$), il semble qu'une légère contraction de maille se soit produite. Ce phénomène, discuté au chapitre I, se rencontre pour de toutes petites tailles de particule.

III-3-3- Influence du substrat

Afin de préciser l'éventuelle influence d'un substrat sur les agrégats, nous avons déposé un empilement d'agrégats de cobalt sur un substrat de silicium. Le dépôt a ensuite été gratté, mélangé à de l'éthanol puis quelques gouttes ont été déposées sur la membrane d'une grille MET (figure IV-20). Après évaporation de l'alcool, nous avons caractérisé le dépôt au microscope électronique à transmission. Le dépôt est en tout point similaire aux précédents. Les nanoparticules trouvées sont de tailles identiques aux précédentes et les clichés de diffraction sont similaires aux précédents.

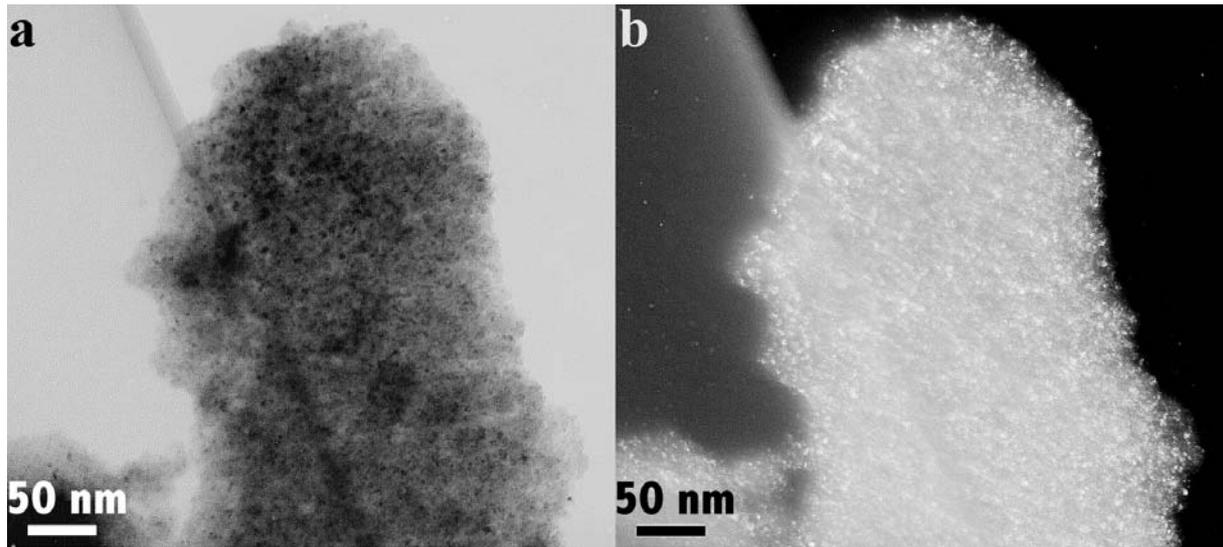


Figure IV-20 : Images MET réalisées sur un dépôt d'empilements d'agrégats obtenu sur Si (111) puis gratté et déposé sur une grille : a-champ clair, b-champ sombre.

Nous pouvons donc en conclure que le substrat n'influence pas de façon déterminante les caractéristiques des agrégats.

III-3-4- Les agrégats dans une matrice d' Al_2O_3

Des agrégats de Co, Cu et Ag ont été noyés dans une matrice d' Al_2O_3 représentant un taux de dopage de 5 % en volume. Pour les échantillons destinés aux observations MET, les dépôts sont réalisés directement sur des grilles en cuivre. Les épaisseurs sont de 50 nm pour le Cu et de 20 nm pour le Co et l'Ag. Ces types d'échantillons sont parfaitement adaptés afin d'analyser statistiquement les images et d'obtenir ainsi la taille moyenne des agrégats mais aussi le facteur de forme ou le taux de recouvrement.

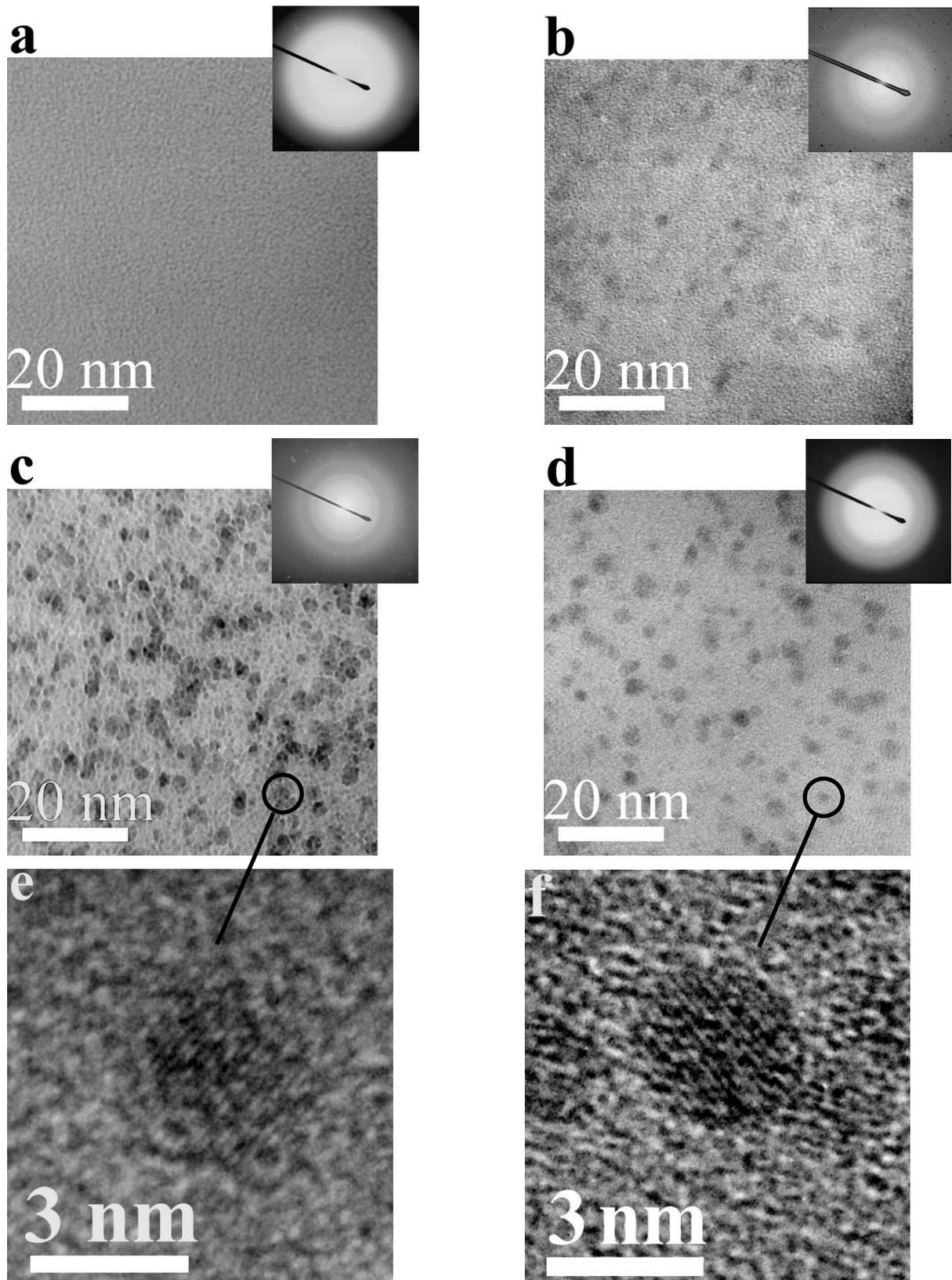


Figure IV-21 : Images MET réalisées sur de l' Al_2O_3 amorphe (a) et sur de l' Al_2O_3 amorphe dopée par du cuivre (b), du cobalt (c) et de l'argent (d). Images HRMET obtenues sur un agrégat de cobalt (e) et sur un agrégat d'argent (f) noyés en matrice d' Al_2O_3 .

La figure IV-21 montre des exemples de micrographies MET obtenues à partir d'échantillons de Cu, Co et Ag noyés dans une matrice d'alumine. Ces exemples représentatifs mettent en évidence quelques caractéristiques communes à la quasi-totalité de nos échantillons de composites nanostructurés synthétisés par LECBD + PLD.

Comme il a déjà été précisé antérieurement sur les micrographies, les particules ont l'apparence de "taches" relativement sombres sur un fond plus clair correspondant à la matrice amorphe. Nous constatons que les particules sont réparties de façon totalement aléatoire dans la matrice hôte et que leur distribution en taille paraît homogène. Précisons aussi que le profil de la plupart des particules s'apparente à un disque. Dans l'hypothèse d'une orientation isotrope de ces particules, il semble alors raisonnable de leur attribuer une forme globalement sphérique. Bien que leur observation ne soit parfois due qu'à un effet de parallaxe lié au fait que nous ne voyons que la projection des nanoparticules dans le plan de l'image, la présence de certaines particules plus déformées doit cependant être soulignée. Nous en déduisons l'existence d'une certaine dispersion en forme.

Remarque :

Pour les trois dépôts, le fait de laisser quelques minutes le faisceau d'électrons focalisé sur une petite surface entraîne une modification des propriétés locales de l'échantillon en le chauffant. Cet échauffement favorise les processus de coalescence, conduisant à un grossissement des agrégats. Ainsi, un diagramme de diffraction, pratiqué sur des agrégats d'argent de 20 nm de diamètre qui ont ainsi grossi par coalescence, montre clairement des anneaux beaucoup plus fins que ceux présentés par exemple sur la figure IV-18 et la présence de petites taches, chacune provenant de la diffraction de plans cristallins (figure IV-22). Ceci indique que les agrégats conservent une structure cristalline lors de la coalescence et met en évidence la grande différence entre le diagramme de diffraction d'objets de taille typique 20 nm et celui résultant d'objets de 3 nm.

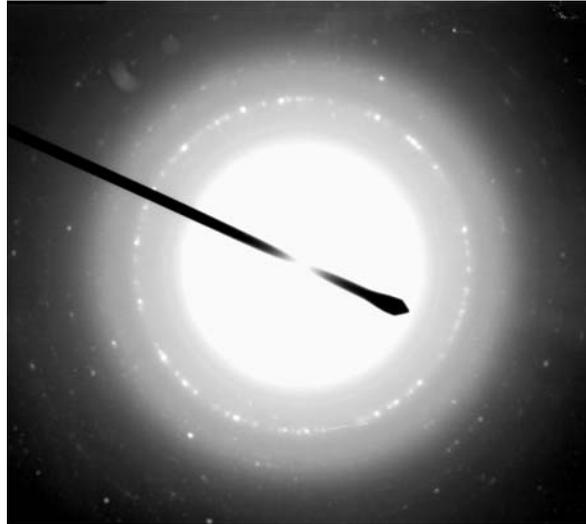
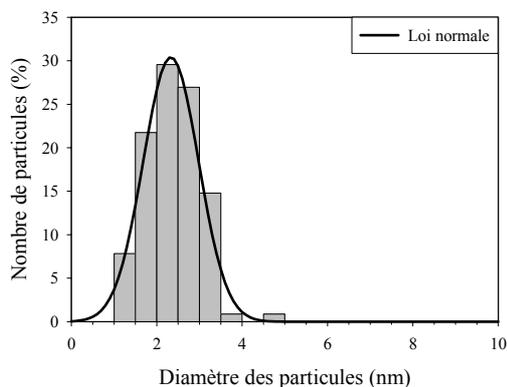


Figure IV-22 : Cliché de diffraction réalisé sur des particules d'Ag plus grosses ($\approx 20\text{nm}$).

Les distributions en taille des agrégats obtenues à partir d'images comme celles présentées précédemment, révèlent des profils plus étroits (figure IV-23), centrées respectivement sur 2,3, 2,5 et 2,9 nm pour le Co, le Cu et l'Ag. La taille moyenne des agrégats pour ces métaux semble finalement très peu dépendante de la nature du matériau mais est plutôt liée au procédé et aux paramètres utilisés.

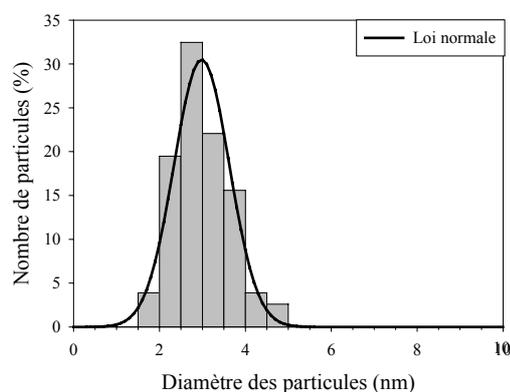
Pour les trois échantillons, les diagrammes de diffraction révèlent que les agrégats sont cristallisés dans une matrice d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 amorphe. Le cobalt et l'argent présentent un arrangement c.f.c.. Quant à celui du cuivre, il est plus difficile à déterminer mais semble être aussi c.f.c.. Dans les trois cas, la diffraction ne révèle aucune oxydation et un examen minutieux des images de METHR (figure IV-21 e, f) indique que s'il existe une couche "tampon" d'interface entre la matrice et son agrégat métallique, celle-ci est très fine ($< 0,5\text{ nm}$).

Agrégats de cobalt dans une matrice d'Al₂O₃



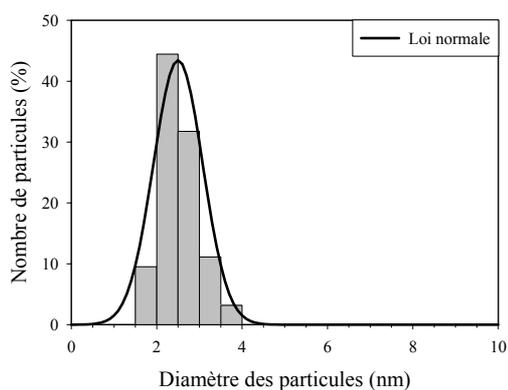
Taille (centre de la distribution)	2,3 nm
Taille moyenne	2,3 nm
Ecart type	0,7 nm
Largeur à mi-hauteur	1,5 nm

Agrégats d'argent dans une matrice d'Al₂O₃



Taille (centre de la distribution)	2,9 nm
Taille moyenne	3,0 nm
Ecart type	0,6 nm
Largeur à mi-hauteur	1,5 nm

Agrégats de cuivre dans une matrice d'Al₂O₃



Taille (centre de la distribution)	2,5 nm
Taille moyenne	2,5 nm
Ecart type	0,6 nm
Largeur à mi-hauteur	1,4 nm

Figure IV-23 : Distributions obtenues à partir des images MET de la figure IV-21 pour des agrégats de cuivre, de cobalt et d'argent (les approximations par des lois log-normales sont réalisées ici simplement pour donner les tailles les plus probables et les largeurs à mi-hauteur).

Les images MET nous ont permis de déterminer des distributions en taille pour des empilements d'agrégats mais aussi pour des agrégats noyés. La forme de ces distributions est bien plus large dans le cas d'un empilement d'agrégats que pour des agrégats isolés. Cette

différence trouve son explication directement dans le processus responsable du grossissement des nanoparticules.

En ce qui concerne l'empilement, les agrégats se forment en vol par accréation d'atomes puis une fois sur le substrat, même si la coalescence est faible à température ambiante, ce facteur est à prendre en compte et est source d'augmentation de la taille des agrégats et d'élargissement de la distribution en taille des agrégats comme le révèle la figure IV-15. Le collage entre deux particules peut résulter de deux processus différents. Le premier correspond au cas où deux particules viennent se déposer en un même endroit sur la surface, le second fait intervenir le processus de diffusion des agrégats sur la surface.

Une distribution en taille de type log-normale est donc révélatrice d'un phénomène de coalescence.

De plus, les distributions en taille concernant des empilements d'agrégats métalliques, obtenues sur des images MET et AFM, se caractérisent par une queue vers les grands diamètres. Cette dissymétrie s'explique aussi par la présence du processus de coalescence mis en jeu dans le mécanisme de formation des particules présentes dans ce type de films.

Dans le cas d'agrégats noyés en matrice, le collage entre deux particules est quasiment inexistant, puisqu'il faudrait que deux agrégats viennent se déposer simultanément en un même point et le phénomène de diffusion surfacique est bloqué par la matrice qui fige les agrégats. Les particules grossissent donc très peu par coalescence et gardent leur taille "originelle" provenant d'un phénomène de coagulation d'atomes en vol.

C'est pour ces raisons que les distributions obtenues dans le cas de matrice dopée, sont de formes beaucoup plus étroites et s'apparentent plus à un profil de distribution obtenu sur des agrégats en vol.

Ces profils de formes relativement "piquées" sont caractéristiques d'un mode de grossissement unique par collision entre monomères comme nous l'avons montré dans le chapitre III.

En accord avec nos résultats et comme le révèle la figure IV-15, la loi de distribution log-normale est parfaitement appropriée [7, 8] pour d'écrire, d'un point de vue statistique, la dispersion en taille de nanoparticules dont la croissance est réalisée par coalescence et attachements successifs de petits constituants.

IV- Estimation de l'effet de convolution lors des analyses AFM

L'un des inconvénients majeurs de la microscopie à force atomique en mode "contact" ou "tapping" est dû à la taille de la pointe (rayon de courbure d'environ 10 à 20 nm de diamètre) par rapport à la taille des particules observées (quelques nm). C'est ce que l'on appelle "l'effet de convolution de la pointe". A cause de cet effet de convolution, l'image d'une particule déposée sur une surface peut atteindre une vingtaine de nanomètres de diamètre, alors que le diamètre réel de la particule est d'environ 5 nm. Néanmoins, ce problème de convolution (figure IV-24) disparaît lorsque l'on mesure la hauteur des particules.

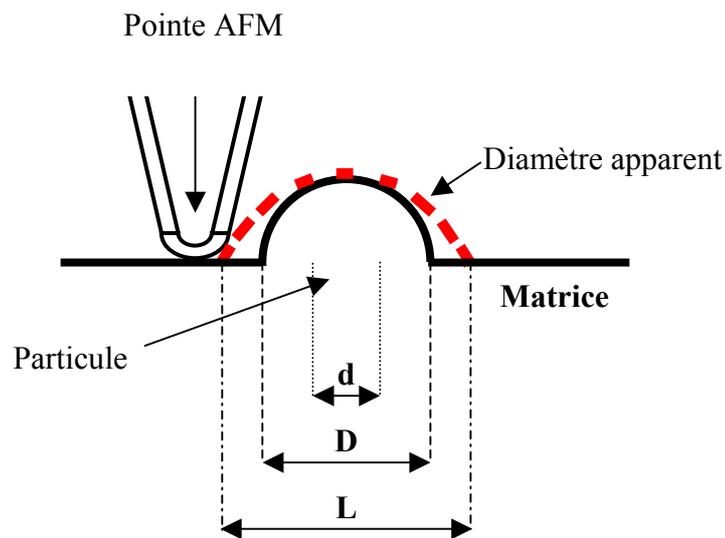


Figure IV-24 : Représentation de l'effet de convolution de la pointe lorsque l'on analyse une particule de petite dimension noyée dans une matrice.

En associant les mesures de taille effectuées par MET et AFM sur des échantillons similaires d'agrégats de Cu noyés en matrice d'alumine, une estimation moyenne de la majoration de la taille réelle d liée à la convolution de la pointe de l'AFM peut être déterminée.

Si l'on considère que nous sommes lors de la mesure, dans le cas de la figure IV-24, alors la hauteur mesurée en AFM est égale au rayon réel de l'agrégat ajouté à l'épaisseur de la couche de matrice recouvrant celui-ci : $\frac{d}{2} + \left(\frac{D}{2} - \frac{d}{2}\right) = \frac{D}{2}$.

Le diamètre des agrégats de cuivre a été mesuré à $d = 2,5$ nm par analyse MET (figure IV-23) et la hauteur en z , a été estimée par AFM à $\frac{D}{2} = 3,6$ nm. D'après ces résultats, l'épaisseur de la couche de matrice est donc de $e = 2,35$ nm.

Le diamètre réel D de la tache mesurée dans le plan xy en AFM est donc de $d + 2.e = 7,2$ nm. Or, lors des mesures effectuées par AFM, ce même diamètre a été mesuré à $L = 15,2$ nm, soit une majoration, liée à l'appareil, de 8 nm.

Cette estimation permet de rectifier toutes les distributions en taille d'agrégats obtenues à l'AFM. Ainsi, concernant les agrégats de cobalt empilés sur silicium (figure IV-10), la taille moyenne rectifiée obtenue par AFM est de 3,8 nm au lieu de 11,8 nm. Cette taille est en très bon accord avec celle obtenue par MET, à savoir 3,6 nm.

Pour ce qui concerne les agrégats de cuivre, de cobalt et d'argent empilés sur du verre, les tailles moyennes des particules sont respectivement rectifiées à 8,8 nm, 6,1 nm et 3,8 nm. Ces valeurs sont encore élevées par rapport aux résultats MET surtout dans le cas du cuivre (2,5 nm) et du cobalt (2,3 nm). Cette différence peut être attribuée à une oxydation (échantillon non recouvert de carbone) et/ou à un regroupement des particules par diffusion. La dimension de la pointe étant grande devant la distance entre deux agrégats nous avons dépassé son "pouvoir de résolution" et c'est une image de l'ensemble de l'agglomérat qui est fournie. Il est très difficile de distinguer la structure interne de ces agglomérats sans faire appel à un autre type de mesure qui pourrait indiquer si ces agrégats ont fusionné ou pas.

V- Conclusion

Grâce au dispositif expérimental que nous avons monté, il est possible de générer des dépôts d'empilements d'agrégats ou des couches composites nanostructurées, homogènes en épaisseur à 10 % près, sur des dimensions allant jusqu'à 36 mm².

Les observations en microscopie MET et AFM révèlent clairement la génération d'agrégats pour des métaux tels que le cuivre, le cobalt et l'argent. La taille des particules élémentaires synthétisées est très dépendante des conditions et des paramètres de dépôt mais est beaucoup moins sensible au type de matériau. Dans les conditions de fonctionnement que nous avons retenues, le diamètre moyen des agrégats élémentaires réalisés est d'environ 3 nm, ce qui correspond à 1100-1300 atomes.

Les distributions en taille, mesurées par MET, sur des agrégats noyés sont très étroites ce qui démontre que le dispositif mis au point génère bien, comme attendu, des agrégats de tailles assez semblables. Dans cette situation, le phénomène de croissance ne s'effectue que par accréation de monomère. Il est bien décrit par le modèle cinétique du chapitre III et est souligné par une distribution en taille fine.

L'élargissement des distributions mesurées par AFM ne reflète pas exactement ce qui est produit par le générateur mais résulte d'autres phénomènes comme la coalescence des agrégats élémentaires ou leur oxydation auxquels il faut ajouter des difficultés intrinsèques à ce type de mesures telle que la convolution par la "fonction pointe". Les distributions en tailles des particules sont alors mieux approximées par une loi log-normale que par la loi développée dans le modèle du chapitre III.

Dans tous les cas, les particules sont cristallisées cubique face centrée (c.f.c.). Lors du dépôt, les agrégats sont répartis aléatoirement sur la surface, ce qui constitue une multitude de petits cristaux disposés au hasard sans aucune direction cristalline préférentielle et ne fournissent pas de signature caractéristique en diffraction X conventionnelle (θ , 2θ).

Concernant l'empilement d'agrégats, ceux-ci peuvent diffuser légèrement sur la surface et coalescer mais sans fusionner, constituant ainsi de plus gros "amas". La morphologie de la surface des couches d'empilements, présentées en AFM, laisse penser que ce type de film présente une porosité élevée. Les agrégats de cuivre et de cobalt semblent très réactifs à l'oxygène, ce qui augmente leurs tailles moyennes. Une fine couche de carbone suffit à les protéger de toute forme d'oxydation.

Les agrégats noyés en matrice d' Al_2O_3 amorphe, avec un taux de dopage de 5 % en volume, gardent leur structure cristalline c.f.c.. Ces échantillons se prêtent bien à des études plus focalisées sur des particules individualisées. Une analyse HRMET montre que, s'il existe une interface entre l'agrégat et sa matrice, celle-ci est très fine ($< 0,5$ nm) et ne concerne qu'une monocouche atomique.

BIBLIOGRAPHIE : chapitre IV

- [1] C. Champeaux, Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université de Limoges, Réalisation de films supraconducteur YBaCUO par photoablation par laser à excimères : corrélations entre conditions d'élaborations et propriétés, N° 27-1992.
- [2] T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam, J. B. Wachtman, *Appl. Phys. Lett.* **52**, p1193 (1988).
- [3] A. Perez, P. Mélinon, V. Paillard, V. Dupuis, P. Jensen, A. Hoareau, J.P. Perez, J. Tuillon, M. Broyer, J.L. Vialle, M. Pellarin, B. Baguenard, J. Lerme, *Nanostr. Mat.* **6**, p 43-52 (1995).
- [4] H. Haberland, Z. Insepov, M. Moseler, *Phys. Rev. B* **51**, p11061 (1995).
- [5] A. Pillonnet, Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université de Lyon, Etude structurale et optique de guide d'onde planaires d'alumine pure et dopée (Chrome et Europium) élaborés par voie sol-gel et par ablation laser, N°10001-2002.
- [6] J.C. Orlianges, Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université de Limoges, Optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tétraédrique amorphe pur et dope ; propriétés des couches et intégration dans la fabrication de composant MEMS RF, N° 69-2003.
- [7] C.G. Granqvist, R.A. Buhrman, *J. Appl. Phys.* **47**, p2200 (1976).
- [8] T. Anderson, C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **48**, p1673 (1977).

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE
FILMS CONSTITUÉS
D'EMPILEMENTS D'AGRÉGATS DE
COBALT

Dans ce chapitre, nous ferons parfois référence à deux publications qui ont été reportées directement à la fin de cette section. L'une est soumise à Journal of Applied Physics (publication I), l'autre est parue dans Applied Surface Science (publication II).

Désormais, à partir du générateur développé, nous savons synthétiser des agrégats de cobalt de forme sphérique cristallisés dans la phase c.f.c. et ayant un diamètre avoisinant les 3 nm (2,3 nm pour des agrégats noyés et 3,6 nm pour des agrégats empilés). Dans cette gamme de taille, ces agrégats sont superparamagnétiques au-dessus de 30 K (voir chapitre I).

Maintenant, lorsque l'on empile ces agrégats sur un substrat, plusieurs interrogations demeurent. Allons nous obtenir des couches présentant un comportement superparamagnétique ou ferromagnétique ? Pour l'interprétation des résultats, devons nous considérer des entités élémentaires magnétiques indépendantes ou bien couplées si fortement que le comportement global du film est proche d'un solide continu ? Nous allons essayer dans ce chapitre d'élucider ces questions.

Dans un premier temps, nous allons examiner le comportement macroscopique magnétique des films constitués d'empilements d'agrégats. A ce titre, les couches seront considérées comme continues et l'interprétation de leurs comportements magnétiques se fera à l'aide de modèles utilisés pour des films continus.

Ensuite, des analyses de microscopie à forces atomiques (MFM) associées à des caractérisations obtenues par magnétomètre à échantillon vibrant (VSM), nous permettront d'identifier et de discuter des entités élémentaires et de leurs interactions.

I- Magnétisme macroscopique de couches d'empilements d'agrégats, VSM (Vibrating Sample Magnetometer)

Afin de connaître le comportement magnétique macroscopique de nos échantillons, nous avons utilisé le "Vibrating Sample Magnetometer" (VSM) (Chapitre II, §III-5) du Laboratoire Louis Néel de Grenoble. A cette occasion, je remercie de nouveau vivement Dominique Givord de m'avoir accueilli dans le laboratoire, de m'avoir guidé et d'avoir

enrichi par de nombreuses discussions ma pauvre connaissance initiale du monde du magnétisme.

Nous avons choisi d'étudier l'orientation de la direction d'aimantation pour des épaisseurs de films supérieures à 50 nm. En effet, en dessous de cette épaisseur, plusieurs auteurs comme M. Hehn [1] ont montré une direction d'aimantation située dans le plan due à l'anisotropie de forme de la couche. Au fur et à mesure de l'augmentation de l'épaisseur des films, une composante de l'aimantation perpendiculaire apparaît et la composante dans le plan disparaît.

I-1- Premiers résultats

La figure V-1 montre l'évolution de l'aimantation M d'une couche d'épaisseur de 50 nm constituée d'un empilement d'agrégats de cobalt ayant les caractéristiques rapportées dans le chapitre IV, en fonction du champ magnétique $\mu_0 H_{app}$ appliqué parallèlement au plan de la couche. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un VSM pour cinq températures : 15 K, 50 K, 100 K, 200 K et 300 K.

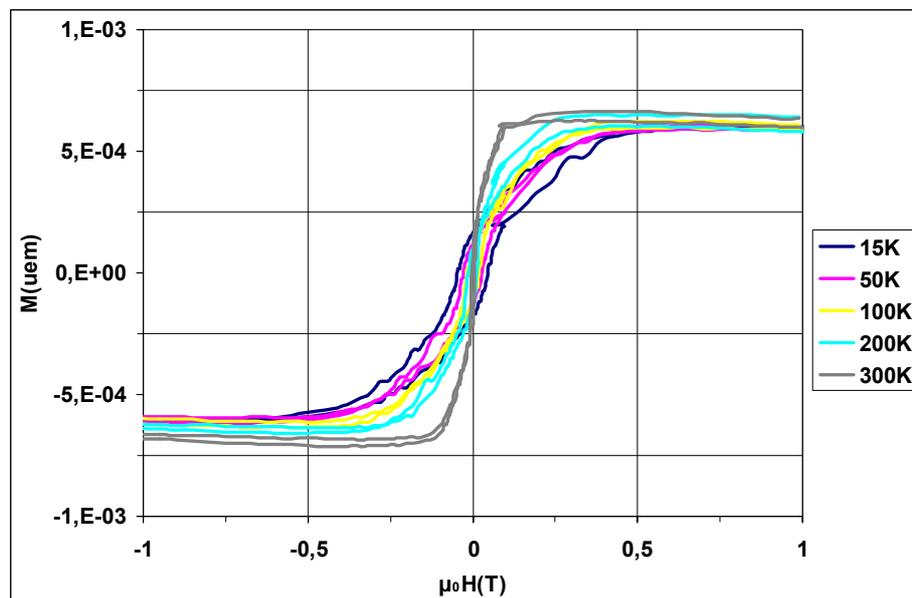


Figure V-1 : Evolution de la réponse magnétique d'une couche constituée d'un empilement d'agrégats de cobalt (50 nm) en fonction de la température pour un champ appliqué dans le plan du film.

Les courbes obtenues entre 15 K et 300 K sont typiques de la réponse magnétique d'un matériau ferromagnétique (saturation magnétique et courbe d'hystérésis) présentant une anisotropie. Le champ magnétique requis pour atteindre la saturation de l'aimantation diminue lorsque la température augmente de $\mu_0 H_{app} \approx 0,5$ T pour 15 K à $\mu_0 H_{app} \approx 0,15$ T pour 300 K. Ce comportement traduit une diminution de l'anisotropie magnétique. Une faible coercivité existe, de l'ordre de $\mu_0 H_c \approx 0,05$ T à 15 K.

Sur la figure 7 de la publication I, l'aimantation relative M/M_s (M_s aimantation à saturation) est reportée pour une épaisseur de film d'empilements d'agrégats de 100 nm. Les courbes sont cette fois-ci tracées individuellement à 15 K, 100 K et 300 K. On voit nettement la présence de deux changements de pente (cassures) des trois courbes pour de faibles valeurs du champ magnétique appliqué ($< 0,1$ T) et pour des champs plus élevés ($> 0,15$ T). La première "cassure" se produit toujours pour la même valeur de M_r/M_s (M_r aimantation rémanente) quelque soit la température. Nous avons vérifié qu'elle ne dépendait que de l'épaisseur de la couche. Ce changement brutal de pente apporte la preuve que le système possède une structure de type "domaines magnétiques en bandes" avec une composante de l'aimantation dans le plan des couches et une autre composante perpendiculaire à ce plan [2]. La deuxième "cassure", beaucoup plus prononcée que la première, se produit lorsque le champ magnétique a vaincu l'anisotropie magnétique. Elle dépend fortement de la température et se produit autour de 0,15 T pour une température de 300 K et à 0,5 T pour une température de 15 K.

Remarque :

La valeur de l'aimantation mesurée au-delà du champ de saturation ne dépend pratiquement pas de la température dans la gamme étudiée. Ce résultat s'interprète en considérant le fait que la température de Curie du cobalt est de 1388 K, très supérieure à la température de mesure. La diminution attendue de l'aimantation spontanée de 15 K à 300 K est alors très faible, de l'ordre de 3 % [3]. Elle n'a pas pu être détectée par les présentes mesures.

I-2- Réponse magnétique de la couche avec le champ appliqué perpendiculairement au plan du substrat

La courbe d'aimantation perpendiculaire (figure V-2) est caractéristique d'une structure en domaines à aimantation perpendiculaire telle qu'elle a pu être décrite par Kooy et

Enz [4]. La direction de l'aimantation est dans la direction de l'axe \vec{c} (axe de croissance de l'empilement) au centre de chaque domaine. Son orientation est alternativement positive ou négative lorsque l'on passe d'un domaine à un autre.

Le cycle d'aimantation présenté en figure V-2 peut être suivi en utilisant le modèle [4]. Les régions blanches correspondent à des secteurs où les moments magnétiques sont parallèles entre eux, de même sens, perpendiculaires au plan de la couche. Il en est de même pour les zones noires, seul le sens des moments change et est opposé à celui des secteurs blancs.

On peut suivre la courbe en partant du champ de saturation positif (a) (tous les moments sont alignés dans un sens (blanc)). En diminuant le champ magnétique appliqué, des bulles noires se forment puis s'allongent et grossissent par mouvement des parois entraînant une variation quasi-linéaire de M/M_s en fonction du champ appliqué $\mu_0 H_{app}$. Un champ démagnétisant perpendiculaire est créé et stabilise la structure en domaines en opposant une pression magnétique à celle du champ appliqué et freine la propagation des domaines. Lorsque le champ appliqué se rapproche de zéro, les bulles se rapprochent et une interaction répulsive se produit entre elles ce qui entraîne une progression des parois plus difficiles. L'aimantation ne suit plus exactement une variation linéaire, induisant une aimantation rémanente non nulle. Ainsi lorsque $\mu_0 H_{app} = 0$, la structure en domaine est constituée de bulles allongées en interaction les unes avec les autres.

Lorsque le champ magnétique appliqué change de sens, les bulles allongées noires se connectent entre elles, faisant apparaître alors un ensemble de bulles blanches qui, au fur et à mesure de l'augmentation du champ dans les valeurs négatives, vont diminuer pour disparaître.

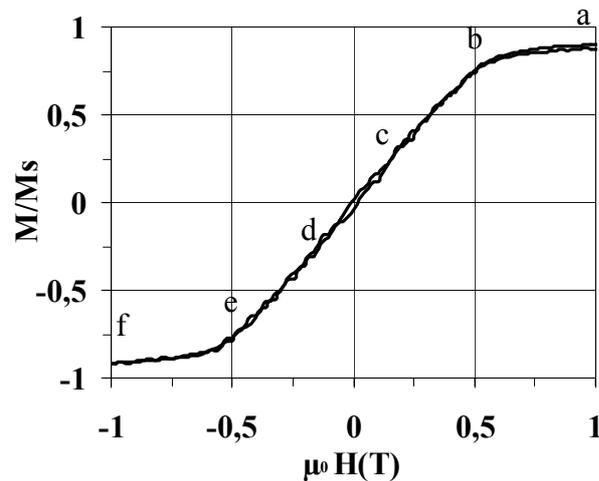
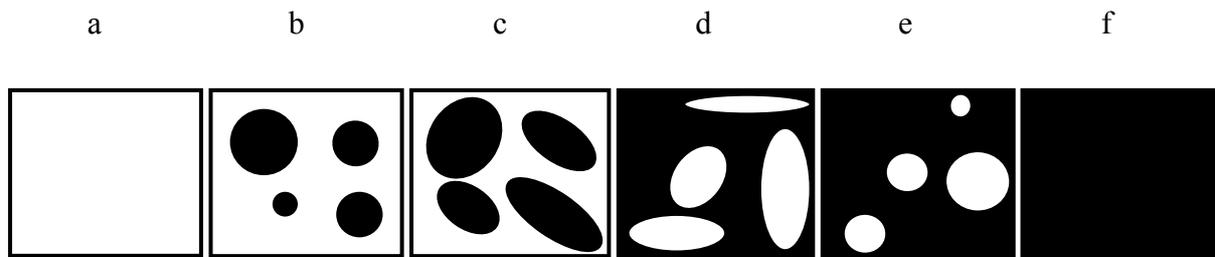


Figure V-2 : Cycle d'aimantation obtenu à 300 K avec le champ appliqué perpendiculairement à une couche d'empilements d'agrégats de cobalt de 100 nm d'épaisseur. Les schémas a, b, c, d, e, f, représentent la structure en domaines magnétiques pour différentes valeurs de $\mu_0 H$.

I-3- Réponse magnétique de la couche avec le champ appliqué parallèlement au plan du substrat

Lorsque le champ magnétique est appliqué dans le plan de la couche, le processus d'aimantation est complètement différent de celui évoqué précédemment en champ perpendiculaire.

La courbe d'aimantation planaire est caractéristique d'une rotation cohérente, décrite par Muller [5], vers un axe difficile. Son étude est menée dans le cas d'un échantillon comportant une structure en domaines. L'interprétation de la forme de la courbe sera faite à l'aide du modèle de Muller.

Partant du champ de saturation positif (figure V-3 (a)), où toute l'aimantation est orientée dans la direction du champ appliqué, une structure en domaines magnétiques de type "weak stripe" est créée lorsque le champ magnétique devient inférieur au champ de saturation

(b). Plus le champ magnétique appliqué diminue, plus la composante perpendiculaire d'aimantation augmente car le champ magnétique ne peut vaincre l'anisotropie qui force l'aimantation à être perpendiculaire au plan de la couche. Cette réorientation d'aimantation se fait par rotation cohérente des moments magnétiques dans chaque bande. Ainsi, en l'absence de champ magnétique appliqué, la structure est constituée de bandes à aimantation perpendiculaire. Elles sont séparées par des parois où l'aimantation, au centre de la paroi, est dirigée dans le sens du champ de saturation que nous avons appliqué au départ du cycle. L'aimantation rémanente attribuée à la rémanence des parois est alors non nulle et varie en fonction de l'épaisseur de la couche.

Lorsque le champ appliqué change de sens (d), l'aimantation dans les domaines amorce une rotation dans la direction du champ. Au centre des parois, l'aimantation reste dans le plan mais est toujours opposée au champ. Arrivée au champ coercitif $-H_c$, l'aimantation dans toutes les parois se retourne subitement entraînant un saut dans la courbe d'aimantation. La fin du cycle est obtenue par rotation cohérente de l'aimantation des domaines dans la direction du champ appliqué.

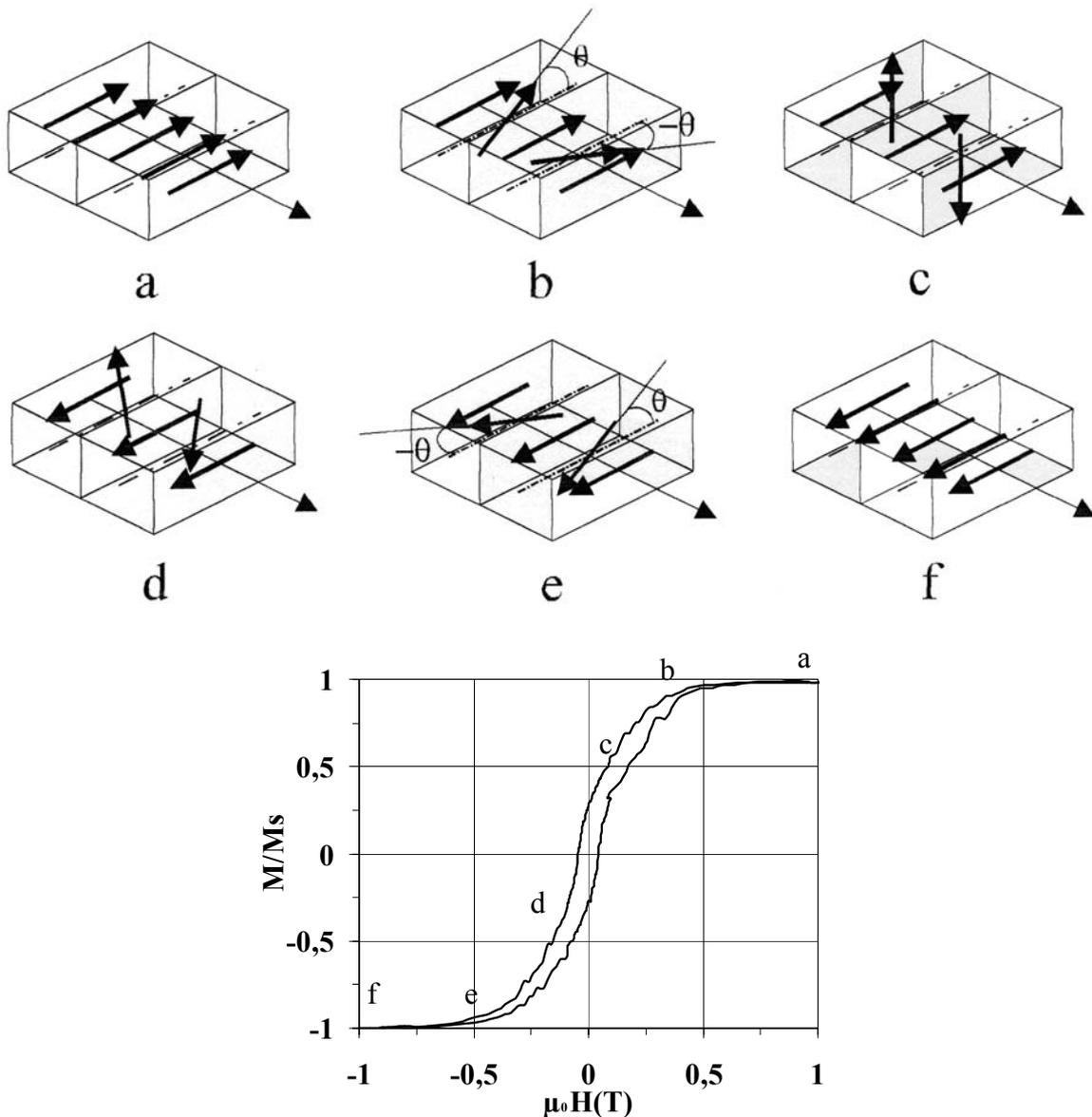


Figure V-3: Cycle d'aimantation obtenu à 15 K avec le champ appliqué parallèlement à une couche d'empilement d'agrégats de cobalt de 100 nm d'épaisseur. Les schémas représentent la structure en domaines pour différentes valeurs de $\mu_0 H$.

I-4- Aimantation à saturation et densité du matériau

Connaissant le volume des couches d'empilements d'agrégats étudiées, nous avons accès à l'aimantation à saturation M_s à partir des courbes d'aimantations obtenues. Le résultat est entaché essentiellement de deux incertitudes liées à l'erreur de mesure du volume magnétique et à l'erreur due au VSM.

Quelle que soit l'épaisseur de la couche d'empilement et compte tenu des erreurs de mesures, M_s s'est révélée constante et égale à $760 \pm 60 \text{ emu/cm}^3$. Cette valeur est à comparer au 1422 emu/cm^3 obtenu pour le cobalt massif.

Les mesures effectuées en MET haute résolution (Chapitre IV) nous ont montré que les agrégats empilés de cobalt ont une taille moyenne de 3,6 nm de diamètre. Dans cette gamme de taille, il a été montré que le moment magnétique par atome est sensiblement le même que dans le cas du solide massif. Ce n'est qu'en dessous de 2 nm de diamètre que l'on observe un rehaussement significatif du moment magnétique par atome [6, 7]. Par conséquent la diminution d'aimantation à saturation ne peut provenir que de deux phénomènes principaux : la différence de densité entre la couche d'empilement et la couche massive continue ainsi que les effets de "peaux mortes" dus à la présence d'oxyde dans le cas d'empilement. Nous avons montré au Chapitre IV que la présence d'oxyde dans les couches protégées était certainement très faible. Donc, si l'on impute la différence d'aimantation à saturation uniquement à la densité de la couche, on peut la déduire de la mesure de l'aimantation à saturation. Ainsi la densité d de nos couches d'empilements d'agrégats est estimée à $d = 53 \pm 5\%$. Cette valeur est en bon accord avec celle trouvée par J.P. Perez utilisant le même procédé pour empiler des agrégats de fer composés de 150 atomes chacun : 62 % [8].

I-5- Comparaison couche continue - empilement d'agrégats

Nous avons cherché à comparer les propriétés magnétiques des couches d'empilements d'agrégats de cobalt à des couches continues de cobalt que nous avons réalisées par PLD conventionnelle.

En appliquant un champ parallèle, la couche élaborée par PLD sature très vite à M_s pour $\mu_0 H \approx 0,16 \text{ T}$. Cela prouve que ce film mince possède principalement une aimantation planaire du fait de l'anisotropie de forme.

Dans le cas des couches de cobalt hexagonal, d'épaisseur supérieure à 50 nm, on observe que l'aimantation présente en général une certaine composante perpendiculaire au champ [9]. Ceci suggère que nos films préparés par PLD à température ambiante n'ont pas la structure hexagonale compacte. Il a été confirmé par une analyse par diffraction des rayons X (θ , 2θ), que la structure de nos couches continues déposées par PLD est plutôt de phase cubique face centrée (figure V-4).

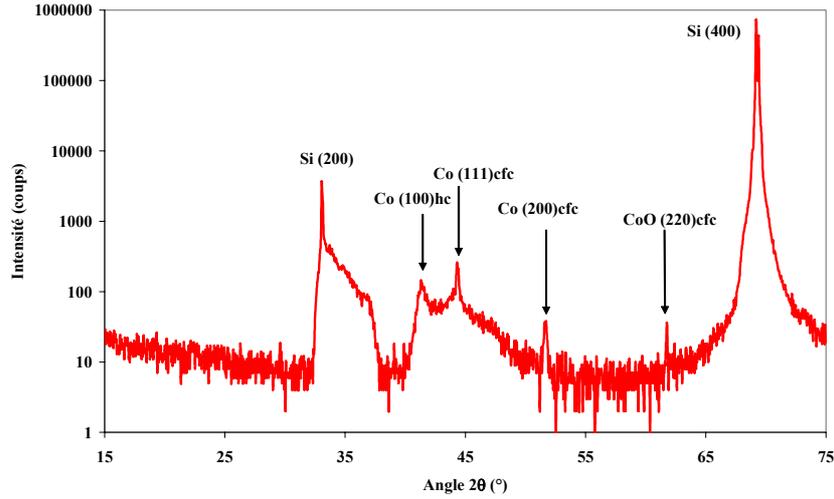


Figure V-4 : Spectres de diffraction X (θ , 2θ) d'une couche continue de cobalt réalisée par PLD à température ambiante.

Contrairement à la couche continue PLD, la couche composée d'agrégats sature beaucoup plus difficilement à $\mu_0 H \approx 0,5$ T (publication I, figure 8). Cela tend à démontrer que le film composé d'agrégats, contrairement à la couche continue, présente une composante perpendiculaire au plan, avec une anisotropie magnétocristalline significative. Ces résultats seront confirmés plus tard par des analyses MFM.

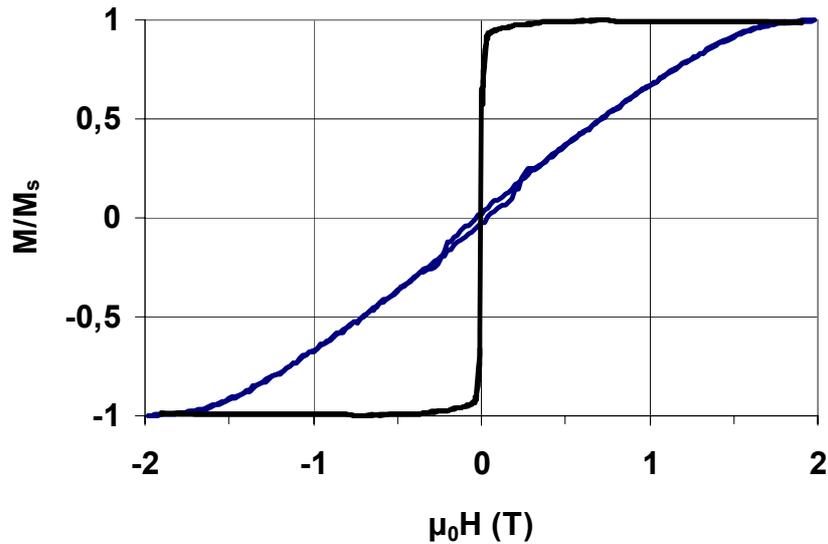


Figure V-5 : Réponse magnétique à 15 K d'une couche continue de cobalt réalisée par PLD (—) soumis à un champ perpendiculaire au plan du film, (—) soumis à un champ parallèle au plan du film.

En champ perpendiculaire, il est beaucoup plus facile de saturer la couche d'agrégats (saturation à $\mu_0 H \approx 0,5$ T) que celle réalisée par PLD (saturation à $\mu_0 H \approx 1,70$ T, figure V-5). Sur la base de la description des processus d'aimantation ci-dessus, la faible valeur du champ de saturation suggère que l'aimantation des couches d'agrégats est inférieure à celle des films denses.

Remarque :

Sur un échantillon d'empilement d'agrégats de 100 nm d'épaisseur protégé par une fine couche de carbone, plusieurs cycles d'aimantation ont été réalisés à 15 K. La descente en température a été réalisée sous 2 teslas et à champ nul. Nous avons constaté que, quelle que soit la température, ces courbes restent centrées sur le champ nul, alors que des décalages sont attendus en présence d'oxyde CoO [10, 11, 12, 13]. En effet, en présence de CoO, le couplage d'échange entre une couche de cobalt Co et son oxyde antiferromagnétique CoO entraîne un décalage en champ des courbes d'aimantation. Ceci confirme et complète les résultats de diffraction obtenus en MET (Chapitre IV) qui montraient une absence d'oxyde dans les films constitués d'agrégats de cobalt lorsque ceux-ci étaient protégés par une fine couche de carbone.

II- Magnétisme microscopique : les résultats MFM

Il faut tout d'abord préciser les conditions exactes d'étude par microscopie à force magnétique de nos échantillons. Nous avons examiné la structure locale de l'aimantation dans nos couches d'empilements d'agrégats de cobalt par MFM en champ nul. Les domaines ont été visualisés dans deux états magnétiques bien définis. Premièrement, des échantillons ont été analysés post-dépôt sans application d'un quelconque champ magnétique. Dans un second temps, d'autres échantillons ont été réalisés en appliquant pendant ou post-dépôt un aimant permanent induisant un champ perpendiculaire ou dans le plan du substrat. Ces films ont ensuite été étudiés en MFM.

Concernant tous nos films, les contrastes sombre et clair sont localisés sur des domaines à aimantation perpendiculaire, alternativement aimantés positivement et négativement selon l'axe \bar{c} correspondant à l'axe de croissance de l'empilement.

II-1- Premiers résultats

Les films d'empilements d'agrégats de cobalt d'épaisseur inférieure à 50 nm présentent un signal MFM très faible. Par contre au-dessus de cette épaisseur critique, une aimantation perpendiculaire au plan de la couche est clairement révélée. Cette constatation est en bon accord avec la référence [1, 2] où l'auteur montre, concernant des films continus de cobalt cristallisé dans la phase hexagonale compacte, une transition de l'aimantation dans le plan de la couche vers une aimantation perpendiculaire au plan du film en passant de 10 nm à 50 nm.

Une première image type est présentée sur la figure V-6-a, et est représentative de tous les films d'empilements d'épaisseur comprise entre 50 et 550 nm que nous avons analysés dans ces conditions (publication II, figure 4, f-g). Cette cartographie magnétique a été réalisée sur un empilement d'agrégats de cobalt de 250 nm d'épaisseur. Nous voyons un assemblage de multi-domaines magnétiques. Cette image montre qu'il existe dans nos couches d'empilements une anisotropie magnétique perpendiculaire au plan de la couche et confirme les résultats précédents obtenus avec le VSM.

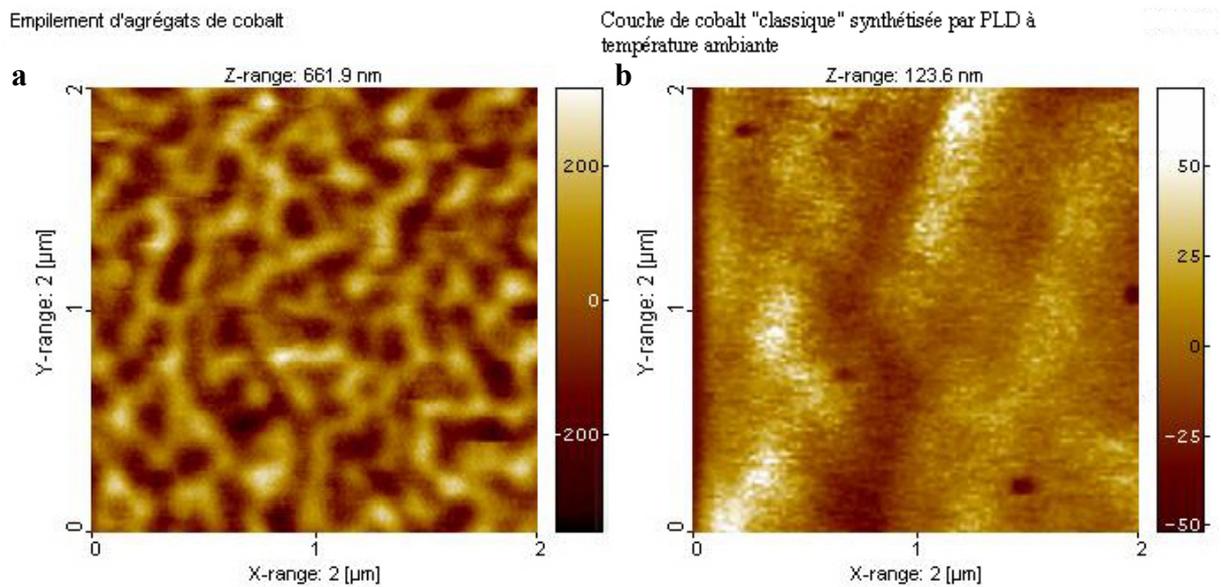


Figure V-6 : Images MFM réalisées sur : a- un empilement d'agrégats de cobalt de 250 nm d'épaisseur, b- un film continu de cobalt de 100 nm d'épaisseur synthétisé par PLD conventionnelle à température ambiante.

Chaque domaine magnétique est plus grand d'au moins un ordre de grandeur que la taille d'une nanoparticule investiguée précédemment (Chapitre IV). Il existe donc un couplage entre les agrégats élémentaires de taille typique 3,6 nm sur une échelle supérieure au diamètre d'une particule pour former de plus grands domaines magnétiques.

La structure est constituée d'un labyrinthe de petits domaines dans lequel différentes branches se connectent, pour certaines à 120° les unes des autres. Il apparaît aussi des bulles circulaires et des bulles plus allongées sans qu'il y ait apparemment de direction privilégiée dans laquelle elles s'orientent. Ce type de structure stable a déjà été trouvé dans le cadre de travaux sur des monocristaux de grenats [14].

Sur la figure V-6-b, l'image MFM a été réalisée sur une couche continue de cobalt synthétisée par PLD conventionnelle à température ambiante. Le comportement magnétique apparaît bien différent de celui observé sur la figure V-6-a. Les domaines sont nettement moins marqués et l'épaisseur plus faible du film continu, comparée à celle de la couche d'agrégats, n'explique pas entièrement la grande différence observée dans le contraste en z (123,6 nm pour la couche PLD contre 661,9 nm concernant l'empilement d'agrégats). Les domaines magnétiques ont des surfaces beaucoup plus grandes (de l'ordre de 500 nm^2). Ces

constatations prouvent que pour le film synthétisé par PLD, l'aimantation est plutôt dans le plan et la composante perpendiculaire, si elle existe, est très faible.

Un examen détaillé des images MFM et de leurs correspondances topographiques AFM (publication II, figure 1-a, b), nous a montré que la limite d'un domaine magnétique correspondait toujours à un "bord" de particules. Ce résultat est en parfait accord avec les observations de S.A. Koch et al. [15]. Autrement dit, une particule n'est jamais "coupée en deux" par la limite d'un domaine magnétique. Cela veut dire que pour nos empilements, les agrégats de cobalt de 3,6 nm de diamètre sont monodomains. On peut cependant penser qu'il existe une taille de particule critique, au delà de laquelle l'agrégat possèdera plusieurs domaines magnétiques.

II-2- Application d'un champ pendant ou après dépôt

Comme indiqué dans la publication II, nous avons observé la formation de domaines magnétiques en forme de bandes "stripes" mais aucune différence entre l'application d'un champ (0,5 T) pendant ou postérieur au dépôt n'a pu être mise en évidence. Cela signifie que si l'aimant joue un rôle sur les agrégats pendant le dépôt quand ils arrivent sur le substrat, celui-ci ne peut être que très faible voir nul. De plus, une fois le dépôt terminé, dans le cas de l'aimant appliqué parallèlement au plan de la couche, il est facile de changer l'orientation des bandes d'un angle θ en tournant l'aimant d'autant. Ceci signifie que nous visualisons avec la MFM le dernier état d'aimantation de la couche. Ces états sont dits "rémanents".

II-2-1- Aimant appliqué dans le plan de la couche

Les figures (V-8-a) et (3, b et 4, a-e, publication II) montrent des structures constituées de bandes orientées dans la direction du champ magnétique appliqué avant la mesure. Notons sur ces figures, que des contrastes clairs s'arrêtent au milieu de l'image dans un fond sombre, formant ce que l'on peut appeler une "dislocation magnétique" par analogie avec les dislocations structurales liées à des contraintes mécaniques. Ceci confirme bien que les contrastes mesurés correspondent à des domaines magnétiques car une paroi magnétique ne peut présenter un tel comportement. En effet, celle-ci doit se refermer sur elle-même, rencontrer un bord du film ou se prolonger par une autre paroi.

II-2-2- Aimant appliqué perpendiculairement au plan de la couche

La structure (non présentée ici) ne présente pas de changement significatif par rapport à celle de la figure V-6-a. De plus, si nous appliquons ce champ perpendiculaire à une structure en bande, l'organisation des domaines magnétiques reste inchangée. Ce résultat indique que probablement le champ appliqué de 0,5 T est insuffisant pour modifier la structure magnétique du film. Ce résultat est en accord avec la référence [16, 17] où l'auteur, pour un film continu de cobalt h.c. possédant une structure en bande, n'observe une "cassure" des bandes qu'au-delà de 1 T.

Toutes les investigations précédentes ont été réalisées pour 8 films d'empilements d'agrégats de cobalt, d'épaisseurs comprises entre 50 et 550 nm. Nous avons systématiquement retrouvé des comportements magnétiques similaires. En outre, les comparaisons ont montré que la forme des domaines, pour un état magnétique donné, est indépendante de l'épaisseur du film. Par contre, nous avons remarqué que la largeur des domaines est une fonction de l'épaisseur.

II-3- Variation de la taille des domaines avec l'épaisseur du film

L'échelle de la figure V-7-a a été choisie volontairement très grande ($100 \mu\text{m}^2$) par rapport à nos dimensions caractéristiques (une dizaine de nanomètres) pour bien montrer la bonne homogénéité magnétique de nos échantillons, régularité que nous avons déjà constatée lorsqu'il s'agissait de la topographie (figure IV-11). La transformée de Fourier (figure V-7-b) réalisée sur cette image est un anneau centré sur l'origine des k (vecteur d'onde dans l'espace de Fourier). Elle montre, d'une part qu'il existe une longueur de corrélation propre à cet échantillon et d'autre part, qu'il n'y a aucune direction privilégiée. L'épaisseur de l'anneau peut provenir de défauts magnétiques dus à la couche et d'une dérive de balayage. Le rayon moyen de cet anneau est inversement proportionnel à la distance de corrélation que nous pouvons ainsi déterminer.

Empilement d'agrégats de cobalt

TF réalisée sur l'image MFM obtenue sur l'empilement d'agrégats de Co

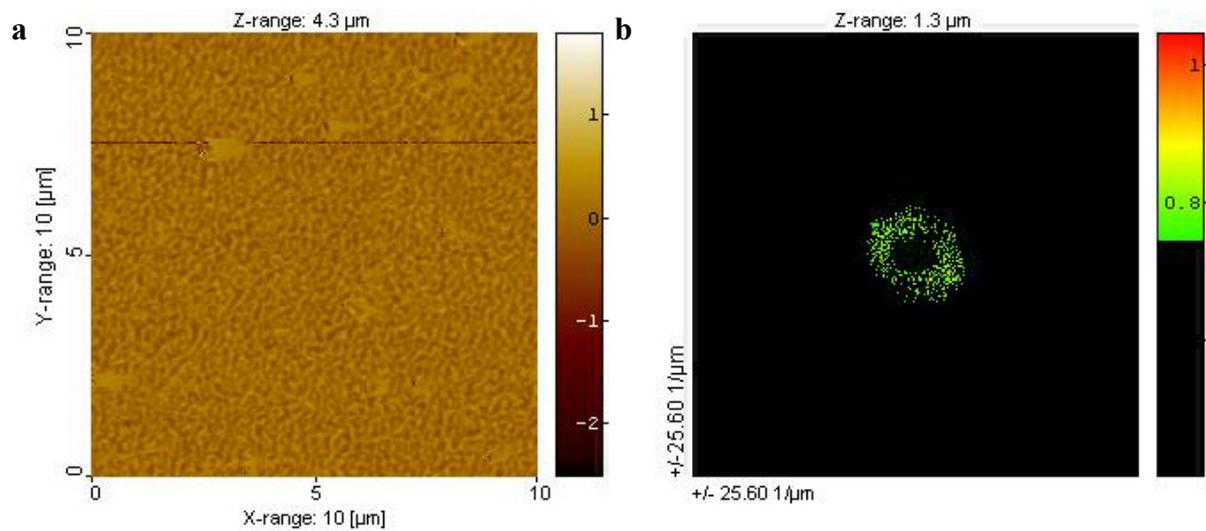


Figure V-7 : a- Image MFM réalisée sur un empilement d'agrégats de cobalt de 250 nm d'épaisseur, b- transformée de Fourier associée.

Maintenant, si nous appliquons un champ magnétique parallèle au plan de la couche pendant sa formation ou post-formation, les domaines magnétiques vont s'aligner créant alors une structure en bande (figure V-8).

Empilement d'agrégats de cobalt orienté par un aimant

TF réalisée sur l'image MFM (agrégats de Co orienté par aimant)

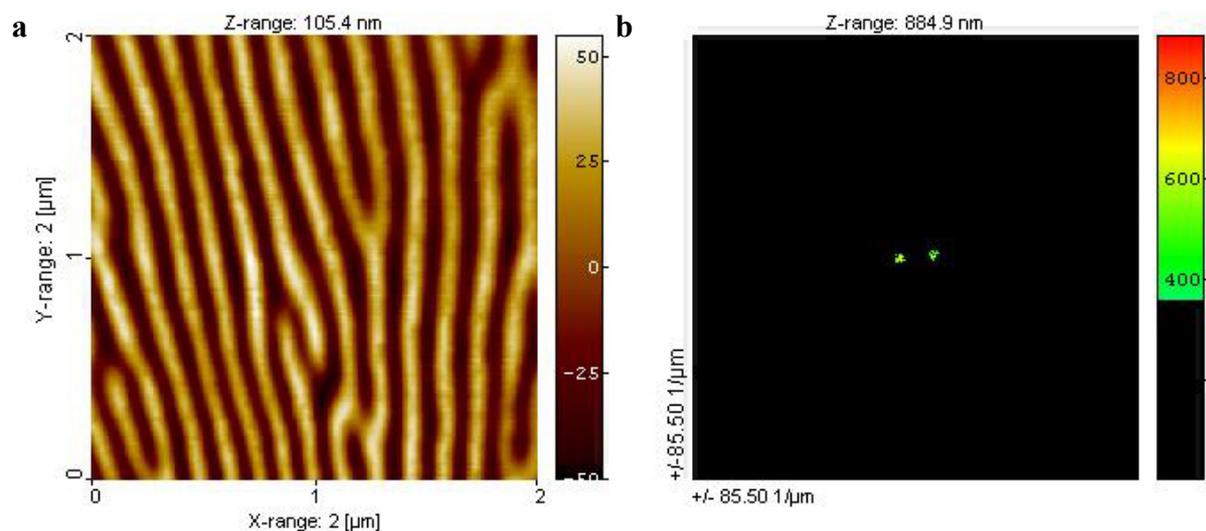


Figure V-8 : a- Image MFM d'un empilement d'agrégats de cobalt de 90 nm d'épaisseur réalisée sous un champ magnétique de 0,5 T appliqué dans le plan du substrat pendant le dépôt, b- transformée de Fourier associée.

Cette structure se traduit directement dans la transformée de Fourier par deux petites taches symétriques par rapport à l'origine des k . Le vecteur d'onde de la modulation des bandes dans l'espace de Fourier n'a donc plus qu'une seule composante longitudinale k_x qui est orthogonale aux bandes dans l'espace direct. Les deux taches ne sont pas exactement alignées suivant l'axe x car, dans l'espace direct, les bandes sont légèrement inclinées par rapport au côté de l'image. De plus, ces taches ne sont pas des points parfaits ce qui traduit la présence de défauts magnétiques et de dislocations magnétiques. Néanmoins, grâce à cette transformée de Fourier, nous pouvons déterminer la distance récurrente entre les domaines magnétiques.

A partir des transformées de Fourier réalisées sur les images MFM obtenues à partir des couches d'empilements d'agrégats, nous avons constaté que la largeur des domaines (largeur des périodes dans le cas d'une structure en bande) est indépendante de l'état magnétique de l'échantillon.

Quelque soit l'état d'aimantation de ces couches, nous avons mis en évidence une relation entre la distance caractéristique λ séparant deux domaines magnétiques de même signe et l'épaisseur de l'empilement t .

La période des domaines augmente avec l'épaisseur de la couche et suit une loi de variation croissante et proportionnelle à la racine de l'épaisseur de l'empilement (publication II, figure 6). Cette variation est en parfait accord avec la loi proposée par Kittel [18] et adaptée à toutes les épaisseurs par Kooy et Enz [4] :

$$\lambda^2 = 2 \cdot \pi^2 \cdot t \cdot \sigma_w \cdot \frac{1 + \sqrt{\mu}}{16 \cdot M_s \cdot \varepsilon} \quad (\text{V-1})$$

où $\mu = 1 + 2 \cdot \pi \cdot M_s^2 / K$, ε est un facteur numérique faiblement dépendant de μ et considéré comme une constante égale à 1,05, t est l'épaisseur du film et λ la périodicité des domaines. A partir du fit des résultats expérimentaux par le modèle, nous en déduisons l'énergie de paroi σ_w .

III- Discussion

Nous ne nous intéresserons ici qu'aux couches dont les épaisseurs sont supérieures ou égales à 50 nm. Dans tous les cas, les empilements d'agrégats de cobalt superparamagnétiques ont engendré des films présentant des comportements ferromagnétiques. Les différentes caractéristiques ont été révélées par VSM et MFM. A ce stade, deux explications peuvent être données :

- soit les grains, possédant une symétrie sphérique en vol, sont devenus brusquement ferromagnétiques sous l'action d'anisotropie d'interface, d'anisotropie de forme et d'anisotropie magnétostatique, qui ont trouvé leurs origines dans le changement de forme, la création d'interface et l'apparition de contraintes mécaniques lors de l'impact du grain sur le substrat,

- soit il se produit des interactions entre les nanoparticules superparamagnétiques déposées sur le substrat, et ces couplages de type dipolaire ou d'échange donnent naissance au comportement ferromagnétique des empilements.

Au dessus de 100 K, des analyses réalisées sur des agrégats de cobalt (3 nm de diamètre), synthétisés par LECBD, noyés et isolés en matrice, ont montré un comportement superparamagnétique des grains [19]. Cela signifie que, même si l'impact de la particule sur le substrat génère une anisotropie magnétique, celle-ci n'est pas assez importante pour bloquer son moment magnétique et vaincre l'énergie thermique.

Il faut donc raisonnablement envisager l'existence de couplages entre les particules.

- En ce qui concerne le couplage d'échange, la qualité du contact et les dimensions de surfaces de contact entre grains sont des paramètres cruciaux. Nos films d'empilements, protégés par une fine couche de carbone, semblent épargnés par des contaminations tels que les différents types d'oxydes de cobalt. De plus, la diffraction des électrons (Chapitre IV) n'a révélé qu'une phase cristalline de Co c.f.c.. Donc, la jonction entre les nanoparticules devrait être "bonne". Par contre, nous n'avons pas pu évaluer la surface moyenne de contact entre grains mais celle-ci doit être relativement faible. Le couplage d'échange A sera quantifié plus tard par deux méthodes. Tout d'abord grâce à un calcul à l'aide de l'énergie de paroi puis par application sur nos couches du modèle d'anisotropie aléatoire (Random Anisotropy Model) développé initialement par Chudnovsky [20, 21, 22].

• A propos de l'interaction dipolaire de chaque grain avec ces plus proches voisins : l'interaction magnétique d'une particule de moment magnétique μ_1 avec une autre de moment μ_2 , séparée de centre à centre d'une distance d , entraîne la création d'un champ magnétique. Le champ magnétique B_{dip} agissant sur le dipôle magnétique μ_1 et dû au dipôle μ_2 placé à une distance d_{12} , s'exprime dans le cas général par [23]:

$$\vec{B}_{dip} = \frac{3(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{d}_{12}) \cdot \vec{d}_{12} - \vec{\mu}_2 \cdot d_{12}^2}{d_{12}^5} \quad (V-2)$$

En considérant les tailles de particules comme identiques et l'égalité entre les normes des moments $\|\vec{\mu}_1\| = \|\vec{\mu}_2\| = \mu$, on obtient :

$$B \propto \frac{\mu}{d^3} \quad (V-3)$$

pour chaque grain on a $\mu = V \cdot M_s = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_a^3 \cdot M_s$, où V est le volume de la particule, R_a le rayon moyen de la particule et M_s l'aimantation à saturation. Comme dans ce cas, ce sont les interactions entre plus proches voisins qui dominant, le champ dipolaire sera de la forme :

$$B_{dip} \propto \sqrt{Z} \cdot M_s \cdot \left(\frac{R_a}{d}\right)^3 \quad (V-4)$$

où Z est le nombre effectif de voisins de chaque particule ($Z=12$ comme pour les structures métalliques amorphes). La racine carrée traduit le fait que l'interaction dipolaire peut être positive ou négative suivant les fluctuations statistiques des moments.

En prenant 53 % comme valeur pour $\left(\frac{R_a}{d}\right)^3$ (dû à la faible densité de nos couches : 53 % du cobalt massif), on obtient une valeur du champ dipolaire de l'ordre de 1,4 kOe.

En comparaison, le champ dipolaire d'un film continu, qui est de $4 \cdot \pi \cdot M_s$ et qui aurait une aimantation à saturation de 760 emu/cm³, donne une valeur de l'ordre de 9,6 kOe, soit 7 fois plus importante.

Dans nos films d'empilements, le champ dipolaire est donc beaucoup plus faible que dans une couche continue, néanmoins ce champ contribuera à donner une anisotropie de forme favorisant l'aimantation dans le plan du film.

III-1- Le modèle de l'anisotropie aléatoire (Chudnovsky [20, 21, 22])

Dans un solide continu cristallin, les propriétés magnétiques dépendent de l'interaction d'échange entre les spins voisins et de la faible anisotropie magnétique agissant sur ces mêmes spins.

Lors d'un empilement aléatoire de petits grains possédant un moment magnétique selon un axe dit "de facile aimantation", ce sont les mêmes phénomènes qui gouvernent "sauf que l'on remplace les spins par des moments".

Comme dans les matériaux cristallins, nous allons assister à une compétition entre l'interaction d'échange entre nanoparticules et la faible anisotropie magnétocristalline propre au grain. L'échange va tendre à aligner les moments voisins parallèlement entre eux alors que l'anisotropie va désorienter les moments selon des directions préférentielles déterminées par les caractéristiques propres aux grains. L'échange entraînera un certain ordre sur une certaine distance dite "de corrélation" alors que l'anisotropie magnétique intrinsèque des grains amènera un parfait désordre contribuant ainsi au caractère aléatoire de la distribution des moments magnétiques dans l'ensemble du système.

Ce modèle a été développé à la base pour décrire des comportements magnétiques de matériaux amorphes, dans lesquels une anisotropie locale, aléatoirement orientée est due à un ordre atomique local. On voit alors clairement que ce modèle peut s'appliquer à un empilement aléatoire d'agrégats. La taille du grain magnétique représente la distance R_a sur laquelle il existe un ordre entraînant un axe d'anisotropie bien défini. Des interactions d'échanges vont exister entre ces grains mais seront bien plus fortes dans les grains, renforçant ainsi l'image d'agrégats individualisés mais en interaction [24].

Lorsque aucun champ n'est appliqué à ce type de matériaux, l'état de l'amorphe magnétique est appelé "verre de spins corrélés", CSG (Correlated Spin Glass). Comme dans notre situation il s'agit de moments magnétiques regroupant plusieurs spins, nous l'appellerons l'état CSSG (Correlated Super-Spin Glass) comme quelquefois utilisé dans la littérature. Dès qu'un champ magnétique est appliqué, le système passe dans un état ferromagnétique non totalement ordonné (figure V-9) avec des directions d'aimantation locale entrelacée : cela aboutit à un état appelé FWA (Ferromagnet with Wandering Axes).

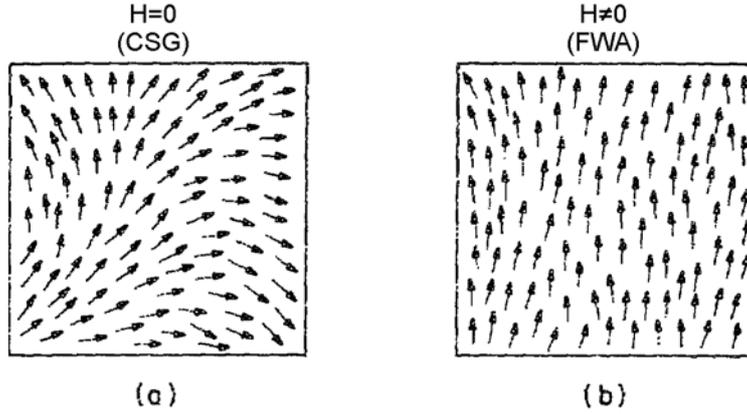


Figure V-9 : Représentation schématique de l'orientation des spins atomiques dans le cas d'un matériau amorphe possédant une faible anisotropie. a- verre de spins corrélés (CSG), b- ferroaimant avec des directions d'aimantations entrelacées (FWA) [22].

Pour ces deux cas, l'énergie du système s'écrit [20, 21, 22] :

$$E = \int d^3x \left(A(\nabla \vec{\sigma})^2 - K(\vec{n} \cdot \vec{\sigma})^2 - \vec{H} \cdot \vec{M} \right) \quad (\text{V-5})$$

Trois termes apparaissent et représentent respectivement : l'échange, l'anisotropie et l'énergie Zeeman du système. $\vec{M}(x)$ est l'aimantation locale de module M_0 , $\vec{\sigma} = \vec{M} / M_0$, \vec{n} est le vecteur unité de l'anisotropie aléatoire, \vec{H} est le champ magnétique appliqué, et A et K sont les constantes d'échange et d'anisotropie.

Le champ d'anisotropie $n(x)$ va être caractérisé par une fonction de corrélation $C(x)$ qui va définir sa portée, selon deux critères :

$$C(0) = 1 \text{ et } C(x \gg R_a) \rightarrow 0 \quad (\text{V-6})$$

Le paramètre R_a représente la distance au-delà de laquelle les axes d'anisotropie sont corrélés, i. e. la longueur de l'ordre structural à courte distance caractéristique d'un amorphe. Ainsi l'état CSSG ne présente pas d'orientation spontanée. En effet, à courte distance, les spins sont ferromagnétiquement corrélés, mais à plus longue distance la corrélation entre les directions des spins décroît exponentiellement en fonction de la distance les séparant :

$$\langle \vec{\sigma}(x_1) \cdot \vec{\sigma}(x_2) \rangle = \exp\left(-\frac{|x_1 - x_2|}{R_f}\right) \quad (\text{V-7})$$

Avec R_f : longueur de corrélation ferromagnétique et Ω : volume de corrélation des directions d'anisotropie, définis par :

$$R_f = \frac{60.\pi}{\Omega} \left(\frac{A}{K} \right)^2 \quad \Omega = \int_0^{R_a} C(x).d^3x \quad (\text{V-8,9})$$

Ce volume dépend uniquement du choix de la fonction de corrélation $C(x)$. Une fonction de corrélation $C(r)$ de la forme d'une décroissance exponentielle [22, 23], nous donne :

$$C(r) = \exp\left(-\frac{r}{R_a}\right) \quad (\text{V-10})$$

et

$$\Omega = \int_0^{\infty} 4.\pi.r^2.\exp\left(-\frac{r}{R_a}\right)dr = 8.\pi.R_a^3 \quad (\text{V-11})$$

En aillant choisi une fonction de corrélation, on peut dès lors évaluer la longueur R_f en fonction de R_a grâce à (V-11) que l'on reporte dans (V-8) :

$$R_f = \frac{R_a}{\lambda_{ani}^2} \quad \text{avec} \quad \lambda_{ani} = \left(\frac{2}{15} \right)^{1/2} \frac{K.R_a^2}{A} \quad (\text{V-12,13})$$

Le paramètre sans dimension λ_{ani} ainsi défini, va jouer un rôle important, permettant de distinguer les systèmes à forte anisotropie ($\lambda_{ani} > 1$) et les systèmes à faible anisotropie ($\lambda_{ani} < 1$).

Le modèle décrit succinctement ci-dessus prévoit deux régimes séparés pour un champ critique dit de "cross-over" H_{co} , lors de l'approche de l'aimantation à saturation, suivant l'intensité du champ appliqué :

- $H < H_{co} \quad \frac{\delta M}{M_s} \propto \frac{1}{\sqrt{H}} \quad (\text{V-14})$

- $H > H_{co} \quad \frac{\delta M}{M_s} \propto \frac{1}{H^2} \quad (\text{V-15})$

Le champ de "cross-over" H_{co} varie en R_a^{-2} , et va donc être très sensible aux variations de ce paramètre.

$$H_{co} = \frac{2.A}{M_s.R_a^2} \quad (\text{V-16})$$

Dans les alliages amorphes [25], R_a est généralement de l'ordre de quelques distances atomiques (5 à 10 Å). Au-delà de cette longueur, les directions d'anisotropie sont distribuées aléatoirement. En dessous, l'ordre atomique à courte distance existe. En effet, dans nos systèmes, le désordre provient seulement de l'orientation cristallographique aléatoire des grains, les uns par rapport aux autres.

Ainsi R_a est le paramètre essentiel, et devient dans notre cas à l'échelle d'un grain, traduisant le passage, par une loi d'échelle, d'un système amorphe à un système monocristallin. Par contre, les constantes locales d'échange A et d'anisotropie K qui se rapportent à l'atome ne sont pas distribuées mais sont fixées ; elles ne contribuent pas au désordre.

Une augmentation de R_a va avoir pour conséquence, une hausse artificielle du rapport anisotropie sur échange. En effet, les directions d'anisotropie étant corrélées dans un volume R_a^3 , l'énergie d'anisotropie par "bloc" sera $D \propto K.R_a^3$. L'énergie d'échange J entre deux "blocs" sera relativement plus petite ; nous pouvons distinguer deux cas simples suivant le type d'interface entre les grains :

- $J \propto \frac{A.R_a^2}{a}$ si la séparation entre "blocs" est très courte, c'est-à-dire une distance interatomique a (cas de deux sphères tangentes),
- $J \propto A.R_a$ si la séparation est continue et moins bien définie, c'est-à-dire une distance de l'ordre de R_a .

Nous avons utilisé le modèle rapidement développé ci-dessus pour approximer l'aimantation de nos couches à l'approche de la saturation.

Notre première étude s'est portée sur l'approximation proche de la saturation d'un empilement d'agrégat de particules de cobalt d'épaisseur 160 nm. Or, nous commettons une erreur car nous avons vu précédemment que nos couches, au delà de 50 nm d'épaisseur, présentaient une anisotropie magnétique assez conséquente. Le modèle de Chudnovsky ne s'applique pas aux systèmes présentant une anisotropie directionnelle préférentielle.

En analysant une couche de 40 nm d'épaisseur d'empilement d'agrégats de cobalt, nous nous sommes rendus compte que, comme attendu, cette couche présente plutôt une aimantation planaire et donc une faible anisotropie. Comme tous les processus ne sont pas influencés par l'anisotropie, le modèle de Chudnovsky peut s'appliquer.

Pour plus d'explications sur les résultats présentés ci-dessous et utilisant l'expression (V-17), le lecteur peut se référer à la publication I, située à la fin du chapitre.

La courbe $M = f(H)$ mesurée à l'approche de la saturation, en champ parallèle, est ajustée par la loi suivante :

$$M = M_s - \frac{\Lambda^2}{15p(1+p)^3} \quad (\text{V-17})$$

Avec $p = \sqrt{\frac{H}{H_{co}}}$, $H_{co} = \frac{2A}{M_s \cdot R_a^2}$ (champ de "cross-over" séparant les régions $H^{1/2}$ et H^2),

$$\Lambda^2 = \frac{K^2 \cdot R_a^4 \cdot M_s}{A^2}$$

Au début, nous avons naturellement choisi concernant R_a , la valeur du petit élément cristallisé trouvé par MET, c'est-à-dire, de 1,8 nm (diamètre de 3,6 nm). Les résultats concernant A et K apparaissent irréalistes ($A \leq 10^{-8}$ erg/cm, $K > 2 \cdot 10^7$ erg/cm³).

Ensuite, nous avons donc considéré les plus gros agglomérats que nous avons mis en évidence par AFM et MET. La taille de ces grains, mesurés par AFM est de 4,6 nm de rayon (9,2 nm de diamètre). Nous avons alors obtenu une bonne approximation entre la courbe du modèle ajustée et les points expérimentaux (publication I, figure 11). Cette approche nous permet d'extraire un certain nombre d'informations.

Le paramètre λ_{ani} , défini précédemment, est égal à 0,75 valeur proche de 1. Cela signifie que l'on est dans les limites d'application du modèle et que notre système présente tout de même une certaine anisotropie.

L'observation de l'accord à bas champ en $H^{1/2}$ prouve qualitativement que nos grains sont couplés par échange. En effet, à bas champ ($H \ll H_{co}$), $\delta M / M_s$ dépend de la constante d'échange A . Le couplage entre les grains est d'ailleurs directement relié à la valeur du champ H_{co} qui est évalué à 7100 Oe. J.P. Perez [23] a mis en évidence en utilisant le modèle de l'anisotropie aléatoire, que la valeur de ce champ est bien fonction de la qualité du contact entre les grains. Ainsi pour des agrégats de fer de 5,4 nm de diamètre, une diminution de l'oxydation des grains entraîne un meilleur contact et une augmentation du champ de "cross-over" de 3400 Oe à 5500 Oe. La valeur obtenue pour H_{co} nous indique que le contact entre nos particules est bon et que le film d'empilement se rapproche d'un film continu. Cependant, comme les empilements sont poreux, l'énergie d'échange A attendue doit être, tout de même, inférieur à celle d'un film continu.

L'énergie d'échange $A = 2,3 \cdot 10^{-7}$ erg/cm, déduite du fit (publication I, figure 11), est un ordre de grandeur inférieure à la valeur admise pour le cobalt massif ($A = 10^{-6}$ erg/cm) [26]. Par contre, cette valeur est en bon accord avec celle déduite du R.A.M. par C. Binns ($A = 3 \cdot 10^{-7}$ erg/cm) [27], à propos d'un empilement d'agrégats de cobalt (2,8 nm de diamètre) de 20 nm d'épaisseur.

La valeur de la constante d'anisotropie K extraite du même fit (publication I, figure 11), est $K = 2,17.10^6 \text{ erg/cm}^3$. Cette valeur indique que le film analysé possède une faible anisotropie, elle est du même ordre de grandeur mais légèrement inférieure à la valeur du cobalt massif c.f.c. ($2,5.10^6$ à $2,7.10^6 \text{ erg/cm}^3$ [28, 29]). Par contre, $K = 2,17.10^6 \text{ erg/cm}^3$ est bien plus faible que celle du cobalt h.c. massif, trouvée régulièrement aux alentours de 5 à 6.10^6 erg/cm^3 . La valeur de K , déduite du modèle, est en conformité avec l'absence d'une phase ordonnée h.c. et avec la présence d'une cristallisation c.f.c.. De plus, elle renforce l'idée de propriétés isotropes des couches d'empilement aléatoire d'agrégats. En effet, on peut penser que le caractère désordonné de l'empilement, sans directions privilégiées (figure V-10), moyenne l'anisotropie magnétique. K est trouvé proche $1.87.10^6 \text{ erg/cm}^3$, valeur proposée par S.I. Woods et al. [30] pour des agrégats de cobalt de 5 nm de diamètre disposés en super réseaux c.f.c.. On peut aussi noter que notre estimation est proche de $K = 2,6.10^6 \text{ erg/cm}^3$ trouvé par C. Binns [27] pour des agrégats de cobalt noyés en matrice d'argent.

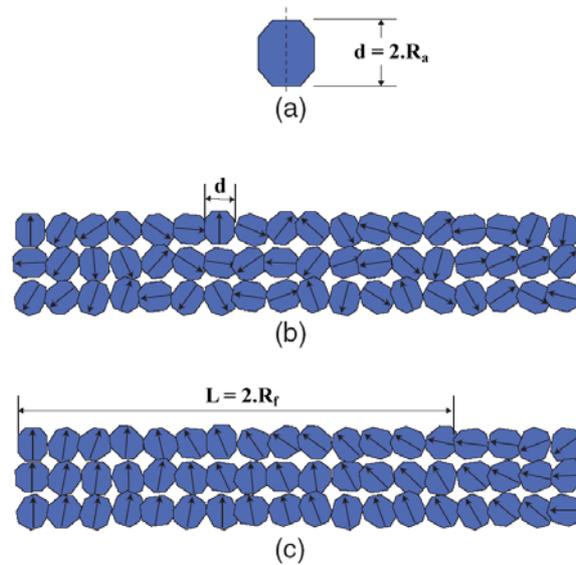


Figure V-10 : Représentation schématique d'empilement d'agrégats de cobalt.

- a- $d = 2.R_a$: distance sur laquelle le grain possède un axe unique d'anisotropie,
- b- empilement d'agrégats de cobalt orientés aléatoirement, la longueur de corrélation magnétique correspond à une particule unique ($\lambda \geq 1$),
- c- empilement d'agrégats de cobalt présentant un certain ordre induit par une corrélation magnétique sur une distance L supérieure à la dimension d'un grain d (les moments magnétiques uniaxiaux des grains sont partiellement alignés, sur la distance de corrélation, $\lambda < 1$).

La longueur de corrélation magnétique, étroitement liée à K et A (V-11, 12), est calculée à $L = 17$ nm. Elle se limite alors aux premiers voisins puisque $R_f = 1,8.R_a$. Comme l'énergie d'anisotropie a été trouvée plutôt faible, A et par la même occasion R_f , paraissent sous estimés. Ceci est peut-être du, étant donné la bonne qualité de nos films, au fait que R_a n'est plus de la taille du grain, mais d'une taille supérieur. Cette analyse serait alors en parfait accord avec les investigations AFM/MFM qui ont montré, à 300 K, une longueur de corrélation entre quelques agglomérats (publication II, figure 1).

Une autre approche, reportée dans la publication I, est basée sur la mesure du champ coercitif H_c d'une couche d'agrégat de cobalt de 50 nm d'épaisseur à différentes températures comprises entre 15 K et 300 K. H_c est compris entre 469 Oe à 15 K et 80 Oe à 300 K. On voit très clairement sur le graphique de la figure 12 (publication I), qu'il existe deux régimes. De 0 K à 100 K, le champ coercitif décroît linéairement et est très dépendant de la température (H_c varie de 469 Oe à 160 Oe). Au dessus de 100 K, le champ coercitif dépend très peu de la température. On note toutefois une légère décroissance de 100 K à 300 K où H_c varie de 160 Oe à 80 Oe.

Pour $T > 100$ K, l'énergie thermique entraîne probablement un renversement simultané d'un grand nombre de particules corrélées, donc d'un volume important.

Pour $T \leq 100$ K, le retournement d'aimantation se produit pour de plus petits volumes.

A partir de l'expression (V-18), entre 15 K et 100 K, on peut remonter grâce à l'estimation de la pente de la droite de la figure 12 (publication I), au volume d'aimantation de renversement V . On a :

$$t = \tau_0 \cdot e^{\left[\frac{K \cdot V}{k_B \cdot T} \left(1 - \frac{H}{H_{c0K}} \right) \right]} \quad (\text{V-18})$$

où k_B est la constante de Boltzmann, K est la constante d'anisotropie trouvée précédemment par le modèle R.A.M., H est le champ appliqué pour renverser l'aimantation du petit volume V à une température T , en un temps t . H_{c0K} est le champ coercitif du volume V à 0 K.

On obtient :

$$\frac{d\left(\frac{H}{H_c}\right)}{dT} = -\frac{k_B}{K.V} \ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (\text{V-19})$$

où $\ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right) = 30$ avec $\tau_0 \approx 10^{-10}$ s (expérimentation quasi statique).

En estimant la pente à $-0,00707 \text{ K}^{-1}$, nous évaluons le volume à $2,70.10^{-25} \text{ m}^3$, et donc si on considère ce volume comme sphérique, le diamètre correspondant est de 8,1 nm. Cette valeur de diamètre de grain, bien qu'un peu plus faible, est en bon accord avec la valeur de 9,2 nm estimée à l'AFM, puis utilisée dans le modèle d'anisotropie aléatoire.

III-2- Calcul du coefficient d'échange A et de la constante d'anisotropie K à partir de la période de l'énergie de paroi

Grâce à l'expression ci-dessous, nous pouvons, en connaissant l'épaisseur du film t et la période des domaines λ , déduire l'énergie de paroi σ_w :

$$\lambda^2 = 2.\pi^2.t.\sigma_w.\frac{1 + \sqrt{\mu}}{16.M_s.\varepsilon} \quad (\text{V-18})$$

En prenant l'aimantation à saturation de 760 emu.cm^{-3} déduite précédemment, pour un film d'empilements d'agrégats de cobalt, nous trouvons :

$$\sigma_w = 9,77 \text{ erg.cm}^2$$

La courbe d'aimantation dans le plan, quelle que soit la température, pour une épaisseur de 50 nm a révélé un rapport M_r/M_s constant, égal à 0,27. De plus, pour cette épaisseur, la période λ a été déterminée par MFM égale à 130 nm. Nous pouvons alors déduire l'épaisseur de paroi δ de l'expression suivante :

$$\frac{M_r}{M_s} = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos\theta.d\theta}{\pi} \cdot \frac{\delta}{\lambda} \quad (\text{V-19})$$

$$\delta = \lambda \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{M_r}{M_s} \quad (\text{V-20})$$

On trouve une épaisseur de paroi de : $\delta \approx 55 \text{ nm}$.

δ représente l'épaisseur de la paroi séparant deux domaines magnétiques de sens opposés. Cette épaisseur est constante quelque soit l'épaisseur du film.

Désormais, comme nous connaissons l'énergie et l'épaisseur de paroi, à partir de l'expression suivante, nous allons pouvoir déterminer le coefficient d'échange A :

$$\delta.\sigma_w = 4.\pi.A \quad (V-21)$$

D'après les données précédentes : $A = 4,3.10^{-6}$ erg/cm. Naturellement, nous avons de nouveau comparé les résultats de nos couches d'empilements d'agrégats aux données obtenues par M. Hehn [2] pour un film continu de cobalt cristallisé h.c..

Celui-ci trouve une aimantation à saturation de 1390 uem.cm^{-3} proche de la valeur couramment rencontrée 1422 uem.cm^{-3} et obtient une énergie de paroi de 25 erg.cm^{-2} . Grâce aux valeurs de M_r/M_s qu'il obtient, nous avons pu estimer la valeur de A pour ses films continus de cobalt cristallisés h.c : $A \approx$ de $1,2.10^{-5}$ erg/cm.

En conclusion, il semble donc que, dans nos films d'agrégats, le coefficient d'échange que nous avons calculé, $A = 4,3.10^{-6}$ erg/cm, soit deux à trois fois moins élevé que celui de film continu. Ceci s'explique aisément par le fait que la couche présente une porosité élevée et que par conséquent les grains qui la composent ne sont pas en contact sur l'ensemble de leur surface (en accord avec les résultats, fourni par le modèle de RAM, obtenu au §III-1).

Remarque :

Toutefois par rapport aux données rencontrées habituellement pour un film de cobalt classique $A = 10^{-6}$ erg/cm [26], nous nous situons un ordre de grandeur au dessus. Cette différence s'explique par le fait que le A donné classiquement est calculé sur la base de la température de Curie dans la théorie du champ moléculaire. Cette température est la température pour laquelle le système passe d'un état ordonné (ferromagnétique) à un état désordonné (paramagnétique). En réalité, le système préfère se désordonner à une température un peu plus basse que celle prévue par le modèle de champ moléculaire, tout en gardant de l'ordre à courte distance. Donc, la théorie du champ moléculaire, sous-estime la température de Curie. Cet effet est spécialement important pour les métaux 3d, comme le fer et le cobalt et est illustré par le phénomène suivant : Les interactions magnétiques, déterminées à basses températures par des mesures d'onde de spin, devraient conduire à une température d'ordre d'un facteur 3 fois supérieur à la température d'ordre réelle. Réciproquement, la valeur de A que l'on déduit de la température de Curie sous estimée, doit donc être trois fois inférieure à la valeur du A réelle.

Grâce à l'égalité ci-dessous et connaissant désormais A , nous en déduisons K :

$$\delta = \pi \cdot \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (\text{V-22})$$

$K = 1,4 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ concernant nos films d'agrégats

$K = 3,7 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ à propos des films continus h.c. de M. Hehn.

Comme attendue, l'anisotropie dans nos empilements est donc moins forte que dans un film continu cristallisé h.c..

IV- Conclusion

Les empilements d'agrégats de cobalt réalisés sur des substrats de silicium possèdent des propriétés assez voisines des films continus. Ceci nous a d'ailleurs permis, dans un premier temps, d'utiliser avec succès, des modèles destinés aux couches minces, pour décrire les phénomènes magnétiques observés en VSM. Des structures en bandes (stripes), similaires à celles observées dans le cas de films minces h.c. d'anisotropie perpendiculaire, ont été mises en évidence. Nos films, de plus de 50 nm d'épaisseur, ont donc révélé une certaine anisotropie perpendiculaire au plan du substrat.

Une étude à l'échelle microscopique (MFM) de nos échantillons, a souligné que quelque soit l'état d'aimantation de la couche, la largeur des domaines évolue comme la racine carrée de l'épaisseur (\sqrt{t}). De plus, comme nous avons vu qu'aucune particule n'était "partagée en deux" par la frontière entre deux domaines magnétiques, les grains observés sont monodomains.

Plusieurs investigations menées sur nos couches d'empilement d'agrégats semblent indiquer qu'elles possèdent une énergie d'anisotropie proche mais inférieure à l'énergie d'anisotropie de films minces de cobalt cristallisé c.f.c.. Ceci met en évidence le caractère aléatoire de l'empilement. L'énergie d'échange entre les grains s'est révélée, dans tous les cas, inférieure d'un ordre de grandeur environ, à celle de film de cobalt continu. Cette diminution peut simplement s'expliquer par la grande porosité de nos couches (53 %) qui est déduite de l'aimantation à saturation. Même si la surface d'échange entre les grains est faible, la qualité du contact semble assez bonne puisque A n'est finalement pas si éloigné de la valeur

concernant des couches continues et qu'une étude MET complétée par une étude VSM, démontre que la présence de CoO est quasi inexistante.

Enfin, deux calculs ont montré que les agrégats élémentaires, cristallisés c.f.c., de 3,6 nm de diamètre se regroupent pour former de plus gros agglomérats, de 9,2 nm de diamètre qui constituent l'entité magnétique élémentaire.

BIBLIOGRAPHIE : chapitre V

- [1] M. Hehn, S. Padovani, K. Ounadjela, J.P. Bucher, *Phys. Rev. B* **54**, p3428-3433 (1996).
- [2] M. Hehn, Thèse de 3ème cycle, Université de Strasbourg ; Elaboration, étude des propriétés structurales et magnétiques de couches et réseaux de plots submicroniques à base de cobalt, N°3029-1997.
- [3] H.P. Myers, W. Sucksmith, *Proc. roy. Soc. Lond. A* **207**, p427 (1951).
- [4] C. Kooy, U. Enz, *Philips Res. Rep.* **15**, p7 (1960).
- [5] M. Muller, *J. Appl. Phys.* **38**, p2413 (1967).
- [6] J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, *Phys. Rev. B* **51**, p11527-11532 (1995).
- [7] M. Respaud, J.M. Broto, H. Rakoto, A.R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *Phys. Rev. B* **57**, p2925-2935 (1998).
- [8] J.P. Perez, V. Dupuis, J. Tuailon, A. Perez, V. Paillard, P. Melinon, M. Treilleux, L. Thomas, B. Barbara and B. Bouchet-Fabre, *J. Magn. Magn. Mater.* **145**, p74-80 (1995).
- [9] M. Hehn, R. Ferré, K. Ounadjela, J.P. Bucher, *J. Magn. Magn. Mat.* **165**, p5-8 (1997).
- [10] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués, *Nature* **423**, p850-853 (2003).
- [11] S. Yamamuro, K. Sumiyama, T. Kamiyama, K. Suzuki, *J. Appl. Phys.* **86**, p5726-5732 (1999).
- [12] D.L. Peng, K. Sumiyama, T. Hihara, S. Yamamuro, T.J. Konno, *Phys. Rev. B* **61**, p3103-3109 (2000).
- [13] D.L. Peng, K. Sumiyama, T.J. Konno, T. Hihara, S. Yamamuro, *Phys. Rev. B* **60**, p2093-2100 (1999).
- [14] P. Mohlo, J.L. Porteseil, Y. Souche, J. Gouzerh, J.C.S. Levy, *J. App. Phys.* **61**, p4188 (1987).
- [15]. S.A. Koch, R.H. te Velde, G. Palasantzas, J. Th. M. De Hosson, *Appl. Surf. Sci.* **226**, p185-190 (2004).
- [16]. M. Hehn, K. Cherifi-Khodjaoui, K. Ounadjela, J.P. Bucher, J. Arabski, *J. Magn. Magn. Mater.* **165**, p520-523 (1997).
- [17] M. Demand, S. Padovani, M. Hehn, K. Ounadjela, J.P. Bucher, *J. Magn. Magn. Mat.* **247**, p147-152 (2002).

- [18] C. Kittel, *Phy. Rev.* **70**, p965-971 (1946).
- [19] M. Jamet, V. Dupuis, P. Mélinon, G. Guiraud, A. Pérez, W. Wernsdorfer, A. Traverse, B. Baguenard, *Phys. Rev. B* **62**, p493-499 (2000).
- [20] E.M. Chudnovsky, *J. Magn. Magn. Mat.* **40**, p21 (1983).
- [21] E.M. Chudnovsky, W.M. Saslow, R.A. Serota, *Phys. Rev. B* **33** p251 (1986)
- [22] E.M. Chudnovsky, *J. Appl. Phys.* **64**, p5770-5775 (1988).
- [23] J.P. Perez, Thèse de 3ème cycle de l'Université de Lyon, Mécanisme de formation et propriétés magnétiques de couches minces de fer obtenues par dépôt d'agrégats de tailles contrôlées, N°291-1994.
- [24] J.F. Löffler, H.B. Braun, W. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **85**, p1990 (2000).
- [25] J. Filippi, V.S. Amaral, B. Barbara, *Phys. Rev. B* **44**, p2842-2845 (1991).
- [26] P.E. Tannenwald, R. Weber, *Phys. Rev.* **121**, p715 (1961).
- [27] C. Binns, M.J. Maher, *New J. Phys.* **4**, p1-15 (2002).
- [28] A. Herpin, *Theorie du Magnetisme* (Presse Universitaire de France, Paris, 1968).
- [29] J.P. Chen, C.M. Sorensen, K. J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.* **76**, p6676 (1994).
- [30] S.I. Woods, J.R. Kirtley, Shouheng Sun, R.H. Koch, *Phys. Rev. Lett.* **87**, p137205 (2001).

PUBLICATION I

Cobalt cluster-assembled thin films deposited by LECBD; Structural and magnetic investigations of deposited layers.

F. Dumas-Bouchiat^{*1}, H.S. Nagaraja¹, F. Rossignol¹, C. Champeaux¹, G. Trolliard¹,
A.Catherinot¹, D. Givord²

¹Centre de projet : Films minces et microdispositifs pour télécommunications
SPCTS UMR CNRS 6638, 123 av. A. Thomas 87060 Limoges Cedex, France.

²Laboratoire Louis Néel U.P.R. CNRS 5051, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex, France.

Abstract

Cobalt cluster-assembled thin films are deposited on amorphous carbon coated copper grids and on silicon substrates at room temperature using Low Energy Cluster Beam Deposition (LECBD). Characterisations using High-Resolution Transmission Electronic Microscopy (HRTEM) reveal randomly stacking structures of small 3.6 nm in diameter cobalt clusters in the fcc phase. According to this result, Atomic Force Microscopy (AFM) investigations on Co cluster-assembled films emphasize spherical aggregates of 3.8 nm in diameter taking account the tip deconvolution. Then, Vibrating Sample Magnetometer (VSM) measurements, performed between 15 K to 300 K, and Magnetic Force Microscopy (MFM) investigations, realized at room temperature, are achieved to study the magnetic behaviour of Co cluster-assembled films and to correlate their magnetic response to their structure. Results indicate that the assembly of individual superparamagnetic Co clusters lead to magnetically ordered films. Finally, analysis of magnetic VSM measurements performed on the films near the magnetic saturation with a Random Anisotropy Model (RAM), allows the determination of the exchange interaction coefficient A , of the effective anisotropy constant K , and of the magnetic correlation length R_f which is found in good agreement with MFM investigations. Results tend to indicate that the elementary magnetic entities (diameter 9.2 nm) are constituted of smalls crystallized elementary clusters of diameter 3.6 nm.

* Corresponding author : Tel. +(33)5.55.45.75.42; e-mail: frederic.dumas-bouchiat@unilim.fr

PUBLICATION II

Magnetic domains in Co-cluster assembled films deposited by LECBD

F. Dumas-Bouchiat, H.S. Nagaraja, F. Rossignol, C. Champeaux and A. Catherinot

Centre de projet, Films minces et microdispositifs pour télécommunications, SPCTS UMR
CNRS 6638, 123 av. A. Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

Available online 19 February 2005.

Abstract

Cobalt aggregates prepared using a cluster beam generator have been deposited on Si(1 0 0) substrate leading to thin films of randomly assembled Co nanoparticles which exhibit a spherical shape with a mono-dispersed diameter distribution centred around 9 nm. Films with thickness ranging from 50 to 550 nm are investigated using magnetic force microscopy (MFM) and results show the presence of twisted magnetic domains. An in-plane magnetic field applied during the growth of the layer leads to the formation of magnetic stripe domains but we observe a similar behaviour if an in-plane magnetic field is applied after the deposition. This indicates that probably the magnetic field applied during the film growth does not drive its magnetic structure. Finally, the measured variation of magnetic domain width D reveals a $D \propto t^{-1/2}$ dependence, where t is the film thickness, and is independent of the magnetic history of the films.

Keywords: Co-cluster films; Low energy cluster beam deposition; Laser ablation; Magnetic force microscopy; Twisted magnetic domains

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.01.036>

CHAPITRE VI

COMPOSITES NANOSTRUCTURÉS
AL₂O₃/AGRÉGATS MÉTALLIQUES :
PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET
OPTIQUES

Le dépôt par ablation par laser à impulsions (PLD) est connu pour permettre la réalisation de films minces de matériaux diélectriques de bonnes qualités. De nombreux travaux ont été réalisés au laboratoire sur ce sujet et il a été notamment démontré qu'il était possible de déposer, à température ambiante, des films d'oxyde d'aluminium amorphe (noté Al_2O_3 dans la suite), de stoechiométrie $\text{Al/O} = 2/3$, très denses, d'indice de réfraction très voisin de celui du saphir et possédant de très bonnes caractéristiques diélectriques [1, 2, 3]. Par ailleurs il a été aussi démontré au laboratoire [1] que la PLD, utilisée en configuration multicibles permettait de doper un film diélectrique par des atomes métalliques et ce, de façon très bien contrôlée. D'un point de vue électrique, ce dopage par des atomes métalliques a pour effet essentiel d'augmenter la conductivité électrique du film diélectrique avec un comportement ohmique, ce qui a d'ailleurs été mis à profit pour réaliser des résistances de fortes valeurs permettant de limiter les pertes sur les circuits d'actuation de MEMS RF [3, 4]. D'un point de vue optique ce dopage augmente l'absorption du film.

Lorsqu'on dope le film diélectrique non plus avec des atomes métalliques isolés et distribués aléatoirement mais avec des agrégats d'atomes métalliques, on peut s'attendre à des résultats notablement différents. D'un point de vue électrique, le transport des électrons ne peut s'effectuer que par "sauts" d'un agrégat à son voisin conduisant à des processus de conduction dont le caractère ne sera pas ohmique mais plutôt non linéaire. Dans le domaine des hautes fréquences et notamment de l'optique, un modèle élémentaire permet de définir une constante diélectrique effective ε^* du composite nanostructuré (relation de Maxwell-Garnett, Annexe D) à partir des constantes diélectriques respectives des agrégats ε et du matériau hôte ε_m :

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_m}{\varepsilon^* + 2\varepsilon_m} = p \cdot \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (\text{VI-1})$$

où p est la fraction volumique occupée par les N_{np} nanoparticules de volume V_{np} dispersées dans le volume V . Pour de faibles fractions volumiques, $p \ll 1$, cette relation peut s'écrire :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_m + 3p \varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (\text{VI-2})$$

Ces relations montrent que la constante diélectrique du composite peut différer sensiblement de celle du diélectrique hôte et qu'elle peut être ajustée par un choix judicieux de ε et de p .

En s'appuyant sur les résultats rapportés dans les Chapitres précédents, la génération d'agrégats métalliques de taille nanométrique d'environ 3 nm de diamètre et de distributions en taille relativement serrée est maintenant bien maîtrisée et contrôlée. Nous avons vu qu'il

était possible de les déposer sur un substrat dans un régime de "Low Energy Cluster Beam Deposition, LECBD" et de les noyer au fur et à mesure de leur dépôt dans une matrice déposée par PLD conventionnelle. En ajustant, à l'aide d'obturateurs mécaniques, les nombres de tirs laser respectifs envoyés dans le générateur d'agrégats et sur la cible de dépôt de la matrice, il est maintenant possible de réaliser des composites nanostructurés constitués d'une matrice dopée par des agrégats métalliques, dopage que nous pouvons choisir à volonté, pour peu que des calibrations préliminaires aient été effectuées. La flexibilité et la fiabilité du dispositif expérimental de PLD + LECBD que nous avons mis au point nous offrent donc la très intéressante opportunité de réaliser, de façon reproductible, des composites nanostructurés dont la composition peut être choisie et d'en étudier les propriétés notamment dans les domaines électriques et optiques.

Pour les raisons précisées plus haut, le choix du matériau diélectrique hôte s'est naturellement porté sur l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 dans lequel sont noyés des agrégats métalliques de Co, Cu et d'Ag d'environ 3 nm de diamètre, synthétisés dans les conditions précisées au Chapitre IV. Les composites sont déposés en utilisant le mode de fonctionnement n°3 décrit au §II-3-4 du Chapitre II. Dans ce qui suit, sont présentées les études que nous avons effectuées sur les propriétés électriques de films composites d' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$, sur les propriétés optiques de films composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ et sur des films d' Al_2O_3 pure servant de référence.

I- Propriétés électriques de films minces d' Al_2O_3 pure et d' Al_2O_3 dopée par des agrégats de cobalt

L'étude des propriétés électriques de films minces de matériaux diélectriques nécessite la réalisation de dispositifs particuliers permettant la mesure, ce qui n'est pas forcément un problème simple. Il s'agit le plus souvent de structures de type condensateurs, ce qui implique que le film diélectrique soit exempt de défauts (pinhole, etc..) sur les dimensions du dispositif. Ne travaillant pas en salle blanche, les possibilités de synthèse de ces circuits seront donc limitées.

I-1- Rappels utiles

I-1-1- Caractéristiques d'usage des condensateurs

Tous les condensateurs nécessitent la présence d'un diélectrique et tous les diélectriques utilisés ne sont pas forcément de même nature. Dans notre cas, la matrice d' Al_2O_3 pure ou dopée par des agrégats métalliques de cobalt va constituer la couche de diélectrique. La capacité d'un condensateur sera estimée en tenant compte de sa géométrie mais aussi des caractéristiques physiques du diélectrique. Ainsi, pour le condensateur plan représenté sur la figure VI-1, la capacité est donnée par l'équation suivante:

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{S}{d} \quad (\text{VI-3})$$

S est la surface des électrodes en regard, d l'épaisseur du film, ϵ_0 la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 1/(36 \cdot \pi \cdot 10^9) \approx 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m) et ϵ_r la permittivité du matériau.

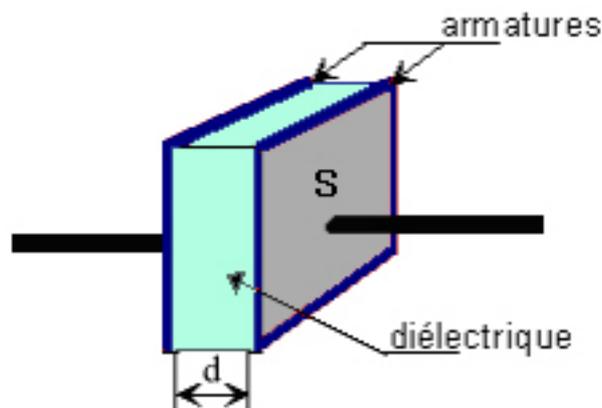


Figure VI-1: Schéma d'un condensateur plan.

La constante diélectrique $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$ symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. En opposant ces charges, le matériau offre une plus grande permittivité au champ appliqué [5]. Les diélectriques n'étant pas parfaits, on exprime la constante diélectrique relative sous la forme complexe suivante :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i \cdot \epsilon_r'' \quad (\text{VI-4})$$

où ϵ_r' représente la partie réelle de la permittivité relative alors que ϵ_r'' est liée aux pertes. Comme indiqué dans les quelques exemples fournis dans le tableau VI-1, la permittivité relative dépend fortement du matériau considéré.

Matériau	Constante diélectrique relative
Alumine	9-10,1
SiO ₂	3,9
Si ₃ N ₄	9
MgO	9
SrTiO ₃	250-280
BaTiO ₃ , BaSrTiO ₃	>1000

Tableau VI-1 : Constante diélectrique de quelques matériaux.

Pour fixer les idées, le tableau VI-2 présente les principales caractéristiques des différents types de diélectriques employés en électronique, stabilité, tension de claquage, tangente de perte ($\tan\delta$) et domaine de fréquence d'utilisation.

	Mica	Polycarbonate	Polyester	Polystyrène	Céramique
Gamme d'utilisation	10 pF à 2,2 nF	100 pF à 22 μ F	1 nF à 47 μ F	100 pF à 10 μ F	1 pF à 47 nF
Stabilité	Excellente	Très bonne	bonne	très bonne	bonne
Tension	5000 V	25000 V	25000 V	1000 V	15000 V
Tangente de perte	0,001	0,001	0,01	0,001	0,001
Fréquences d'utilisation	1KHz-10 GHz	0 à 1 GHz	0 à 10 MHz	0 à 1 GHz	100 Hz 20 GHz

Tableau VI-2 : Tableau comparatif des principales caractéristiques des diélectriques employés en électronique.

Les condensateurs de type céramique ont donc un grand intérêt, malheureusement, leur coût de fabrication reste plus élevé que pour les autres matériaux.

I-1-2- Principes de fonctionnement

I-1-2-1- Représentation physique

L'insertion d'un diélectrique entre deux armatures augmente la capacité du condensateur car le diélectrique se polarise, permettant ainsi d'accumuler plus de charges sur les armatures que lorsqu'elles sont séparées par le vide (figure VI-2).

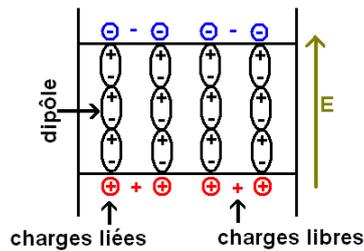


Figure VI-2 : Représentation de la polarisation d'un matériau diélectrique.

Cependant, quelque soit le diélectrique utilisé, il existe des charges libres résiduelles qui sont à l'origine des pertes.

I-1-2-2- Réponse d'un condensateur en continu

En appliquant simplement une tension continue aux bornes d'un condensateur, le faible courant de fuite traversant le composant peut être mesuré. Dans un condensateur céramique, les courants de fuite peuvent être liés à différents phénomènes de conduction qui sont brièvement rapportés dans ce qui suit:

- L'émission Schottky correspond à l'injection d'électrons depuis les électrodes dans le diélectrique. Cette émission est observée si la tension entre les électrodes est suffisante pour vaincre la barrière de potentiel formée à l'interface.
- L'émission tunnel est un effet quantique qui autorise un électron à franchir une barrière de potentiel supérieure à son énergie (la longueur d'onde associée à la particule $\lambda = \hbar / p$ doit être petite devant les dimensions caractéristiques du problème [6]). Dans notre situation, les électrons devront passer d'une armature à l'autre au travers du diélectrique. Il est donc nécessaire que la distance entre les électrodes soit suffisamment petite pour que cet effet soit significatif.
- La conduction Poole-Frenkel est la propagation d'électrons par sauts entre états localisés dans la bande interdite. Ces états localisés sont supposés être des centres ionisés (donneurs d'électrons). L'effet Poole-Frenkel résulte de l'abaissement de l'énergie d'ionisation de ces centres avec l'application d'un champ électrique.
- La limitation de charges d'espace est le passage d'électrons au-dessus d'une barrière de potentiel formée d'une zone entièrement dépourvue de porteurs majoritaires. Cette zone est localisée aux interfaces électrode-diélectrique.

- La conduction ohmique est la conduction menée par les porteurs majoritaires, en général, les électrons libres qui sont peu nombreux dans le matériau diélectrique.
- La conduction ionique est liée aux mouvements d'ions entre les armatures mais ce type de conduction est très rare.

Les lois de conduction caractéristiques de ces types de phénomènes sont résumées dans le tableau VI-3 ainsi que leur dépendance avec la tension appliquée.

Type de conduction	Densité de courant	Dépendance de la tension V
Emission Schottky	$J = A * T^2 . e^{-\frac{q}{k.T}(\phi b - \sqrt{q \cdot \xi / 4 \cdot \pi \cdot \epsilon i})}$	$J \propto a . e^{b \cdot \sqrt{V}}$
Emission Frenkel-Poole	$J = \xi . e^{-\frac{q}{k.T}(\phi b - \sqrt{q \cdot \xi / \pi \cdot \epsilon i})}$	$J \propto a . V . e^{b \cdot \sqrt{V}}$
Emission tunnel	$J = \xi^2 . e^{-\frac{4}{3 \cdot q \cdot h \cdot \xi} \cdot \sqrt{2 \cdot m^* \cdot (q \cdot \phi_q)^2}}$	$J \propto a . V^2 . e^{-\frac{b}{V}}$
Limitation de charge d'espace	$J = \frac{8 \cdot \epsilon \cdot i \cdot \mu \cdot V^2}{9 \cdot d^3}$	$J \propto a . V^2$
Ohmique	$J = \xi . e^{-\frac{\Delta E_{ae}}{k \cdot T}}$	$J \propto a . V$
Conduction ionique	$J = \frac{\xi}{T} . e^{-\frac{\Delta E_{ai}}{k \cdot T}}$	$J \propto a . V$

Tableau VI-3 : Tableau des différents phénomènes de conduction dans les matériaux diélectriques.

Dans les expressions du tableau VI-3, A^* est la constante effective de Richardson, Φb la hauteur de la barrière de potentiel, ξ le champ électrique, ϵi la permittivité dynamique du diélectrique, m^* la masse effective, d l'épaisseur du diélectrique, ΔE_{ae} l'énergie d'activation des électrons, ΔE_{ai} l'énergie d'activation des ions, $a = \sqrt{q/4 \cdot d \cdot \pi \cdot \epsilon i}$, $V = \xi \cdot d$ et a et b sont des constantes positives indépendantes de la température et de la tension. Pour une température donnée, chacun de ces phénomènes a donc une dépendance en tension spécifique, ce qui permet, en principe, de les distinguer à partir du tracé d'une caractéristique $I = f(V)$ [7] du condensateur considéré. La pente de la courbe (a) permet de déterminer la résistivité du film diélectrique en utilisant la relation $\rho = S/(d \cdot a)$ où d et S sont respectivement l'épaisseur du diélectrique et la surface des armatures en regard.

I-1-2-3- Réponse d'un condensateur en alternatif

Lorsque l'on applique une tension alternative $V = V_0 \cdot e^{i\omega t}$ aux armatures du condensateur, le courant de charge I_c est égal à $I_c = \frac{dQ}{dt} = i \cdot \omega \cdot C \cdot V_0 \cdot e^{i\omega t} = \omega \cdot C \cdot V_0 \cdot e^{i(\omega t + \frac{\pi}{2})}$. Pour un condensateur parfait, le courant de charge est donc déphasé de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à la tension appliquée. En réalité, il existe un courant de fuite I_f à l'intérieur du condensateur tel que le courant réel I_r devient : $I_r = I_c + I_f$. Un condensateur réel peut alors être représenté sous la forme d'un élément capacitif parfait en parallèle avec un élément résistif représentant les pertes (figure VI-3). Celles-ci sont, le plus souvent, évacuées par effet Joule [12].

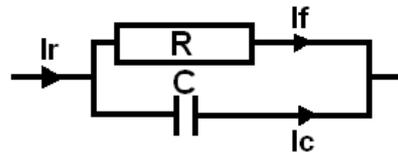


Figure VI-3 : Schéma équivalent d'un condensateur réel.

Si I_c est déphasé de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à la tension appliquée, le courant de fuite I_f est par contre en phase avec V et il devient alors possible de séparer leurs effets. C'est ce que l'on réalise avec un impédancemètre qui permet de déterminer les valeurs respectives de la capacité et de la résistance de fuite. Ceci implique cependant que le dispositif réel soit suffisamment bien représenté par le schéma équivalent présenté sur la figure VI-3. Dans ces conditions en posant :

- impédance de l'élément résistif $Z_r = R$

- impédance de l'élément capacitif $Z_c = 1/(j \cdot C \cdot \omega)$, où ω est la pulsation du signal ($\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$)

L'impédance totale du condensateur réel s'écrit : $Z_t = Z_r \cdot Z_c / (Z_r + Z_c)$

Soit en séparant partie réelle et partie imaginaire :

$$Z_t = \frac{R}{1 + R^2 \cdot C^2 \cdot \omega^2} - j \frac{R^2 \cdot C \cdot \omega}{1 + R^2 \cdot C^2 \cdot \omega^2} \quad (\text{VI-3})$$

On obtient alors deux termes qui n'ont pas la même dépendance suivant la fréquence du signal utilisé. La valeur de la résistance de fuite peut être déterminée quand la fréquence du signal tend vers 0 ($\omega \rightarrow 0$), alors $Z_t = R$. A contrario, pour des fréquences élevées le terme imaginaire devient très largement supérieur au terme réel et C peut ainsi être déterminé.

En général, on trace la courbe $-Im(Z) = f(Re(Z))$ en fonction de la pulsation ω (diagramme de Nyquist, figure VI-4) qui présente la forme d'un demi-cercle dont on déduit les valeurs de capacité et de résistance de fuite.

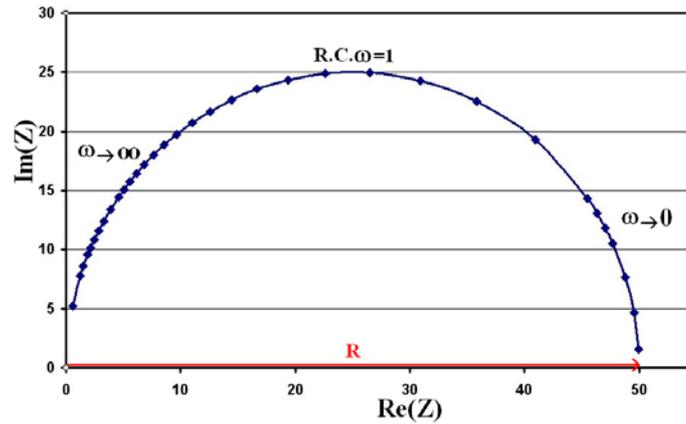


Figure VI-4 : Représentation dans le plan complexe de l'impédance Z d'un condensateur réel, $-Im(Z) = f(Re(Z))$; diagramme de Nyquist .

Un impédancemètre connecté aux armatures du condensateur fournit les valeurs $Im(Z)$ et $Re(Z)$ pour une fréquence donnée. Il est donc simple de tracer la courbe représentée sur la figure VI-4 pour une gamme de fréquences choisie. Le résultat expérimental obtenu peut aussi être comparé à un modèle issu de l'équation (VI-3). Un ajustement entre les résultats donnés par le modèle et l'expérience, dans la même gamme de fréquences, fournit alors les valeurs de R et de C du condensateur réel.

De la même manière, la représentation complexe du couple tension-intensité peut être aussi schématisée sur un graphique comme sur la figure VI-5, ce qui permet d'évaluer les pertes.

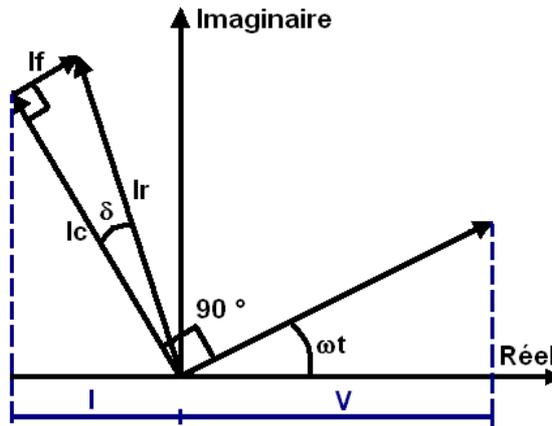


Figure VI-5 : Représentation complexe du couple tension-intensité.

Le courant réel est $I_r = \frac{dQ}{dt}$ avec $Q = C.V = \epsilon_r^* . C_0.V$.

En dérivant Q on obtient l'expression suivante $I_r = i.\omega.\epsilon_r' . C_0.V + \omega.\epsilon_r'' . C_0.V$.

Or $I_r = I_c + I_f$ et on obtient par analogie $I_c = i.\omega.\epsilon_r' . C_0.V$ et $I_f = \omega.\epsilon_r'' . C_0.V$.

Les pertes sont représentées par la valeur de la tangente de l'angle de perte δ donné sur la figure VI-5 et donc $\tan \delta = \frac{I_f}{I_c} = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$.

I-1-3- Utilisation des condensateurs

Outre leur utilisation, présentée ci-dessus, comme dispositifs permettant la caractérisation de matériaux diélectriques, les condensateurs qui appartiennent à la famille des composants passifs sont très largement employés dans tous les domaines de l'électronique et notamment dans celui du filtrage des signaux radio-fréquences (RF), domaine dans lequel une étroite collaboration a été mise en place entre notre groupe et l'IRCOM dans le cadre d'un centre de projet intitulé "Films Minces et Microdispositifs pour les Télécommunications-FM²T" dont l'objectif est d'élaborer des films minces de "nouveaux" matériaux dont les propriétés présentent un intérêt dans l'amélioration des performances des composants passifs et des MEMS RF. Compte tenu de ce qui a été rapporté en introduction à ce chapitre, il est clair que les composites nanostructurés offrent dans ce domaine des potentialités extrêmement intéressantes, notamment en permettant de faire varier à souhait la permittivité d'un diélectrique tout en gardant de bonnes propriétés isolantes.

I-2- Géométrie des condensateurs utilisés pour les mesures

Afin de réaliser les mesures, dont les principes sont rapportées dans ce qui précède, plusieurs types de dispositifs du type condensateur ont été réalisés afin d'obtenir des résultats expérimentaux fiables.

I-2-1- Condensateurs de première génération que l'on nommera W

Dans un premier temps, en nous basant sur les travaux antérieurs de T. Delage [9] et de J.C Orlianges [1], nous avons réalisé des structures capacitives de géométrie "classique" présentée sur la figure VI-6 :

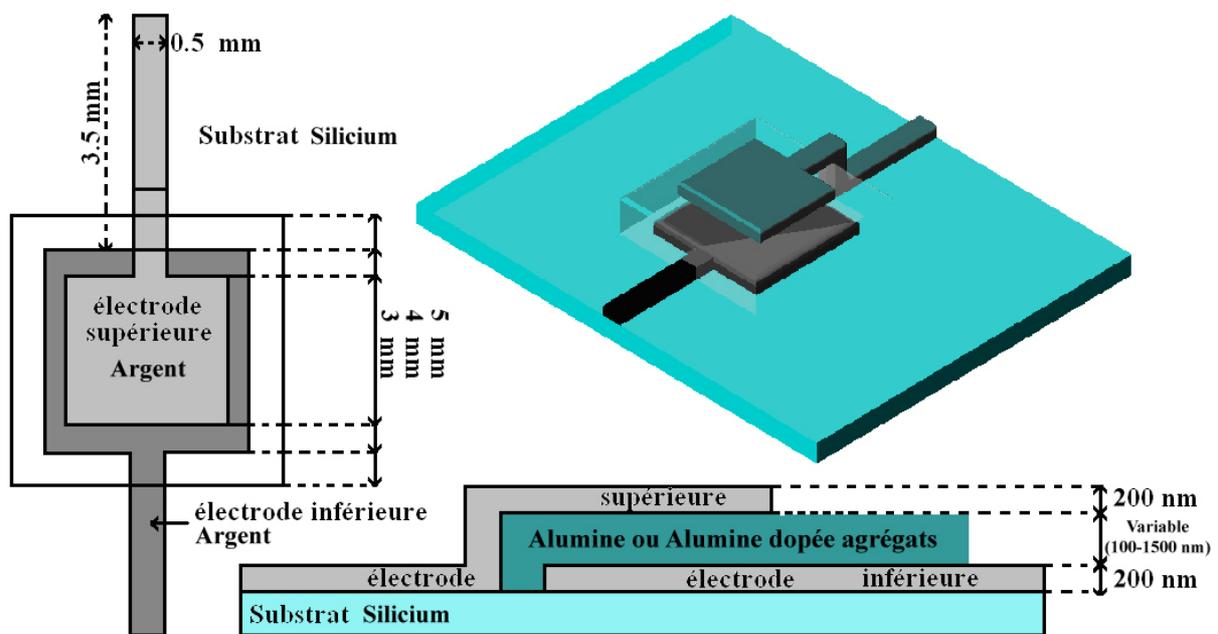


Figure VI-6 : Schéma des premiers condensateurs, type W, utilisés afin de caractériser la couche de diélectrique située entre les deux électrodes d'argent.

Les trois parties du condensateur, électrode inférieure, diélectrique et électrode supérieure sont déposées par PLD. Pour chacun des trois dépôts, des masques de dimensions différentes ont été réalisés au laboratoire par électrolyse. Les premiers tests en impédancemétrie, réalisés sur des condensateurs W à couche diélectrique d' Al_2O_3 pure se sont

avérés non reproductibles et instables pour des épaisseurs inférieures à 600 nm, plusieurs facteurs étaient donc à corriger.

Il s'est tout d'abord avéré que le contact entre les pointes de mesure de l'impédancemètre et les électrodes du condensateur était un élément déterminant. Plusieurs éléments contribuent à un bon ou un mauvais contact. Tout d'abord, il faut bien entendu que les pointes et la couche soient parfaitement propres, problème résolu par un nettoyage méticuleux des pointes. Les électrodes d'argent déposées par PLD ont un état de surface extrêmement lisse et non propice à un bon contact électrique, de plus elles sont ductiles et peuvent être facilement perforées. Ces caractéristiques, associées aux faibles épaisseurs des électrodes (~200 nm), entraînent une très faible surface de contact entre pointes et électrodes (intersection entre le cône matérialisé par la pointe et "le plan" de la couche). Ces problèmes ont été réglés en ajoutant des plots de laque d'argent, de très bonne conductivité électrique et de plusieurs micromètres d'épaisseur sur les électrodes.

Un deuxième problème est alors apparu, lié à la diffusion d'atomes d'argent à la surface du diélectrique sous le masque, lors du dépôt de l'électrode. Ce dépôt extrêmement mince et invisible à l'œil nu induit :

- des chemins de conduction surfacique perturbant la mesure,
- une augmentation indésirable de la surface d'électrodes à considérer.

Afin d'éliminer ce deuxième problème, nous avons changé le mode de fabrication du condensateur et nous avons remplacé l'utilisation de masques placés sur l'échantillon pendant le dépôt par une méthode de photolithographie de résines (Shipley S1828) photosensibles sacrificielles ("lift off") permettant, ex situ, une excellente définition des motifs d'électrodes déposés sur le diélectrique. L'utilisation de cette méthode ne pose pas de problèmes particuliers dans le cas présent, puisque tous les films (diélectrique et électrodes) sont déposés à *température ambiante*. Sa mise en œuvre a été réalisée avec l'aide de l'IRCOM qui dispose des compétences et moyens nécessaires en microfabrication. Le principe, analogue à celui utilisé pour la réalisation de MEMS RF est schématiquement présenté sur la figure VI-7. Ce procédé permet une parfaite maîtrise des géométries et élimine tout risque de diffusion des atomes métalliques sur le diélectrique lors de la réalisation des électrodes.

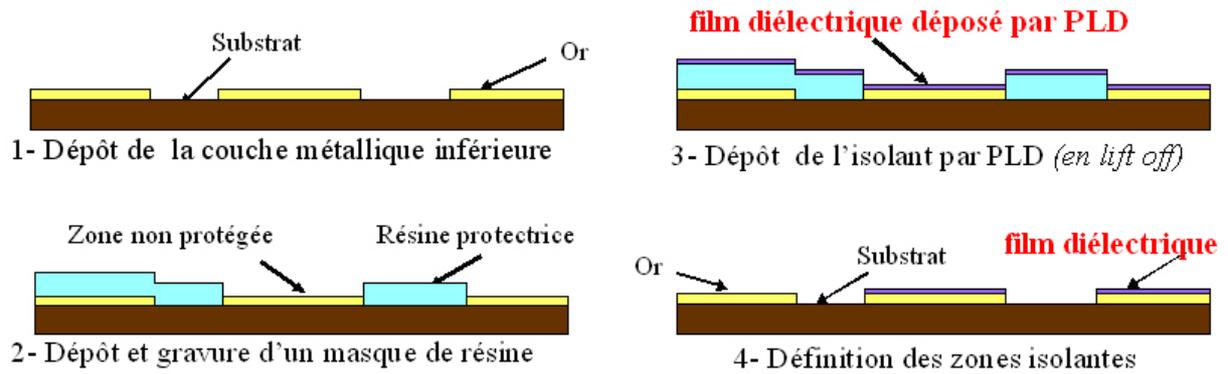


Figure VI-7 : Principe de la méthode de "lift off" utilisant une résine sacrificielle présentée ici pour le dépôt d'un motif de diélectrique parfaitement défini sur une électrode métallique (argent ou or déposé par PLD ou éventuellement par évaporation sous vide). L'utilisation de résines photosensibles impose de travailler à des températures de substrat inférieures à 200°C.

I-2-2- Condensateurs de deuxième génération ; noté X

Avec les dimensions du condensateur de la figure VI-6, nous travaillons avec des surfaces d'électrodes de l'ordre de 9 mm². A cette échelle, la couche de diélectrique peut présenter parfois quelques défauts, d'autant que l'ensemble des manipulations n'est pas réalisé en salle blanche. Ces défauts, une fois l'électrode supérieure déposée, peuvent entraîner la création de "chemins de conduction" indésirables, qui apparaissent d'autant plus facilement que l'épaisseur du diélectrique est faible. Le domaine d'épaisseur typique de diélectrique étant de l'ordre de 200 à 400 nm, une série de tests nous a montré que le nombre de défauts apparaissant en moyenne par cm² était de 2 à 3. De nouvelles géométries ont donc été définies avec des électrodes en regard sur des dimensions de l'ordre de 0,5 à 1 mm² (figure VI-8), huit condensateurs étant réalisés simultanément sur le même échantillon. Les dimensions de chaque dispositif nous assurent d'en obtenir plusieurs, exempts de défauts et sont largement suffisantes pour réaliser les mesures et préparer les applications futures de composants (type X). De plus, cette géométrie permet de multiplier le nombre de tests pour un type de diélectrique.

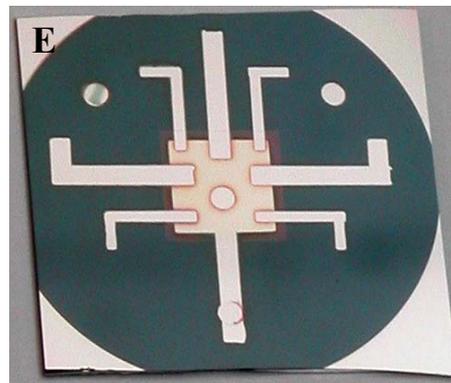
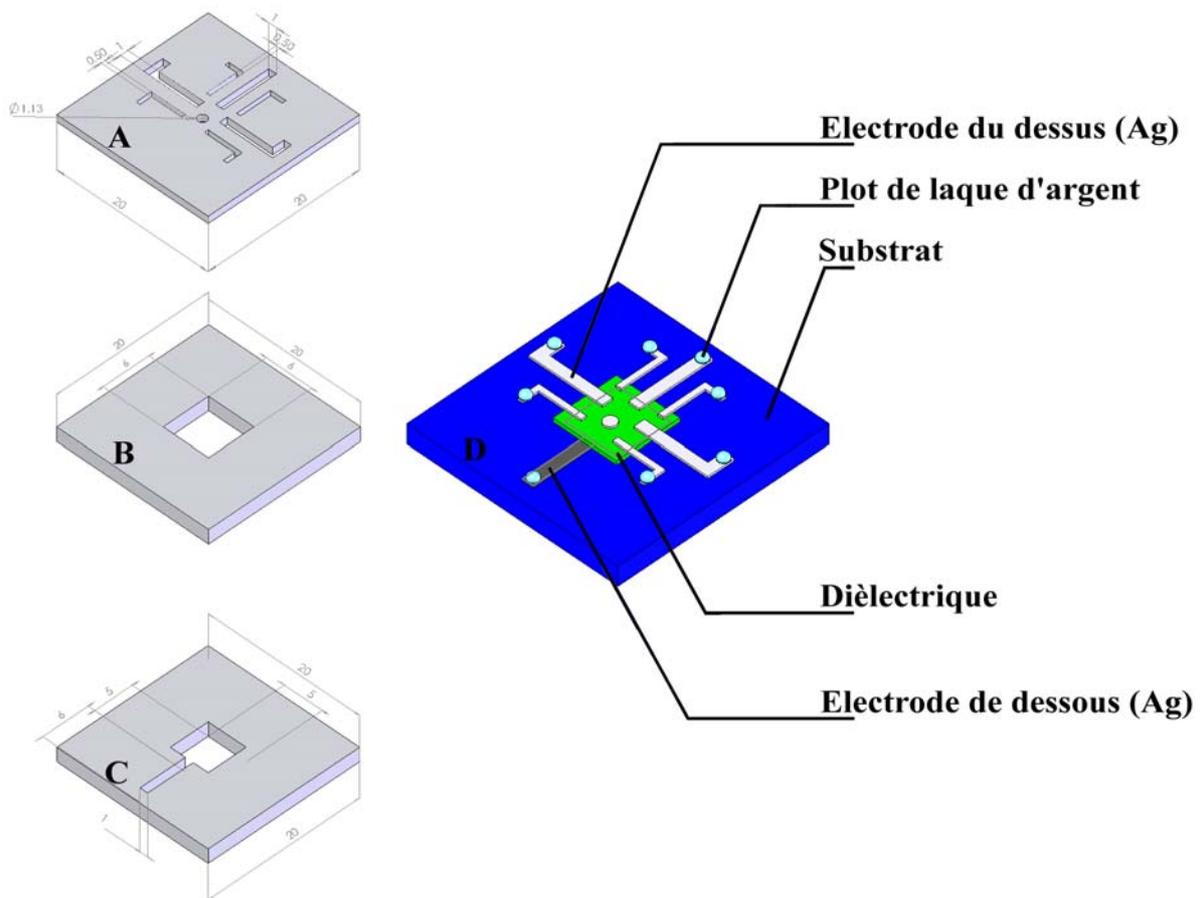


Figure VI-8 A, B, C : Masques utilisés pour la réalisation A : de l'électrode du dessus, B : du diélectrique, C : de l'électrode du dessous.

Figure VI-8-D : Schéma de la deuxième génération de condensateurs (type X) utilisés afin de caractériser la couche de diélectrique située entre les deux électrodes d'argent. Les résultats obtenus sur ce type de condensateur sont reproductibles.

Figure VI-8-E : Photographie d'un condensateur de type X réalisé au laboratoire (les plots de laque d'argent n'ont pas été encore posés et les quatre petits disques visibles, hormis celui du centre qui constitue un condensateur, sont des motifs d'alignement pour les masques).

Après tous ces essais et modifications successifs, les échantillons obtenus ont des comportements parfaitement reproductibles et les caractéristiques électriques des condensateurs type X dépendent bien, uniquement, du type de diélectrique situé entre les deux électrodes.

I-2-3- Condensateur pour intégration dans des MEMS ; type MIM

Un troisième type de condensateurs (Figure VI-9) a été réalisé avec des dimensions d'électrodes beaucoup plus petites (8.10^{-9} m^2). Au même titre que bien d'autres composants électroniques (Switches, Résistances, etc...), ceux-ci sont réalisés en intégrant le dépôt de divers matériaux par ablation laser à des procédés de microfabrication, mis au point par P. Blondy, A. Pothier et A. Crunteanu à l'IRCOM de Limoges et bien maîtrisés.

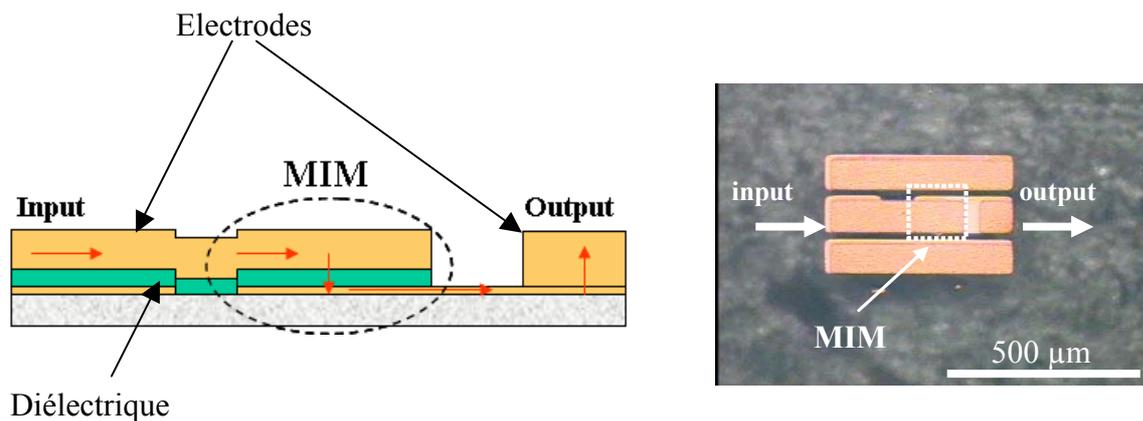


Figure VI-9 : Capacité type MIM réalisée au Laboratoire IRCOM : Schéma en coupe et photographie correspondante.

L'électrode inférieure est composée de 50 Å de titane et de 1500 Å d'or. Elle est réalisée par évaporation sous vide. Le film diélectrique est déposé par PLD ou PLD + LECBD. Enfin, l'électrode supérieure est constituée d'un film mince d'or déposé par évaporation sous vide épaissi jusqu'à 3 µm d'épaisseur par électrolyse.

Ce type de structure et de condensateur ainsi que le processus de microfabrication, sont destinés à être intégrés dans la réalisation de divers dispositifs RF et microondes tels que les micro-systèmes électromécaniques (MEMS). Une fois le processus de microfabrication mis au point, la première utilisation de ces structures a concerné la caractérisation des films diélectriques déposés, dans le domaine RF et microondes.

I-3- Résultats expérimentaux

I-3-1- En continu

La résistance des films diélectriques a tout d'abord été étudiée à l'aide d'un dispositif classique "deux pointes", sur des structures de type MIM, comportant une couche de diélectrique de 200 nm d'épaisseur.

Pour de l' Al_2O_3 pure déposée par PLD conventionnelle, la valeur de résistance mesurée est très élevée et supérieure à $50.10^6 \Omega$ correspondant à une résistivité supérieure à $\rho \approx 2.10^6 \Omega.m$. Son comportement est proche d'un isolant parfait.

Pour de l' Al_2O_3 dopée par des agrégats de cobalt à 2 % en volume, déposée par PLD + LECBD, la résistance mesurée reste toujours très élevée de $49.10^6 \Omega$, le composite est donc encore très isolant et proche de l' Al_2O_3 pure, du moins à la tension appliquée (0,1 V).

Notons que pour les deux mesures précédentes on atteignait les limites des possibilités de l'appareillage de mesure.

Pour de l' Al_2O_3 dopée par des agrégats de cobalt à 5 % et 10 % en volume, la résistance diminue fortement avec des valeurs respectives de $26,3.10^6 \Omega$ et de $20,8.10^3 \Omega$.

Afin de tenter de mieux comprendre les phénomènes observés dans les matériaux dopés, nous avons ensuite cherché à tracer les caractéristiques $I = f(V)$. Cela n'a pas été possible pour Al_2O_3 pure et Al_2O_3 dopée à 2 %, les courants détectés étant trop faibles. Par contre, des résultats ont été obtenus pour Al_2O_3 dopée à 5 % et à 10 % et les caractéristiques $I = f(V)$ mesurées pour des températures allant de l'ambiante à 150°C sont présentées sur la figure VI-10.

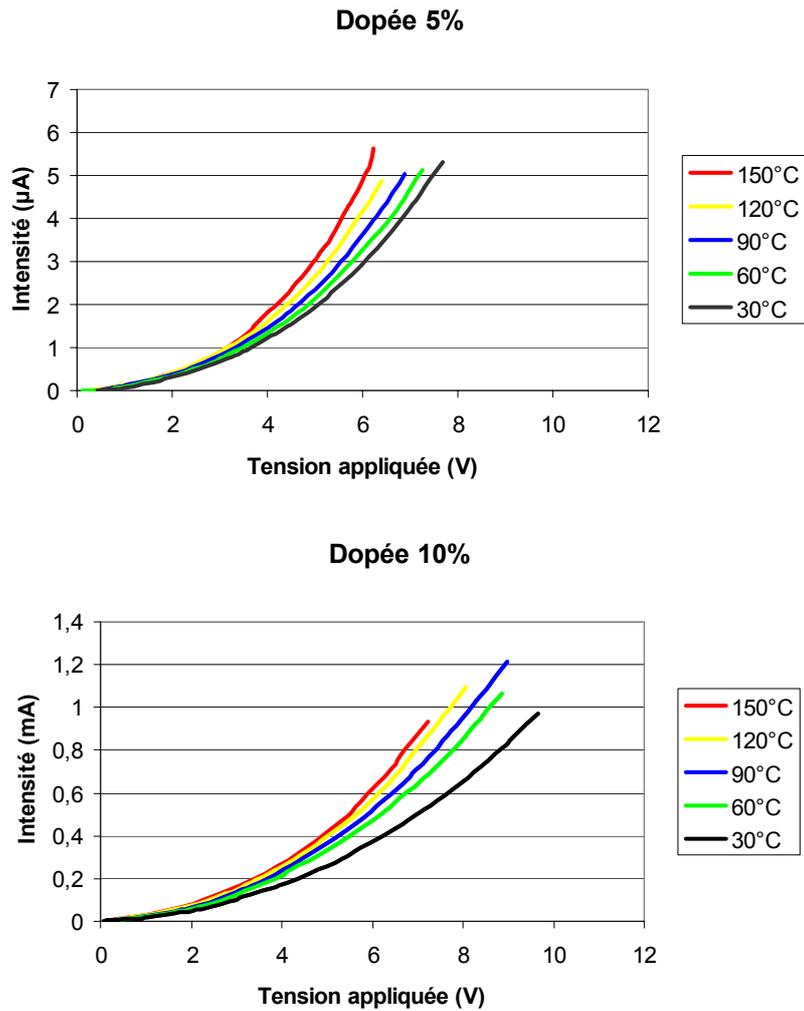


Figure VI-10: Evolution de l'intensité mesurée dans les couches d' Al_2O_3 dopée à 5 % et à 10 % en volume d'agrégats de cobalt de 200 nm d'épaisseur, en fonction de la tension appliquée (V) à la structure MIM pour des températures allant de l'ambiante à 150°C.

A très basse tension appliquée, le matériau reste très fortement isolant et lorsqu'on augmente cette tension, donc le champ électrique appliqué, la conductivité augmente fortement et ceci, de façon non linéaire et dépendante du dopage (≈ 3 ordres de grandeurs entre le dopage à 5 % et à 10 %). Ces observations amènent à deux réflexions :

Tout d'abord lors de la réalisation des composites, le "dopage" par des espèces atomiques métalliques reste très faible. Il a, en effet, été montré antérieurement au laboratoire [1] que le dopage d' Al_2O_3 par des espèces atomiques métalliques entraînait une augmentation très rapide de la conductivité dès les faibles dopages. Ceci constitue une vérification du fait

que le jet issu du générateur d'agrégats contient très peu d'espèces métalliques sous forme atomique.

Lorsque la tension appliquée augmente, on observe une variation de la conductivité tout à fait non linéaire, caractéristique d'un processus de conduction non-ohmique. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus antérieurement au laboratoire pour des films de "diamant amorphe" déposé par PLD [1]. En effet, ce matériau amorphe, constitué d'une matrice de carbone hybridé sp^3 (diamant) dans laquelle sont noyées des nanostructures de carbone hybridées sp^2 (graphite) et pour lequel un processus de conduction par sauts été démontré [10], présente des caractéristiques de conduction similaires à ce qui est observé.

Ces premiers résultats seront complétés par des fits avec les lois de conduction présentées précédemment. (fit des courbes VI-10 $I = f(V)$, mais aussi de $I = f(T)_v$, analyses en cours).

I-3-2- En alternatif basse fréquence (1 Hz à 10^6 Hz)

En considérant les géométries des capacités X et MIM et une permittivité relative d' Al_2O_3 pure en couche mince voisine de celle de l'alumine massive ≈ 9 , nous nous rendons compte que la fréquence de coupure de ces dispositifs est voisine de 1 Hz. Dans ces gammes de fréquence, l'impédancemètre utilisé (Solartron 1260, Schlumberger) n'est malheureusement pas bien adapté, ne fournissant des résultats fiables que dans l'intervalle de fréquences compris entre quelques Hz et quelques centaines de milliers. C'est pourquoi, exceptionnellement, afin de caractériser de l' Al_2O_3 pure déposée par PLD à température ambiante, nous avons utilisé un condensateur de type W avec une épaisseur de couche diélectrique élevée de 680 nm. Le diagramme de Nyquist obtenu expérimentalement est représenté sur la figure VI-11 et comparé au meilleur ajustement (moindres carrés) par le modèle RC// (figure VI-4). On observe une parfaite coïncidence entre l'expérience et le modèle et les valeurs de R et de C correspondantes sont rapportées dans le tableau VI-4.

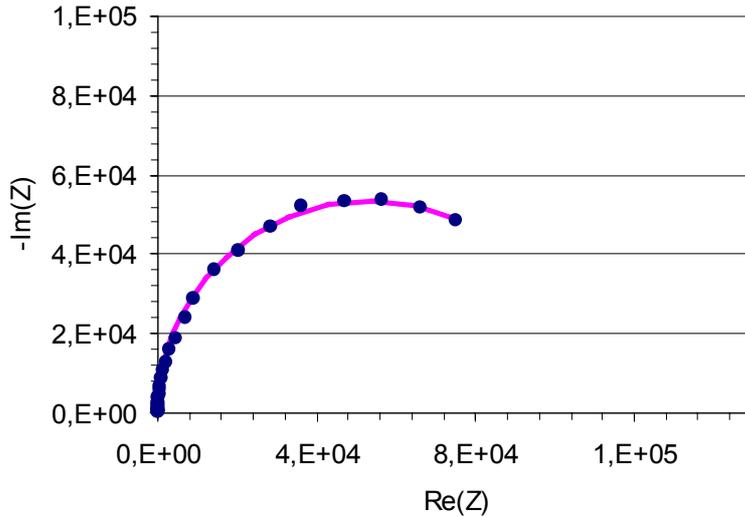


Figure VI-11 : Diagramme de Nyquist pour le condensateur de type W (Al_2O_3 pure de 680 nm). Résultats expérimentaux (\bullet), meilleure approximation par le modèle RC parallèle (---).

La couche d' Al_2O_3 pure de 680 nm d'épaisseur est donc, dans cette gamme de fréquence, très bien représentée par une capacité et une résistance disposées en parallèle. La valeur de R déduite de l'ajustement des résultats expérimentaux par le modèle est de $1,07 \cdot 10^5 \Omega$. La résistivité ρ d' Al_2O_3 pure déposée par PLD, déduite de :

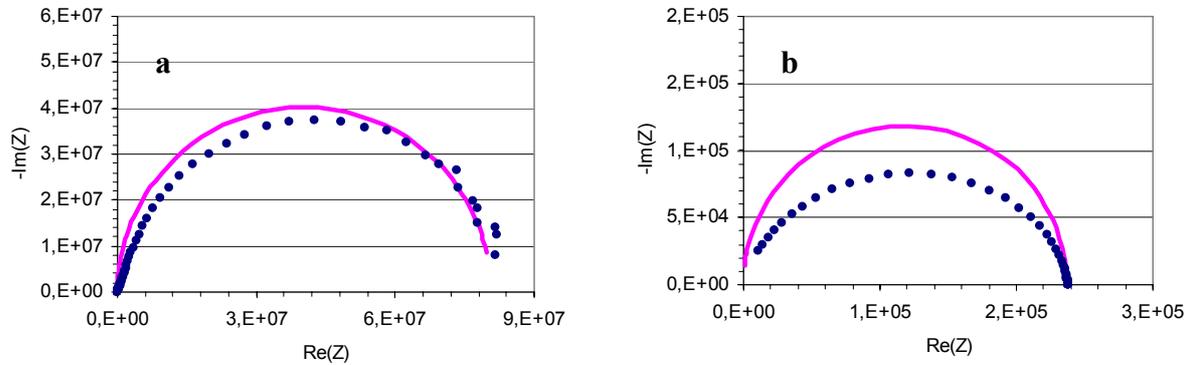
$$\rho = R \cdot \frac{S}{d}, \quad (\text{VI-4})$$

où S est la surface des électrodes en regard et d l'épaisseur du diélectrique, est donc de $1,18 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{m}$ un peu plus faible que celle mesurée en continu de $2 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{m}$ sur les structures MIM. Cette valeur de résistivité est en bon accord avec le résultat trouvé par la même méthode par J.C. Orlianges [1] pour de l' Al_2O_3 pure déposée par PLD ($5 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{m}$) dans des conditions légèrement différentes. Cette résistivité n'est pas exceptionnelle comparée à celle du saphir massif (environ $10^{10} \Omega \cdot \text{m}$) mais est tout à fait respectable pour un diélectrique en couche mince, amorphe et réalisé à température ambiante. La capacité de notre structure de type W avec une épaisseur de diélectrique de 680 nm est estimée à 977 pF, ce qui correspond à une permittivité relative $\epsilon_r \approx 10$, légèrement plus élevée que celle généralement admise $\epsilon_r \approx 9$ pour le saphir (à comparer avec la silice $\approx 4,2$ [11]).

Des mesures du même type ont ensuite été réalisées sur des couches d' Al_2O_3 dopées à 5 % et à 10 % en volume par des agrégats de cobalt mais intégrées cette fois, dans des

condensateurs de types X et MIM. Les diagrammes de Nyquist correspondants sont présentés sur la figure VI-12 et comparés au modèle RC//.

Structure MIM



Structure X

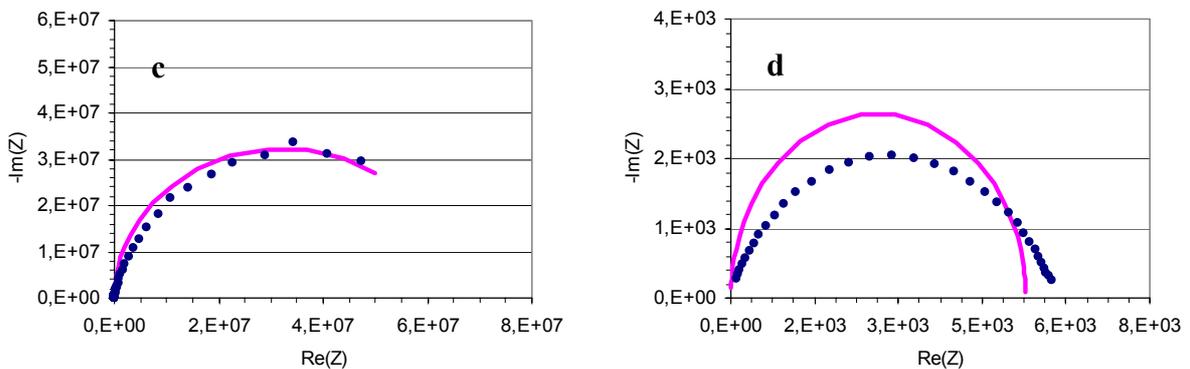


Figure VI-12 : Diagrammes de Nyquist de films d' Al_2O_3 dopés par des agrégats de cobalt pour deux types de structures X et MIM et deux dopages : 5 % (a et c) et 10 % (b et d). Les données expérimentales (•) sont comparées à la meilleure approximation par le modèle RC parallèle (—).

Les résultats déduits des graphiques de la figure VI-12 à l'aide du modèle RC// sont rapportés dans le tableau VI-4.

	épaisseur d (nm)	surface S (m ²)	R (ohm)	ρ (ohm.m)	f_c (Hz)	C (farad)	ϵ_r
En continu							
Capa MIM (0%)	200	8,00E-09	>50,0E+06	>2,1E+06			
Capa MIM (2%)	200	8,00E-09	4,9E+07	2,0E+06			
Capa MIM (5%)	200	8,00E-09	2,6E+07	1,1E+06			
Capa MIM (10%)	200	8,00E-09	2,1E+04	8,3E+02			
En alternatif : Approximation par le modèle RC//							
Capa W (0%)	680	7,50E-06	1,1E+05	1,2E+06	1,5E+03	9,8E-10	10
Capa X1 (5%)	350	1,00E-06	6,9E+07	2,0E+08	1,7E+00	1,3E-09	52
Capa X2 (10%)	350	1,00E-06	5,3E+03	1,5E+04	2,6E+04	1,2E-09	45
Capa MIM (5%)	200	8,00E-09	8,1E+07	3,2E+06	4,5E+01	4,4E-11	116
Capa MIM (10%)	200	8,00E-09	2,3E+05	9,2E+03	3,1E+04	2,2E-11	60
En alternatif : Approximation à partir de la fréquence de coupure (au sommet du demi-cercle, modèle RC//)							
Capa W (0%)	680	7,50E-06	1,1E+05	1,2E+06	1,5E+03	9,9E-10	10
Capa X1 (5%)	350	1,00E-06	6,5E+07	1,9E+08	2,0E+00	1,2E-09	47
Capa X2 (10%)	350	1,00E-06	5,8E+03	1,7E+04	2,3E+04	1,2E-09	47
Capa MIM (5%)	200	8,00E-09	8,2E+07	3,3E+06	4,3E+01	4,5E-11	123
Capa MIM (10%)	200	8,00E-09	2,4E+05	9,5E+03	3,0E+04	2,3E-11	62

Tableau VI-4 : Résultats obtenus pour différentes géométries de condensateur et différents dopages d'Al₂O₃ par des agrégats de cobalt, en utilisant le modèle RC parallèle. Deux approches ont été réalisées, l'une par ajustement au mieux du modèle en chaque point expérimental, l'autre en déduisant directement la fréquence de coupure et la résistance à partir des points expérimentaux.

Bien qu'il soit difficile de comparer directement les valeurs absolues de ρ et ϵ_r déterminées pour les dispositifs W, X, et MIM, du fait de leurs dimensions très différentes, des tendances générales concernant les couches d'Al₂O₃ dopées, peuvent être extraites des résultats rapportés dans le tableau VI-4.

L'ajout d'agrégats métalliques entraîne systématiquement une chute de la résistivité du matériau. On peut relever qu'un dopage de 5 % en volume d'agrégats de cobalt affecte assez peu la résistivité globale de la couche, alors qu'un dopage de 10 % fait chuter cette résistivité d'au moins trois ordres de grandeur. De plus, la présence de particules métalliques influence grandement la permittivité du matériau qui est multipliée par un coefficient allant de 5 à 12, et ce, dès les faibles dopages.

Ces premières remarques sont cependant à prendre avec beaucoup de prudence. En effet, on observe sur la figure VI-12, contrairement au cas d'Al₂O₃ pure, que les points expérimentaux sont répartis sur des courbes en forme de "demi-cercles écrasés" relativement éloignés du modèle RC// et ce, d'autant plus que le dopage est élevé. Ceci indique que R et C ne sont probablement pas des résistances et capacités pures mais que leurs valeurs varient

avec la fréquence du signal électrique dans le domaine exploré. Or, le modèle RC// suppose implicitement que ρ et ε_r sont des constantes sur le domaine de fréquence étudié, et si ce n'est pas le cas, les valeurs obtenues représentent des valeurs "moyennes" **sans grand sens physique**. Pour ce qui concerne les résistivités, cette constatation n'est pas réellement étonnante au vu des résultats présentés sur la figure VI-10 qui mettaient déjà en évidence un comportement non-ohmique des couches d' Al_2O_3 dopées. Il est donc nécessaire d'examiner la réponse de ces films, et donc les évolutions de leur résistivité ρ et de leur permittivité ε_r , en fonction de la fréquence.

Les graphiques i et ii de la figure VI-13 représentent l'évolution de la capacité et de la résistance en fonction de la fréquence pour une couche dopée à 5 % en géométrie de type X. En chaque point, les valeurs de R et C sont calculées en supposant que le comportement du film est bien représenté par une résistance en parallèle avec une capacité.

On observe que R et C dépendent fortement de la fréquence dans la gamme étudiée de 1 Hz à 10^5 Hz. La valeur de la capacité chute d'un ordre de grandeur et celle de la résistance "dégringole" de quatre ordres de grandeurs. On comprend alors la forme "écrasée" des diagrammes de Nyquist.

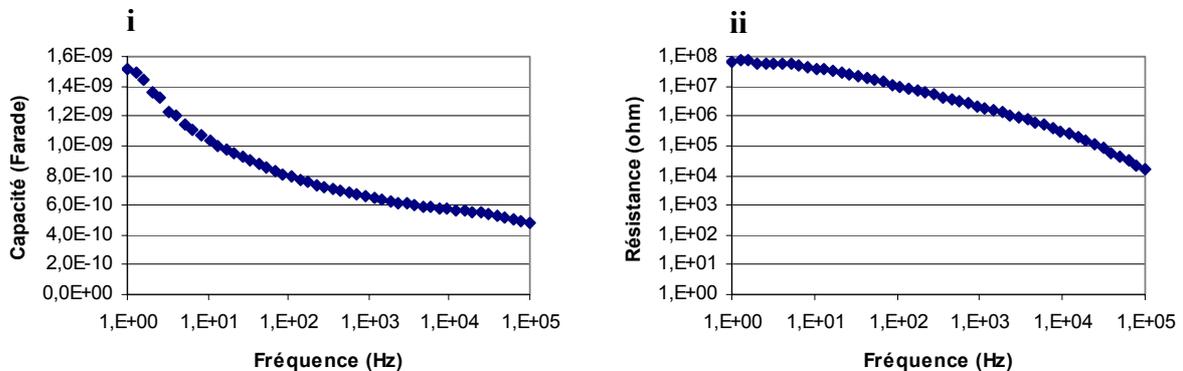


Figure VI-13 : Evolution de la capacité i et de la résistance ii d'une couche mince(200 nm- géométrie X) d' Al_2O_3 dopée à 5 % par des agrégats de cobalt en fonction de la fréquence du signal. Remarque : les variations de la capacité sont représentées en échelle semi-log alors que l'évolution de la résistance est donnée en échelle log-log.

Des valeurs de capacité, nous avons déduit l'évolution des permittivités relatives ε_r en fonction de la fréquence pour les films d' Al_2O_3 dopés à 5 % et à 10 %. Les résultats sont comparés entre eux et à Al_2O_3 pure sur la figure VI-14.

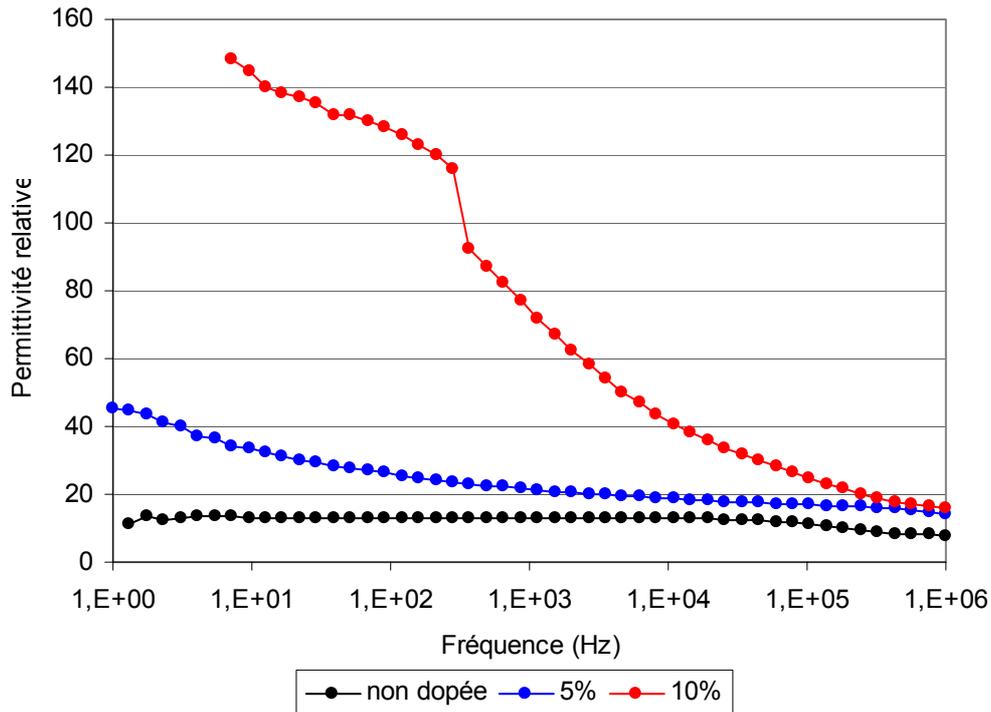


Figure VI-14 : Variation de la permittivité diélectrique relative de films d' Al_2O_3 pure et dopée à 5 % et 10 % ; épaisseur ≈ 350 nm et caractérisation dans une structure type X.

Pour ce qui concerne l' Al_2O_3 pure, on observe que ϵ_r varie peu dans la gamme de fréquence de 1 Hz à 10^6 Hz (entre 13 et 8). Al_2O_3 pure se comporte donc pratiquement comme un diélectrique parfait ce qui entraîne l'invariance de sa capacité qui, associée à de faible variation de sa résistance, explique la parfaite cohérence des résultats avec le modèle RC// (figure VI-11) sur cette bande de fréquence. Nous pouvons cependant noter que le ϵ_r moyen est de 12, valeur un peu élevée par rapport au 9 – 10 accepté pour le saphir.

Pour les couches d' Al_2O_3 dopée par des agrégats de cobalt, d'une part une importante variation de ϵ_r est observée, d'autre part ϵ_r augmente avec le dopage, cette augmentation étant surtout significative à basse fréquence. Dans la gamme de fréquences comprises entre 1 Hz et 10^6 Hz, la permittivité varie de 46 à 14 pour celle dopée à 5 % et pour des fréquences allant de 7,2 Hz à 10^6 Hz, ϵ_r évolue de 148 à 17 pour celle dopée à 10 %.

L'augmentation de ϵ_r est surtout significative dans la gamme de fréquence de 1 Hz à 10^3 Hz puis les valeurs de la permittivité diminuent considérablement lorsque la fréquence augmente pour atteindre des valeurs relativement voisines à 10^6 Hz (8 pour le matériau non dopé, 14 pour celui dopé à 5 % et 17 pour celui dopé à 10 %).

Si nous calculons la moyenne de ε_r pour le matériau dopé à 10 % sur l'ensemble des fréquences, nous obtenons 72. Cette valeur, qui n'a pas de réelle signification physique, est en bon accord avec les valeurs moyennes obtenues précédemment à partir de l'ajustement du diagramme de Nyquist par le modèle RC// rapportées dans le tableau VI-4 (de 45 à 62).

De la même façon, des valeurs de résistance, nous avons déduit l'évolution de la résistivité ρ en fonction de la fréquence pour les films d' Al_2O_3 dopées à 5 % et 10 %. Les résultats sont comparés entre eux et à Al_2O_3 pure sur la figure VI-14-b.

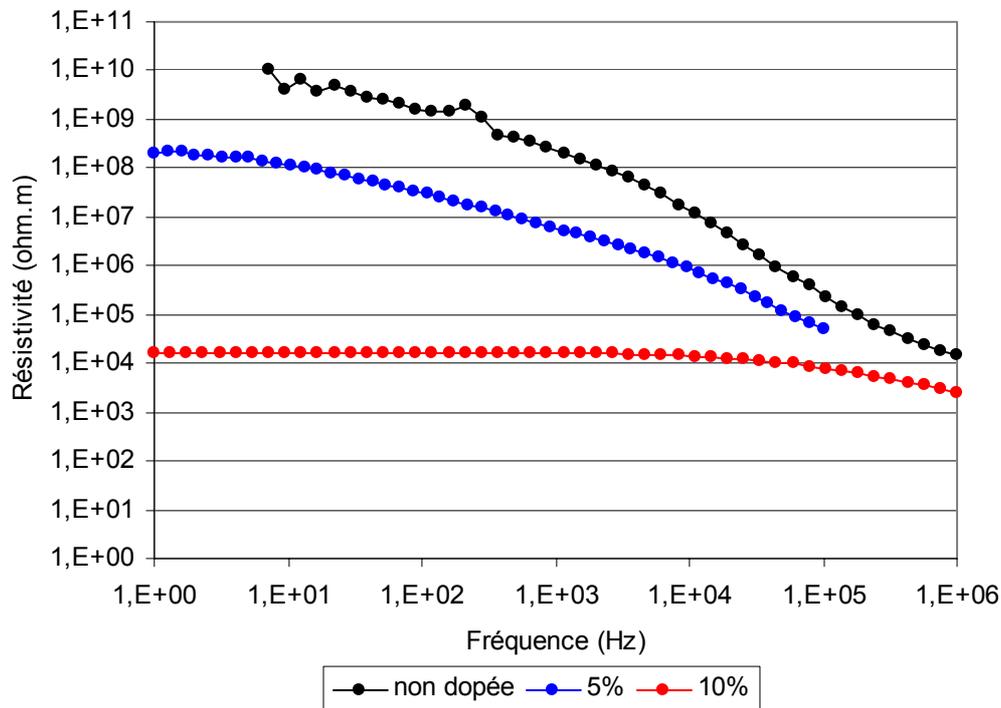


Figure VI-14 : Variation de la résistivité de films d' Al_2O_3 pure et dopée à 5 % et 10 % ; épaisseur ≈ 350 nm et caractérisation dans une structure type X.

Pour l' Al_2O_3 pure, on constate une forte diminution de la résistivité dans la gamme de fréquence 1 Hz à 10^6 Hz, alors que pour l' Al_2O_3 dopée cette évolution est beaucoup moins marquée et ce d'autant que le dopage augmente. L'ensemble de ces résultats, dont l'interprétation n'est pas évidente, est en cours d'exploitation.

I-3-3- En alternatif haute fréquence

Les mesures ont été réalisées à l'IRCOM, avec un analyseur de spectre (Hewlett Packard 8722ES) par A. Crunteanu sur des structures de type MIM. L'évolution des valeurs des permittivités de films dopés et non dopés, dans la gamme de fréquence 10^8 Hz à $1,5 \cdot 10^9$ Hz), est présentée sur la figure VI-16.

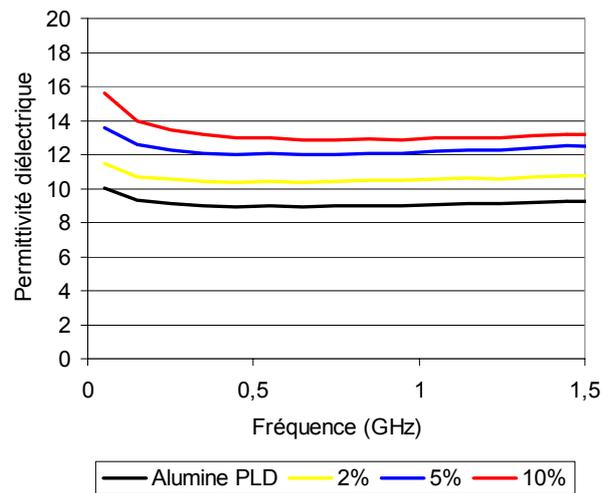


Figure VI-16 : Variation de la constante diélectrique ϵ_r en fonction de la fréquence pour de l'alumine différemment dopée. Les fréquences sont dans la gamme des micro-ondes.

On retrouve la même hiérarchie de valeur de permittivité en fonction du taux de dopage que dans le domaine basse fréquence et les matériaux les plus dopés en agrégats de cobalt, possèdent les constantes diélectriques les plus élevées. Cependant, comme déjà observé à 10^6 Hz, les valeurs des ϵ_r sont voisines et on ne retrouve pas les grands écarts constatés à basse fréquence. A 1 GHz, la constante diélectrique d' Al_2O_3 dopée à 10 % est égale à 13,0, finalement assez proche de celle d' Al_2O_3 pure qui est 9,1.

I-4- Conclusions relatives aux propriétés électriques des nanocomposites d' Al_2O_3 /cobalt

L'insertion d'agrégats de cobalt de 2,3 nm de diamètre dans une matrice d' Al_2O_3 conduit donc à des matériaux composites dont les propriétés électriques sont fondamentalement modifiées comparées à celles du matériau pur. De plus, les résultats

obtenus sont totalement différents de ceux observés pour un dopage d' Al_2O_3 par des espèces métalliques sous forme atomique qui conduit essentiellement à une forte augmentation de la conductivité, celle-ci conservant un caractère ohmique. Au contraire, les films nanocomposites d' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ possèdent une conductivité dont le caractère est manifestement non-ohmique et présentent une forte augmentation de la permittivité ϵ_r à basse fréquence, l'ensemble dépendant fortement du taux de dopage. Une interprétation détaillée de ces résultats n'est pas évidente et est en cours actuellement. On peut cependant s'attendre à des phénomènes étonnants tel qu'une divergence de la permittivité au voisinage du seuil de percolation telle que celle constatée dans la référence [12], ou encore des émissions électroniques par effet de champ telles qu'observées pour le "diamant amorphe" déposé par PLD [13].

II- Propriétés optiques de films minces d' Al_2O_3 pure et d' Al_2O_3 dopée par des agrégats de cobalt, de cuivre et d'argent

Pour ces études, les films sont déposés comme rapporté en introduction de ce chapitre sur des substrats adaptés aux caractérisations optiques.

II-1- Rappel sur les propriétés optiques des nanocomposites diélectrique/ métal

Lorsqu'un objet métallique est réduit à une taille nanométrique, ses propriétés physiques et notamment optiques sont fortement modifiées, offrant d'intéressantes applications en optique linéaire, non linéaire et optoélectronique. L'étude détaillée des propriétés optiques de composites nanostructurés métal/diélectrique est très complexe [14, 15, 16]. Nous nous contenterons dans ce document de rappeler quelques éléments nécessaires à une première analyse des résultats expérimentaux.

L'interaction de petits agrégats métalliques noyés dans une matrice diélectrique avec un champ électromagnétique peut être abordé de façon élémentaire comme résumé en Annexe

D, en terme d'une constante diélectrique effective. Bien entendu, des approches beaucoup plus détaillées ont été développées, beaucoup plus complexes, telles que des modèles semi-quantiques utilisant des formalismes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation de la densité locale dépendant du temps (TDLDA)), permettant une description rigoureuse de ε et donc une description complète des propriétés optiques.

Dans un métal, les électrons oscillent sous l'effet de l'onde électromagnétique. L'énergie électromagnétique peut alors être absorbée ou dispersée. Ces deux phénomènes apparaissent dans certaines bandes de fréquences caractéristiques [17]. Dans le cas particulier d'agrégats nanométriques, une "extinction" apparaît lorsque la fréquence de l'onde excitatrice est égale à celle du plasmon de surface, correspondant à la fréquence propre d'oscillation collective des électrons par rapport à la carcasse ionique sphérique chargée positivement [14]. On montre [14] que cette condition de résonance est remplie quand :

$$\varepsilon_1(\omega_s) = -2\varepsilon_m(\omega_s) \quad (\text{VI-5})$$

où ε_l est la partie réelle de la constante diélectrique des agrégats métalliques et ε_m est la constante diélectrique du milieu hôte.

La pulsation plasmon de surface ω_s est directement liée à la pulsation de plasmon de volume ω_p du matériau qui dépend du nombre d'électrons libres n , par unité de volume dans le solide. La théorie de Drude permet d'écrire :

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{(1 + 2.\varepsilon_m)^{1/2}} \quad (\text{VI-6})$$

$$\text{et } \omega_p^2 = \frac{n.e^2}{m.\varepsilon_0} \quad (\text{VI-7})$$

e et m sont la charge et la masse effective des électrons et ε_0 est la permittivité de vide. En principe, (VI-6) n'est valide que pour des agrégats sphériques de métaux simples (alcalins). Pour les métaux nobles tels que Cu, Ag, et Au, les électrons de cœur (bandes (n-1)d) jouent un rôle important du fait des transitions interbandes. En effet, il existe des possibilités de transitions de la bande d liée vers la bande de conduction hybridée n sp si l'énergie apportée est suffisante et supérieure à 2,1 eV pour Cu, 3,9 eV pour Ag et 1,84 eV pour Au. Le modèle de Drude ignorant ces électrons ne suffit plus et l'équation se modifie afin de prendre en compte l'effet de la partie réelle de la susceptibilité des électrons (n-1)d [18]:

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{(\varepsilon_1^d(\omega_s) + 2.\varepsilon_m)^{1/2}} \quad (\text{VI-8})$$

Lorsque la taille des agrégats est petite devant la longueur d'onde du rayonnement, on peut, en principe, utiliser la théorie de Mie qui est en fait la résolution des équations de Maxwell pour des particules métalliques sphériques dans un milieu isolant. Cette théorie permet de calculer la fréquence et la largeur du pic d'extinction. Elle prend en compte la constante diélectrique des agrégats et la constante diélectrique ε_m du milieu hôte. On en déduit la section efficace d'extinction $\sigma_e(\omega)$ sous la forme [18] :

$$\sigma_e(\omega) = \frac{\left[\left(9 \frac{\omega}{c}\right) \varepsilon_m^{3/2} V \varepsilon_2(\omega) \right]}{\left[(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega))^2 + \varepsilon_2(\omega)^2 \right]} \quad (\text{VI-9})$$

Dans (VI-9), V est le volume des agrégats, c est la vitesse de lumière, ω la pulsation du champ électromagnétique appliqué et ε_1 et ε_2 sont les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique du métal. Elles sont déduites de la théorie de Drude :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (\text{VI-10})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (\text{VI-11})$$

Dans VI-10 et VI-11, Γ est la constante d'amortissement caractéristique des électrons libres. Cette constante est liée à leur libre parcours moyen l dans le métal par la relation suivante :

$$\Gamma = \frac{v_F}{l} \quad (\text{VI-12})$$

où v_F est la vitesse de Fermi des électrons dans le solide.

Dans un métal à température ambiante, l est de l'ordre de 30 à 50 nm. Il est clair que pour des agrégats métalliques de diamètres inférieurs à l , dans notre cas dix fois plus petits, Γ est modifiée, les électrons restant confinés dans les dimensions de l'agrégat. La constante diélectrique varie donc avec la taille des agrégats. Or, la théorie classique ne prévoit pas d'effet de taille sur la position et la largeur du pic de résonance plasmon de surface.

Un deuxième problème concerne le débordement du nuage électronique au-delà des frontières de l'agrégat. Ce phénomène, fréquemment dénommé "*spillout*", s'étend sur des dimensions de l'ordre de 0,5 nm à partir de la surface. S'il est négligeable pour un matériau massif ou pour de grosses particules métalliques, ce n'est plus du tout le cas pour des

nanoparticules de 3 nm de diamètre. Il a pour effet d'augmenter le volume disponible aux électrons libres et donc de diminuer leur concentration à l'intérieur de l'agrégat. Ceci conduit à une diminution de la valeur du plasmon de volume et par conséquent de celle du plasmon de surface. Il s'ensuit que la position en fréquence du pic d'extinction, liée au plasmon de surface, est décalée vers les basses fréquences ("redshift"). Par ailleurs, cette diminution de concentration en électrons libres entraîne une diminution de la largeur du pic d'extinction, ce qui est bien expliqué par la théorie de Mie.

Ce que nous venons d'exposer pour les métaux "parfaits" (alcalins) se complique quelque peu pour les métaux nobles. En effet, la gamme de fréquences d'absorption correspond à une énergie suffisante pour permettre des transitions interbandes. Des électrons de la bande (n-1)d peuvent "sauter" sur la bande hybride n sp de conduction. Ceci a pour conséquence d'augmenter la densité d'électrons libres dans l'agrégat et a donc tendance à décaler la position en fréquence du pic d'extinction vers les hautes fréquences ("blueshift"). Le comportement est donc nettement différent de celui observé pour les métaux simples. La position et l'élargissement du pic d'extinction dépendent de la résultante des deux phénomènes que sont le "*spillout*" et l'effet des transitions interbandes [18].

On montre que la position ainsi que la largeur du pic d'extinction sont reliées à l'inverse du rayon R des agrégats. Cette relation dépend évidemment du métal considéré, ce qui peut être illustré comme suit :

- pour les métaux simples, la relation entre le plasmon de surface et $1/R$ est plutôt linéaire, on observe toujours un redshift et une diminution de la largeur de pic.

- pour Ag, la largeur de bande varie linéairement avec $1/R$, alors que la position du pic reste quasiment inchangée avec un très faible blueshift.

- pour Cu, les relations ne sont pas linéaires mais on a toujours un blue shift avec un élargissement de pic.

Ces résultats vont nous permettre d'interpréter les résultats expérimentaux et nous aider à déterminer les tailles de nos agrégats à partir de mesures optiques.

II-2- Résultats expérimentaux

Des mesures de transmission dans le domaine optique par un rayonnement non polarisé ont été réalisées à l'UMOP CNRS FRE 2701-Limoges avec un spectrophotomètre

(SAFAS 200DES) pour trois films nanocomposites $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, d'épaisseurs 200 nm, dopés à 5 % en volume, déposés sur substrat de verre et de quartz. Cet appareil permet de mesurer l'absorption de matériaux entre 180 et 1010 nm. Les courbes de transmittance présentées sur la figure VI-17 concernent différents matériaux (vide, verre, verre+alumine, verre+alumine dopée). La courbe du vide sert de référence et toutes les autres sont tracées par rapport à elle. Les contributions de chaque matériau dans la transmittance sont ainsi mises en évidence. Il apparaît ainsi clairement que le verre absorbe 100 % du rayonnement entre 200 et 300 nm. Si l'on veut caractériser l'absorption de matériaux dopés dans l'UV proche du visible, le substrat en verre est à bannir. L' Al_2O_3 , synthétisée par PLD, de 80 nm d'épaisseur, est très faiblement absorbante, et l'ajout de 5 % d'agrégats renforce l'absorption vers l'UV.

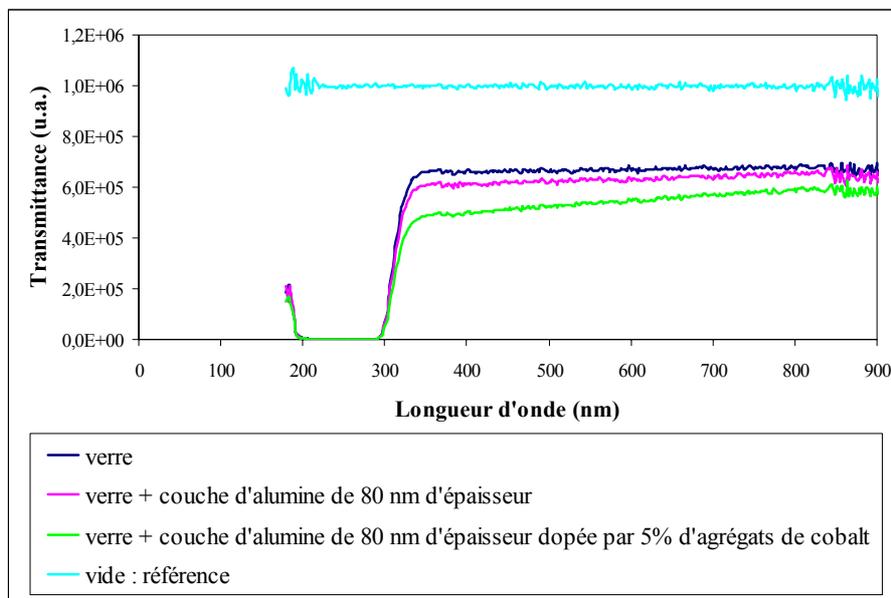


Figure VI-17: Succession de courbes de transmittance obtenues sur un assemblage progressif de différents matériaux (verre, 80 nm d' Al_2O_3 , agrégats de cobalt).

Sur la figure VI-18, sont présentées les courbes de transmittance relatives à 200 nm d'alumine, dopée à 5 % en volume, par différents types d'agrégats métalliques et déposées sur des substrats en quartz. Ces courbes sont réalisées en prenant pour référence 200 nm d'alumine déposée sur du quartz. Elles illustrent donc uniquement l'effet des nanoparticules en matrice sur la transmittance.

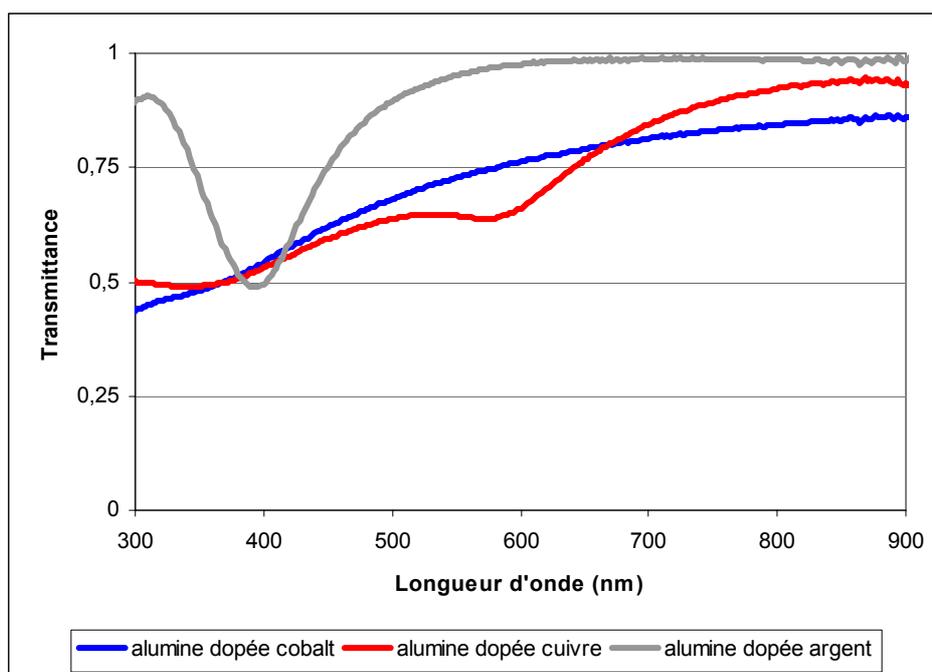


Figure VI-18 : Courbes de transmittance propre à différents types d'agrégats noyés dans une matrice d' Al_2O_3 (après soustraction des contributions de l'alumine et du substrat quartz).

On retrouve les pics d'extinction attendus pour l'argent à 394 nm (3,1 eV) et pour le cuivre à 572 nm (2,2 eV), l'extinction du cobalt, s'effectuant dans l'U.V. n'est pas visible ici. En tenant compte du modèle de Drude et des électrons de cœur (transitions interbandes), les résonances plasmons de surface des agrégats se situe à 364 nm (3,4 eV) pour l'argent et à 590 nm pour le cuivre (2,1 eV). Ces valeurs sont légèrement décalées par rapport à nos données expérimentales, mais elles concernent des agrégats dans le vide. L'ajout d'une matrice contribue au décalage de la valeur de la résonance plasmon.

Ces courbes d'absorption concernant les agrégats d'argent et de cuivre révèlent le caractère métallique des petites particules. Les agrégats préformés en vol, n'ont donc pas réagi avec l'oxygène de la matrice et nous n'avons donc pas décelé la présence d'AgO ou de CuO et Cu₂O. Ces résultats sont confirmés par les analyses de diffractions des électrons du chapitre IV. A propos de l'argent ce résultat est classique, par contre, pour le cuivre noyé en matrice d'alumine, à notre connaissance, c'est la première fois qu'un caractère métallique est révélé pour des petites particules préformés et réalisées par un procédé physique LECBD à température ambiante. D'autres auteurs, utilisant le même principe, ont été obligé de chauffer l'échantillon pour faire disparaître l'oxyde de cuivre [19].

La taille moyenne des agrégats peut être déduite de la position et de la largeur du pic. Pour cela, dans un premier temps, nous avons utilisé l'approche simple de Doyle [20] qui propose la relation suivante:

$$D = \frac{v_F \cdot \lambda^2}{\pi \cdot c \cdot \Delta\lambda_{1/2}} \quad (\text{VI-13})$$

où D est le diamètre de l'agrégat, v_F est la vitesse de Fermi, λ est la position en longueur d'onde du pic et $\Delta\lambda_{1/2}$ sa largeur à mi-hauteur. Bien que ce calcul néglige l'effet de matrice et d'interface et la distribution de taille des agrégats, il donne une bonne approximation pour les métaux [21].

Appliquée aux agrégats d'argent cette relation nous donne un diamètre "optique" $D = 2,63$ nm, à comparer à la valeur de 3 nm fournie par les mesures MET. Un bon accord est donc obtenu. Pour les agrégats de cuivre, la valeur obtenue est de 6,89 nm assez supérieure à celle fournie par les observations MET (2,5 nm).

La matrice synthétisée par PLD est très dense (0,95) et ses caractéristiques sont très proches de l'alumine massive (Saphir). Aussi ces propriétés nous autorisent à assimiler nos couches à des agrégats noyés dans de l'alumine massive (figure VI-19). Nous pouvons comparer leur courbe en absorption aux simulations réalisées par G. Celep et al. (figure VI-20-a [19]) pour ce type exact de couche par un modèle semi-quantique utilisant le formalisme TDLDA (Time Dependent Local Density Approximation).

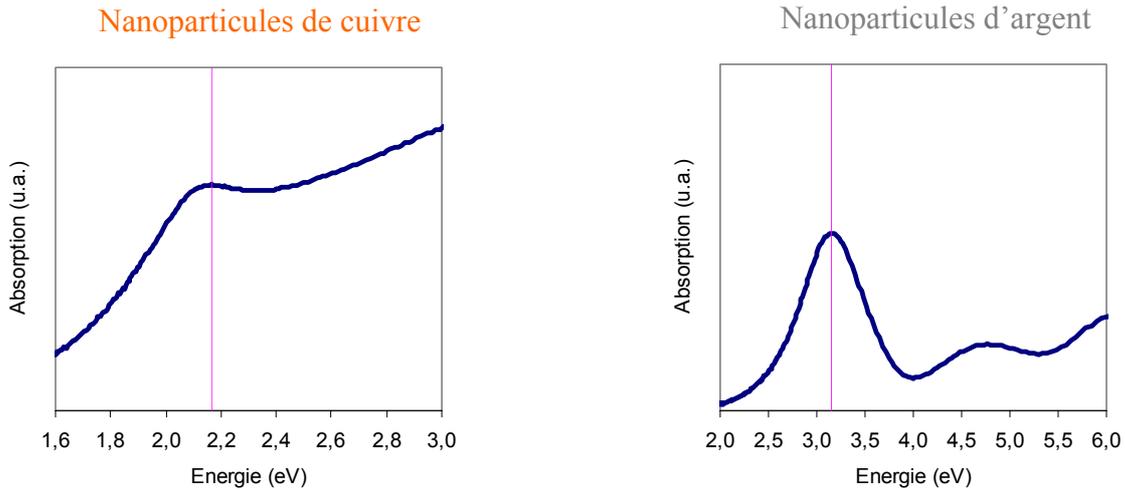


Figure VI-19 : Courbes d'absorption dans le visible concernant un matériau d' Al_2O_3 dopée par 5 % d'agrégats de cuivre et d'argent. La ligne verticale indique l'énergie absorbée à la résonance plasmon de surface.

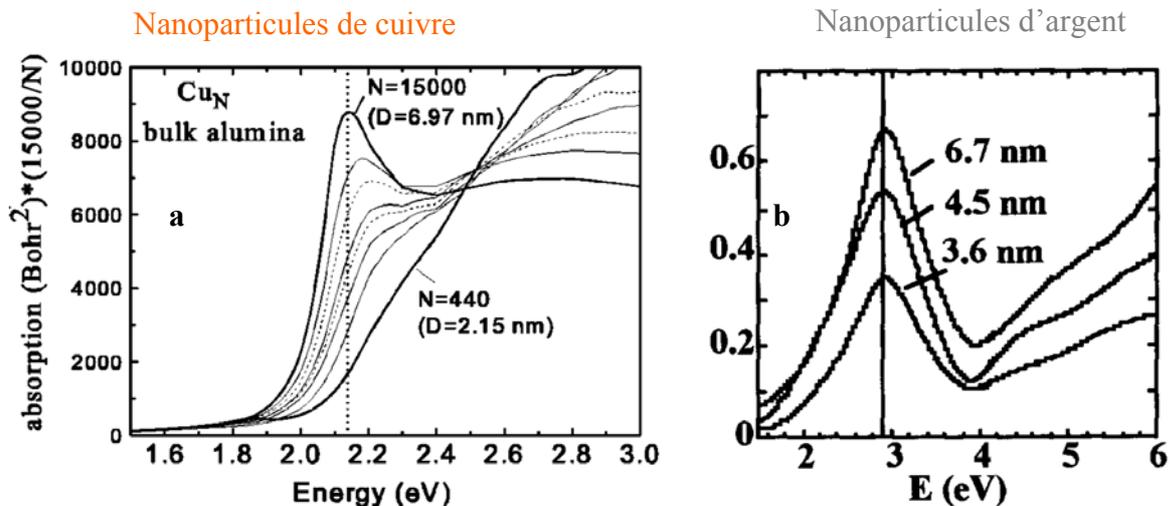


Figure VI-20 : courbes d'absorption théorique calculées à partir du modèle semi-quantique (formalisme TDLDA) d'après les références [19, 22] ; a- dans le cas de nanoparticules de cuivre noyées en matrice d'alumine dense (les courbes correspondent aux différentes tailles d'agrégats suivante (2,15 nm, 2,7 nm, 3,1 nm, 3,6 nm, 4,3 nm, 5 nm, 5,65 nm, 6,97 nm)). b- dans le cas d'agrégats d'argent dans de l'alumine poreuse (les courbes correspondent aux différentes tailles d'agrégats suivante (3,6 nm, 4,5 nm, 6,7 nm)).

A partir de cette approche, la taille optique des agrégats de cuivre est approximée à 3,6 nm, valeur encore un peu élevée par rapport à celle déduite des observations MET 2,5 nm.

A propos des particules d'argent (figure VI-19), nous n'avons malheureusement pas trouvé des courbes d'absorption concernant des agrégats noyés en matrice d'alumine **dense**. Aussi la comparaison de nos couches est réalisée par rapport à une simulation (figure VI-20-b [22]) utilisant toujours le model semi-quantique mais utilisée cette fois ci dans le cas d'une matrice d' Al_2O_3 poreuse [22]. Ce parallèle donne une taille optique d'agrégats de 4,5 nm. Cette taille est encore un peu élevée par rapport à celle trouvée par MET, 3 nm.

Il est tout à fait logique que dans le cadre de l'approximation par le modèle semi-quantique des courbes d'absorption, les tailles optiques des agrégats (3,6 nm pour Cu, 4,5 nm pour Ag) soient supérieures aux tailles "physiques" des particules déterminées par MET (2,5 nm pour Cu, 3 nm pour Ag). En effet, le modèle semi-quantique, prend en compte le débordement du nuage électronique par rapport aux limites cristallographiques fixées par les atomes de l'agrégat. Si on considère que ce débordement est d'environ 0,5 nm au-delà des limites "physiques", comme couramment admis dans la littérature, les tailles révélées par les caractérisations de transmittance sont de 2,6 nm pour le cuivre et de 3,5 nm pour l'argent, en remarquable accord avec les tailles de 2,5 nm pour le cuivre et 3 nm pour l'argent trouvées par MET.

II-3- Conclusions relatives aux propriétés optiques des nanocomposites d' Al_2O_3 /cobalt, d' Al_2O_3 /cuivre et d' Al_2O_3 /argent

L'ajout d'agrégats métalliques cristallisés de Co, Cu, et Ag de taille nanométrique contrôlée, au sein d'une matrice amorphe, modifie drastiquement ses propriétés optiques. L'absorption de ces matériaux nanocomposites est fonction de la nature de l'agrégat. Nous avons trouvé que des particules de cuivre de 2,5 nm de diamètre, noyées en matrice d'alumine dense, ont un pic d'absorption situé à 572 nm. Des agrégats d'argent en matrice Al_2O_3 présentent, quant à eux, une absorption à 394 nm. En utilisant les données fournies par les spectres d'absorptions réalisés sur des agrégats de cuivre et d'argent dans de l'alumine, des comparaisons et des calculs ont pu mettre en évidence le bon accord entre les tailles physiques d'agrégats données par le MET et leurs tailles optiques.

BIBLIOGRAPHIE : chapitre VI

- [1] J.C. Orlianges, Thèse de 3ème cycle de l'Université de Limoges, Optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tétraédrique amorphe pur et dope ; propriétés des couches et intégration dans la fabrication de composant MEMS RF, N° 69-2003.
- [2] A. Pillonnet, Thèse de 3ème cycle de l'Université de Lyon, Etude structurale et optique de guide d'onde planaires d'alumine pure et dopée (Chrome et Europium) élaborés par voie sol-gel et par ablation laser, N°10001 2002.
- [3] J.C. Orlianges, A. Pothier, D. Mercier, P. Blondy, C. Champeaux, A. Catherinot, M.I. De Barros, S. Pavant, *Thin Solid Films* **482**, p237-241 (2005).
- [4] D. Mercier, J.C. Orlianges, T. Delage, C. Champeaux, A. Catherinot, D. Cros, P. Blondy, *IEEE Trans. Micro. Th. Tech.* **52**, p1175 (2004).
- [5] Jacques Boutigny, Antoine Georges, *Le champ électrique dans les milieux matériels*, ed. Vuibert (1995).
- [6] L. Landau, E. Lifchitz, *Physique Théorique Tome III, Mécanique quantique* ed. MIR, Moscou (1967).
- [7] S. Saha, S. B. Krupanidhi, *Mat. Sci. And Eng. B* **57**, p135-146 (1999).
- [8] P. Robert, *Traité d'électricité vol II*, ed Georgi (1979).
- [9] T. Delage, Thèse de 3ème cycle de l'université de Limoges, Optimisation du dépôt de films minces de BSTO et de tricouches YBCO/BSTO/YBCO ; phénomènes de croissance et d'interfaces, application à la réalisation de composants hyperfréquences accordables, N°44-2003.
- [10] T. Katsumo, C. Godet, J.C. Orlianges, A.S. Loir, F. Garrelie, A. Catherinot, *Appl. Phys. A* **8**, p471-476 (2005).
- [11] G. Power, J.K. Vij, M. Shaw, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **37**, p1362–1370 (2004).
- [12] A.B. Pakhomov, S.K. Wong, X. Yan, X.X. Zhang, *Phys. Rev. B* **58**, p13375-13378 (1998).
- [13] M.N. Séméria, J. Baylet, B. Montmayeul, C. Germain, B. Angleraud, A. Catherinot, *Diam. Rel. Mat.* **8**, p801-804 (1999).
- [14] B. Palpant, Thèse de 3ème cycle de l'Université de Lyon, Effets de taille dans la réponse optique d'agrégats de métaux noble en matrice : Etude expérimentale et interprétation théorique, N°214-1998.

- [15] V.M. Shalaev, *Physics Reports* **272**, p61-137 (1996).
- [16] M. Maillard, Thèse de 3ème cycle de l'Université de Paris VI, Synthèse, organisation et anisotropie optique de nanocristaux d'argent, N°XX-2002.
- [17] C. Noguez, *Opt. Mat.* **27**, p1204-1211 (2005).
- [18] M. Gaudrie, Thèse de 3ème cycle de l'Université de LyonI, Propriétés optiques d'agrégats mixtes de métaux de transition en matrice d'alumine : Effets de taille et de composition, N°68-2002.
- [19] G. Celep, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, L. Arnaud, J.R. Huntzinger, J.L. Vialle, M. Broyer, B. Palpant, O. Boisron, P. Mélinon, *Phys. Rev. B* **70**, p165409-165419 (2004).
- [20] W.T. Doyle, *Phys. Rev.* **111**, p1067-1072 (1958).
- [21] N.A. van Huis, A. van Veen, H. Schut, S.W.H. Eijt, B.J. Kooi, J.Th.M.De Hosson, T. Himba, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **4**, p60-64 (2003).
- [22] B. Prével, B. Palpant, J. Lermé, M. Pellarin, M. Treilleux, L. Saviot, E. Duval, A. Perez, M. Broyer, *Nano. Mat.* **12**(1), p307-310 (1999).

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail concernait l'élaboration d'agrégats nanométriques puis leur dépôt sous forme d'empilements ou sous forme de nanoparticules isolées dans une matrice hôte, et ceci réalisé entièrement par une voie physique basée sur l'ablation par laser.

Il a tout d'abord fallu concevoir, réaliser et optimiser le générateur d'agrégats. Le principe consiste à vaporiser une cible par une impulsion laser (25 ns), la vapeur ainsi créée est brutalement refroidie par une bouffée d'hélium injectée sous haute pression par une vanne impulsioneuse, induisant des phénomènes de nucléation et d'agrégation. Les agrégats ainsi formés sont ensuite "évacués" dans une chambre sous ultra-vide par l'intermédiaire d'une tuyère. Le dispositif, son fonctionnement ainsi que les problèmes rencontrés lors de sa mise en œuvre et de son optimisation sont décrits en détail dans le chapitre II.

Une approche simple permet d'estimer la vitesse des agrégats dans le jet et donc leur énergie cinétique à l'impact sur le substrat. Celle-ci reste toujours au moins un ordre de grandeur inférieure à l'énergie de cohésion du matériau dans l'état solide ce qui permet de conserver dans les agrégats déposés la structure qu'ils avaient en vol. Ceci correspond au régime désigné par l'acronyme LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition). Les résultats de nos expériences tendent tous à confirmer que nous sommes bien dans cette situation.

Une fois mis au point, ce générateur d'agrégats a été couplé à un dispositif de dépôt par ablation laser conventionnelle (PLD). L'ensemble permet ainsi de déposer séparément, simultanément ou séquentiellement un matériau en film mince et des agrégats issus du générateur. On peut donc ainsi, à l'aide de ce dispositif réaliser des films minces par PLD conventionnelle mais aussi des empilements d'agrégats, des composites nanostructurés, ou encore des "super réseaux", dans des conditions très bien contrôlées. Enfin, l'utilisation de l'ablation laser, que ce soit pour réaliser les agrégats ou pour déposer le matériau hôte, offre la possibilité d'explorer une très large gamme de matériaux y compris les plus réfractaires.

Notre choix s'est porté sur des agrégats de métaux à savoir le cuivre, le cobalt et l'argent et sur l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 en tant que matériau hôte. En effet, les films minces d' Al_2O_3 déposés par PLD à température ambiante présentent des caractéristiques physiques très intéressantes et leurs dépôts sont bien maîtrisés au laboratoire depuis plusieurs années. Le choix de métaux purs, concernant les particules, a été dicté d'une part parce qu'il existait quelques données dans la littérature sur des nanostructures de ce type de matériaux et d'autre part par l'intérêt qu'ils pouvaient présenter dans le domaine magnétique (Co) et optique (Cu, Ag).

Les dimensions typiques sur lesquelles il est possible d'obtenir un dépôt uniforme sont de l'ordre de $6 \times 6 \text{ mm}^2$ dans l'état actuel du dispositif avec des épaisseurs ne dépassant pas $1,5 \text{ }\mu\text{m}$. Ces dimensions sont largement suffisantes pour étudier les propriétés des films et même pour aller jusqu'au test de ces matériaux dans des démonstrateurs pour des micro-dispositifs tels que les MEMS RF.

En parallèle avec les travaux expérimentaux de mise au point, nous avons examiné les conditions susceptibles de conduire à des phénomènes de nucléation dans la vapeur et à la croissance d'agrégats par des approches théoriques simples rapportées au chapitre III. Compte tenu de la complexité des phénomènes mis en jeu, ces approches concernent aussi bien l'expansion d'un panache plasma en présence d'une pression de gaz antagoniste que les phénomènes de nucléation-croissance en phase gazeuse. En s'appuyant sur ces modèles, nous avons pu estimer des distributions de taille de particules, et confronter les résultats à l'expérience.

Le chapitre IV du manuscrit est consacré aux travaux menés pour caractériser les agrégats métalliques supportés soit en tant qu'agrégats isolés soit sous forme d'empilement. Compte tenu de la petite taille des particules attendues (de l'ordre de 3 nm), les moyens d'investigations principaux ont été la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique à transmission (MET). Les premières études ont porté sur l'évaluation de la taille des agrégats réalisés. Ces travaux associés aux approches théoriques décrites au chapitre III ont permis de définir un ensemble de paramètres expérimentaux conduisant à des résultats reproductibles et fiables que nous avons figés pour toute la suite du travail. Notons que nous avons montré que la taille des agrégats obtenus dépendait essentiellement de ces paramètres expérimentaux et pratiquement pas de la nature du métal ni de celle du substrat. Une modification de ce jeu de paramètres permet de faire varier la taille des agrégats obtenus, dans une gamme allant de $0,5 \text{ nm}$ à 10 nm .

Tout d'abord, des caractérisations par MET ont été réalisées sur des agrégats isolés soit déposés sur une membrane carbone, soit noyés dans un film d' Al_2O_3 très mince ($< 50 \text{ nm}$). Les premiers résultats nous ont permis d'évaluer, pour l'ensemble des paramètres de fonctionnement précédemment définis, des distributions en taille des agrégats relativement étroites (typiquement $\pm 0,5 \text{ nm}$) et centrées respectivement sur $2,3 \text{ nm}$ pour Co, $2,5 \text{ nm}$ pour Cu et $3,0 \text{ nm}$ pour Ag. Un examen des diagrammes de diffraction confirmé par des clichés réalisés à haute résolution, nous a montré que dans tous les cas les agrégats de cobalt, de cuivre et d'argent sont cristallisés en cubique face centrée (c.f.c.), (la phase massive du cobalt est hexagonale compacte). La forme des agrégats apparaît approximativement sphérique.

Enfin, les analyses MET mettent en évidence l'absence d'oxydation des agrégats lorsqu'ils sont protégés.

L'étude par AFM d'empilements d'agrégats constitue un autre moyen d'évaluation de la taille des agrégats. L'examen des résultats bruts dans le plan de l'échantillon surestime manifestement cette taille. Une déconvolution par la fonction appareil fournit une taille moyenne d'agrégat dans l'empilement (3,8 nm pour Co) en bon accord avec celle obtenue par MET (3,6 nm pour Co). Ces valeurs sont à comparer avec celles estimées pour les agrégats isolés (2,3 nm pour Co). La différence a été attribuée à un faible effet de coalescence lors de l'empilement.

Le chapitre V est dédié à l'étude des propriétés magnétiques d'empilement d'agrégats de cobalt. Les particules de cobalt de 3,6 nm sont superparamagnétiques à température ambiante. Or, des analyses par magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et par microscopie à force magnétique (MFM) montrent que les empilements aléatoires de ces agrégats présentent à température ambiante un comportement ferromagnétique. Nous avons interprété ce résultat comme provenant du fort couplage d'échange existant entre les particules et qui bloque leur moment magnétique individuel. Deux types de comportements de ces films d'empilements ont été observés suivant leurs épaisseurs :

-de 50 à 550 nm d'épaisseur, le comportement magnétique des films d'empilements aléatoires d'agrégats de cobalt est proche de celui de films continus de cobalt hexagonal compact (h.c.). Ils présentent notamment une anisotropie perpendiculaire au plan du substrat et de ce fait possède un certain ordre magnétique. A 300 K, les analyses MFM montrent que les agrégats de cobalt sont monodomaines et que la taille des domaines magnétiques (100 nm) est supérieure de plus d'un ordre de grandeur à celle des nanocristallites. Cette observation confirme l'existence d'un couplage entre les grains élémentaires (3,6 nm) pour former de plus gros domaines magnétiques. Une étude détaillée des résultats MFM montre que la largeur des domaines varie comme la racine carrée de l'épaisseur du film ($L \propto \sqrt{t}$) et ceci quelque soit l'état d'aimantation de la couche.

-en dessous de 50 nm d'épaisseur, les empilements ne présentent plus d'anisotropie perpendiculaire mais possèdent plutôt une aimantation dans le plan du substrat. Il est alors possible d'approcher la courbe d'aimantation dans le plan de la couche au voisinage de la saturation par le modèle de l'anisotropie aléatoire (RAM) proposé initialement par Chudnovsky. En prenant pour rayon de l'entité magnétique élémentaire la valeur obtenue en AFM ($R_a = 4,6$ nm) pour des agglomérats et les résultats obtenus par VSM pour un film

d'empilement de 40 nm d'épaisseur, le modèle RAM nous a permis d'estimer l'énergie d'échange A et l'énergie d'anisotropie K . Les valeurs de ces deux grandeurs peuvent aussi être déduites de l'énergie de paroi et de la largeur des domaines magnétiques. Bien que différents, ces résultats indiquent que les couches d'empilements possèdent une énergie d'anisotropie proche mais inférieure à celle de films minces de cobalt cristallisé c.f.c.. Pour ce qui concerne l'énergie d'échange entre les grains, elle se révèle inférieure d'un ordre de grandeur environ, à celle de film de cobalt "continu". Nous avons attribué ces écarts à la porosité élevée des couches d'empilements dont la densité déduite de l'aimantation à saturation est seulement 53 % de celle du matériau massif. Cependant la valeur de A met en évidence, malgré tout, une corrélation relativement élevée entre nanocristallites. Compte tenu de la forte porosité, il existe une bonne qualité de contact entre ces particules bien qu'effectué sur une faible surface. Ce bon contact est confirmé par l'absence de CoO déduit des analyses MET et VSM. L'ensemble des résultats obtenus tendent à montrer que les entités élémentaires cristallines c.f.c., de 3,6 nm de diamètre se regroupent pour former des agglomérats, de diamètre moyen 9,2 nm qui constituent l'entité magnétique élémentaire. Ces agglomérats sont constitués au maximum de 13 entités cristallines élémentaires qui couplent leur moment magnétique pour définir un moment magnétique global non nul de l'agglomérat. Dans celui-ci, les entités cristallines élémentaires n'ont aucune relation cristallographique entre elles.

L'étude des propriétés électriques et optiques des composites nanostructurés est rapportée au chapitre VI. Les agrégats de Cu, Co et Ag sont noyés dans une matrice d' Al_2O_3 amorphe, dense déposée simultanément à température ambiante par PLD conventionnelle. En ajustant le nombre de tirs respectifs "matrice" "agrégats", il est possible de réaliser des composites nanostructurés de dopage contrôlé.

Nous avons tout d'abord constaté que l'insertion d'agrégats de cobalt de 2,3 nm de diamètre moyen dans la matrice d' Al_2O_3 modifiait fondamentalement les propriétés électriques par rapport à celle de l' Al_2O_3 pure. En effet, nous avons montré que les nanocomposites d' Al_2O_3 /cobalt possèdent une conductivité dont le caractère est manifestement non-ohmique contrairement à ce qui a été antérieurement observé pour des films diélectriques dopés par des atomes métalliques. De plus, ces nanocomposites présentent une permittivité ϵ_r élevée par rapport à celle de la matrice pure. Cette augmentation est surtout sensible à basse fréquence. A titre d'exemple, une valeur de ϵ_r d'environ 150 a été obtenue à une fréquence de 7 Hz, à comparer avec la valeur de l'ordre de 9 trouvée pour Al_2O_3 pure. Enfin, résistivité et permittivité dépendent fortement du taux de dopage.

En ce qui concerne les propriétés optiques, des nanocomposites d' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$, d' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ et d' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ ont été réalisés et comparés à des films d' Al_2O_3 purs. Les propriétés de ces nanocomposites dépendent essentiellement de la nature des agrégats et diffèrent fortement de celle de l'alumine pure. En effet, les nanocomposites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ (2,5 nm de diamètre) et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ (3,0 nm de diamètre) présentent un pic d'absorption situé respectivement à 572 nm et à 394 nm. Concernant le composite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$, le pic d'absorption se trouve dans l'UV pour lequel il nous a été difficile de faire des mesures. Ces pics d'absorption résultent du couplage de l'onde électromagnétique incidente avec le plasmon de surface. L'analyse de ces pics nous a permis d'estimer les tailles optiques des agrégats qui ont été trouvées en bon accord avec les mesures MET.

Les processus mis en jeu aussi bien au niveau des propriétés électriques que des propriétés optiques de ces nanocomposites sont particulièrement complexes et les résultats expérimentaux présentés dans ce manuscrit ne constituent qu'une étape préliminaire. Des interprétations sont actuellement en cours et seront poursuivies notamment sur les phénomènes de conduction, sur l'augmentation de la permittivité et sur les effets non linéaires dans le domaine optique afin d'explorer les potentialités d'application dans le domaine des composants RF, micro-ondes et optiques.

Concernant les perspectives, il serait tout d'abord intéressant d'examiner les effets de taille des agrégats, ensuite de passer à des matériaux plus complexes en commençant par des composés oxydes et d'envisager aussi la réalisation de structures "core-shell".

Enfin, la flexibilité du dispositif expérimental mis en place en terme de nature de matériaux nous ouvre un champ d'investigation extrêmement large et nous permet d'envisager l'élaboration de nanocomposites multifonctionnels. Il est en effet possible d'envisager le dopage de matrices de natures variées par des agrégats possédant des propriétés électriques magnétiques ou optiques particulières et ainsi d'élaborer des matériaux dont les fonctionnalités sont multiples.

L'étude des agrégats et des matériaux nano-structurés en couche mince ne fait que commencer...

ANNEXES

ANNEXE A

I- Principales améliorations techniques apportées au générateur d'agrégats

Les rectifications ont été réalisées pour améliorer principalement trois facteurs déterminants : l'étanchéité entre la cible et le bloc "cavité de thermalisation", la fluence lors de l'impact laser, et le bon écoulement du jet d'agrégats formés.

Je résume ici rapidement par ordre décroissant d'importance les principales modifications portées au générateur :

- Ajout d'un système de ressorts sur le porte-cible permettant de plaquer la cible contre des disques interchangeables et ainsi d'assurer une meilleure étanchéité (pièce n°3, figure II-4),
- création et collage de plots sur le bloc moteur afin d'optimiser son serrage sur l'ensemble du générateur (pièce n°1, figure II-4),
- ajout de deux bagues en Téflon sur le porte-cible pour augmenter l'étanchéité (figure II-3),
- perçage du centre de la cible, ce qui assure une surface de cible en permanence plane afin de renforcer l'étanchéité (pièce n°4, figure II-4),
- réalisation de disques interchangeables faisant varier la surface en regard de la cible et facilitant le nettoyage du dispositif (pièce n°6, figure II-4),
- création d'une bague de serrage pour plaquer les disques interchangeables contre le bloc "cavité de thermalisation" (pièce n°5, figure II-4),
- réalisation d'un petit disque pour centrer le joint torique assurant l'étanchéité au niveau de la vanne impulsionsnelle (pièce n°10, figure II-4),
- découpe d'un regard dans le bloc "cavité de thermalisation" pour rendre le jet d'agrégats parfaitement symétrique en sortie de tuyère (pièce n°7, figure II-4),
- retrait de la pièce protégeant le hublot afin d'obtenir une fluence laser sur la cible plus élevée,
- usinage et réalisation de chanfreins sur la pièce d'entrée du laser pour diminuer les réflexions et les pertes laser (pièce n°16, figure II-4),
- réalisation d'un chanfrein sur le corps du moteur afin de faciliter son montage et démontage (pièce n°1, figure II-4),
- réalisation de bouchons en téflon plus pratiques à visser ou dévisser pour faire varier le volume de la cavité de thermalisation (pièce n°8, figure II-4)

- usinage du porte-cible pour faciliter sa rotation (pièce n°3, figure II-4).

Ces améliorations rendent désormais le générateur fonctionnel pour la réalisation de matériaux nanostructurés. Les paramètres de synthèses d'agrégats sont aujourd'hui maîtrisés rendant les dépôts reproductibles. Toutefois, il reste certaines améliorations à apporter.

Pour une meilleure compréhension du fonctionnement du générateur le lecteur peut se référer aux différentes figures suivantes.

Générateur d'agrégats

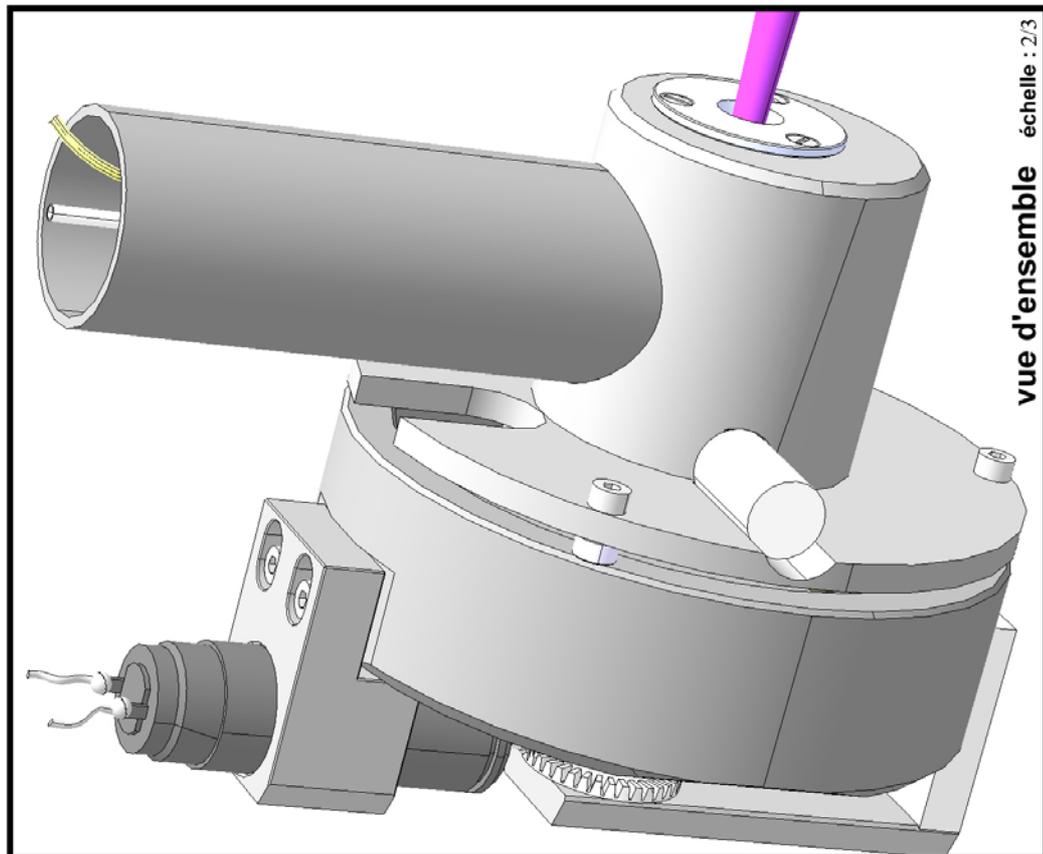
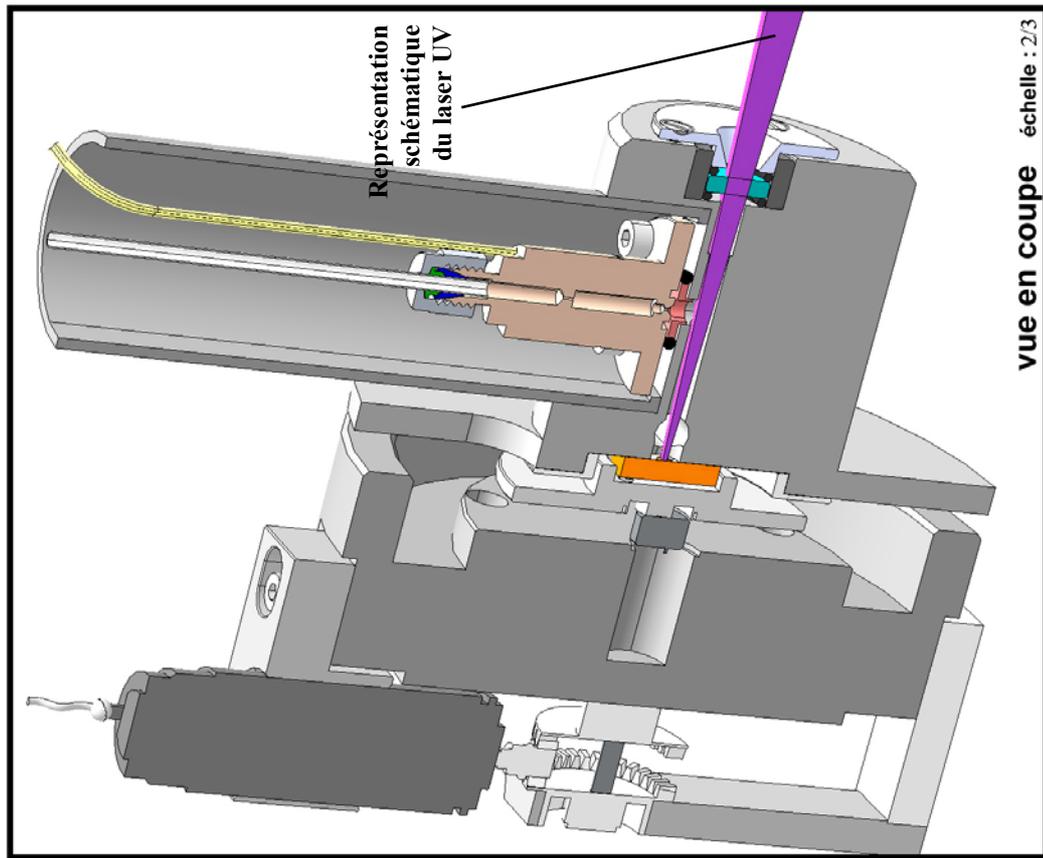


Figure A-1 Vues du générateur à agrégats avec une représentation du faisceau laser U.V. impulsif.

A vue générale du générateur.

B vue par la droite.

C vue par la gauche.

D vue par en haut.

E vue par dessous.

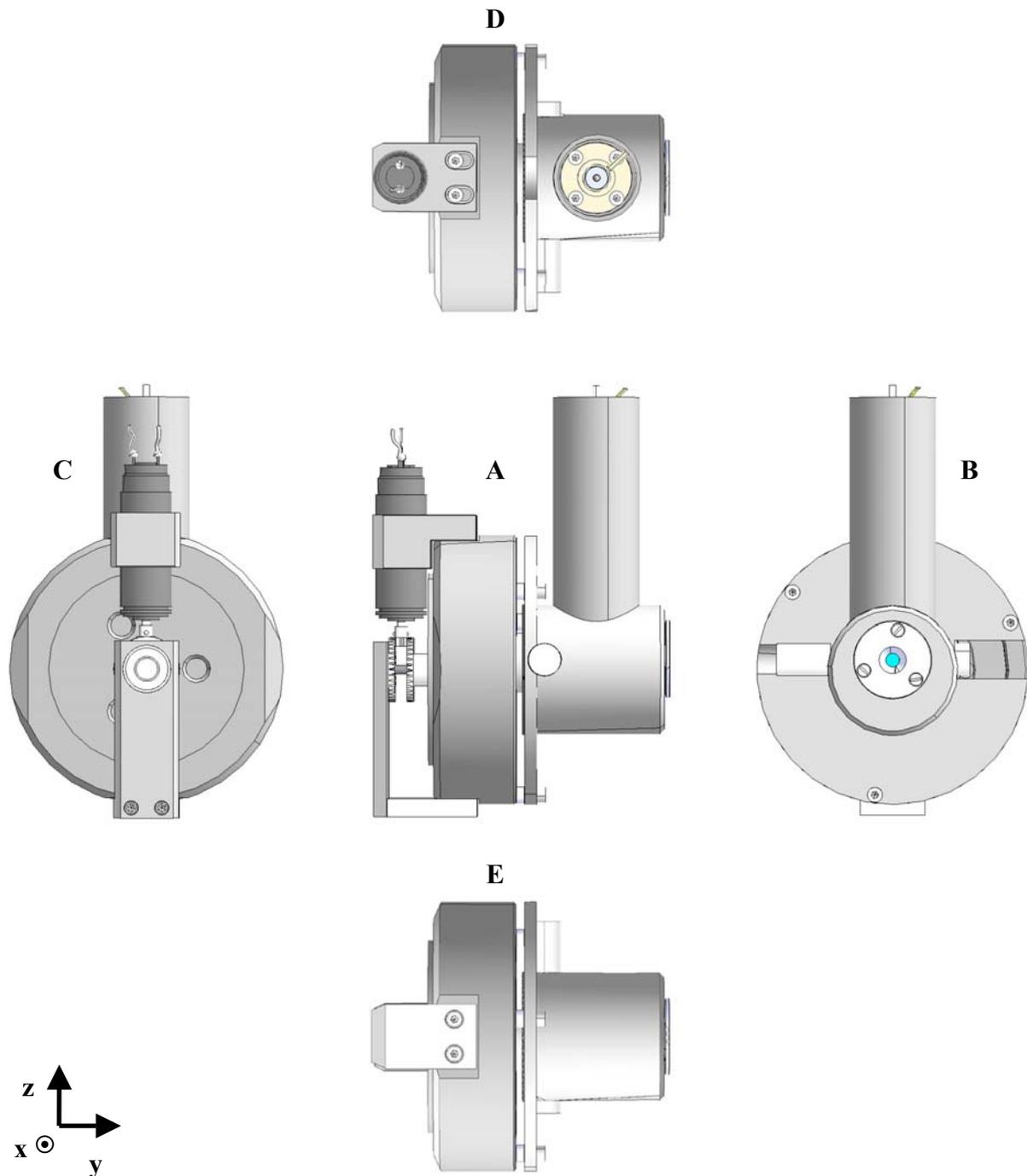


Figure A-2 : Différentes vues du générateur à agrégats.

- A** vue générale du générateur.
- B** vue en coupe de A selon le plan yz : vue par devant.
- C** vue en coupe de A selon le plan yz : vue par derrière.
- D** vue en coupe de A selon le plan xy : vue par en haut.
- E** vue en coupe de A selon le plan xy : vue par dessous.

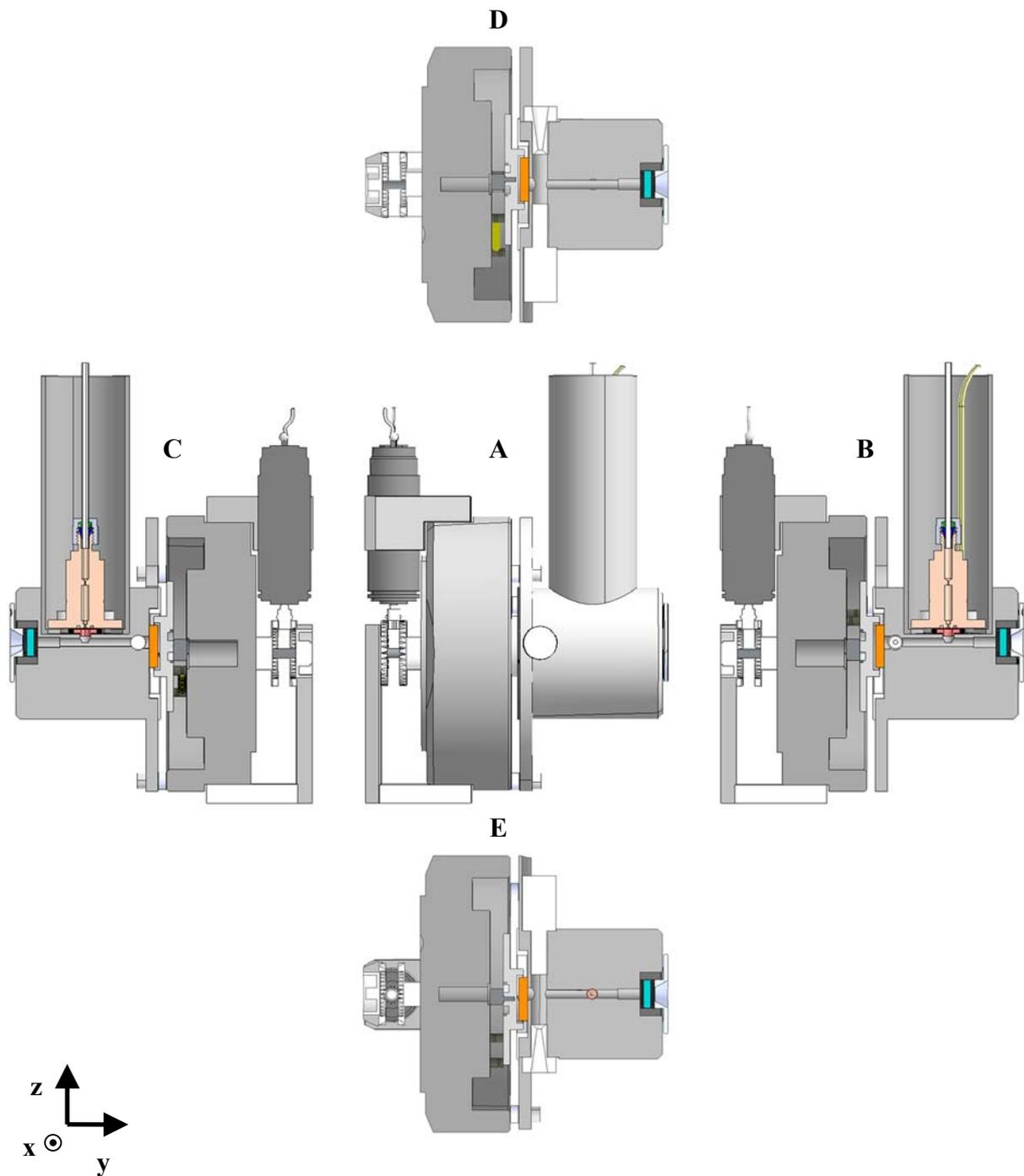


Figure A-3 : Différentes vues en coupe du générateur à agrégats.

II- Synchronisation entre le tir laser et l'ouverture de la vanne impulsionnelle

La synchronisation du tir laser sur la cible avec le déclenchement de la vanne impulsionnelle est primordiale pour la formation d'agrégats. Le processus de nucléation se fait dans une chambre opaque (figure III-6) et nous n'avons aucun contrôle visuel sur la réaction. Ne disposant pas de spectromètre de masse, il a donc fallu imaginer un procédé permettant l'optimisation des délais à appliquer entre les différents appareils. Dans un premier temps, il nous faut connaître les délais de déclenchement respectifs du laser et de la vanne impulsionnelle par rapport à une horloge fixe. Pour estimer ces différents délais, et par la suite synchroniser l'ensemble, on dispose d'un générateur de délai STANFORD DG535.

II-1- Délai de déclenchement τ_1 du laser

A l'oscilloscope, réglé en mode Trigger, on visualise le signal de synchronisation envoyé au laser et celui reçu par une photodiode placée devant le faisceau en sortie. La valeur mesurée est d'environ $\tau_1 \sim 960$ ns. C'est le "temps de réaction" du laser.

II-2- Délai de déclenchement τ_2 de la vanne impulsionnelle

Dans une enceinte ultra-vide destinée à la réalisation de films par PLD, nous installons la vanne suivant la figure A-4.

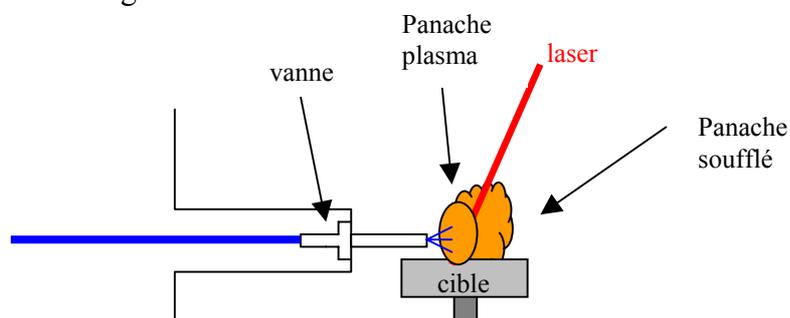


Figure A-4 : Mise en place de la vanne pour évaluer son temps de réaction.

Lorsque l'arrivée de gaz est synchronisée avec l'arrivée du faisceau sur la cible, le panache plasma est soufflé et se déforme vers la droite de la figure. On envoie tout d'abord des bouffées de gaz d'une durée de 500 μ s. L'origine des temps est donnée par l'impulsion de déclenchement de la vanne. Notons que, pour une telle durée d'ouverture de la vanne, le délai de déclenchement τ_1 du laser peut être négligé en première approximation. On retarde ensuite le déclenchement du laser de τ_4 par rapport à l'origine par pas de 0,25 ms jusqu'à ce que le panache apparaisse soufflé. Le délai affiché est alors égal au temps de déclenchement τ_2 de la vanne. La mesure est affinée en réduisant la durée d'ouverture de la vanne. Ainsi, avec une ouverture de 200 μ s, on obtient $\tau_2 = 1,70$ ms.

Grâce à ces résultats, nous sommes maintenant en mesure de synchroniser le laser et la vanne avec un délai connu.

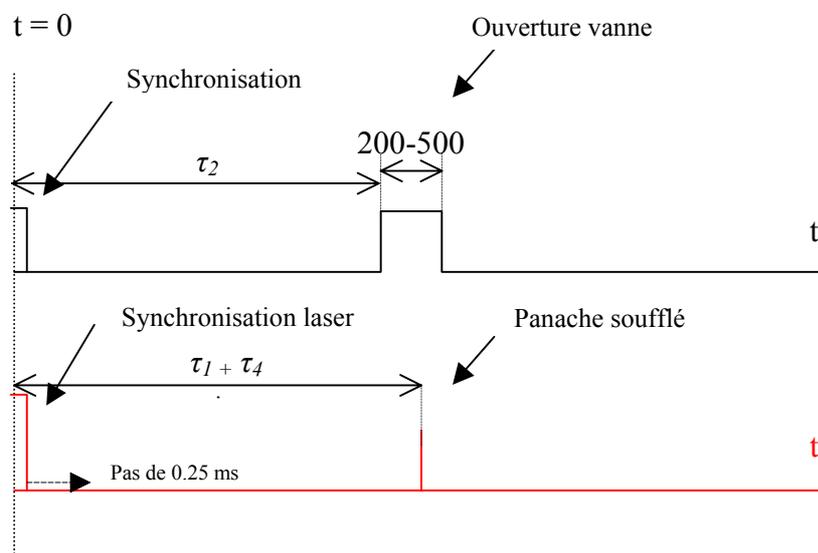


Figure A-5 : Chronogramme

Remarque :

En réalité, la bouffée de gaz en fonction du temps n'est pas un créneau parfait mais plutôt une courbe de type gaussienne [1]. De plus, si la pression est forte, la vanne peut avoir des "rebonds" et délivrer de petites bouffées (répliques) non voulues juste après la principale [2].

III- Les différentes tuyères (buses)

La géométrie de la tuyère est sans nul doute, l'un des paramètres les plus importants dans la conception d'une source supersonique à agrégats. En effet, elle agit sur l'intensité du faisceau d'agrégats, sur la distribution du jet dans l'espace et sur la taille des agrégats. De part les difficultés techniques (usinage) et physiques (modélisation), une tuyère idéale est très difficile à réaliser.

Différents jets, axialement symétriques, sont produit par des tuyères à géométries variables (figure A-6):

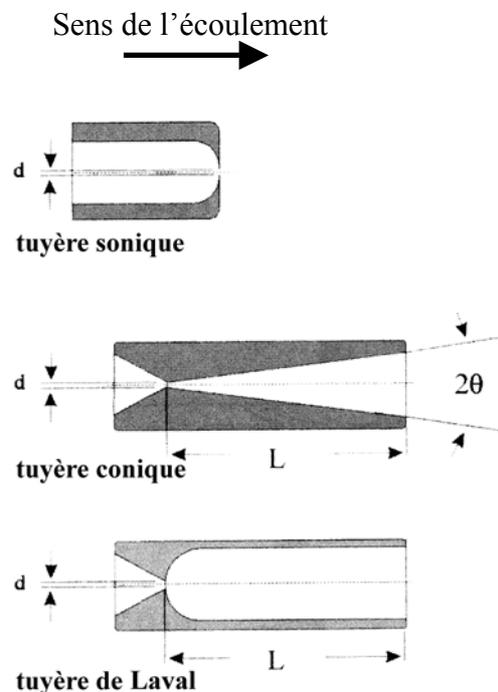


Figure A-6 : Vue en coupe de trois types de tuyères.

III-1- La tuyère sonique

La tuyère sonique est caractérisée par un corps circulaire terminé par un petit col. Cette forme de tuyère est conçue dans le but de pousser l'expansion aux limites réduites, c'est à dire au minimum de la pression ambiante et au minimum du diamètre de la tuyère (col) pour arriver aux effets de condensation. L'agrégation est alors limitée par le nombre réduit de collisions effectives (comprises entre le début de la supersaturation dans l'expansion et le

début d'un régime moléculaire libre) et le temps très court de l'expansion. Tout cela limite dramatiquement le processus de nucléation. Toutefois, en augmentant la pression et en gardant la température constante, on peut décaler la région de supersaturation en amont du col et élever le degré de supersaturation conduisant au grossissement des agrégats et à l'augmentation de leur nombre. Globalement, l'augmentation de la pression ainsi que de la section de la tuyère et la diminution de la température auront pour effet d'accroître le nombre et la taille des agrégats synthétisés. Les paramètres de la détente sont donc sensibles aux différents types d'écoulements à travers la tuyère [3].

Pour garder des dimensions du système abordable, la taille des tuyères est généralement petite (quelques dizaines de millimètres à quelques centaines de micromètres pour le diamètre du col). Le principal problème lors de la réalisation d'une tuyère sonique est sa fabrication. En effet, les systèmes d'usinage ne garantissent jamais une forme parfaite. Dans la mesure où nous avons réalisé toutes nos tuyères au laboratoire et en considérant que nous n'avions pas les outils les plus adaptés pour réaliser des tuyères soniques ou de Laval parfaite, nous avons opté pour des tuyères convergente-divergente plus faciles à usiner. De plus, nous allons voir que ces tuyères coniques, outre une facilité de fabrication, présentent d'autres avantages.

III-2- Tuyères coniques : les avantages

Pour une tuyère conique il a été montré que le profil du jet obtenu correspond nettement à la forme du cône. Des tuyères avec de petits angles de cônes produisent des jets avec une grande intensité [4]. Une tuyère convergente-divergente nous permettra donc de contrôler la distribution angulaire du jet de sortie.

Si nous comparons rapidement les propriétés d'une tuyère sonique et d'une tuyère avec une section conique, dans les mêmes conditions, la tuyère conique donne une intensité de jet d'un ordre de grandeur supérieur. Les conséquences importantes sont qu'il y a plus de collisions binaires (responsables du refroidissement dans l'expansion supersonique) et de collisions à trois corps (nécessaires pour le grossissement des agrégats).

De plus, le système de pompage permettant de produire des agrégats identiques avec la tuyère convergente-divergente qu'avec la tuyère sonique est moins contraignant. Le jet garantissant la nucléation est modelé et freiné par les contours de la tuyère conique (cône 2θ)

et reste inchangé. Le flux total passant à travers cette tuyère est plus faible comparé au flux passant dans la tuyère sonique. C'est le concept des tuyères équivalentes développé par O. Hagen et O.F. Hagen [5, 6]. Le diamètre équivalent d_{eq} d'une tuyère conique pour obtenir les mêmes effets qu'une tuyère sonique de diamètre d est donné par la relation :

$$\frac{d_{eq}}{d} = \frac{0,74}{\tan \theta} \quad (\text{A-1})$$

Dans notre cas, la tuyère finale à un angle de cône θ égal à 8° . Dans ce cas, le rapport d_{eq}/d est environ de 5,27 ce qui fait une réduction de $(5,27)^2$, soit une diminution d'un facteur 28 pour le flux de gaz.

Différentes tuyères convergente-divergente en Téflon ont été fabriquées (figure A-7), montées et testées dans le générateur pour la formation d'agrégats. On note que la tuyère conique ne doit pas avoir un angle de cône trop faible qui affecterait sérieusement l'expansion et pourrait détruire le jet supersonique.

De plus, le diamètre du col de la tuyère exerce un rôle prépondérant sur la taille des agrégats, et aura un faible effet sur la distribution en taille des agrégats dans le jet. Par contre, en imposant une certaine directivité aux jets d'agrégats, la forme de la tuyère joue plutôt sur le rendement des dépôts.

Après avoir tenu compte des remarques précédentes, le choix de la tuyère s'est fait principalement de façon empirique (figure A-7).

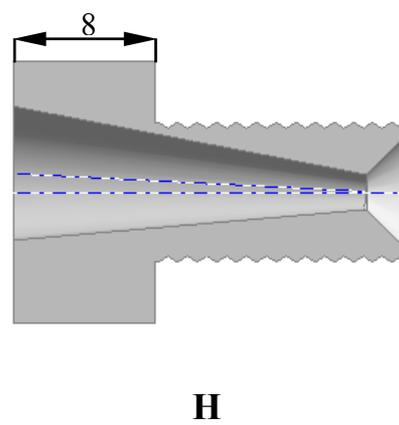
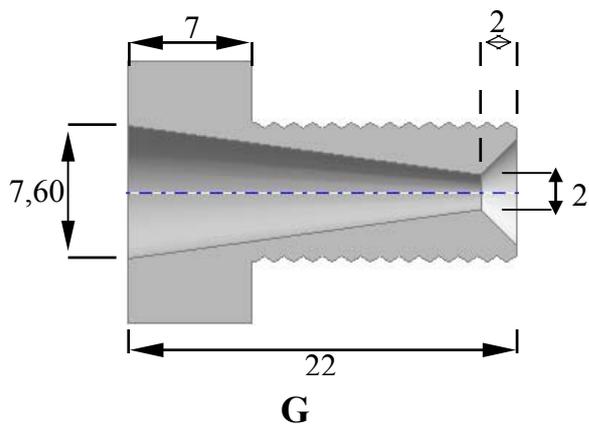
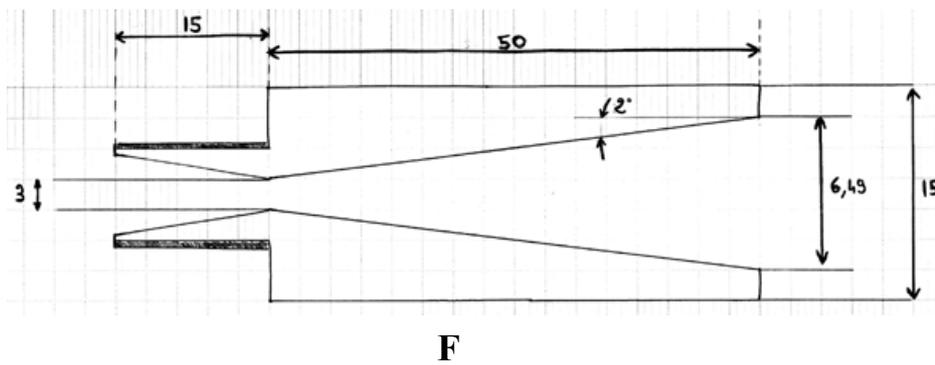
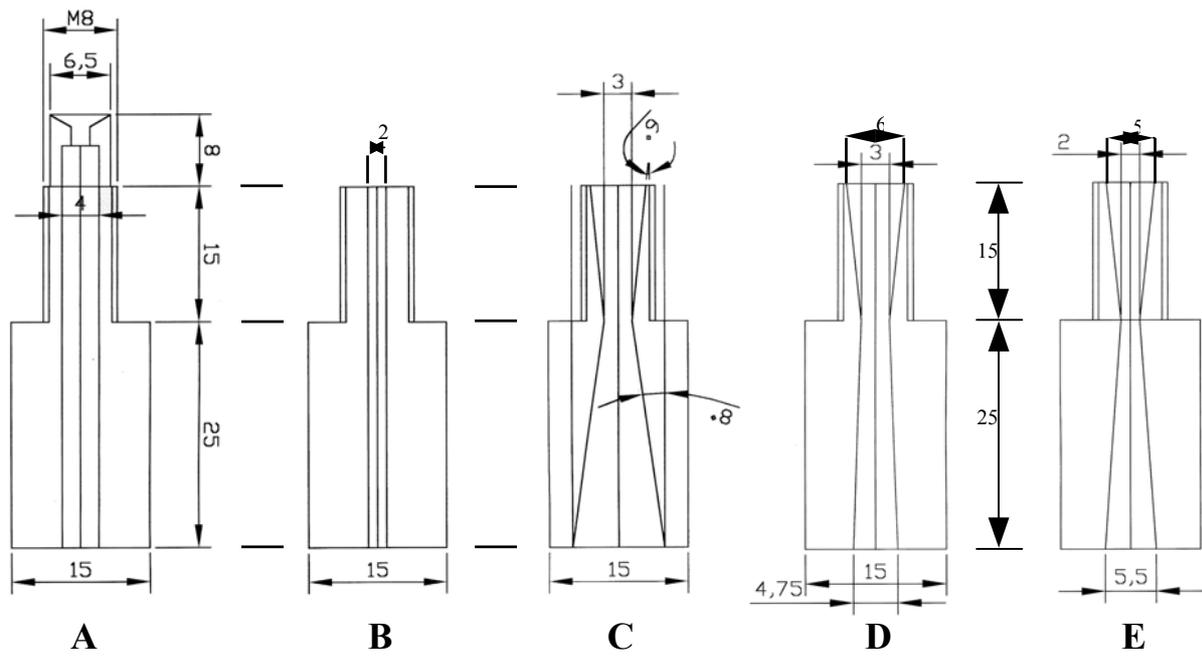


Figure A-7 : Vues en coupe des différents types de tuyères réalisées (unités en mm).

Une absence systématique de dépôt a été constaté avec les tuyères A et B. Les tuyères C, D et E ont donné des agrégats à 9 cm en aval de leur col mais leur rendement à 30 cm est bien trop faible. Une caractérisation de la taille et la forme des agrégats est à envisager sur les dépôts obtenus à 9 cm pour analyser le rôle réel de la géométrie de la tuyère sur les nanoparticules synthétisées. Les tuyères F, G et H ont donné de bons résultats suivant nos deux critères (taille monodisperse d'agrégats et rendement acceptable en terme de dépôt). On peut noter ici que la tuyère H est identique à la tuyère G sauf que son divergent est désaxé de 3° par rapport à l'axe du convergent. Nous avons remarqué qu'avec cette tuyère le jet d'agrégats est parfaitement désaxé en sortie et donc que le divergent remplit parfaitement son rôle de gaine guidante comme attendu précédemment.

Dans l'avenir, pour améliorer le dispositif, il faudrait imaginer une tuyère que l'on puisse refroidir avec par exemple une circulation d'azote liquide. Effectivement, la température de la zone de nucléation a un effet très fort sur la distribution en taille des agrégats. Une vapeur refroidie favorisera l'attaque du régime de supersaturation grâce à la dépendance quasi-exponentielle entre la trempe des agrégats et la pression de la vapeur pour une température donnée.

[1] J.P. Perez, Thèse de 3ème cycle de l'Université de Lyon, Mécanisme de formation et propriétés magnétiques de couches minces de fer obtenues par dépôt d'agrégats de tailles contrôlées, N°291-1994.

[2] L. Abad, D. Bermejo, V.J. Herrero, J. Santos, I. Tanarro, Rev. Sci. Instrum. **66**, p3826 (1995).

[3] C. Bréchnignac, P. Cahuzac, J.P. Roux, J. Chem. Phys. **87**, p230 (1987).

[4] P. Gatz, O.F. Hagena, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, p2128 (1995).

[5] O. Hagena, Surf. Sci. **106**, p101 (1981).

[6] O.F. Hagena, Rev. Sci. Instrum. **63**, 2374 (1991).

ANNEXE B

Programme en langage C++ calculant, d'après l'approche de Soler [1], la distribution en taille d'agrégats d'après un paramètre τ fixé.

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <iostream.h>
#include <windows.h>
#include <stdlib.h>

FILE*ponderation;
FILE*ponderationabsolue;
FILE*resultats;

long double ii,jj,T,pi,somme,m,R,tempon,temps,nenplus,nenmoins,kb,addition,to,interval;
int taillemax,nmax,i,j,nmonomere,N,k,v,pas;
long double masse[10000];
long double Rayon [10000];
long double C[10000][10000];
long double Crelatif[10000][10000];
long double nrelatif[10000];
long double nvariation[10000];
long double nouveaunrelatif[10000];
long double nouveauxnrelatif[10000];
//long double D[10000][10000];

void main ()
{
    CreateDirectory ("C:/Documents and Settings/fred/Bureau/C++",NULL); //création de répertoires et
de fichiers
    //ponderation=fopen("C:/Documents and Settings/fred/Bureau/C++/cij.xls","w");
    //ponderationabsolue=fopen("C:/Documents and Settings/fred/Bureau/C++/cijabs.xls","w");
    resultats=fopen("C:/Documents and Settings/fred/Bureau/C++/resultats.xls","w");

    /*déclaration des constantes*/

    R=0.137946759e-9;          //rayon d'un monomère de cobalt
    pi=3.141592653589792;
    m=(58.933*1.66054e-27);    //masse d'un monomère de cobalt
    kb=1.381e-23;             //constante de boltzmann
    T=293;                    //température
    to=125;                   //taux de nucléation
    interval=1000;

    taillemax=6000;          //taille du plus gros agrégat
    nrelatif[1]=1;           //on fixe n1=1 au départ

    /*contrôle de la masse et du rayon*/
    /*    for (i=1;i<taillemax;i++)
        {
            masse[i]=m*i;
            printf("\nla masse d'un agregat forme de %d atomes est de %le.",i,masse[i]);
        }
        for (i=1;i<taillemax;i++)
        {
            Rayon[i]=R*pow(i,(1.0/3.0));
            printf("\nle rayon d'un agregat forme de %d atomes est de %le.",i,Rayon[i]);
        }*/
}
```

```

/*calcul des cij*/
ii=0;
for (i=1;i<taillemax+1;i++)
{
jj=0;
ii=ii+1;
for (j=1;j<taillemax+1;j++)
{
jj=jj+1;
masse[i]=m*ii;
masse[j]=m*jj;
Rayon[i]=R*pow(ii,1.0/3.0);
Rayon[j]=R*pow(jj,1.0/3.0);
C[i][j]=
2*pi*pow((Rayon[i]+Rayon[j]),2)*pow((2*kb*T/pi),(1.0/2.0))*pow(((masse[i]+masse[j])/(masse[i]*masse[j])),(
1.0/2.0));

//printf("\nle C[1][1] est %le",C[1][1]);
//printf ("\nles C[%d][%d] sont %le",i,j,C[i][j]);
Crelatif[i][j]=C[i][j]/C[1][1];

/*calcul des cij par une autre methode*/

/*printf ("\nles C[%d][%d] relatifs calculés avec 1 sont %le",i,j,Crelatif[i][j]);
tempon=((ii+jj)/(ii*jj));
printf ("\nle tempon = %le",tempon);

D[i][j]=(pow(pow(ii,(1.0/3.0))+pow(jj,(1.0/3.0)),2))/(4*pow(2,(1.0/2.0)))*pow(tempon,1.0/2.0);
printf ("\nles C[%d][%d] relatifs calculés avec 2 sont %le",i,j,D[i][j]);
fprintf(ponderationabsolue,"\n C[%d][%d]=%le",i,j,C[i][j]);
fprintf(ponderation,"\n C[%d][%d]=%le",i,j,Crelatif[i][j]);*/
}
}

/*calcul des ni*/
for (k=2;k<taillemax+1;k++)
{
nrelatif[k]=0; //on fixe les nk à 0
}
/*for (k=1;k<taillemax;k++)
{
printf("\n%le",nrelatif[k]);
}*/

for (pas=1;pas<interval;pas++)
{
for (k=2;k<taillemax+1;k++)
{
nenmoins=0;
nenplus=0;
//printf("\nk=%d",k);
for (i=1;i<taillemax+1;i++)
{
nenmoins=Crelatif[i][k]*nrelatif[i]*nrelatif[k]+nenmoins;
}
for (i=1;i<(k/2+1);i++)
{
nenplus=Crelatif[i][k-i]*nrelatif[i]*nrelatif[k-i]+nenplus;
}
}
}

```

```

        }
        nvariation[k]=(nenplus-nenmoins)*(to/interval);
//      printf("\nk=%d",k);
//      printf("\nnvaria=%le",nvariation[k]);
    }
    nenmoins=0;
    for (i=1;i<taillemax+1;i++)
    {
        nenmoins=Crelatif[i][1]*nrelatif[i]*nrelatif[1]+nenmoins;
    }
    nvariation[1]=nenmoins*(to/interval);
    nouveaunrelatif[1]=nrelatif[1]-nvariation[1];
    nrelatif[1]=nouveaunrelatif[1];
    printf("\nle nouveau nrelatif[1]est%le",nrelatif[1]);

    for (k=2;k<taillemax+1;k++)
    {
        nouveauxnrelatif[k]=nrelatif[k]+nvariation[k];
    }

    for (k=2;k<taillemax;k++)
    {
        nrelatif[k]=nouveauxnrelatif[k];
        //printf("\nle nouveau nrelatif[%d]est%le",k,nrelatif[k]);
    }
}

for (k=1;k<taillemax;k++)
{
    //fprintf(resultats, "\nn[%d]=%le",k);
    fprintf(resultats, "\n%le",nrelatif[k]);
}
}

```

[1] J.M. Soler, N. Garcia, O. Echt, K. Sattler, E. Recknagel, Phys. Rev. Lett. **49**, p25 (1982).

ANNEXE C

I- Le modèle de KOOY et ENZ

Le modèle de Kooy et Enz [1] est basé sur une extension du modèle de Kittel [2] où l'interaction des charges de surfaces opposées a été calculée. Il s'agit de calculer l'énergie totale du système qui est la somme de trois énergies : énergie paroi E_w , énergie magnétocristalline E_k et énergie magnétostatique E_m déjà évoqués dans le modèle de Kittel. Ce calcul se limite au cas (b) de la publication de Kittel [2], c'est-à-dire, la situation où les domaines sont à aimantation perpendiculaire sans domaines de fermeture. De plus, un terme d'énergie Zeeman lié au champ magnétique appliqué est inclus et l'on tient compte d'un éventuel "canting" de l'aimantation en surface et dans le volume, plus généralement appelé "μ-effect".

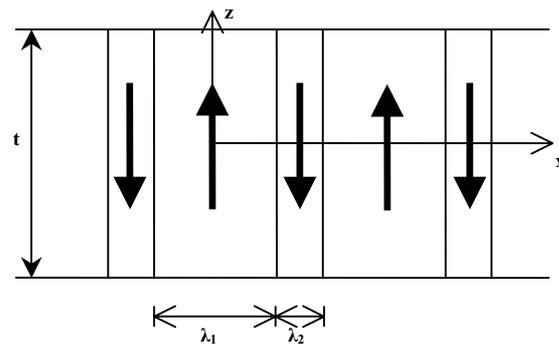


Figure C-1: configuration de domaines dans la situation de Kooy et Enz.

L'énergie par unité de surface (E^S) peut alors s'écrire comme la somme des énergies de paroi, Zeeman et dipolaire :

$$E_T^S = E_w^S + E_H^S + E_m^S \quad (C-1)$$

avec :

$$E_w^S = \sigma_w \frac{2.t}{\lambda} \quad (C-2)$$

$$E_H^S = -H.M_s.t.m \quad (C-3)$$

$$E_m^S = 2.\pi.M_s^2.t.m^2 + \frac{16}{\pi^2}.M_s^2.t.\sqrt{\mu} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} \sin^2 \left[\frac{n.\pi}{2}(1+m) \right] \frac{\sinh(n.\pi.\alpha)}{\sinh(n.\pi.\alpha) + \sqrt{\mu} \cosh(n.\pi.\alpha)} \quad (C-4)$$

où la période des domaines est $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2$, l'aimantation rapportée à l'unité est $m = M/M_s$, et les paramètres intrinsèques du matériau sont $\alpha = t.\frac{\sqrt{\mu}}{\lambda}$ et $\mu = 1 + \frac{2.\pi.M_s^2}{K}$.

L'énergie magnétostatique par unité de volume déduite de l'équation (C-4) peut s'écrire de manière compacte :

$$E_m^V = 2.\pi.N_{\perp}.M_s^2 \quad (C-5)$$

où
$$N_{\perp} = m^2 + \frac{8}{\pi^3} \frac{\sqrt{\mu}}{\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} \sin^2 \left[\frac{n.\pi}{2}(1+m) \right] f_n(\alpha)$$

et
$$f_n(\alpha) = \frac{\sinh(n.\pi.\alpha)}{\sinh(n.\pi.\alpha) + \sqrt{\mu} \cosh(n.\pi.\alpha)} \quad (C-6)$$

N_{\perp} est appelé le facteur de champ démagnétisant selon l'axe \bar{c} . La minimisation de l'énergie par rapport à α et m nous amène à la résolution du couple d'équations :

$$\begin{cases} m - \frac{H}{4.\pi.M_s} + \frac{2\sqrt{m}}{1+\sqrt{m}} \frac{1}{\pi^2.\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \sin(n.\pi(1+m)) f_n(\alpha) = 0 \\ \frac{1}{4.\pi^2.\alpha^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} \sin^2 \left(\frac{n.\pi}{2}(1+m) \right) \left(f_n(\alpha) + \alpha \frac{\partial f_n(\alpha)}{\partial \alpha} \right) - \frac{\sigma_w}{(4.M_s)^2 t} \frac{1+\sqrt{m}}{2.m} = 0 \end{cases} \quad (C-7)$$

D'après les équations (C-6) et (C-7), il est possible de décrire le comportement magnétique d'un échantillon à aimantation perpendiculaire à champ nul mais également l'évolution du système en fonction du champ appliqué si la structure en domaines reste inchangée.

Pour des champs élevés, la structure en domaines se transforme en réseau de bulles et le modèle ne peut plus s'appliquer.

• **En champ nul**

Lorsque $H = 0$, nous avons alors $m = 0$ et nous pouvons déduire la périodicité des domaines λ à l'aide de la seconde équation de (A3-7) :

$$\lambda^2 = 2.\pi^2.t.\sigma_w \frac{1+\sqrt{\mu}}{16.M_s^2.\varepsilon} \quad (\text{C-8})$$

avec

$$\varepsilon = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(2p+1)^3} (f_n(\alpha) + \alpha \frac{\partial f_n(\alpha)}{\partial \alpha}) \quad (\text{C-9})$$

Par microscopie à force magnétique (MFM), il est possible de connaître avec une bonne précision la période des domaines. Nous avons vérifié ainsi la dépendance ($\lambda \propto \sqrt{t}$) de l'équation (C-8) et nous avons eu alors accès à σ_w .

[1] C. Kooy, H. Enz, Philips Res. Rep. **15**, p7 (1960).

[2] C. Kittel, Phys. Rev. **70**, p965 (1946).

ANNEXE D

Une onde plane monochromatique de pulsation ω et de vecteur d'onde $k = 2\pi/\lambda$ incidente suivant la direction z :

$$E = E_0 e^{i(k.z - \omega.t)} + c.c. \quad (D-1)$$

sur un milieu matériel induit une polarisation qui caractérise sa réponse. Cette réponse peut être décrite en introduisant la constante diélectrique complexe du milieu :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i.\varepsilon_2(\omega) \quad (D-2)$$

Considérons un ensemble de nanoparticules de constante diélectrique ε dispersées dans une matrice diélectrique de constante diélectrique ε_m en interaction avec l'onde électromagnétique. Soit N_{np} le nombre de nanoparticules de volume V_{np} dispersées dans le volume V , leur dilution, caractérisée par la fraction volumique $p = N_{np} \cdot V_{np} / V$, est supposée suffisante pour que les particules puissent être supposées indépendantes. La réponse du composite nécessite d'abord d'examiner celle d'une nanoparticule dans son environnement diélectrique, le milieu étant ensuite décrit globalement en introduisant une constante diélectrique effective ε^* (modèle du milieu effectif de Maxwell-Garnett [1]).

Réponse dans l'approximation quasi-statique de nanosphères

L'échelle de variation spatiale du champ électromagnétique est caractérisée par l'inverse du vecteur d'onde k . Pour un diamètre D de particules de quelques nanomètres ($|k|.D \ll 2\pi$), même dans le domaine optique, le champ peut être considéré comme uniforme à l'intérieur de chaque sphère et l'on se ramène à un problème de type électrostatique, de la polarisation d'une sphère placée dans un champ uniforme.

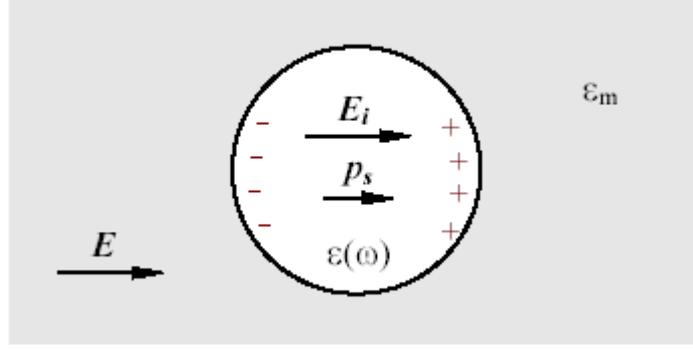


Figure D-1: Schéma de l'interaction d'une particule sphérique de diamètre D avec une onde électromagnétique dans l'approximation quasi-statique.

Dans le milieu composite l'interaction de l'onde électromagnétique avec une sphère peut être traitée en tenant compte de l'influence, supposée faible, des autres particules en introduisant le concept de champ local E_l dû à toutes les autres entités polarisables. Il est relié au champ incident E par l'expression de Lorentz-Lorenz :

$$E_l = E + \frac{P_{sph}}{3 \cdot \epsilon_m \cdot \epsilon_0} \quad (D-3)$$

où $P_{sph} = p/V_{np}$ p_s est la polarisation due aux sphères et p_s le moment dipolaire d'une sphère. En écrivant les conditions de continuité, on montre que le champ à l'intérieur de la sphère E_i est donné par la somme du champ local et d'un champ de dépolarisation dû à l'accumulation de charges à l'interface sphère-matrice (figure D-1):

$$E_i = \frac{3 \cdot \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2 \cdot \epsilon_m} \cdot E_l = f(\omega) \cdot E_l \quad (D-4)$$

A l'extérieur de la sphère, le champ créé par ces charges est équivalent à celui d'un dipôle placé au centre de la sphère de moment :

$$p_s = 3 \cdot V_{np} \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_m \cdot \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2 \cdot \epsilon_m} \cdot E_l \quad (D-5)$$

La polarisation totale P du milieu composite est la somme de la polarisation due aux particules métalliques et de celle due à la matrice diélectrique :

$$P = P_m + P_{sph} = \epsilon_0 (\epsilon_m - 1) \cdot E + \frac{P}{V_{np} \cdot p_s} \quad (D-6)$$

La relation $\epsilon^* \cdot \epsilon_0 E = \epsilon_0 E + P$, permet de définir la constante diélectrique effective ϵ^* du milieu (relation de Maxwell Garnett) :

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_m}{\varepsilon^* + 2\varepsilon_m} = p \cdot \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (\text{D-8})$$

Pour de faibles fractions volumiques, $p \ll 1$, cette relation peut s'écrire :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_m + 3p \varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (\text{D-9})$$

Cette relation montre que la constante diélectrique du composite peut différer très sensiblement de celle du diélectrique hôte et qu'elle peut être ajustée par un choix judicieux de ε et de p .

[1] J.C. Maxwell Garnett, Philos. Trans. R. Soc. (London) **203**, p385 (1904), ibid. **205**, p237 (1906).

FIN

Publications dans des revues avec comité de lecture :

Internationales :

- NANOMETRIC COPPER AND COBALT CLUSTERS DEPOSITED USING PULSED LASER ABLATION; AFM AND MFM INVESTIGATIONS.

F. Dumas-Bouchiat, C. Champeaux, H.S. Nagaraja, F. Rossignol, N. Lory, A. Catherinot, P. Blondy, D. Cros, Thin Solid Films 453 –454 (2004) 296–299.

- MAGNETIC DOMAINS IN CO-CLUSTER ASSEMBLED FILMS DEPOSITED BY LECBD.

F. Dumas-Bouchiat, H.S. Nagaraja, F. Rossignol, C. Champeaux, A. Catherinot, Applied Surface Science 247 (2005) 76-82.

- COBALT CLUSTER-ASSEMBLED THIN FILMS DEPOSITED BY LECBD; STRUCTURAL AND MAGNETIC INVESTIGATIONS OF DEPOSITED LAYERS.

F. Dumas-bouchiat, H.S. Nagaraja, F. Rossignol, C. Champeaux, G. Trolliard, D. Givord, A. Catherinot, soumis à Journal of Applied Physics.

Publications dans des revues :

Nationale :

- AGREGATS ET FILMS NANOSTRUCTURES REALISES PAR ABLATION LASER.

F. Dumas-Bouchiat, C. Champeaux, A. Catherinot, G. Trolliard, F. Rossignol, Revue sur les 4^{ème} Journées du Réseaux Plasmas Froids 9-12 Octobre 2005 Bonascre (France).

Conférences internationales :

- NANOSTRUCTURED COMPOSITE MATERIALS DEPOSITED USING PULSED LASER ABLATION.

F. Dumas-Bouchiat, C. Champeaux, F. Rossignol, H.S. Nagaraja, A. Catherinot(a), P. Blondy, D. Cros. Poster symposium H "Photonic processing of surfaces, thin films and devices" E-MRS 10-13 Juin 2003 Strasbourg (France).

- CO CLUSTER THIN FILMS DEPOSITED USING PULSED LASER ABLATION: MFM INVESTIGATIONS.

F. Dumas-Bouchiat, C. Champeaux, H.S. Nagaraja, F. Rossignol, A.Catherinot, D. Cros. Poster symposium N "Laser interaction in materials: nanoscale to mesoscale" E-MRS 24-28 Mai 2004 Strasbourg (France).

- MAGNETIC COBALT-CLUSTER FILMS SYNTHESIS BY LECBD.

F. Dumas-Bouchiat, C. Champeaux, A. Catherinot, H.S. Nagaraja, F. Rossignol. Poster symposium 7 "Novel processing technologies" Nano 20-24 Juin 2004 Wiesbaden (Allemagne).

- TEM INVESTIGATION ON COBALT-CLUSTER EMBEDDED IN GRAPHITE MATRIX.

F. Dumas-Bouchiat, C. Champeaux, A. Catherinot, G. Trolliard. Poster symposium "Research in advanced ceramics" NITECH-CEC 16-18 Novembre 2004 Limoges (France).

- OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF METAL NANOCLUSTERS EMBEDDED IN A DIELECTRIC MEDIUM.

F. Dumas-Bouchiat, S.S. Asad, C. Champeaux, A. Catherinot, A. Crunteanu Stanescu, P. Blondy. Oral Presentation symposium V "Materials and Devices for Smart Systems" MRS 28-02 Novembre/Décembre 2005 Boston (Etats-Unis).

Conférences nationales :

- NANOSCALE INVESTIGATION OF COBALT CLUSTER-ASSEMBLED THIN FILMS.

G. Trolliard, F. Dumas-Bouchiat, A. Catherinot. Session poster SM3 P-13 "Nanostructures et nano-particules" 9^{ème} Colloque de la société Française des Microscopies 4-8 Juillet 2005 Caen (France).

- AGREGATS ET FILMS NANOSTRUCTURES REALISES PAR ABLATION LASER.

F. Dumas-Bouchiat, C. Champeaux, A. Catherinot, G. Trolliard, F. Rossignol, Présentation orale, 4^{ème} Journées du Réseaux Plasmas Froids 9-12 Octobre 2005 Bonascre (France).

Titre de la thèse

Agrégats nanométriques métalliques : mise au point et optimisation d'un générateur par ablation laser ; élaboration et caractérisation d'empilements d'agrégats et de composites nanostructurés.

Résumé

Nous avons développé un dispositif combinant l'ablation laser et des jets supersoniques. Ce réacteur, associé à une enceinte d'ablation laser standard, permet de générer des agrégats en vol de tous types de matériaux, monodisperses, de différentes tailles et éventuellement de les noyer dans une matrice synthétisée par ablation laser conventionnelle. Les nanoparticules gardent, après impact sur le substrat, leur forme originelle (régime LECBD). Des agrégats métalliques de Co, Cu et Ag, isolés ou empilés, ont été déposés sur des substrats de silicium. Des analyses MET et AFM ont révélé des nanoparticules de forme sphérique, cristallisées, d'environ 3 nm de diamètre. Des investigations par VSM et MFM, réalisées sur des empilements aléatoires d'agrégats de cobalt ont montré un comportement ferromagnétique. Enfin, des caractérisations électriques et optiques ont été réalisées sur des matériaux nanostructurés (Al_2O_3 amorphe dopée par des agrégats métalliques de Co, Cu et Ag).

Mots clefs :

Agrégats, Ablation laser, Matériaux composites nanostructurés, Nanoparticules.

Titre de la thèse en anglais

Nanometric metallic clusters : development and optimisation of a generator using laser ablation ; synthesis and characterisation of cluster assemblies and nanostructured composites.

Résumé de la thèse en anglais

Taking benefit of laser ablation potentialities, we developed a method to synthesis nanostructured composite materials. A laser ablation cluster generator has been realized allowing Low Energy Clusters Beam Deposition (LECBD), a matrix being co-deposited simultaneously by conventional PLD. This approach offers a very large flexibility on the choice of aggregates and matrix materials as well as cluster organization within the matrix. First, metallic Co, Cu and Ag aggregates and cluster assemblies are deposited on silicon substrates under high vacuum. The size distributions of clusters have been investigated using AFM and TEM, pointing out crystallized clusters with spherical morphologies of around 3 nm in diameter. Then, MFM and VSM analyses have been carried out on Co cluster layers showing ferromagnetic behavior. Finally, nanocomposite materials ($\text{Co}_{\text{cluster}}$, $\text{Cu}_{\text{cluster}}$, $\text{Ag}_{\text{cluster}}/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{matrix}}$) have been synthesized and electrical and optical properties were investigated.

Key words :

Clusters, Laser ablation, Nanostructured materials, Nanoparticles.