



**HAL**  
open science

# Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie

Céline d'Orleans

► **To cite this version:**

Céline d'Orleans. Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie. Matière Condensée [cond-mat]. Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2003. Français. NNT: . tel-00006290

**HAL Id: tel-00006290**

**<https://theses.hal.science/tel-00006290>**

Submitted on 21 Jun 2004

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse présentée pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université Louis Pasteur  
Strasbourg I

Discipline: Physique de la matière condensée  
par Céline D'ORLEANS

Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de  
cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés  
sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie

Soutenue publiquement le 11 juillet 2003

### **Membres du jury**

Directeurs de Thèse: M. Jean-Paul STOQUERT  
M. Claude ESTOURNES

Rapporteur interne: M. Jean-Pierre BUCHER

Rapporteurs externes: Mme Christina TRAUTMANN  
M. Marcel TOULEMONDE

*A mon grand-père ...*



# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du groupe Ions-Photons du laboratoire de Physique et Applications des Semi-Conducteurs (PHASE) en collaboration avec le Groupe des Matériaux Inorganiques de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

Je tiens tout d'abord à sincèrement remercier mes deux directeurs de thèse, Jean-Paul Stoquert et Claude Estournès. Je vous remercie de m'avoir fait confiance et de m'avoir encadrée durant ces quatre années. Grâce à votre aide et vos conseils, ce travail a pu être mené à bien.

Je tiens également à adresser mes remerciements aux membres du jury, madame Christina Trautmann, et messieurs Jean-Pierre Bucher et Marcel Toulemonde d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je voudrais remercier toutes les personnes qui m'ont aidée et beaucoup appris durant ces quatre années, et tout particulièrement:

- Mireille Richard-Plouet: merci pour les innombrables heures passées au MET à traquer ces nanoparticules (bien trop discrètes sur nos premiers échantillons!), pour ta patience à m'expliquer et ré-expliquer la diffraction et le fonctionnement du microscope, et surtout pour m'avoir fait découvrir et partager ton enthousiasme pour la microscopie ...

- Jean Guille, merci pour votre accueil au sein du GMI, pour les observations au MEB, et pour vos conseils pour l'après-thèse ...

- Mohammed Kurmoo, merci pour tes nombreuses "explications magnétiques", tes précieux conseils sur le fonctionnement du SQUID, pour tes nombreuses lectures et re-lectures d'articles, ... et surtout pour tes encouragements à toujours voir plus haut ...

- Marianne, grâce aux nombreux échantillons que tu as préparés avec beaucoup de patience et de précision, ce manuscrit est agrémenté de belles photos ...

Je voudrais tout particulièrement remercier Octavio dont j'ai repris la suite du travail de thèse; merci pour tout le temps que tu as passé à me faire découvrir les nanoparticules et leurs mystères ...

Un grand merci à Sylvie et Martine pour votre gentillesse et votre grande disponibilité, Jean-Jacques et Adriana Grob pour votre accueil chaleureux, Corinne pour tes nombreux conseils dans la préparation des échantillons pour le MET, Didier pour toutes ces nombreuses photos développées, Dominique Muller, Yan Legall, Florent Haas et tous les opérateurs du Vivitron, Christian Cerruti, Gaby Ehret, Richard Poinot pour m'avoir initiée aux mesures magnétiques avec l'AGFM, Stéphane Lang pour les mesures XPS ...

Je tiens à remercier ma famille, et tout particulièrement mes parents et Arnaud pour m'avoir soutenue durant toutes ces années et m'avoir encouragée jusqu'au bout. Je remercie également mes parents pour m'avoir financé un matériel informatique adéquat, et permis ainsi d'éviter de nombreuses crises de nerfs.

Merci aussi à Fred: ta présence, dans les bons moments comme dans les moments difficiles, les nombreuses soirées à refaire nos mondes, nos représentations publiques qui nous ont permis de nous découvrir des talents cachés de comédiens (!) ont rendu ces années plus belles ... Merci pour tous ces souvenirs et ceux à venir ... Doc Sté: ton soutien, ton aide, et surtout tes délicieux "remèdes" poire/chocolat anti-stress (!) ont toujours été là au bon moment ... Richard, my "flying hedgehog", je ne te remercierais jamais assez pour ta présence, pour ton soutien, et pour tout ce que tu as fait pour rendre ces dernières semaines moins difficiles; merci, xx ...

Enfin, un grand merci à l'équipe "elsassisch" de la bibliothèque (Jean-Phi, Elisabeth, Catherine et François), Philippe, Luc, Alain (mon agréable et "raisonnable" perturbation

journalière ... remercions Madame Météo Pluvieuse ...), Fanny et Fabrice, Séb (merci pour ton assistance au MET, et les pauses café avec l'Etudiante), Xtof, Silviu, Gérard Wurtz (je ne désespère pas de devenir bilingue un jour !), tous les GMIstes, Nad, Céline, Melly, Greg, YanniX, Chev, Anne-Cath, Lionel, Stéphan, Fred B., Claire, Gaëlla, Antho, Toni, Erik, Carole, Steph ...

Une pensée particulière pour les prochains sur la liste: Alzebeta, Kathleen, Fred, Ju, Yannick, Sandrine, Lionel, Fred L. ... courage, on survit!

# Table des matières

Introduction	1
<b>Chapitre 1: Nanoparticules métalliques</b>	<b>7</b>
<b>I. Nanoparticules métalliques</b>	<b>11</b>
I.1 Propriétés particulières des nanoparticules	11
I.1.1 Propriétés diélectriques et absorption	11
I.1.2 Transition métal-isolant	13
I.1.3 Etat de l'art	13
I.1.2 Nanoparticules magnétiques	15
I.2 Rappels sur le magnétisme	15
I.2.1 Matériaux magnétiques	15
I.2.1.1 Moment magnétique d'un atome	16
I.2.1.2 Moments magnétiques d'un électron	16
I.2.1.3 Moment magnétique d'un atome à plusieurs électrons	17
I.2.2 Magnétisme macroscopique	18
I.2.2.1 Le paramagnétisme	21
I.2.2.2 Le ferromagnétisme	24
I.2.2.2.1 Anisotropies	25
I.2.2.2.2 Domaines et parois	26
I.2.2.2.3 Cycle d'hystérèse	27
I.2.3 Le magnétisme des petites particules	28
I.2.3.1 Taille critique	29
I.2.3.2 Le superparamagnétisme	29
I.2.3.2.1 Temps de relaxation	30
I.2.3.2.2 Température de blocage	31
I.2.3.2.3 Transition superpara/ferromagnétique	31



<b>II.</b>	<b>Voies de synthèse des nanoparticules</b>	32
II.1	Méthodes chimiques	32
II.1.1	Nanoparticules libres	33
II.1.1.1	Réduction de sels métalliques	33
II.1.1.2	Réduction électrochimique	33
II.1.1.3	Synthèse en micelles	33
II.1.1.4	Décomposition de précurseurs organométalliques	34
II.1.2	Nanoparticules enrobées	34
II.1.2.1	Synthèse in situ	34
II.1.2.2	Addition post synthèse	35
II.2	Méthodes physiques	35
II.2.1	Evaporation thermique	36
II.2.2	Ablation laser	36
II.2.3	Décharge électrique	36
II.2.4	Pulvérisation cathodique (sputtering)	37
II.2.5	Implantation ionique	37
<b>III.</b>	<b>Contexte de l'étude</b>	38
III.1	Influence du substrat	38
III.2	Rôle des paramètres d'implantation	39
III.3	Effets des recuits thermiques post-implantation	40
III.3.1	Recuits sous atmosphère neutre	40
III.3.2	Recuits sous atmosphère réductrice	40
III.4	Spectroscopie d'absorption des rayons X	41
III.5	Propriétés optiques des systèmes implantés	42
III.5.1	Echantillons bruts	42
III.5.2	Echantillons recuits	42
III.6	Propriétés magnétiques des systèmes implantés au $\text{Co}^+$	43
III.7	Conclusion	44
	Bibliographie	45

## **Chapitre 2: Contrôle de la taille des particules par les paramètres d'implantation**

49

<b>I.</b>	<b>Introduction</b>	53
I.1.	Principe de l'implantation ionique	57
I.2.	Ralentissement et arrêt des ions dans un matériau	58
	I.2.1. Perte d'énergie électronique (Collisions inélastiques)	60
	I.2.2. Perte d'énergie nucléaire (Collisions élastiques)	62
I.3.	Distribution en profondeur des ions implantés	63
I.4.	Élévation de la température de la cible	65
I.5.	Pulvérisation de la surface bombardée	66
I.6.	Etat de l'art	68
	I.6.1. Effets liés aux paramètres d'implantation	68
	I.6.2. Combinaisons Ion/Substrat	70
<b>II.</b>	<b>Formation de particules lors de l'implantation</b>	71
<b>III.</b>	<b>Implantations moyenne énergie (~100 keV) – Conditions expérimentales</b>	75
III.1.	Influence de la température d'implantation	76
III.2.	Cas Particulier: implantations à haute température	83
III.3.	Influence de la fluence	86
III.4.	Influence de la température et de la fluence	89
III.5.	Cas particulier: implantations à haute température	90
<b>IV.</b>	<b>Simulations</b>	92
<b>V.</b>	<b>Conclusion</b>	96
	Bibliographie	99

## **Chapitre 3: Modification de la taille et de la forme des particules par les traitements post-implantation**

101

Introduction	105
Partie I: Traitements thermiques	107

<b>I.</b>	<b>Introduction</b>	109
<b>II.</b>	<b>Conditions expérimentales</b>	110
II.1.	Recuits sous atmosphère neutre	111
II.1.1.	Traitements isochrones	111
II.1.2.	Traitements isothermes	113
II.1.3.	Conclusions	114
II.1.4.	Cas particulier: implantations à haute température	115
II.2.	Recuits sous atmosphère réductrice	116
II.3.	Conclusions	118
Partie I: Faisceaux énergétiques		121
<b>III.</b>	<b>Irradiations aux électrons</b>	123
III.1.	Procédure expérimentale	125
III.2.	Résultats expérimentaux	125
III.3.	Conclusions	132
<b>IV.</b>	<b>Irradiations aux ions lourds</b>	133
IV.1.	Modèle de la Pointe Thermique	135
IV.2.	Modèle l' Explosion Coulombienne	136
IV.3.	Etat de l'art	136
IV.4.	Procédure expérimentale	138
IV.5.	Résultats expérimentaux	138
IV.5.1.	Implantations à basse température	139
IV.5.2.	Implantations à haute température	141
IV.6.	Simulations	154
IV.7.	Discussion	155
<b>V.</b>	<b>Conclusion</b>	164
Bibliographie		167
<b>Conclusion Générale</b>		169

<b>Annexes: Techniques de caractérisation utilisées</b>	A-1
<b>Annexe I: Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)</b>	A-5
I. Principe	A-5
II. Dispositif expérimental	A-8
Bibliographie	A-9
<b>Annexe II: Mesures magnétiques - SQUID</b>	A-11
I. Jonction Josephson	A-11
II Magnétomètre à SQUID	A-11
II.1 Mesures en champ statique	A-12
II.2 Cycles d'hystérèse	A-14
II.3 Courbes Zero-Field-Cooling (ZFC) et Field-Cooling (FC)	A-15
II.4 Cycles d'hystérèse en champ perpendiculaire	A-16
Bibliographie	A-17
<b>Annexe III: Microscope électronique à transmission</b>	A-19
I. Introduction	A-19
II. Appareillage	A-19
III. Les différents modes de fonctionnement du MET	A-22
III.1. Mode Image	A-23
III.2. Mode Diffraction	A-26
IV. Préparation des échantillons	A-29
Bibliographie	A-33
<b>Annexe IV: Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)</b>	A-35
I. Principe	A-35
II. Instrumentation	A-36
III. Analyse quantitative des spectres XPS	A-36
<b>Annexe V: Le Vivitron</b>	A-39

# Introduction

Depuis l'Antiquité, les particules de taille nanométrique ont été exploitées pour leurs remarquables propriétés, en particulier dans des buts artistiques en tant que pigments de couleurs. Un des exemples le plus ancien est la Coupe de Lycurgus (Fig. 1) dans laquelle sont présents des colloïdes d'un alliage Au-Ag qui lui donnent une couleur verte lorsqu'elle est regardée en réflexion à la lumière du jour, et une couleur orange-rouge lorsqu'elle est vue en transmission [1] [2].



**Figure 1: La Coupe de Lycurgus vue en réflexion et en transmission (en encart).**

Depuis plusieurs années, les nanomatériaux ont suscité un engouement dans divers domaines de recherche, ceci par la combinaison de plusieurs facteurs:

- (i) l'émergence de nouvelles technologies permettant d'accéder à une observation directe des nanoobjets (microscopie électronique à transmission, à effet tunnel, à force atomique ...),
- (ii) le nombre d'atomes constitutifs d'un nanoobjet qui en fait un état intermédiaire entre la molécule et le matériau massif, lui conférant des propriétés particulières dont l'étude présente un intérêt fondamental,
- (iii) les nombreuses applications potentielles dans divers domaines (matériaux plus légers et/ou plus résistants, capacités d'enregistrement magnétique plus importantes [3], catalyseurs, pièges nanostructurés pour piéger les polluants des

rejets industriels, transporteurs de principes actifs, systèmes de diffusion ciblée de médicaments [4]...).

Les propriétés singulières des nanomatériaux sont influencées par deux paramètres: la réduction du volume, et l'augmentation du rapport surface/volume. Ces modifications confèrent des propriétés optiques spécifiques aux nanoparticules, et modifient également leurs propriétés magnétiques en rendant l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (proportionnelle au volume de la particule) prépondérante devant l'énergie thermique. Ces propriétés particulières seront donc contrôlables en adaptant la taille des particules. De ce fait, il est nécessaire d'avoir recours à des procédés d'élaboration permettant d'ajuster la dimension des nanoparticules, élaborées par des voies chimiques ou physiques. A l'heure actuelle, il semble que les méthodes physiques soient mieux adaptées pour former des systèmes dont les propriétés soient facilement contrôlables.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la voie physique utilisant les faisceaux énergétiques. Nous avons utilisé l'implantation ionique pour élaborer des nanoparticules enterrées dans une matrice. Cette technique consiste à bombarder un matériau avec des ions accélérés à une certaine énergie, jusqu'à la sursaturation de la matrice en atomes implantés, pour provoquer la formation des particules dans une région proche de la surface. Ce procédé présente l'énorme avantage d'être très flexible par rapport aux autres méthodes et permet d'accéder à un nombre quasiment illimité de combinaisons particules/matrices. Grâce à cette méthode, il est - dans une certaine mesure - possible de contrôler la concentration et la taille des précipités, et des propriétés physiques peuvent ainsi être optimisées en vue d'une application particulière.

Différents groupes de recherche se sont intéressés aux nanoprecipités formés par implantation ionique [5] et aux traitements thermiques qui permettent de les modifier. Nous avons exploré une nouvelle voie en utilisant également l'irradiation avec des faisceaux énergétiques afin d'étudier l'évolution des nano-systèmes sous l'effet de perturbations plus violentes.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré aux propriétés particulières des matériaux métalliques à l'échelle nanométrique. Nous présentons ensuite brièvement les diverses méthodes d'élaboration de nanoparticules, avant de décrire dans la dernière partie du

chapitre le contexte de ce travail, en rappelant les principaux résultats acquis par O. Cíntora-González dans sa thèse [6].

Le deuxième chapitre concerne les résultats de l'implantation ionique. Nous décrivons l'influence de divers paramètres d'implantation, tels que la fluence et la température, sur les caractéristiques des particules formées. Les effets observés sont corrélés aux résultats obtenus par simulation à l'aide d'un programme développé au laboratoire basé sur une méthode de Monte Carlo cinétique.

Le troisième chapitre traite de l'influence des traitements post-implantation sur la taille et la forme des nanoparticules élaborées par implantation. La première partie sera consacrée aux traitements thermiques classiques en étudiant l'influence des températures, des durées et des atmosphères de recuit. La deuxième partie met en évidence l'effet de traitements faisant intervenir des faisceaux énergétiques (électrons, ions). Nous verrons que ces traitements induisent des modifications importantes sur la taille et la forme des particules.

Enfin, dans la conclusion générale, nous résumerons l'ensemble des résultats obtenus, et présenterons les perspectives engendrées par ce travail.





## Références bibliographiques

---

- [1] D.J Barber, I.C. Freestone, *Archaeometry* 32, 33, **1990**.
- [2] F.E. Wagner, S. Haslbeck, L. Stievano, S. Calogero, Q.A. Pankhurst, K.P. Martinek, *Nature Vol. 407*, **2000**.
- [3] D.N. Lambeth, E.M.T. Velu, G.H. Bellesis, L.L.Lee, D.E. Caughin, *J. Appl. Phys.* 79, 4496. **1996**.
- [4] H. Otsuka, Y. Nagasaki, K. Kataoka, *Advanced Drug Delivery Reviews* 55 (3), 403, **2003**.
- [5] A. Meldrum, R.F. Haglund Jr., L.A. Boatner, C.W. White, *Adv. Mater.* 13 (19), 1431, **2001**.
- [6] O. Cíntora-González, *Structure et propriétés magnétiques de nanoparticules de métaux de transition élaborées par implantation ionique dans des verres de silice*, Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, **2000**.



**Chapitre 1**  
**Nanoparticules Métalliques**



---

I.	Nanoparticules métalliques .....	11
I.1	Propriétés singulières .....	11
I.1.1	Propriétés diélectriques et absorption .....	11
I.1.2	Transition métal-isolant.....	13
I.1.3	Etat de l'art.....	13
I.1.4	Nanoparticules magnétiques .....	15
I.2	Rappels sur le magnétisme .....	15
I.2.1	Matériaux magnétiques .....	15
I.2.1.1	Moment magnétique d'un atome.....	16
I.2.1.2	Moments magnétiques d'un électron .....	16
I.2.1.3	Moment magnétique d'un atome à plusieurs électrons.....	17
I.2.2	Magnétisme macroscopique.....	18
I.2.2.1	Le paramagnétisme .....	21
I.2.2.2	Le ferromagnétisme.....	24
I.2.2.2.1	Anisotropies .....	25
I.2.2.2.1.1	Anisotropie magnétocristalline .....	25
I.2.2.2.1.2	Anisotropie magnétostatique .....	25
I.2.2.2.1.3	Autres sources d'anisotropie.....	26
I.2.2.2.2	Domaines et parois.....	26
I.2.2.2.3	Cycle d'hystérèse .....	27
I.2.3	Le magnétisme des petites particules .....	28
I.2.3.1	Taille critique .....	29
I.2.3.2	Le superparamagnétisme.....	29
I.2.3.2.1	Temps de relaxation.....	30
I.2.3.2.2	Température de blocage.....	31
I.2.3.2.3	Transition superparamagnétique-ferromagnétique .....	31
II.	Voies de synthèse des nanoparticules .....	32
II.1	Méthodes chimiques.....	32
II.1.1	Nanoparticules libres.....	33
II.1.1.1	Réduction de sels métalliques .....	33
II.1.1.2	Réduction électrochimique.....	33
II.1.1.3	Synthèse en micelles .....	33

---

II.1.1.4	Décomposition de précurseurs organométalliques.....	34
II.1.2	Nanoparticules enrobées .....	34
II.1.2.1	Synthèse in situ.....	34
II.1.2.2	Addition post synthèse .....	35
II.2	Méthodes physiques .....	35
II.2.1	Evaporation thermique .....	36
II.2.2	Ablation laser .....	36
II.2.3	Décharge électrique.....	36
II.2.4	Pulvérisation cathodique (sputtering).....	37
II.2.5	Implantation ionique .....	37
III.	Contexte de l'étude.....	38
III.1	Influence du substrat .....	38
III.2	Rôle des paramètres d'implantation.....	39
III.3	Effets des recuits thermiques post-implantation .....	40
III.3.1	Recuits sous atmosphère neutre .....	40
III.3.2	Recuits sous atmosphère réductrice .....	40
III.4	Spectroscopie d'absorption des rayons X .....	41
III.5	Propriétés optiques des systèmes implantés.....	42
III.5.1	Echantillons bruts .....	42
III.5.2	Echantillons recuits .....	42
III.6	Propriétés magnétiques des systèmes implantés au $\text{Co}^+$ .....	43
III.7	Conclusion.....	44

---

# I. Nanoparticules métalliques

C'est au cours des années 1990 que l'on a assisté à une véritable explosion de la recherche sur les nanotechnologies. De deux articles parus en 1988, on est passé à 1607 en 1996, et plus de 2300 en 2002.

Les matériaux de taille nanométrique ont particulièrement attiré l'attention grâce à leurs propriétés thermiques, électriques, magnétiques et optiques qui diffèrent sensiblement de celles du matériau solide massif correspondant. Depuis plusieurs années, grâce à ces propriétés singulières, l'étude des nanoparticules a suscité beaucoup d'intérêt, aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental.

## I.1 Propriétés singulières

A mesure que la taille des particules diminue, le ratio surface sur volume augmente, et cette prédominance des atomes de surface par rapport aux atomes de volume génère des propriétés particulières aux matériaux à l'échelle nanométrique.

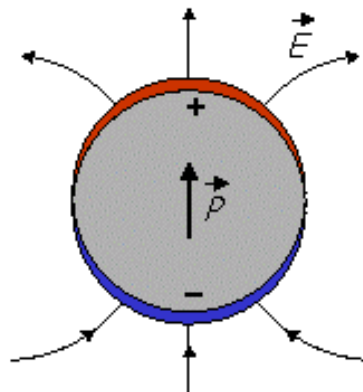
La première publication faisant état de la préparation de nanoparticules remonte au XIX<sup>ième</sup> siècle: Faraday y reporte la préparation de colloïdes de nanoparticules d'or relativement monodisperses [1], et attribue pour la première fois la couleur de verres à la présence de ces nanoparticules métalliques. Depuis, un nombre croissant d'études ont été entreprises sur des nanoparticules de nature différente - métalliques, semi-conductrices, magnétiques, isolantes.

### I.1.1 Propriétés diélectriques et absorption

Dans les nanoparticules métalliques, on assiste à un effet appelé confinement quantique. Ce phénomène se traduit par un confinement des électrons de valence dans une région plus petite que leur libre parcours moyen, ce qui modifie leur devenir quantique et leur interaction avec la lumière. Ce confinement est donc à l'origine de propriétés optiques non

linéaires des matériaux diélectriques dans lesquels sont enterrés des nanoagrégats métalliques. De tels matériaux peuvent être utilisés pour des applications potentielles dans le domaine de l'optoélectronique, de l'optique, du stockage de l'information, ou encore des guides d'onde.

Les propriétés optiques des nanomatériaux métalliques sont dominées par une absorption due à la résonance plasmon de surface: cette résonance provient d'une oscillation collective des électrons de conduction en réponse à une onde électromagnétique qui provoque une forte polarisation de la particule (Fig. I.1-1).



**Figure I.1-1 Représentation schématique du phénomène de plasmon de surface.**

Cette résonance de plasmon de surface se manifeste sous la forme d'une bande d'absorption dont la largeur et la position spectrale sont caractéristiques des propriétés physico-chimiques du matériau, c'est-à-dire des propriétés optiques du métal et de la matrice, ainsi que de la taille et de la forme des agrégats métalliques [2] [3]. Dans le cas des métaux nobles, par exemple, cette absorption se situe dans le visible, ce qui explique la coloration spécifique des verres dans lesquels ces particules sont dispersées. Les exemples les plus courants sont les particules d'argent, de cuivre ou d'or qui donnent une teinte jaune ou rouge à certains verres ou à certaines porcelaines [4]. Cette bande se trouve décalée vers les hautes énergies à mesure que la taille des agrégats diminue.

Plusieurs théories ont été développées pour décrire les propriétés optiques de nanoparticules métalliques. La théorie de Mie [5] permet de calculer l'absorption d'une sphère isolée. Elle permet de déterminer la diffusion d'une onde électromagnétique par une sphère en se basant sur la résolution des équations de Maxwell en coordonnées sphériques et en choisissant des conditions aux limites particulières. Cette théorie est aussi directement



applicable à un ensemble de sphères monodisperses en tenant toutefois compte de certaines conditions: (i) la distance entre les différents précipités doit être supérieure à la longueur d'onde de la lumière incidente afin de permettre à chaque sphère des réflexions individuelles; (ii) les nanoprecipités doivent être répartis de manière aléatoire dans la matrice pour éviter les interférences entre les différentes réflexions subies par les sphères; il n'existe ainsi aucune relation de phase entre les ondes diffusées par les différentes sphères, (iii) la densité optique du milieu doit être suffisamment faible pour que chaque sphère soit atteinte individuellement par une radiation identique.

La théorie de Maxwell-Garnett [6] permet de calculer les propriétés optiques d'un milieu diélectrique inhomogène dans lequel sont dispersées des particules métalliques, en considérant une constante diélectrique effective lorsque la longueur d'onde du rayonnement est supérieure aux dimensions des particules.

### **I.1.2 Transition métal-isolant**

La structure électronique d'un nanocrystal dépend de sa taille. Pour les petites particules, les niveaux d'énergie électronique ne sont pas continus comme dans le matériau massif, mais deviennent discrets. L'espacement  $\delta$  moyen entre niveaux d'énergie électronique de niveaux quantiques successifs est appelé le Kubo gap, et est donné par:

$$\delta = \frac{4 E_f}{3 n},$$

où  $E_f$  définit l'énergie de Fermi du matériau massif, et  $n$  le nombre d'électrons de valence dans la nanoparticule. Tant que l'énergie thermique reste supérieure à  $\delta$ , la nanoparticule reste métallique. Cependant, à basse température et tout particulièrement dans les petites particules, les distances entre niveaux deviennent de l'ordre de l'énergie thermique ( $k_B T$ ), procurant ainsi un caractère non métallique aux nanoparticules. La présence de ce Kubo gap dans les nanoparticules individuelles implique des effets quantiques de taille sur leurs propriétés telles que la conductivité électrique, la susceptibilité magnétique.

### **I.1.3 Etat de l'art**

---

De nombreuses études ont été entreprises sur les nanoparticules métalliques. En particulier, plusieurs équipes se sont intéressées à la caractérisation des nanoclusters d'Or dans diverses matrices. L'absorption de ces clusters a, par exemple, été largement étudiée dans SiO<sub>2</sub> [7] [8], pour laquelle elle se situe aux alentours de 520 nm. Elle a également été caractérisée dans d'autres matrices telles que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9] [10] où elle se situe à 547,5 nm [11], dans CaF<sub>2</sub> [12], dans KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)-O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub> [13], et dans MgO [14] [15].

Des effets similaires à ceux obtenus avec des nanoclusters d'Or ont été observés dans le cas de précipités d'Argent dans SiO<sub>2</sub>, où la bande d'absorption se situe aux alentours de 400-410 nm [16] [17]. Antonella *et al.* [16] ont, par ailleurs, montré que les plus gros clusters présents induisaient un élargissement de la bande d'absorption ainsi que la formation de bandes d'absorption d'ordre supérieur à des énergies plus faibles. De plus, la bande d'absorption des plasmons de surface dans le cas des nanoclusters d'argent est particulièrement sensible aux modifications du milieu environnant et est fortement influencée par des modifications chimiques de la surface des particules.

Des clusters métalliques de nature différente ont également été étudiés, et présentent eux aussi des caractéristiques en accord avec la théorie de Mie. Ainsi, plusieurs groupes se sont intéressés aux nanoprecipités de Cu qui présentent une absorption plasmon aux alentours de 560 nm [18] [19]. Creighton et Eadon [20] ont calculé les spectres d'absorption théoriques pour de nombreux éléments (Li, Na, Cu, Mn, Ni, Fe...) dans l'air et dans un milieu diélectrique. D'autres équipes se sont également intéressées à l'élaboration de précipités de Sn [21], et des précipités de Cd, de Cu et de Sn dans des films polymères [22], de Zn [23], Fe, Dy et Mn [24], Si, Ag, Au et Ti [25], Pt, Pd, Tl, Rh, Cr, Pb [26], Ga [27], ...

De plus, les matériaux constitués d'une densité importante de précipités métalliques présentent une importante susceptibilité optique non linéaire du 3<sup>ème</sup> ordre à la résonance plasmon [28]. Ainsi, l'indice de réfraction peut être modifié et contrôlé comme une fonction de l'intensité lumineuse. Ces matériaux particuliers peuvent trouver une application potentielle dans les mémoires optiques.

Dans le domaine de la catalyse, les nanoparticules métalliques sont également largement employées, du fait de leur grande surface de contact. Leur utilisation permet

---

d'augmenter le nombre d'atomes en contact avec les molécules à convertir, pour une même quantité de métal, et les exemples dans la littérature sont nombreux [29] [30].

### **I.1.4 Nanoparticules magnétiques**

D'une manière générale, les matériaux magnétiques ont une importance technologique considérable grâce à leur grande richesse de comportement. Ils trouvent leurs applications essentiellement dans trois grands domaines: l'énergie, l'information et les télécommunications. L'intérêt des nanoobjets magnétiques réside dans leur potentialité à être utilisés dans le domaine de l'enregistrement magnétique haute densité. Si l'information pouvait être stockée sur des nanoparticules isolées, la capacité de stockage pourrait être 1000 fois supérieure aux systèmes actuels [31]. Pour cela, les précipités doivent donc être magnétiquement isolés, se présenter sous forme de nanoparticules ferromagnétiques monodomaines (avec un diamètre supérieur au diamètre critique superparamagnétique), et avoir un champ coercitif, une taille et une orientation facilement contrôlables.

## **I.2 Rappels sur le magnétisme**

Afin de comprendre le comportement des particules magnétiques, il convient ici de rappeler quelques propriétés sur les matériaux magnétiques, et particulièrement sur les nanoparticules magnétiques.

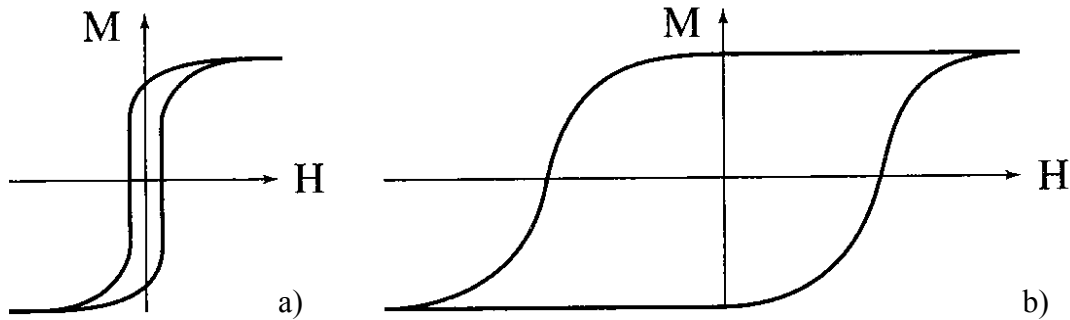
### **I.2.1 Matériaux magnétiques**

On distingue différentes catégories de matériaux magnétiques: les matériaux doux, les matériaux durs et les supports pour l'enregistrement magnétique.

La caractéristique fondamentale des *matériaux doux* (Fig. I.2-1 a), comme le fer, est leur capacité à réagir à un champ magnétique extérieur de faible intensité; ils se caractérisent par une aimantation rémanente ( $M_R$ ) importante et un champ coercitif ( $H_C$ ) faible. Les matériaux doux servent de guide au flux magnétique (transformateurs ou moteurs); dans

d'autres applications, ils sont capables de détecter la présence d'un champ de très faible intensité (têtes de lecture, capteurs).

Les *matériaux durs* (Fig. I.2-1 b), tel que l'acier, présentent un champ coercitif important, et ils seront utilisés pour réaliser des aimants permanents.



**Figure I.2-1** Courbes d'aimantation pour un matériau ferromagnétique a) doux et b) dur.

On trouve enfin les *supports pour l'enregistrement magnétique*. Comme nous l'avons souligné auparavant, depuis la fin des années 1980, les nanostructures ont ouvert des perspectives entièrement nouvelles tant dans le domaine fondamental que dans celui des applications pour les mémoires à super densité de stockage.

### I.2.1.1 Moment magnétique d'un atome

Les matériaux magnétiques sont constitués d'un réseau d'atomes porteurs de moment magnétique. Le moment magnétique atomique est d'origine électronique (de l'ordre de  $10^{-23}$  A.m<sup>2</sup>), la contribution nucléaire, 1830 fois plus faible, étant négligeable. Il est la résultante de deux contributions: une contribution *orbitale*, associée au mouvement de l'électron sur son orbite, et une contribution du *spin*, associée au moment cinétique intrinsèque de spin de l'électron.

### I.2.1.2 Moments magnétiques d'un électron

Le moment magnétique orbital  $\vec{m}_l$  d'un électron est proportionnel à son moment cinétique  $\vec{l}$  et égal à  $\vec{m}_l = -\mu_B \vec{l}$ , où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr tel que:

$\mu_B = \frac{e\hbar}{4\pi m_e} = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2$  (avec  $e$  et  $m_e$ , la charge et la masse de l'électron, respectivement). Son moment magnétique de spin  $\vec{m}_s$ , proportionnel à son moment cinétique intrinsèque de spin  $\vec{s}$ , est égal à  $\vec{m}_s = -2\mu_B \vec{s}$ .

### 1.2.1.3 Moment magnétique d'un atome à plusieurs électrons

Le moment cinétique résultant d'un atome à plusieurs électrons s'obtient en combinant les moments cinétiques orbitaux  $\vec{I}$  des électrons individuels en une composante  $\vec{L}$ , et les moments cinétiques de spin  $\vec{s}$  en une composante  $\vec{S}$ . Du fait du couplage spin-orbite, les moments résultants  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  se combinent à leur tour pour donner le moment cinétique total  $\vec{J}$  de l'atome. Le moment magnétique atomique  $\vec{m}$  est donc la résultante du moment magnétique orbital  $-g_L \vec{L} \mu_B$ , et du moment cinétique de spin  $-g_S \vec{S} \mu_B$ , que l'on exprime en fonction du moment cinétique résultant  $\vec{J}$  sous la forme:

$$\vec{m} = -g_L \vec{J} \mu_B,$$

où  $g_L$  est le facteur de Landé tel que:  $g_L = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ .

Le moment effectif de l'atome considéré s'exprime alors:

$$m_{\text{eff}} = g_L \sqrt{J(J+1)} \mu_B.$$

Dans une sous-couche électronique complètement remplie,  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  sont nuls; le moment magnétique résultant est donc nul. Des valeurs non nulles de  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  proviennent de sous-couches incomplètes; ainsi, le magnétisme des atomes est lié à l'existence de ces sous-couches incomplètes.

Les configurations les plus stables des moments cinétiques orbitaux et de spin des électrons des couches incomplètes sont définies par les règles de Hund:

- les moments cinétiques de spin  $\vec{s}$  se combinent pour donner la résultante  $\vec{S}$  la plus grande, en accord avec le principe d'exclusion de Pauli;
- les moments cinétiques orbitaux  $\vec{I}$  se combinent pour donner la résultante  $\vec{L}$  la plus grande, en accord avec le principe d'exclusion de Pauli et la première règle de Hund;

- les moments  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  se combinent pour donner une résultante  $\vec{J}$  dont l'amplitude est égale à  $|L-S|$  si la couche est moins qu'à moitié remplie, et à  $L+S$  si la couche est plus qu'à moitié remplie.

Toutefois, dans un cristal, l'ion est soumis au champ électrique des atomes voisins; il en résulte une modification importante du moment pour les éléments de la première série des métaux de transition (sous-couche 3d incomplète). Le moment cinétique orbital est bloqué par le champ électrique cristallin, et le moment magnétique total n'a comme seule origine le spin des électrons et peut alors s'exprimer par:  $m_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$ .

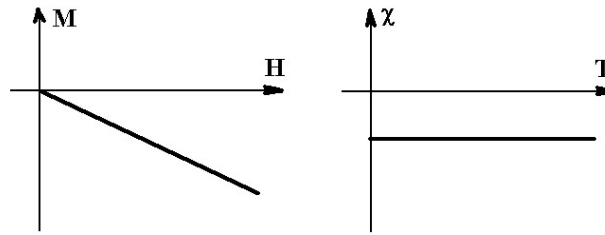
### I.2.2 Magnétisme macroscopique

Comme nous l'avons vu précédemment, un matériau est constitué d'un ensemble de moments magnétiques. D'un point de vue macroscopique, il est donc possible de définir l'aimantation  $M$  d'un système comme étant le moment magnétique par unité de volume [32]. Si ce système est soumis à un champ magnétique extérieur  $H$ , on peut définir la susceptibilité magnétique  $\chi$  par:

$$\chi = \frac{dM}{dH}.$$

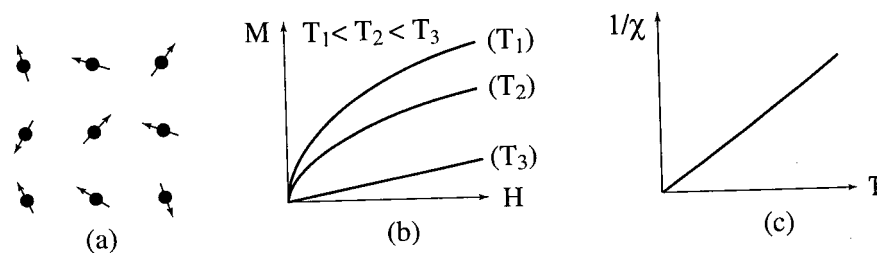
Les matériaux peuvent alors être classifiés suivant leur susceptibilité et ses variations en fonction de différents facteurs physiques. De cette manière, nous pouvons distinguer:

- les matériaux *diamagnétiques*: ils sont constitués d'atomes à couches électroniques complètes, et sont caractérisés par une susceptibilité  $\chi$  négative, faible, indépendante du champ et de la température (Fig. I.2-2):



**Figure I.2-2** Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué et avec la température pour un matériau diamagnétique.

- les matériaux *paramagnétiques* (Fig. I.2-3): ils sont caractérisés par une susceptibilité  $\chi$  positive et indépendante du champ. Sous l'action d'un champ magnétique, les moments s'orientent, et l'aimantation résultante est proportionnelle au champ appliqué:



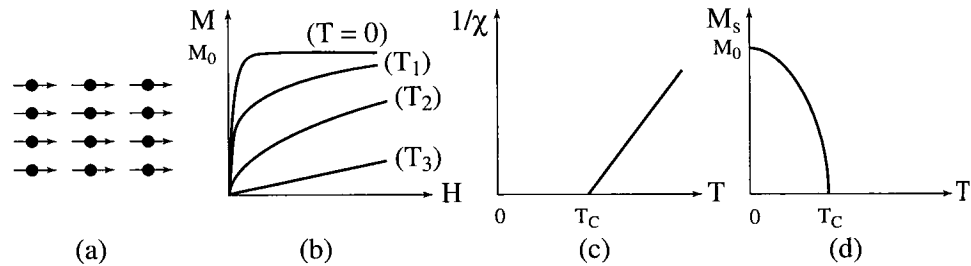
**Figure I.2-3** (a) Réseau de spins, (b) variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué et (c) variation thermique de  $1/\chi$  pour un matériau paramagnétique.

Si le champ est coupé, l'agitation thermique fait disparaître l'alignement des moments, et donc l'aimantation.

Il peut arriver que les interactions magnétiques l'emportent sur l'agitation thermique, et ces matériaux présentent alors une aimantation spontanée en l'absence de tout champ extérieur. Les moments magnétiques interagissent par un couplage d'échange qui tend à minimiser l'énergie du système. Suivant la valeur de cette intégrale d'échange, les moments vont adopter un ordonnancement parallèle ou antiparallèle entre eux (magnétisme coopératif). Différents arrangements sont donc envisageables:

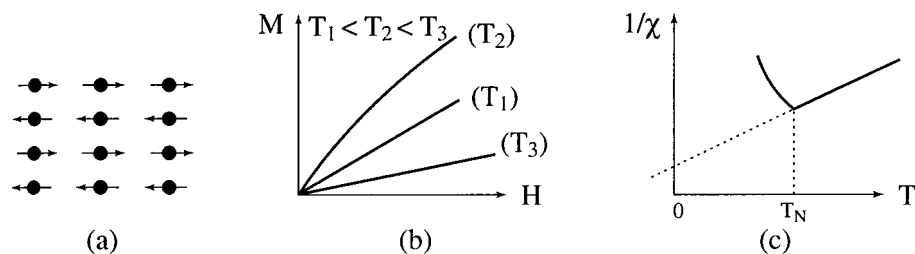
- les moments s'orientent parallèlement entre eux: ce sont des matériaux *ferromagnétiques* (Fig. I.2-4); ces corps sont caractérisés par une

susceptibilité dépendant du champ, de la température et de l'histoire magnétique, thermique et mécanique de l'échantillon. Ils deviennent paramagnétiques au-delà d'une certaine température d'ordre  $T_C$  (température de Curie):



**Figure I.2-4** (a) Réseau de spins, (b) variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué, (c) variation thermique de  $1/\chi$ , et (d) variation thermique de l'aimantation spontanée pour un matériau ferromagnétique.

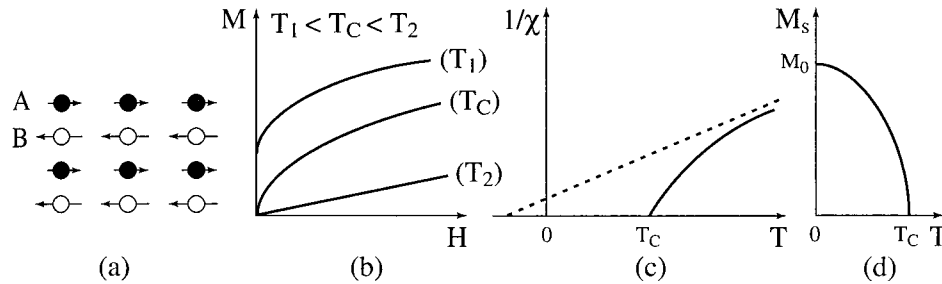
- les moments s'orientent antiparallèlement entre eux, et forment deux sous-réseaux. Si les deux sous-réseaux ont la même valeur absolue, on parle d'*antiferromagnétisme* (Fig. I.2-5); le moment résultant est nul. La susceptibilité d'un matériau antiferromagnétique présente un maximum à la température de Néel, notée  $T_N$ , et suit une loi:  $\chi = \frac{C}{T + \theta}$ , où  $\theta$  est une température fictive, négative et dépendante de la force du champ moléculaire:



**Figure I.2-5** (a) Réseau de spins, (b) variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué, et (c) variation thermique de  $1/\chi$  pour un matériau antiferromagnétique.



Toutefois, si les deux sous-réseaux ne se compensent pas, le système présente une résultante non nulle en l'absence de champ magnétique extérieur, et on parle alors de *ferrimagnétisme* (Fig. I.2-6):



**Figure I.2-6 (a) Réseau de spins, (b) variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué, (c) variation thermique de  $1/\chi$ , et (d) variation thermique de l'aimantation spontanée pour un matériau ferrimagnétique.**

Il existe également d'autres formes plus complexes de magnétisme:

- l'antiferromagnétisme non colinéaire (les moments des deux sous-réseaux ne sont pas rigoureusement antiparallèles),
- l'hélimagnétisme (substance uniaxe pour laquelle, durant certains intervalles de température, les moments situés dans les plans de base tournent régulièrement d'un certain angle, en passant au plan suivant),
- le métamagnétisme (il s'agit d'une transition de l'état antiferromagnétique vers l'état ferromagnétique induit par le champ magnétique).

### I.2.2.1 Le paramagnétisme

Dans un certain nombre de substances, on observe une susceptibilité positive faible et qui varie proportionnellement avec l'inverse de la température:  $\chi = \frac{C}{T}$ . C'est la loi de Curie qui caractérise le paramagnétisme des atomes libres, où C est la constante de Curie. Dans un paramagnétique, les atomes sont porteurs d'un moment magnétique qui est libre de s'orienter dans n'importe quelle direction. En l'absence de champ, les atomes sont aléatoirement distribués dans toutes les directions, et l'aimantation résultante est nulle. Si on applique un

champ, les moments tendent à s'orienter dans la direction de ce champ, si rien ne vient s'opposer à cet effet (agitation thermique).

Le premier modèle quantitatif fut développé par Langevin, et utilise une description classique selon laquelle le vecteur moment magnétique de chaque atome peut prendre une direction quelconque. Si on applique un champ  $\vec{H}$  à un moment magnétique  $\vec{m}$ , de module  $m_0$ , son énergie s'écrit:  $E(\theta) = -\mu_0 m_0 H \cos \theta$ , où  $\theta$  est l'angle entre le moment et le champ. A partir du calcul de la moyenne thermique de la composante du moment magnétique selon le champ, on déduit une expression de l'aimantation selon la direction du champ:

$$M = N m_0 \left\{ \coth(x) - \frac{1}{x} \right\} = M_0 L(x),$$

où  $N$  est le nombre d'atomes magnétiques par unité de volume,  $x$  est défini par  $\frac{\mu_0 m_0 H}{k_B T}$ , et

$L(x)$  est la fonction de Langevin.

Si on s'intéresse à l'aimantation en champ faible, la fonction de Langevin se réduira à:

$$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$$

L'aimantation prendra donc la forme suivante:

$$M = \frac{\mu_0 N m_0^2 H}{3 k_B T},$$

et la susceptibilité:

$$\chi = \frac{\mu_0 N m_0^2}{3 k_B T} = \frac{C}{T}.$$

On retrouve bien alors l'expression de la loi de Curie où la constante  $C$  est définie par:

$$C = \frac{\mu_0 N m_0^2}{3 k_B}.$$

Or, la quantification du moment magnétique implique que sa projection sur l'axe de référence du champ ne peut prendre que certaines valeurs. Considérons alors un même système composé de  $N$  atomes identiques par unité de volume, chaque atome portant un moment  $\vec{m}$ , tel que  $\vec{m} = -g_L \vec{J} \mu_B$ , où la composante du moment suivant cet axe de référence peut prendre  $2J+1$  valeurs discrètes  $(-J, -J+1, \dots, J-1, J)$ .

Si on applique un champ magnétique extérieur  $\vec{H}$  à ce système, les moments vont se réorienter de manière à minimiser l'énergie libre du système et atteindre l'équilibre

thermodynamique. Celui-ci résulte d'une compétition entre deux phénomènes antagonistes: d'une part, le système cherche à minimiser son énergie  $E$ , donc à aligner au mieux les moments  $\vec{m}$  avec  $\vec{H}$ ; et d'autre part, il cherche également à augmenter son entropie  $S$ , donc à distribuer l'orientation des moments magnétiques de la manière la plus uniforme possible. L'énergie  $E$  du système est donnée par:  $E = -\vec{m} \cdot \vec{H}$ . Le moment magnétique moyen  $\bar{m}$  qui apparaît dans la direction de  $\vec{H}$  est donc une moyenne des valeurs de la projection des moments sur l'axe de référence, pondérées par les probabilités qu'un moment adopte une orientation donnée:

$$\bar{m} = \frac{\sum_{M=-J}^{+J} g_L \mu_B m \exp\left(\frac{g_L \mu_B H}{k_B T} m\right)}{\sum_{M=-J}^{+J} \exp\left(\frac{g_L \mu_B H}{k_B T} m\right)},$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann, et  $T$  la température. En posant  $x = \frac{g_L \mu_B JH}{k_B T}$ , le développement de ce calcul conduit à:

$$\bar{m} = g_L \mu_B J B_J(x),$$

où  $B_J$  est la fonction de Brillouin définie par:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right).$$

Dans le cas de notre système à  $N$  atomes, on a donc une aimantation telle que:

$$M = N \bar{m} = N g_L \mu_B J B_J(x).$$

Lorsque  $J$  devient grand, on se rapproche du cas classique avec la fonction de Langevin.

Pour les faibles valeurs du rapport  $\frac{H}{T}$ , c'est-à-dire en champ faible ou à haute température, on utilise le développement:  $\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots$ , et la fonction de Brillouin se réduit à:  $B_J(x) = \frac{(J+1)}{3J} x$ , de sorte que l'aimantation peut alors s'écrire:

$$M = \frac{NJ(J+1)(g_L \mu_B)^2}{3k_B T} H.$$

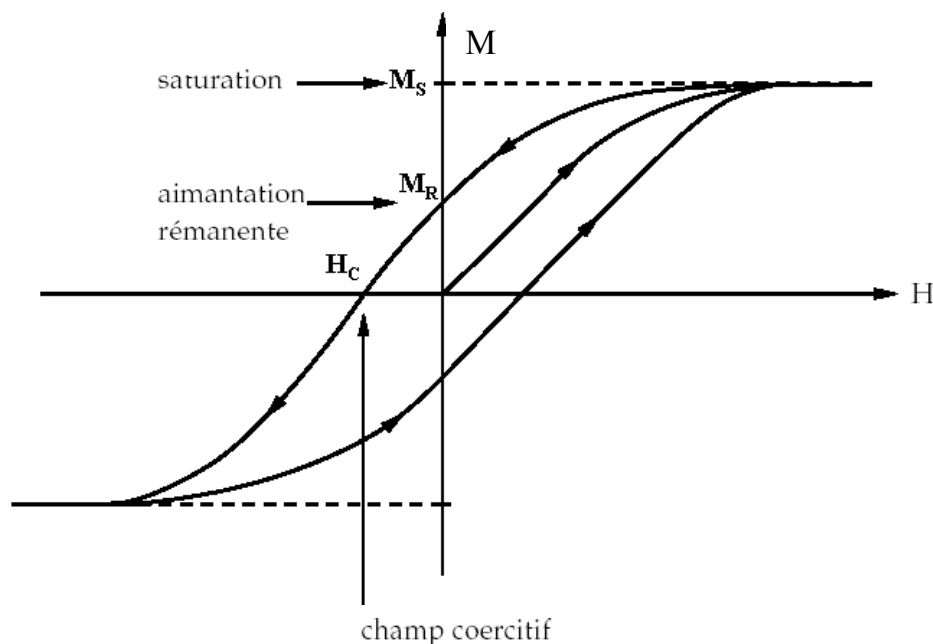
En utilisant l'expression du moment magnétique effectif défini précédemment par  $m_{\text{eff}} = g_L \sqrt{J(J+1)} \mu_B$ , nous pouvons écrire l'aimantation:

$$M = \frac{N m_{\text{eff}}^2}{3 k_B T} H = \frac{C}{T} H.$$

On retrouve à nouveau une expression de la loi de Curie, où la constante  $C$  est cette fois égale à  $\frac{N m_{\text{eff}}^2}{3 k_B}$ .

### I.2.2.2 Le ferromagnétisme

Les substances ferromagnétiques (Fe, Ni, Co ...) possèdent une aimantation spontanée à toute température inférieure à la température de Curie  $T_C$ , et présentent un caractère paramagnétique au-dessus de  $T_C$  ( $T_C(\text{Co})=1490^\circ\text{C}$ ). Cette aimantation spontanée augmente régulièrement quand la température décroît, et atteint sa valeur maximale quand  $T = 0 \text{ K}$ . Par ailleurs, l'aimantation d'une substance ferromagnétique dépend non seulement du champ magnétique qu'on lui applique, mais aussi des champs auxquels elle a été soumise auparavant; on parle d'*aimantation rémanente*  $M_R$  (Fig. I.2-7). Un matériau ferromagnétique est également caractérisé par la valeur de son *aimantation à saturation*  $M_S$ , ainsi que par la valeur de son *champ coercitif*  $H_C$ .



**Figure I.2-7** Variation de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique en fonction du champ magnétique appliqué.

La susceptibilité magnétique dépend fortement de la température, devient infinie à la température de Curie et obéit à la loi de Curie (pour  $T > T_c$ ):

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} .$$

### **I.2.2.2.1 Anisotropies**

#### **I.2.2.2.1.1 Anisotropie magnétocristalline**

Par l'intermédiaire du couplage spin-orbite, la structure cristalline influence l'orientation du moment magnétique atomique (l'axe  $c$  est, par exemple, un axe de facile aimantation pour le cobalt hexagonal). Le cristal ayant choisi l'orientation magnétique selon l'axe  $z$ , il faut fournir une énergie d'anisotropie magnétocristalline  $E_K$  pour faire tourner cette aimantation spontanée  $M_S$  d'un angle  $\theta$  par rapport à  $Oz$ . Cette énergie peut adopter différentes formes selon la symétrie du cristal:

- dans un système uniaxe comme le cobalt hexagonal, elle prend la forme:

$$E_K = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta ,$$

où les constantes  $K_1$  et  $K_2$  dépendent de la température et leurs valeurs sont obtenues expérimentalement ( $K_1 = 4,3 \cdot 10^5 \text{ J.m}^{-3}$  et  $K_2 = 1,2 \cdot 10^5 \text{ J.m}^{-3}$  pour le cobalt à 295 K).

- dans un système cubique, cette énergie s'exprime:

$$E_K = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2)$$

où  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  sont les cosinus directeurs par rapport aux axes du cube.

#### **I.2.2.2.1.2 Anisotropie magnétostatique**

Cette anisotropie de forme provient du champ démagnétisant  $\vec{B}_m$ ,  $\vec{B}_m = \mu_0 \vec{H}_m = -\mu_0 N_i \vec{M}_S$ , où  $N_i$  est le facteur démagnétisant dans la direction  $i$ . L'énergie d'interaction de l'aimantation  $\vec{M}_S$  avec le champ  $\vec{B}_m$  est:

$$E_m = +\frac{1}{2} \mu_0 N_i M_S^2 .$$

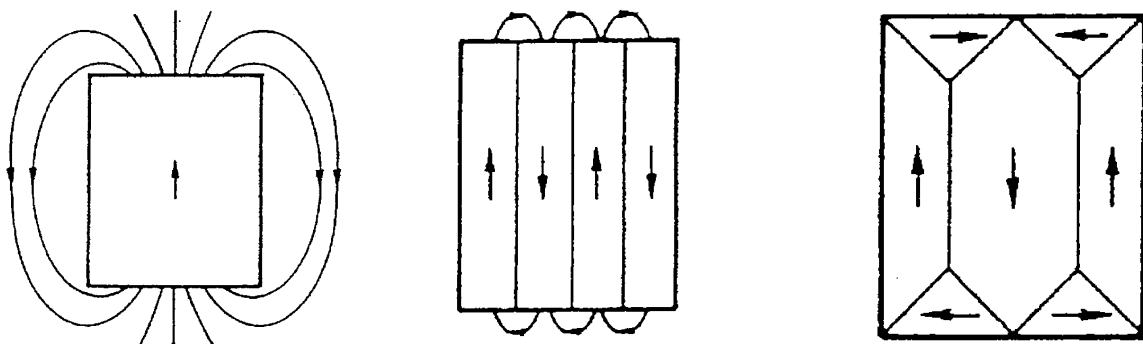
L'aimantation choisit naturellement la direction de l'échantillon pour laquelle  $N_i$  est minimal.

### I.2.2.1.3 Autres sources d'anisotropie

Il existe d'autres sources d'anisotropie: la magnétostriction (l'application d'une contrainte mécanique dans une direction donnée favorise l'orientation de l'aimantation dans cette direction), l'anisotropie de surface et l'anisotropie induite.

### I.2.2.2 Domaines et parois

L'énergie du système s'exprime comme la somme de ces différentes énergies. Afin de minimiser cette somme, des domaines magnétiques séparés par des parois de Bloch se forment dans les matériaux (Fig. I.2-8).



**Figure I.2-8 Réduction de l'énergie par la création de domaines.**

P. Weiss a donc été amené à supposer qu'un matériau ferromagnétique était divisé en petites régions, appelées domaines. En l'absence de tout champ externe, le champ interne tend à orienter parallèlement les moments élémentaires des différents porteurs: chaque domaine possède, de ce fait, une aimantation spontanée.

Ce champ interne est l'expression des forces magnéto-cristallines. Ce sont des couplages entre certains groupes d'atomes qui créeraient ce champ interne cohérent et qui tendent à orienter tous les moments dans une certaine direction cristallographique, et ce, dans

chaque domaine. Suivant la symétrie cristalline, il existe une ou plusieurs directions privilégiées pour l'aimantation spontanée: ce sont les directions de facile aimantation [33]. A température ambiante, l'axe de facile aimantation pour le cobalt hexagonal est la direction (0001), et pour le cobalt cubique (111). En l'absence de champ extérieur, chaque domaine est donc aimanté spontanément à saturation. L'agitation thermique tend à s'opposer à cet ordre, et ce n'est donc qu'à 0 K que l'orientation est parfaite. Chacun des domaines ayant sa propre orientation, l'aimantation globale d'un ferromagnétique est donc nulle en l'absence de champ.

Ces domaines magnétiques sont séparés par des parois de Bloch. Pour passer d'un domaine A à un domaine voisin B dont les directions d'aimantation sont opposées, le vecteur aimantation tourne progressivement à l'intérieur même de la paroi (Fig. I.2-9).

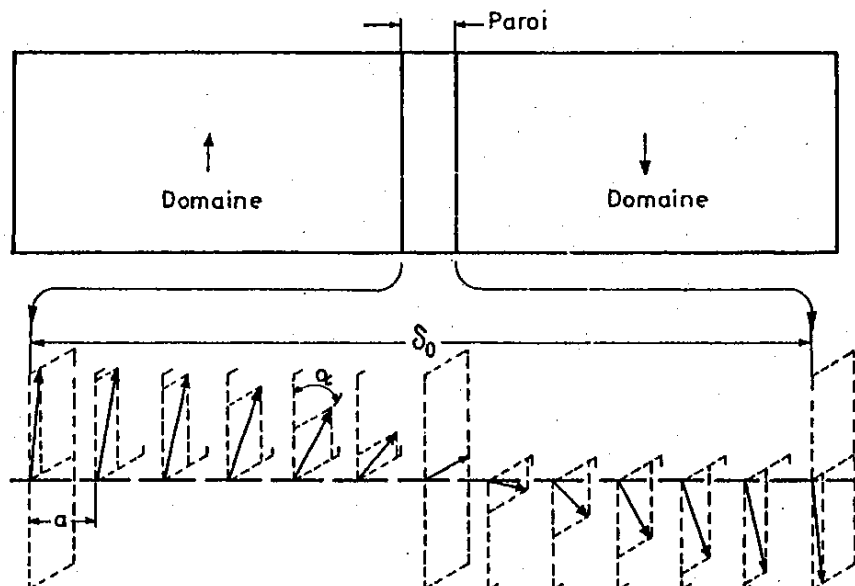


Figure I.2-9 Retournement de l'aimantation à l'intérieur de la paroi (d'épaisseur  $\delta_0$ ) [34].

### I.2.2.2.3 Cycle d'hystérèse

Si on applique un champ magnétique croissant puis décroissant, l'aimantation d'un matériau ferromagnétique suit une courbe que l'on appelle cycle d'hystérèse. Ce processus s'explique par les déplacements des parois ancrées sur des défauts.

Dans des faibles champs, l'aimantation d'un cristal ferromagnétique est réversible et proportionnelle au champ (zone de Rayleigh): cette aimantation est due à un déplacement





une valeur inaccoutumée du champ coercitif. Celui-ci, qui dans les substances massives, est de l'ordre de l'œrsted, peut atteindre plusieurs milliers d'œrstedes dans les grains fins.

Les propriétés magnétiques des très petites particules ont donc fait l'objet de nombreux travaux. Parmi les premières mesures significatives, il convient de citer les mesures d'aimantation thermo-rémanente [35], du champ coercitif [36], de l'aimantation [37], de la susceptibilité en continu [38], de la susceptibilité alternative [39], de la magnéto-résistance [40], du champ de résonance et de la largeur de raie de la résonance ferromagnétique [41], et des paramètres hyperfins par effet Mössbauer [42].

### *1.2.3.1 Taille critique*

On a vu précédemment que pour minimiser l'énergie totale d'un matériau ferromagnétique, il y avait apparition de domaines séparés par des parois. Cependant, il existe une taille critique en-dessous de laquelle la création de domaines sera plus coûteuse en énergie (via les parois) que la diminution de l'énergie magnétostatique ainsi obtenue [43]. En-dessous de cette taille, la particule ne sera donc plus composée que d'un seul domaine magnétique: on parlera de particule monodomaine. Ce rayon critique  $R_C$  dépend de la nature du matériau et peut s'écrire:

$$R_C = \frac{9\sqrt{AK}}{2\pi M_S^2},$$

où  $A$  est la constante d'échange,  $K$  la constante d'anisotropie, et  $M_S$  l'aimantation à saturation du système. Dans le cas du cobalt, on obtient un rayon critique de 19,2 nm pour sa structure hcp, et 35 nm pour sa structure cfc à température ambiante.

### *1.2.3.2 Le superparamagnétisme*

Dans le cas de particules monodomaines, la réorientation des moments sous l'effet d'un champ externe ne peut plus se faire par un déplacement des parois, mais doit donc passer par une rotation de l'orientation des moments, ce qui nécessite des champs plus élevés (champs coercitifs plus importants que pour le matériau massif correspondant).

Lorsque la taille des particules diminue encore, l'énergie d'anisotropie (proportionnelle au volume  $V$  de la particule) devient encore plus faible. Cette énergie

d'anisotropie est associée à une énergie de barrière  $E_B$  qui caractérise la facilité avec laquelle un moment va pouvoir basculer d'une orientation à une autre. Dans le cas d'une symétrie axiale, on trouve:  $E_B = KV$ , où  $K$  est la constante d'anisotropie. Il existe une taille critique en-dessous de laquelle cette énergie de barrière va être inférieure à l'énergie thermique exprimée par  $k_B T$ . Le moment magnétique de la particule va alors pouvoir basculer d'une direction de facile aimantation à une autre sous le seul effet de l'agitation thermique. On se retrouve dans une situation identique au paramagnétisme, où l'agitation thermique empêche l'ordre magnétique, mais dans ce cas, les moments mis en jeu sont beaucoup plus importants. Ce phénomène est connu sous le nom de superparamagnétisme.

Considérons un grand nombre de particules monodomaines identiques, dont les axes de facile aimantation sont distribués au hasard. Elles vont se comporter comme un système d'atomes paramagnétiques avec un nombre quantique total  $J$  infini; la loi quantique de Brillouin, établie précédemment, se réduit, dans le cas où  $J$  est infini, à la loi classique de Langevin:

$$M = N\mu \left( \coth \frac{N\mu H}{k_B T} - \frac{k_B T}{N\mu H} \right).$$

Un paramètre important d'un système superparamagnétique sera le temps caractéristique du renversement du moment: c'est le *temps de relaxation*.

### **I.2.3.2.1 Temps de relaxation**

Ce temps de relaxation caractérise le temps nécessaire pour que les moments magnétiques d'un ensemble de grains, initialement tous parallèles, soient répartis d'une façon aléatoire. D'après la théorie de Néel [44], ce temps de relaxation  $\tau$  varie exponentiellement:

$$\frac{1}{\tau} = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right).$$

La connaissance de ce temps est fondamentale dans la compréhension du comportement d'un système superparamagnétique. Si le temps de mesure  $\tau_m$  est supérieur à  $\tau$ , les moments auront le temps de fluctuer durant la mesure, et les propriétés magnétiques

mesurées résultent d'une moyenne dans le temps du mouvement des spins; ceux-ci relaxant entre les directions de facile aimantation, l'état constaté est apparemment désordonné, analogue donc au paramagnétisme. Au contraire, si  $\tau_m$  est inférieur à  $\tau$ , le système sera bloqué (les propriétés seront semblables à celles du matériau massif).

### **I.2.3.2.2 Température de blocage**

La température blocage est définie comme la température à laquelle le temps de mesure devient égal au temps de relaxation de l'aimantation des particules à champ nul. Cette valeur est facilement accessible expérimentalement, même s'il existe une distribution des  $\tau$ .

### **I.2.3.2.3 Transition superparamagnétique-ferromagnétique**

Comme nous l'avons souligné précédemment, pour qu'un système soit perçu "bloqué", il faut que le temps de mesure soit inférieur au temps de relaxation du système. Dans le cas où l'on considère un temps de relaxation  $\tau$  de l'ordre de 100 s, et en prenant  $\tau_0$  égal à  $10^9 \text{ s}^{-1}$  [45], on a alors:

$$\frac{KV}{k_B T} \approx 25,$$

ce qui donne un diamètre de transition superparamagnétique  $\rightarrow$  ferromagnétique:

$$D_{S \rightarrow F} = \sqrt[3]{\frac{150 k_B T}{\pi K}}.$$

Grâce à ce calcul, on trouve des diamètres de transition  $D_{S \rightarrow F} = 5,2 \text{ nm}$  pour le cobalt hcp, et  $D_{S \rightarrow F} = 9,1 \text{ nm}$  pour le cobalt cfc.

La figure I.2-11 montre l'évolution du champ coercitif en fonction du diamètre des particules, et permet de définir les domaines superparamagnétique et ferromagnétique:

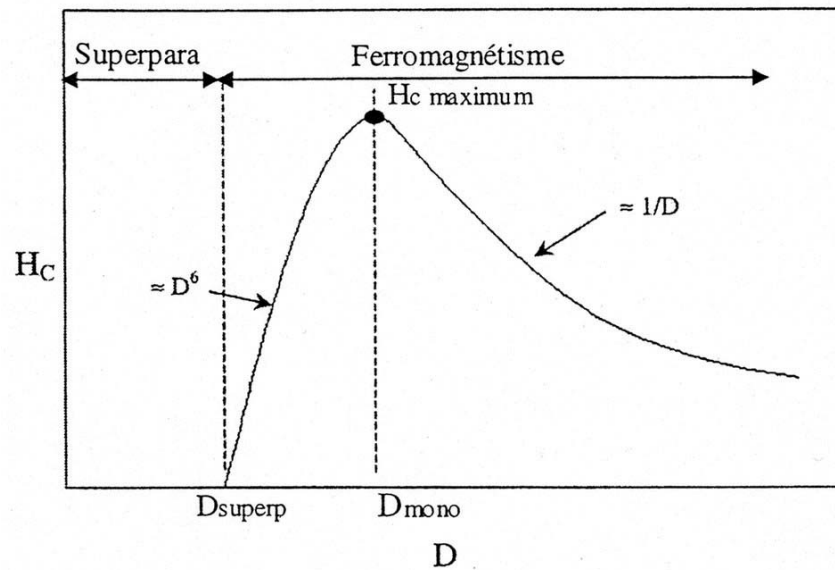


Figure I.2-11 Variation du champ coercitif en fonction du diamètre de la particule.

## II. Voies de synthèse des nanoparticules

Il existe deux approches dans l'élaboration de nanomatériaux. Dans l'approche "bottom-up" typique, la matière est assemblée atome par atome pour former des particules ou des molécules intégrables dans des systèmes plus importants. Dans l'approche "top-down", à l'inverse, on part d'un matériau massif et on le réduit à l'échelle nanométrique.

Diverses techniques chimiques et physiques sont donc disponibles pour élaborer des nanoparticules. Ces différentes méthodes permettent d'obtenir des nanoparticules libres ou enrobées dans une matrice. Dans ce dernier cas, elles sont protégées de l'atmosphère extérieure (de l'oxydation dans le cas des métaux), et on évite leur agglomération en particules plus grosses.

### II.1 Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques permettent d'obtenir des particules avec une distribution de taille relativement étroite. Elles permettent d'obtenir des nanoparticules sous deux formes:

---

soit libres, dispersées dans un liquide ou sous forme de poudre, soit enrobées dans une matrice solide.

## II.1.1 Nanoparticules libres

### II.1.1.1 Réduction de sels métalliques

Faraday [46] a été le premier à synthétiser une dispersion aqueuse de particules colloïdales. Pour cela, il a utilisé une solution aqueuse d'ions tétrachloroaurate  $[\text{AuCl}_4]^-$ , en présence d'ions citrate qui stabilisent les nanoparticules, obtenues par réduction par du phosphore.

### II.1.1.2 Réduction électrochimique

Reetz *et al.* [47] ont développé une voie de synthèse reposant sur une réduction électrochimique. Le métal à décomposer est placé à l'anode d'une cellule électrochimique. L'anode est oxydée, pour former des complexes métalliques, qui sont réduits à la cathode. L'électrolyte est un sel de tétraalkylammonium qui sert à la fois de sel de fond, et de stabilisant pour les particules formées. La taille des particules peut être ajustée, en contrôlant la densité de courant. Des nanoparticules de nickel de 2,2 et de 4,5 nm ont ainsi été synthétisées, ainsi que des nanoparticules de cobalt de 1,9 nm.

### II.1.1.3 Synthèse en micelles

Plusieurs équipes ont développé des méthodes de synthèse de nanoparticules à l'intérieur de micelles inverses ou de microémulsions. Venturini *et al.* [48] ont ainsi élaboré des nanoparticules monodisperses de fer, en réduisant du  $\text{FeCl}_3$  dans des micelles inverses de chlorure de dodécyltriméthylammonium. La taille de ces nanoparticules peut varier de 1,4 à 15 nm en jouant sur la taille des micelles, sur le facteur de diffusion intermicellaire, qui dépend des interactions entre les phases, et sur le processus de réduction chimique. Lorsque les sels métalliques ont un point de fusion assez bas, il est possible de les chauffer au-dessus de leur point de fusion, et d'en faire une miniémulsion dans des solvants organiques. Le refroidissement au-dessous de la température de fusion entraîne la cristallisation des

particules. Des modifications chimiques ultérieures (oxydations ou réductions) permettent ensuite d'obtenir des nanoparticules d'oxyde métallique, ou de métal. Landfester *et al.* [49] ont ainsi synthétisé des nanoparticules de 50 à 100 nm de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , à partir de miniémulsion de  $\text{FeCl}_3$ , ainsi que de zircone, à partir de  $\text{ZrOCl}_2$ .

#### II.1.1.4 Décomposition de précurseurs organométalliques

L'utilisation de précurseurs organométalliques permet d'élaborer différents systèmes de nanoparticules. Le procédé repose sur la décomposition d'un composé organométallique, dans lequel le métal est généralement à bas degré d'oxydation, dans un solvant organique judicieusement choisi. Ceci permet d'éviter l'emploi de réducteurs chimiques puissants qui engendrent souvent des impuretés qui s'adsorbent à la surface des particules et sont difficiles à éliminer. La décomposition est réalisée par élimination des ligands de la sphère de coordination. Cette élimination se fait en général par chauffage. Dès 1966, Hess *et al.* [50] ont élaboré des nanoparticules de cobalt de 1 à 100 nm, par décomposition thermique de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , en présence de polymères organiques. Le chauffage peut également se faire par ultrasons, [51] [52] ou par laser. Zhao *et al.* [53] ont synthétisé des particules de  $\gamma\text{-Fe}$ , par pyrolyse de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sous faisceau laser cw  $\text{Co}_2$ . L'élimination du ligand peut également se faire par décomposition chimique, ainsi Ould Ely [54] a élaboré des nanoparticules de cobalt de 2 nm, par décomposition du complexe  $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$  sous une pression de 3 bar de  $\text{H}_2$ , à température ambiante, en présence de PVP, pour stabiliser la suspension colloïdale.

## II.1.2 Nanoparticules enrobées

Afin d'éviter le contact avec l'atmosphère extérieure et d'éviter la coalescence en agrégats trop gros, il est également possible d'élaborer des particules incluses dans diverses matrices.

#### II.1.2.1 Synthèse *in situ*

Cette première méthode vise à introduire directement l'espèce lors de la synthèse de la matrice. La méthode sol-gel, largement exploitée depuis les années 70 consiste en une

---

hydrolyse d'un alcoxyde métallique dans un alcool jouant le rôle de solvant. Les réactions de condensation qui se produisent entre les molécules d'alcoxyde hydrolysées conduisent à la formation d'un gel. Ensuite, ce gel va subir les étapes de vieillissement et de séchage au cours desquelles il se solidifie et s'appauvrit en liquide. La dernière étape consiste en un traitement thermique destiné à transformer le gel en silice dense. Des traitements thermiques ultérieurs sous  $H_2$  permettent ensuite de réduire les ions métalliques. Lutz [55] a ainsi élaboré des gels de silice, dopés avec des ions Cu, Ni, Co et Fe, et qu'il a ensuite calcinés, puis réduits pour former des nanoparticules. La taille des particules peut être contrôlée en jouant sur la température de réduction, ainsi que sur la quantité de sel introduite dans la matrice.

### II.1.2.2 Addition post synthèse

D'autres techniques consistent à introduire l'espèce après la synthèse de la matrice: soit par imprégnation des espèces métalliques sous forme de sels ou de complexes [56], soit par échange ionique. Cette dernière méthode consiste à substituer un ion métallique  $M_1$  par un autre ion métallique  $M_2$ . Pour cela, on procède par immersion du verre contenant  $M_1$  dans une solution contenant  $M_2$  et porté à une température spécifique. Zhang *et al.* [57] ont élaboré des particules de Fe, Co et Ni dans une zéolithe en échangeant les ions Na par des solutions aqueuses de  $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$ ,  $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$  ou  $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$ .

Une autre méthode consiste à greffer des ligands bifonctionnels de complexes organo-métalliques, ou même des particules synthétisées auparavant. Ainsi, Braunstein *et al.* [58] ont ancré des particules colloïdales d' $Au_{55}$ , ainsi que des complexes de palladium à l'aide d'un ligand  $(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OMe)_3$  à l'intérieur des pores d'une membrane d'alumine. Dans le cas des colloïdes d'or, les particules s'ancrent par passage de la solution à travers la membrane, tandis que dans le cas des complexes de palladium, l'ancrage est suivi d'un traitement thermique entre 373 et 973 K pour obtenir les nanoparticules.

## II.2 Méthodes physiques

La méthode la plus simple consiste à broyer un matériau jusqu'à l'échelle nanométrique. Toutefois, cette méthode présente d'importantes limites car elle ne permet pas un contrôle précis des distributions de taille. Afin d'obtenir un meilleur contrôle de diverses

---

caractéristiques, telles que la taille, il existe un certain nombre d'autres méthodes que nous allons brièvement décrire dans les prochaines sections. Certaines consistent à chauffer à très haute température un matériau de manière à ce que les atomes s'évaporent puis, à les refroidir pour qu'ils s'agglomèrent en particules. D'autres méthodes sont basées sur la pulvérisation d'un matériau cible, par exemple à l'aide d'un plasma (pulvérisation cathodique), ou d'un faisceau laser intense (ablation laser). Une dernière méthode consiste à utiliser les faisceaux énergétiques pour introduire l'espèce à précipiter dans un matériau.

### **II.2.1 Evaporation thermique**

Cette méthode consiste à évaporer une cible métallique à l'aide d'une résistance chauffante, sous pression de gaz inerte. Dans les années 80, Sattler *et al.* [59] furent les premiers à mettre au point cette méthode pour élaborer de agrégats d'antimoine, de bismuth et plomb de taille contrôlée.

### **II.2.2 Ablation laser**

L'ablation laser consiste à focaliser un faisceau laser de haute énergie sur une cible dans le but de vaporiser une partie de cette cible pour ensuite condenser les particules obtenues sur un substrat. La croissance des nanocristaux par condensation des espèces émises par la cible se produit alors dans une phase gazeuse dans une gamme de pression bien définie (0,5 à 100 mbar). La taille de ces nanoparticules dépend de la nature du gaz porteur, de sa pression et de l'intensité des impulsions laser. Smith et Turner furent les premiers en 1965 à utiliser cette technique pour réaliser des couches minces de différents matériaux ( $As_2S_3$ , CdTe, PbTe, Se, Te...) à l'aide d'un laser impulsif à rubis ( $\lambda=694$  nm) [60]. Depuis, un certain nombre de particules de 2 à 6 nm de fer, de nickel, ou de cobalt ont pu être obtenues de cette manière [61].

### **II.2.3 Décharge électrique**



---

Cette méthode consiste à créer un arc électrique par passage d'un courant de haute intensité entre deux électrodes dont l'anode est constituée du métal à évaporer. Un jet d'hélium sous haute pression, synchronisé avec la décharge électrique permet de thermaliser et de déposer les agrégats sur les parois internes de la chambre d'évaporation. La taille de ces agrégats peut être modifiée en contrôlant la vitesse du jet d'hélium [62]. Il est possible de changer la composition chimique des nanoparticules en modifiant la nature de l'électrode à évaporer. Ainsi, il est possible d'embrober les nanoparticules par du carbone amorphe ou graphitique en utilisant une anode de graphite creuse contenant le métal à évaporer [63] [64]. Il y a alors co-évaporation du métal et du carbone sous l'influence de l'arc électrique, et cette méthode fait apparaître des nanotubes, ou des structures fullerènes.

#### **II.2.4 Pulvérisation cathodique (sputtering)**

Cette technique est basée sur l'ionisation d'un gaz (le plasma) sous faible pression: les ions formant ce gaz sont accélérés sous l'action d'un champ électrique et vont percuter une cible constituée du matériau que l'on souhaite déposer. Ces ions assez lourds et énergétiques arrachent des atomes à la cible qui vont alors se condenser sur un substrat. Le substrat utilisé peut présenter une maille cristallographique proche du composé à déposer afin de permettre un dépôt épitaxial. Le substrat est maintenu à une certaine température  $T$  qui détermine la vitesse de mobilité des atomes sur la surface et contrôle donc leur arrangement. Il est également important de noter que lorsque l'on souhaite réaliser des dépôts par pulvérisation cathodique il est nécessaire de bien définir la distance cible-substrat qui régit l'énergie des atomes qui se déposent. Différentes techniques permettent de protéger les particules de l'oxydation et de contrôler leur croissance, comme par exemple l'élaboration par sputtering dans du pentane, en présence d'acide oléique [65], ou encore dans une matrice solide, par co-évaporation des deux composés, dans la mesure où ils sont non miscibles [66].

#### **II.2.5 Implantation ionique**

Enfin, parmi les méthodes physiques, l'implantation ionique est devenue une méthode puissante et largement utilisée pour élaborer des nanoparticules enterrées dans une matrice.

---

C'est cette technique que nous avons utilisée dans le cadre de ce travail pour synthétiser les nanoparticules magnétiques dans des couches de silice. Elle fera l'objet du chapitre 2.

### III. Contexte de l'étude

Ce travail se place dans la continuité d'une première étude menée par O. Cíntora-González dans sa thèse [67]. Dans cette troisième partie, nous allons brièvement rappeler ses principaux résultats.

L'objectif de son travail était d'explorer les possibilités offertes par l'implantation ionique pour élaborer des nanoparticules magnétiques dans une matrice de silice. Dans un premier temps, il s'est intéressé à l'élaboration et à l'influence des substrats utilisés sur la formation de particules par implantation ionique. Trois types de substrats ont été implantés: une silice fondue ( $\text{SiO}_2$  TSL) et deux types de silice thermique (l'une oxydée par voie sèche:  $\text{Si/SiO}_2/\text{O}_2$ , et l'autre oxydée par voie humide:  $\text{Si/SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ).

Ensuite, le rôle des différents paramètres d'implantation sur les particules obtenues a été étudié. Pour cela, des ions  $\text{Ni}^+$  et  $\text{Co}^+$  ont été implantés à deux énergies (30 et 160 keV) et à deux fluences différentes ( $1.10^{16}$  et  $1.10^{17}$   $\text{at.cm}^{-2}$ ).

Enfin, il s'est intéressé à l'effet des recuits post-implantation. Les échantillons implantés ont été soumis à divers traitements thermiques sous atmosphère réductrice ( $\text{H}_2$ ) ou sous atmosphère neutre (Ar): ils ont été chauffés à une température de 873 K et pendant des durées variant de 2 à 7 heures.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes limités à l'implantation de cobalt. Pour cette raison, nous n'exposerons que les résultats d'O. Cíntora-González concernant ses implantations de  $\text{Co}^+$ .

#### III.1 Influence du substrat

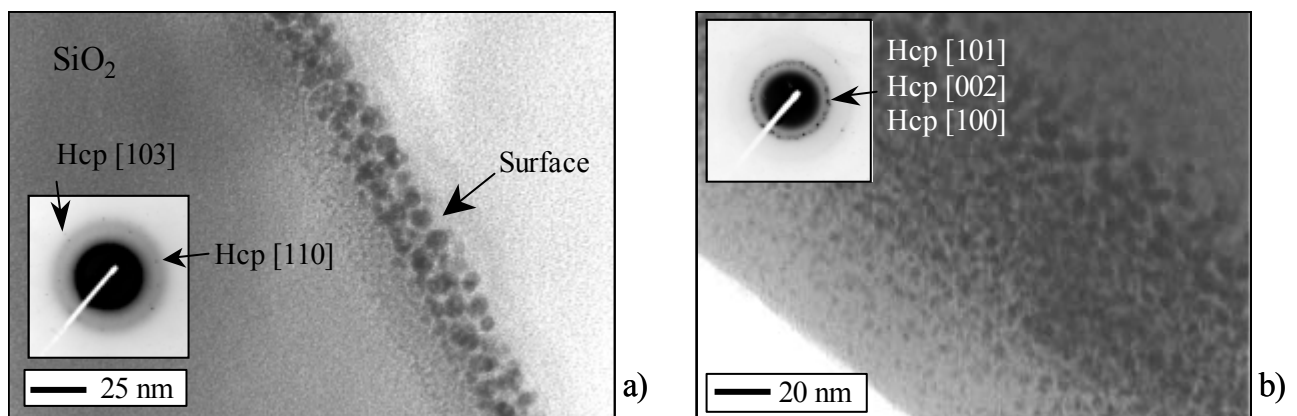
Tout d'abord, l'influence de la matrice hôte a été étudiée en implantant les trois substrats différents cités précédemment.

Grâce à la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS), il n'a pas été observé de différence dans les profils de concentration pour les ions  $\text{Co}^+$  implantés dans les trois types de substrats. Des observations, réalisées en Microscopie Electronique à Transmission (MET) sur des lames minces, n'ont pas non plus révélé de différence notable sur les caractéristiques morphologiques et structurales de ces systèmes suivant la nature des substrats.

### III.2 Rôle des paramètres d'implantation

Le parcours des ions à 30 keV est moins important que celui des ions à 160 keV ( $R_p(30 \text{ keV}) = 24,3 \text{ nm} < R_p(160 \text{ keV}) = 95,5 \text{ nm}$ ), induisant ainsi une concentration maximale de 35 % pour l'implantation à 30 keV, et de 15 % pour l'implantation à 160 KeV. Cette différence de concentration locale va donc induire la formation de particules de taille différente.

Grâce à la MET, il a été observé deux régions de particules pour les échantillons implantés à 30 keV. Dans la première zone d'une épaisseur d'environ 25 nm et proche de la surface, on observe des particules d'une taille moyenne de 6,6 nm (Fig. III.2-1 a). Grâce à la diffraction électronique, la nature métallique de ces particules a pu être mise en évidence. Dans la deuxième région, d'une épaisseur d'environ 15 nm et localisée plus en profondeur, on observe la présence de particules d'une taille inférieure au nanomètre.



**Figure III.2-1** Images MET d'un échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$  à a) 30 keV dans Si/SiO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et b) 160 keV dans Si/SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. En encart, diffractions électroniques de la région implantée [67].

Dans le cas de l'implantation à 160 keV, il a également été observé deux zones distinctes. Dans la première zone d'une largeur d'environ 125 nm, les particules ont une taille

---

moyenne de 4,8 nm (Fig. III.2-1 b). Dans la deuxième région d'une largeur d'environ 50 nm, les particules ont à nouveau un diamètre inférieur au nanomètre. La diffraction électronique a permis d'identifier une structure hcp des agrégats de cobalt.

### III.3 Effets des recuits thermiques post-implantation

#### III.3.1 Recuits sous atmosphère neutre

Dans le cas de l'implantation à basse énergie (30 keV), l'espèce implantée se trouve redistribuée en profondeur. A mesure que le temps de recuit augmente, la distribution devient asymétrique. Après déconvolution des spectres des échantillons implantés au cobalt, il a été mis en évidence la décomposition du signal en deux pics: un premier pic se déplace vers la surface, alors qu'un deuxième s'enterre en profondeur de la couche implantée.

Pour les implantations à haute énergie (160 keV), le profil de l'espèce implantée ne semble pas être modifié par un traitement thermique. La MET semble indiquer que le traitement sous argon favorise la croissance des particules des deux régions au détriment du nombre d'agrégats.

#### III.3.2 Recuits sous atmosphère réductrice

Des recuits ont également été effectués sous atmosphère réductrice (H<sub>2</sub>). A mesure que le temps de recuit augmente, l'espèce implantée subit une redistribution.

Dans le cas de l'implantation à basse énergie (30 keV), le cobalt migre vers la surface alors que la fluence reste constante. L'effet de ces traitements isothermes a également été suivi en MET. Un recuit sous hydrogène sur un échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  provoque la disparition des deux régions observées après implantation. Cependant, il existe deux populations différentes de particules: dans une région proche de la surface, les particules ont une taille comprise entre 25 et 32 nm, alors que la deuxième population, plus homogène en taille et située à l'arrière de cette première zone, présente un diamètre moyen de 6,5 nm. Les clichés de nanodiffraction révèle la présence du cobalt sous la forme hcp et cfc.

---

Dans le cas des implantations à haute énergie (160 keV), contrairement à ce qui a été observé lors d'un traitement sous argon, le profil de concentration du cobalt se trouve modifié par une migration de l'espèce implantée de la zone la plus profonde vers la zone la plus riche. La MET révèle la disparition des plus petites particules présentes dans la région la plus enterrée au profit de la croissance de celles de la région proche de la surface.

### III.4 Spectroscopie d'absorption des rayons X

Les divers résultats discutés précédemment ont laissé supposer l'existence de l'espèce implantée sous une autre forme que sa forme métallique. La spectroscopie EXAFS a permis de déterminer la nature de ces agrégats.

Dans le cas du cobalt, l'interprétation des spectres d'absorption X s'est trouvée compliquée par la présence possible de deux variétés structurales typiques du cobalt (hcp et cfc) ainsi que sa réactivité chimique avec la silice (CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, siliciures et silicates).

D'après les clichés de diffraction électronique, il a été noté la présence majoritairement de l'espèce hcp dans les échantillons implantés; la température de transition martinsitique hcp-cfc étant de 417°C pour le matériau massif, nous pouvons supposer que lors de l'implantation, l'échantillon ne dépasse pas cette température. La formation de silicates se faisant seulement à partir de 1073 K dans ces systèmes, nous pouvons donc considérer que la formation de silicates est défavorable dans ce cas. Ainsi, pour l'interprétation des spectres, il a seulement été considéré la présence possible de cobalt sous sa forme hcp ou cfc, et sous ses formes oxydées: CoO et/ou Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Pour l'implantation à 30 keV, les spectres indiquent la présence d'un oxyde de cobalt, qui se réduit sous hydrogène. La formation de nanoparticules de Co sous ses formes hcp et cfc est favorisée à mesure que l'énergie d'implantation augmente.

Un recuit sous argon favorise l'oxydation de la quasi-totalité du cobalt métallique, alors que le recuit sous hydrogène permet de réduire tout le cobalt implanté.

---

### III.5 Propriétés optiques des systèmes implantés

Les propriétés optiques de la silice implantée avec des ions  $\text{Co}^+$  peuvent être modifiées de manière importante par:

- la présence de l'élément implanté sous sa forme ionique ou sous une forme oxydée,
- la diffusion de la lumière par des agrégats métalliques,
- les plasmons de surface,
- les défauts structuraux dus au bombardement de la matrice.

#### III.5.1 Echantillons bruts

Dans le cas des implantations à faible fluence, il n'a pas pu être mis clairement en évidence la présence des agrégats, seules les contributions optiques des défauts structuraux de la silice ont été observées. Dans le cas des implantations à forte fluence, l'absorption a été identifiée comme étant due aux agrégats métalliques ainsi qu'aux défauts d'irradiation.

#### III.5.2 Echantillons recuits

Pour les deux énergies d'implantation, on observe la guérison des défauts d'implantation après deux heures de recuit sous hydrogène. Dans le cas de l'implantation à haute énergie, on observe une faible augmentation de l'absorption qui peut être attribuée à l'augmentation de taille des particules, observée en MET.

Pour les échantillons implantés au  $\text{Co}^+$  et recuits sous atmosphère supposée neutre, les spectres ont confirmé que la formation de nanoparticules de  $\text{CoO}$  était favorisée dans ce cas, et sans doute en raison des traces d'oxygène contenues dans l'argon.

Les résultats optiques ont permis de mettre en évidence l'existence de deux régions distinctes, l'une déficitaire en oxygène favorisant la formation du métal, l'autre excédentaire en oxygène favorisant l'oxydation de l'espèce implantée.

---

Des mesures supplémentaires d'absorption infra-rouge en transmission ont permis d'évaluer les proportions des différentes contributions décrites précédemment.

En conclusion des résultats concernant les mesures optiques, il a été mis en évidence qu'à faible fluence d'implantation, l'ion incident casse les liaisons Si-O-Si pour produire des défauts, et induit ainsi un arrangement de faible densité des tétraèdres SiO<sub>4</sub> qui constituent la silice. Près de la surface, la silice présente une sous-stoechiométrie en oxygène qui favorise la formation de particules métalliques. Par contre, à mesure que l'on s'éloigne de la surface, la silice devient sur-stoechiométrique. Dans cette région, c'est la formation de particules non métalliques qui se trouve favorisée. Il a également été montré qu'à mesure que la fluence d'implantation augmentait, les particules grossissent exerçant des contraintes sur la silice induisant une densification du réseau vitreux. Enfin, les recuits relaxent les contraintes créées pendant l'implantation et guérissent la matrice.

### **III.6 Propriétés magnétiques des systèmes implantés au Co<sup>+</sup>**

Enfin, ces systèmes implantés ont été caractérisés par leurs propriétés magnétiques.

En accord avec la taille de transition superparamagnétique-ferromagnétique, les échantillons implantés au cobalt à 30 keV présentent un comportement ferromagnétique à température ambiante quel que soit le type de substrat considéré. Cela indique que le cobalt se trouve majoritairement sous sa forme hexagonale compacte.

Le substrat Si/SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O favorise la formation de métal tandis que le substrat Si/SiO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> la défavorise. De plus, la quantité de métal croît avec l'énergie d'implantation.

Des mesures en appliquant un champ parallèle ou perpendiculaire ont été effectuées afin de déceler une éventuelle anisotropie magnétique. Seul un comportement plus "doux" a été observé dans le cas d'un champ appliqué parallèlement: ce comportement tend à se rapprocher de celui d'un film qui induirait une direction de facile aimantation dans le plan.

---

### III.7 Conclusion

Le travail effectué par O. Cíntora-González a permis d'élaborer des nanoparticules magnétiques par implantation ionique dans des couches de silice, et d'étudier l'influence de divers paramètres d'implantation sur les propriétés des systèmes implantés obtenus. Pour cela, il a, en particulier, implanté des ions  $\text{Co}^+$  à des doses nominales de  $1.10^{16}$  et  $1.10^{17}$   $\text{at.cm}^{-2}$ , à deux énergies (30 et 160 keV) dans trois types de substrats: des couches de silice obtenues par oxydation thermique du silicium sous oxygène sec ou saturé en vapeur d'eau et un verre de silice Spectrosil de type "TSL  $\text{SiO}_2$ ".

Grâce à la RBS, il a mis en évidence des concentrations maximales de l'ordre de 15 % pour les implantations à 160 keV, et de l'ordre de 35 % pour celles à 30 keV. Les images MET ont permis d'observer des particules de l'ordre de 5 et 7 nm, respectivement à 160 et 30 keV, avec une structure majoritairement hcp. De plus, dans une région adjacente à la première, du côté opposé à la surface, il a observé la présence de particules de taille inférieure au nm.

Grâce aux mesures d'absorption X, il a montré l'existence de l'espèce sous deux formes après implantation: dans une région proche de la surface, le cobalt se trouve sous forme métallique, alors que dans la deuxième région, il se trouve sous forme d'oxyde. L'abondance de la phase métallique dépend de la nature du substrat, Si/ $\text{SiO}_2$ / $\text{H}_2\text{O}$  étant le plus favorable à la formation du métal, et de l'énergie d'implantation, où l'énergie la plus élevée est la plus favorable. Un traitement post-implantation sous hydrogène permet de réduire les particules qui se trouvaient sous forme d'oxyde.

Les mesures magnétiques ont permis de mettre en évidence un comportement ferromagnétique dans le cas de l'implantation à 30 keV, avec un champ coercitif de 150 Oe, et superparamagnétique pour les implantations à 160 keV.



---

**Références bibliographiques**

---

- [1] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* 147, 145, **1875**.
- [2] G.C Papavassiliou, *Prog. Solid. St. Chem.* 12 (3-4), 185, **1979**.
- [3] P.D. Townsend, P.J. Chandler, L. Zhand, *Optical Effects of Ion Implantation*, Cambridge Studies in Modern Optics, 13, 1194, Cambridge University Press, **1994**.
- [4] J. A. Creighton, D.G. Eadon, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* 87, 24, **1991**.
- [5] G. Mie, *Ann. Phys.* 25 (Leipzig), 25, **1908**.
- [6] J.C. Maxwell Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London* 204, 385, **1904**.
- [7] R.H. Magruder III, L. Yang, R.F. Haglund, Jr., C.W. White, L. Yang, R. Dorsinville, R.R. Alfano, *Appl. Phys. Lett.* 62, 1730, **1993**.
- [8] C.W. White, D.S. Zhou, J.D. Budai, R.A. Zuhr, R.H. Magruder III, D.H. Osborne, Jr., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 316, 499, **1994**.
- [9] C.W. White, D.K. Thomas, R.A. Zuhr, J.C. McCallum, A. Pogany, R.F. Haglund, Jr., R.H. Magruder III, L. Yang, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 268, 331, **1992**.
- [10] C.W. White, D.K. Thomas, D.K. Hensley, R.A. Zuhr, J.C. McCallum, A. Pogany, R.F. Haglund, Jr., R.H. Magruder III, L. Yang, *Nanostruct. Mater.* 3, 447, **1993**.
- [11] D.O. Henderson, R. Mu, Y.S. Tung, M.A. George, A. Burger, S.H. Morgan, C.W. White, R.A. Zuhr, R.H. Magruder III, *J. Vac. Sci. Technol. B* 13, 1198, **1995**.
- [12] D.O. Henderson, Y.S. Tung, A. Ueda, R. Mu, Y. Xue, C. Hall, W.E. Collins, C.W. White, R.A. Zuhr, J.G. Zhu, P.W. Wang, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14, 1199, **1996**.
- [13] D.O. Henderson, R. Mu, A. Ueda, Y.S. Tung, C.W. White, R.A. Zuhr, J.G. Zhu, *J. Non-Cryst. Solids* 205/207, 788, **1996**.
- [14] A. Ueda, Y.S. Tung, M. Wu, W.E. Collins, D.O. Hendersen, C.W. White, R.A. Zuhr, J.D. Budai, A. Meldrum, P.W. Wang, X. Li, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 141, 261, **1998**.
- [15] R.L. Zimmerman, D. Ila, E.K. Williams, S. Sarkisov, D.B. Poker, D.K. Hensley, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 141, 308, **1998**.
- [16] M. Antonella, Q.W. Arnold, G. Battaglin, R. Bertocello, E. Cattaruzza, P. Colombo, G. Mattei, P. Mazzoldi, F. Trivillin, *J. Mater. Chem.* 8 (2), 457, **1998**.
- [17] Z. Liu, H. Li, X. Feng, S. Ren, H. Wang, Z. Liu, B. Lu, *J. Appl. Phys.* 84, 1913, **1998**.
- [18] S. Kapoor, D.K. Palit, T. Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.* 355, 383, **2002**.
- [19] T. Lutz, C. Estournès, J.C. Merle, J.L. Guille, *J. Alloys and Compounds* 262-263, 438, **1997**.
- [20] J.A. Creighton, D.G. Eadon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87, 3881, **1991**.
- [21] S.S. Chang, D.K. Park, *Materials Science and Engineering B* 95, 55, **2002**.
- [22] S.A. Zavyalov, A.N. Pivkina, J. Schoonman, *Solid State Ionics* 147, 415, **2002**.
- [23] F. Rataboul, C. Nayral, M.J. Casanove, A. Maisonnat, B. Chaudret, *J. of Organometallic Chem.* 643/644, 307, **2002**.
- [24] J.A. Christodoulides, N.B. Shevchenko, G.C. Hadjipanayis, *Nanostr. Mat.* 12, 539, **1999**.
- [25] S.I. Dolgaev, A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev, F. Bozon-Verduraz, *Appl. Surf. Sci.* 186, 546, **2002**.
- [26] E. Johnson, A. Johansen, L. Sarholt, U. Dahmen, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 148, 1034, **1999**.
- [27] A.M. Malvezzi, M. Patrini, A. Stella, P. Tognini, P. Cheyssac, R. Kofman, *Materials Science and Engineering C* 15, 33, **2001**.
- [28] C. Flytzanis, F. Hache, M.C. Klein, D. Ricard, Ph. Rossignol, in: E. Wolf (Ed.), *Prog. Optics* 29, Amsterdam, North-Holland, p.321, **1991**.

- 
- [29] P. Braunstein, J. Rosé, *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Clusters*, R. D. Adams, F.A. Cotton (Eds.), John Wiley, New-York, 443, **1998**.
- [30] P. Braunstein, J. Rosé, *Metal Clusters in Chemistry*, L. A. Oro, P. R. Raithby (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 616, **1999**.
- [31] D.N. Lambeth, E.M.T. Velu, G.H. Bellesis, L.L. Lee, D.E. Caughin, *J. Appl. Phys.* 79, 4496, **1996**.
- [32] C. Kittel, *Rev. Mod. Phys.* 21, 541, **1949**.
- [33] A. Michel, *Phénomènes Magnétiques et Structure*, Masson & Cie Editeurs Paris.
- [34] R.M. Bozorth, *Ferromagnetism*, IEEE Press, New York, **1993**.
- [35] J. Cohen, K.M. Creer, R. Pauthenet, K. Srivastava, *J. Phys. Soc. Jpn* 17, 685, **1962**.
- [36] W.H. Meiklejohn, *Rev. Mod. Phys.* 25, 302, **1953**.
- [37] C.P. Bean, I.S. Jacobs, *J. Appl. Phys.* 27, 1448, **1956**.
- [38] J.T. Richardson, W.O. Milligan, *Phys. Rev.* 102, 1289, **1956**.
- [39] G.A. Martin, *J. Chem. Phys.* 66, 140, **1969**.
- [40] Y. Goldstein, J.I. Gittleman, *Solid State Commun.* 9, 1197, **1971**.
- [41] J.L. Dormann, P. Gibart, G. Suran, C. Sella, *Physica* 86/88 B, 1431, **1977**.
- [42] T. Nakamura, T. Shinjo, Y. Endoh, N. Yamamoto, M. Shiga, Y. Nakamura, *Phys. Lett.* 12, 178, **1964**.
- [43] J. Frenkel and J. Dorfman, Spontaneous and induced magnetization in ferromagnetic bodies, *Nature* 126, 274, **1930**.
- [44] L. Néel, *Compt. Rend.* 228, 664, **1949** – *Ann. Géophys.* 5, 99, **1949**.
- [45] C.P. Bean, I.S. Jacobs, *Appl. Phys.* 25, 302, **1953**.
- [46] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* 147, 145, **1875**.
- [47] M.T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 7401, **1994**.
- [48] E.L. Venturini, J.P. Wilcoxon, P.P. Newcomer, *Mater. Res. Symp. Proc.* 351, 311, **1994**.
- [49] K. Landfester, *Adv. Mater.* 13 (10), 765, **2001**.
- [50] P.H. Hess, P.H. Parker, *J. Appl. Sci.* 10, 1915, **1966**.
- [51] K. S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 11960, **1996**.
- [52] K. E. Gonsalves, S. E. Rangarajan, A. Garcia-Ruiz, C. C. Law, *J. Mater. Sci. Lett.* 15, 1264, **1996**.
- [53] X. Q. Zhao, F. Zheng, Y. Liang, Z. Q. Hu, Y. B. Xu, *J. Mater. Lett.* 21, 285, **1994**.
- [54] M. T. Ould Ely, *Nanoparticules magnétiques à partir de précurseurs organo-métalliques: Synthèse et propriétés physiques*, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, **1998**.
- [55] T. Lutz, *Synthèse et Caractérisations de nanoparticules métalliques dans des matrices amorphes*, Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, **1998**.
- [56] L. Huang, Y. Xu, *Appl. Cata. A* 205, 183, **2001**.
- [57] L. Zhang, A. Manthiram, *J. Mater. Chem.* 6, 999, **1996**.
- [58] P. Braunstein, H. P. Kormann, W. Meyer-Zaika, R. Pugin, G. Schmid, *Chem. Eur. J.* 6, 4637, **2000**.
- [59] K. Sattler, J. Mühlbach, E. Rechnagel, *Phys. Rev. Lett.* 45, 821, **1980**.
- [60] H.M. Smith, A.F. Turner, *Appl. Opt.* 4, 147, **1965**.
- [61] V. Dupuis, J.P. Perez, J. Tuillon, V. Paillard, P. Mélinon, A. Perez, B. Barbara, L. Thomas, S. Fayeulle, J.M. Gay, *J. Appl. Phys.* 76 (10), 6676, **1994**.
- [62] V. P. Dravis, J. J. Host, M. H. Teng, B. Elliott, T. O. Mason, J. R. Weertman, *Nature* 374, 602, **1995**.
- [63] J. Jiao, S. Seraphin, X. Wang, J. C. Withers, *J. Appl. Phys.* 80, 103, **1996**.

- 
- 
- [64] R. Sashardi, R. Sen, G. N. Subanna, K. R. Kannan, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **231**, 308, **1994**.
- [65] C. F. Kernizan, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Chem. Mater.* **2**, 70, **1991**.
- [66] S. A. Edlestein, B. N. Das, R. L. Holtz, N. C. Koon, M. Rubenstein, S. A. Wolf, *J. Appl. Phys.* **61**, 3320, **1987**.
- [67] O. Cíntora-González, *Structure et propriétés magnétiques de nanoparticules de métaux de transition élaborées par implantation ionique dans des verres de silice*, Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, **2000**.



## Chapitre 2

# Contrôle de la taille des particules par les paramètres d'implantation



---

I.	Introduction .....	53
I.1.	Principe de l'implantation ionique .....	57
I.2.	Ralentissement et arrêt des ions dans un matériau .....	58
I.2.1.	Perte d'énergie électronique (Collisions inélastiques) .....	60
I.2.2.	Perte d'énergie nucléaire (Collisions élastiques) .....	62
I.3.	Distribution en profondeur des ions implantés .....	63
I.4.	Élévation de la température de la cible .....	65
I.5.	Pulvérisation de la surface bombardée .....	66
I.6.	Etat de l'art .....	68
I.6.1.	Effets liés aux paramètres d'implantation .....	68
I.6.2.	Combinaisons Ion/Substrat .....	70
II.	Formation de particules lors de l'implantation .....	71
III.	Implantations moyenne énergie (~100 keV) – Conditions expérimentales .....	75
III.1.	Influence de la température d'implantation .....	76
III.2.	Cas Particulier: implantations à haute température .....	83
III.3.	Influence de la fluence .....	86
III.4.	Influence de la température et de la fluence .....	89
III.5.	Cas particulier: implantations à haute température .....	90
IV.	Simulations .....	92
V.	Conclusion .....	96



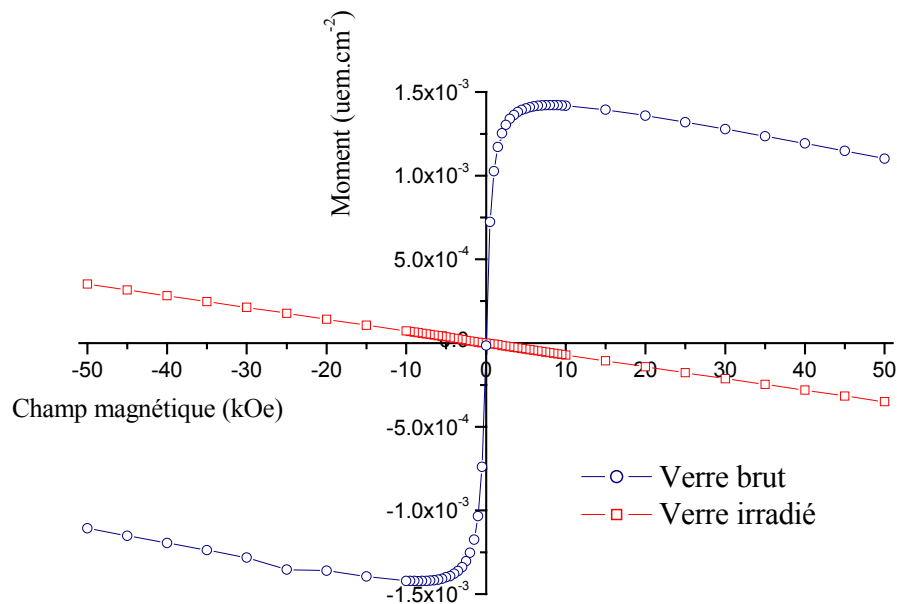


## I. Introduction

Dans un premier temps, nous allons aborder une série de résultats concernant des irradiations réalisées sur des verres contenant des ions de métaux de transition et de métaux nobles. Nous nous sommes, tout d'abord, intéressés à la précipitation de particules métalliques dans des verres dopés sous irradiation à haute énergie.

Dans sa thèse, E. Valentin [1] a montré qu'il était possible de provoquer la précipitation de nanoparticules par irradiation de verres dopés. Il a ainsi soumis des verres dopés à des irradiations avec des ions relativement lourds (Si, Br) à une énergie de l'ordre de quelques MeV. Ces irradiations ont été suivies d'un recuit à une température de 673 K. Après ces différents traitements, il observe des particules dans ses échantillons. Il a démontré que l'énergie déposée de manière inélastique provoque la création de défauts stables, et qu'un recuit supplémentaire entraîne la diffusion et la précipitation des espèces contenues dans les verres. Les divers résultats obtenus indiquent l'existence d'un seuil de dépôt d'énergie électronique permettant la germination des agrégats. Ensuite, lors des recuits post-irradiation, l'évolution des précipités suit la théorie Lifshitz/Slyosov/Wagner (LSW) basée sur les lois de diffusion.

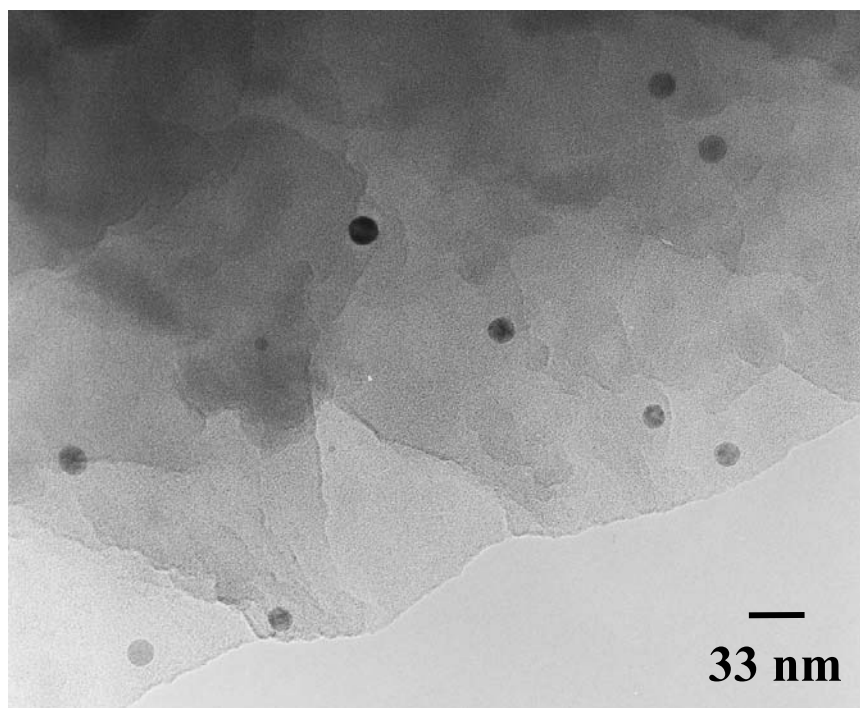
Dans une première étude, nous avons irradié des verres dopés au nickel. Nos irradiations ont été réalisées avec de l'oxygène à une énergie de 105 MeV à des fluences de  $5 \cdot 10^{15}$  et  $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>. Les échantillons ainsi irradiés ont été analysés par absorption optique, ainsi que par les techniques habituelles de caractérisation, mesures magnétiques et observations en microscopie électronique en transmission. La figure I.1-1 montre les cycles d'hystérèse mesurés à 295 K pour un verre brut et pour un verre irradié à  $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>. Le signal linéaire de l'échantillon brut est dû au diamagnétisme de la matrice. Pour l'échantillon irradié, nous pouvons constater l'apparition d'un signal magnétique dû à la présence de particules métalliques. Pour plus de détails concernant les différentes contributions magnétiques, on pourra se reporter au paragraphe II.2 de l'annexe II. Le verre irradié à une fluence plus faible de  $5 \cdot 10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> présente le même comportement.



**Figure I.1-1** Cycles d'hystérèse mesurés à 295 K pour un verre brut (-□-) et pour un verre irradié à 105 MeV à 10<sup>16</sup> ions.cm<sup>-2</sup> (-○-).

D'autre part, en se rapportant aux aimantations à saturation mesurées à 5 K, nous pouvons évaluer la quantité de nickel qui se trouve sous forme métallique après irradiation. Pour l'échantillon irradié à 1.10<sup>16</sup> ions.cm<sup>-2</sup>, cette quantité est de l'ordre de 6,8 % de la quantité de nickel présente dans le volume touché par les ions incidents ( $R_p(O \text{ à } 105 \text{ MeV}) = 96,8 \mu\text{m}$ ). La quantité de métal déduite dans les mêmes conditions pour le verre irradié à 5.10<sup>16</sup> ions.cm<sup>-2</sup> est du même ordre de grandeur, et ne semble donc pas dépendre de la fluence dans ce cas précis.

Des observations en MET ont également été faites sur ces deux échantillons. Toutefois, ces observations se sont avérées difficiles pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la préparation classique par tripode, décrite dans l'annexe III et largement utilisée dans le cas du silicium, est rendue complexe dans le cas du verre (pas de repère pour l'épaisseur, transparence, fragilité). De plus, la quantité de particules formées étant relativement faible, la probabilité de les observer dans les lames minces ainsi préparées est faible. Cependant, nous avons pu observer des particules (Fig. I.1-2) d'une taille de l'ordre de 14 nm, mais en quantité trop faible pour pouvoir en déduire des distributions de taille, et pouvoir comparer de manière systématique les échantillons entre eux.



**Figure I.1-2** Image MET de particules de nickel dans un verre irradié avec des  $^{16}\text{O}^{6+}$  à 105 MeV à une fluence de  $1.10^{16}$  ions.cm $^{-2}$ .

En nous basant sur la théorie avancée par Valentin, nous avons ensuite effectué divers essais sur une série de verres classiques de type sodo-calcique dopés avec des ions métalliques différents, et sous diverses conditions d'irradiation résumées dans le tableau suivant:

Verres sodo-calciques	Fluences (ions.cm $^{-2}$ )				
	$1.10^{11}$	$1.10^{12}$	$1.10^{13}$	$1.10^{14}$	$1.10^{15}$
Nickel	***	***	***	***	***
Cobalt		***	***		
Cuivre		***	***		
Argent		***	***		
Or		***	***		

**Tableau I.1-1** Tableau croisé récapitulatif des irradiations réalisées sur les verres dopés (repérées par \*\*\*).

Toutes ces irradiations ont été réalisées avec des ions  $^{58}\text{Ni}^{11+}$  à une énergie de 205 MeV. Dans le cas des verres au nickel, des irradiations supplémentaires aux mêmes fluences ont été effectuées avec des ions  $^{16}\text{O}^{6+}$  à une énergie de 105 MeV, et des ions  $^{127}\text{I}^{13+}$  à une énergie de 200 MeV. Les différentes analyses (mesures optiques, magnétiques) réalisées sur les échantillons irradiés n'ont pas pu révéler de manière évidente la présence de particules métalliques après irradiation. Les recuits effectués à des températures comprises entre 573 et 973 K nous ont permis de guérir les défauts dus à l'irradiation, mais ne nous ont pas permis de mettre en évidence une éventuelle croissance des particules. D'autre part, une série supplémentaire d'irradiations a été réalisée en chauffant les échantillons in-situ dans un four installé sur la ligne d'irradiation à des températures comprises entre 473 et 673 K.

Malgré ces nombreuses conditions d'irradiations, il nous a été difficile de mettre en évidence la formation de particules à l'aide de nos techniques habituelles de caractérisation (absorption optique, mesures magnétiques, MET). De plus, l'accès à l'accélérateur pour les irradiations à haute énergie n'étant pas toujours aisé, nous n'avons pu multiplier les expériences en modifiant divers paramètres afin d'établir quelles étaient les conditions optimales induisant la formation de particules dans nos systèmes. Malgré le nombre important de paramètres étudiés, nous n'avons pas pu observer les mêmes comportements que ceux décrits par E. Valentin.

Suite à ces résultats, nous avons opté pour une stratégie différente consistant à étudier l'influence de l'irradiation sur des particules formées par implantation ionique dans la silice. L'implantation ionique est devenue une technique puissante pour synthétiser des clusters de taille nanométrique enterrés au voisinage de la surface, et dans une grande variété de matrices. Elle a été utilisée à partir des années 70 pour élaborer des particules d'au [2] et d'Ag [3] dans des verres de silice. Mais ce n'est qu'à partir des années 90 qu'elle est devenue une technique largement étudiée dans le but d'élaborer des nanocomposites pour des applications potentielles. Cette technique consiste donc à introduire une espèce étrangère dans un matériau cible à une énergie donnée. Lors de son passage dans la matière, l'ion incident va perdre graduellement son énergie le long de son parcours, avant de s'arrêter à une certaine profondeur. En introduisant une quantité supérieure à la solubilité limite de l'espèce dans la matrice considérée, on crée un état de sursaturation qui va induire la précipitation spontanée de l'espèce.

Comme nous l'avons signalé dans la section III du chapitre 1, notre étude se place dans la continuité du travail mené par O. Cíntora-González dans sa thèse [4]. Dans ce travail, nous nous sommes donc tout d'abord intéressés à compléter l'étude déjà amorcée sur l'influence des conditions d'implantation sur les particules formées. Afin de modifier les paramètres d'implantation tels que la fluence ou la température, nous nous sommes focalisés sur l'implantation de cobalt à une énergie de 160 keV car cette espèce présente une réponse magnétique plus importante que celle du nickel.

Ce chapitre sera donc consacré aux résultats concernant les caractéristiques de nos systèmes implantés sous diverses conditions. Les différents résultats obtenus seront ensuite corrélés aux simulations réalisées à partir d'un modèle Monte Carlo cinétique.

### **I.1. Principe de l'implantation ionique**

L'implantation ionique est un procédé qui consiste à bombarder un matériau avec des ions accélérés à une certaine énergie comprise entre quelques kiloélectronvolts et quelques mégaélectronvolts. Les ions accélérés sont projetés sur une cible dont la température peut être contrôlée. Une forte fluence d'implantation permet de créer un état de sursaturation et de provoquer la nucléation de particules dans une région proche de la surface.

Comparé à d'autres techniques d'élaboration de nanoparticules, l'implantation ionique présente un attrait particulier car elle permet de contrôler divers paramètres avec précision:

- la *profondeur moyenne* de l'espèce implantée par rapport à la surface en ajustant l'énergie d'accélération des ions,
- la *quantité de l'espèce introduite* en agissant sur le courant ionique et la durée d'exposition au faisceau,
- le *profil de l'espèce implantée* en effectuant des implantations multiples à différentes énergies.

Un autre de ses avantages majeurs réside dans le fait que les précipités formés sont enterrés dans la matrice, et ainsi protégés de l'environnement extérieur.

## I.2. Ralentissement et arrêt des ions dans un matériau

Lorsqu'un ion énergétique frappe une cible, divers mécanismes de perte d'énergie peuvent se produire: le transfert de la quantité de mouvement aux atomes de la cible (par chocs élastiques), l'excitation/ionisation des atomes de la cible (par chocs inélastiques), l'émission de photons (Bremsstrahlung, qui n'est significatif qu'aux vitesses relativistes), ainsi que diverses réactions nucléaires. Lorsque cet ion incident pénètre dans la matière, il subit de nombreuses interactions avec les atomes de la cible, et perd ainsi graduellement son énergie dans la matrice jusqu'à son arrêt à une certaine profondeur. Pour définir la perte d'énergie moyenne au cours de ces différentes collisions, on est amené à considérer deux types de dépôt d'énergie:

- une perte d'énergie électronique, caractérisée par un pouvoir d'arrêt électronique  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{el}$ , qui résulte des collisions inélastiques entre la particule incidente et les électrons du matériau cible. L'ion incident peut transférer son énergie aux électrons de l'atome cible de deux manières: soit par excitation en provoquant des sauts de couches, soit par ionisation en éjectant des électrons si l'énergie transférée aux électrons périphériques devient supérieure à leur énergie de liaison;
- une perte d'énergie nucléaire, caractérisée par un pouvoir d'arrêt nucléaire  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc}$ , qui provient des chocs élastiques entre la particule incidente et les atomes de la cible. Ce type de collisions peut induire des déplacements d'atomes dans le matériau cible.

Le pouvoir d'arrêt total subi par la particule incidente est alors donné par:

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{el} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc} .$$

Son énergie moyenne, à une profondeur  $x$  donnée, dans le matériau cible est telle que:

$$E(x) = E_0 - \int_0^x \left(\frac{dE}{dx}\right) dx ,$$

où  $E_0$  représente l'énergie initiale de la particule incidente.

Chacun de ces deux types d'interactions est prédominant dans un domaine bien particulier dépendant des valeurs de l'énergie de l'ion incident et de sa masse atomique. La figure I.2-1 donne la forme générale du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie de l'ion incident. Cette courbe permet de définir trois zones:

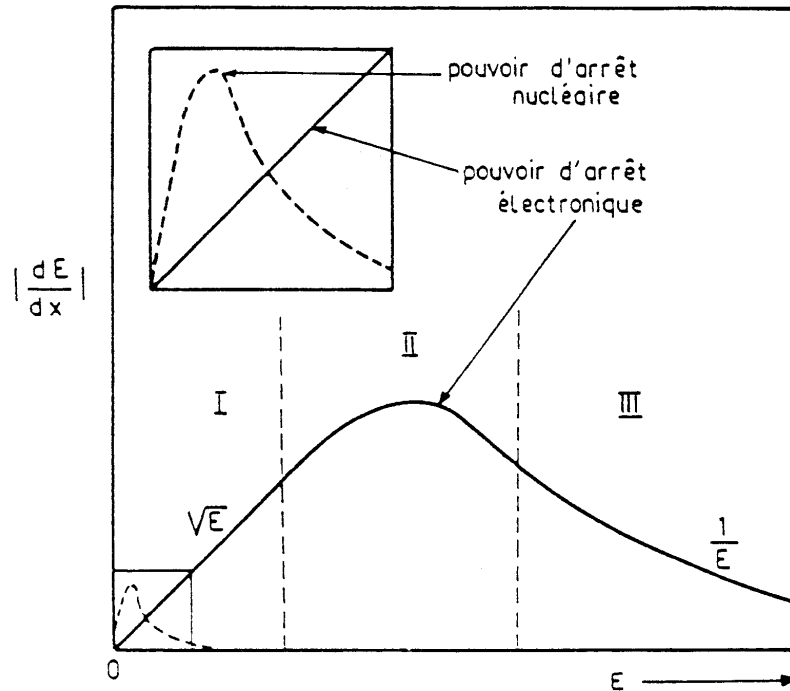


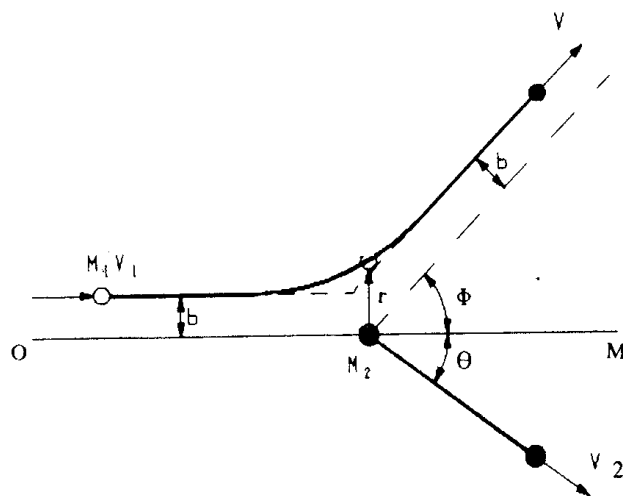
Figure I.2-1 Pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie de l'ion incident.

- zone I (basse énergie, de l'ordre du keV): dans cette région, le ralentissement nucléaire joue un rôle important. Sa contribution est d'autant plus importante que l'ion est lourd. Le pouvoir d'arrêt électronique est sensiblement proportionnel à la vitesse de l'ion, c'est-à-dire à la racine carrée de l'énergie incidente. Les modifications engendrées par ces collisions nucléaires dépendent fortement des propriétés de diffusion de l'espèce implantée, et de leurs probabilités de s'agglomérer.
- zone II (énergies intermédiaires): cette région est dominée par le ralentissement électronique. Le pouvoir d'arrêt passe par un maximum, puis au-delà de cette valeur, la probabilité pour que l'atome incident soit complètement ionisé devient importante, et les collisions électroniques deviennent moins nombreuses. Dans ce domaine, les modifications résultant de ces collisions inélastiques sont principalement déterminées par l'efficacité et la rapidité avec lesquelles l'énergie est transférée des électrons au réseau atomique de la cible.

- zone III (hautes énergies): dans cette zone, dite de Bethe-Bloch, le pouvoir d'arrêt décroît en  $\frac{1}{E}$  à mesure que l'énergie augmente.

### I.2.1. Perte d'énergie électronique (Collisions inélastiques)

Lors des interactions électroniques inélastiques, l'énergie cinétique totale des particules n'est pas conservée du fait des processus d'excitation et/ou d'ionisation. Les mécanismes entrant en jeu dans le ralentissement de l'ion incident vont dépendre de sa vitesse. On se trouve dans le cas où la vitesse de la particule est beaucoup plus élevée que celles des électrons orbitaux des atomes de la cible. Dans le cas des collisions à haute énergie, l'interaction ion-électron peut être décrite par un potentiel purement coulombien. Lorsqu'un projectile rapide d'énergie  $E$ , de masse  $M_1$  et de numéro atomique  $Z_1$  passe à proximité d'un atome cible de masse  $M_2$  et de numéro atomique  $Z_2$ , le projectile est dévié d'un angle  $\Phi$  par effet coulombien entre la particule incidente et les électrons de la cible (Fig. I.2-2):



**Figure I.2-2 Schéma de l'interaction coulombienne entre deux corps en fonction du paramètre d'impact  $b$ .**

Dans l'approche de la diffusion coulombienne, l'expression reliant le paramètre d'impact  $b$  à l'angle de diffusion est donnée par:

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E} \cot \frac{\Phi}{2}.$$



L'énergie transférée au cours du choc s'exprime par:  $T = T_{\max} \sin^2 \frac{\Phi}{2}$ , en posant

$$T_{\max} = 4 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E, \text{ définissant l'énergie maximale transférée lors d'une collision frontale.}$$

L'énergie transférée peut alors être exprimée en fonction du paramètre d'impact et de la distance minimale d'approche  $d$  définie par  $d = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{E} = 2p \tan \frac{\Phi}{2}$ :

$$T = \frac{T_{\max}}{1 + \left(\frac{2p}{d}\right)^2}.$$

A l'aide de la section efficace différentielle  $d\sigma = 2\pi p dp$ , on peut exprimer la perte d'énergie due à l'interaction:

$$\frac{dE}{dx} = N \int T d\sigma(T) = T_{\max} 2\pi N \int_{p_{\min}}^{p_{\max}} \frac{p dp}{1 + \left(\frac{2p}{d}\right)^2} = T_{\max} \left(\frac{d}{2}\right)^2 \pi N \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} \frac{dT}{T}.$$

Le pouvoir d'arrêt électronique est alors définie par:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{elec}} = 2\pi N \frac{Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \ln \frac{T_{\max}}{T_{\min}} = 2\pi N \frac{Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \ln \left(1 + 4 \frac{b_{\max}^2}{d^2}\right),$$

où  $N$  est la densité électronique de la cible.

Une expression plus complète du pouvoir d'arrêt des ions à haute vitesse peut être obtenue à partir de la relation de Bethe et Bloch:

$$\frac{dE}{dx} = 4\pi N \frac{Z_1^2 Z_2 e^4}{m_e v^2} \ln \left(\frac{2m_e v^2}{I}\right),$$

où  $I$  est le potentiel moyen d'excitation et d'ionisation. La perte d'énergie varie donc en  $v^{-2}$ , c'est-à-dire en  $E^{-1}$ .

Lorsque la vitesse de l'ion incident diminue et devient du même ordre de grandeur que celle des électrons de la cible, il échange des charges avec les atomes de la cible. Le terme  $Z_1$  n'est alors plus adapté et il est remplacé par une charge effective  $Z_1^*$ , dépendante de la vitesse, dont une expression est donnée par Northcliffe:

$$Z_1^* = Z_1 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{v_1}{v_0 Z_1^{2/3}}\right) \right]^{1/2},$$

où  $v_0$  est la vitesse de Bohr ( $v_0 = 2,2 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ ).

Dans le domaine des plus basses vitesses, le pouvoir d'arrêt devient proportionnel à la vitesse de l'ion.

### 1.2.2. Perte d'énergie nucléaire (Collisions élastiques)

Les collisions élastiques des ions incidents avec les noyaux atomiques sont traitées dans le cadre de la mécanique classique. Le processus est décrit par un potentiel coulombien écranté  $V(r)$  représentant l'interaction des deux charges  $Z_1e$  et  $Z_2e$  séparées par un nuage électronique défini par la fonction d'écran  $\varphi\left(\frac{r}{a}\right)$  ( $< 1$ ):

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \varphi\left(\frac{r}{a}\right),$$

où  $a$  est le rayon d'écran défini par:  $a = \frac{0,8853 a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}$ , où  $a_0$  est le rayon de Bohr.

L'énergie  $T$  cédée par l'ion incident au cours d'une collision est donnée par:

$$T = \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \sin^2 \frac{\Phi}{2},$$

où  $M_1$  et  $M_2$  sont respectivement les masses de l'ion incident et de l'atome cible.  $E$  est l'énergie et  $\Phi$  l'angle de déviation dans le système du centre de masse.

L'angle de diffusion est lié au paramètre d'impact par la relation suivante:

$$\Phi = \pi - 2b \int_d^\infty \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_c} - \frac{b^2}{r^2}}},$$

où  $E_c$  est l'énergie dans le système du centre de masse  $E_c = \frac{M_2}{M_1 + M_2} E$ , et  $d$  est la distance

d'approche minimale entre les deux partenaires de la collision. Finalement, en intégrant sur le paramètre d'impact, on obtient:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nuc}} = N \int_0^{b_{\text{max}}} T 2\pi b db,$$

où  $b_{\text{max}}$  est un paramètre difficile à définir, de l'ordre des distances interatomiques. Pour intégrer cette équation, Lindhard, Scharff et Schiott [5] ont introduit des variables réduites,  $\epsilon$  et  $\rho$  respectivement proportionnelles à l'énergie  $E$  et au parcours  $R$  de l'ion:

$$\varepsilon = \left[ \frac{4\pi\varepsilon_0 a}{Z_1 Z_2 e^2} \frac{M_1}{M_1 + M_2} \right] E, \quad \text{et} \quad \rho = N\pi a^2 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} R,$$

où  $N$  est la densité atomique de la cible. En utilisant ce formalisme, le pouvoir d'arrêt réduit est relié au pouvoir d'arrêt réel par:

$$\frac{d\varepsilon}{d\rho} = \frac{\varepsilon}{\pi a^2 \gamma E} \frac{dE}{dx} \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{4M_1}{(M_1 + M_2)^2}.$$

Dans le domaine traditionnel de l'implantation ( $\varepsilon < 30$ ), le pouvoir d'arrêt nucléaire prend la forme analytique universelle suivante :

$$\left( \frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_{\text{nuc}} = \frac{N \ln(1+1,21\varepsilon)}{2(\varepsilon + 0,0065\varepsilon^{0,154} + 0,242\varepsilon^{1/2})}.$$

Le pouvoir d'arrêt nucléaire domine à très faible vitesse. A des énergies plus élevées, le pouvoir d'arrêt électronique prend de plus en plus d'importance et, toujours dans la gamme de l'implantation, sa valeur est proportionnelle à la vitesse:

$$\left( \frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_{\text{elec}} = k\varepsilon^{1/2},$$

$k$  dépend de  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $Z_1$ ,  $Z_2$  et donc de l'inverse du pouvoir d'arrêt nucléaire, le ralentissement électronique ne peut pas être représenté sous la forme d'une courbe universelle. Néanmoins, pour les projectiles usuels,  $k$  varie de 0,1 à 0,2 (du plus lourd au plus léger).

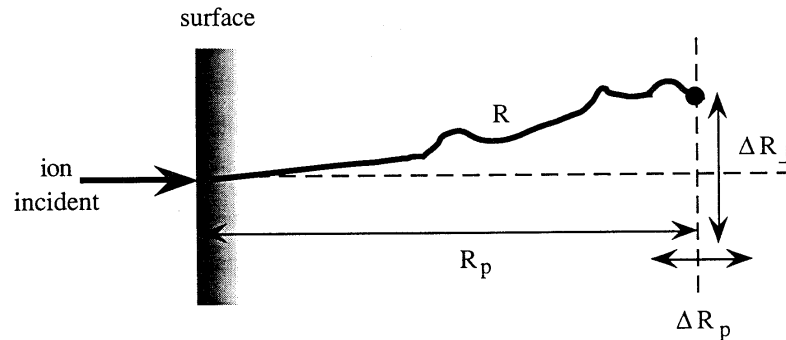
Le pouvoir d'arrêt nucléaire est maximum à  $\varepsilon \approx 0,35$ , ce qui correspond à 50 keV de cobalt, et 180 keV d'iode dans le silicium. Le pouvoir d'arrêt électronique, quant à lui, devient dominant à 550 keV de cobalt, et à 2 MeV d'iode toujours dans le silicium.

### I.3. Distribution en profondeur des ions implantés

La distance  $R$  totale parcourue par un ion dans un matériau est définie à partir des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique par la relation suivante:

$$R = \int_0^R dr = \int_0^E \frac{dE}{\left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{el}} + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{nuc}}}.$$

Chaque ion suit une trajectoire bien particulière dans le matériau, dépendant des diverses collisions qu'il va subir avec les atomes de la cible. Il est toutefois plus pratique de définir  $R_p$ , parcours moyen projeté (Fig. I.3-1), représentant la projection de  $R$  sur la direction perpendiculaire à la surface du matériau implanté. C'est à cette profondeur  $R_p$  que la concentration d'atomes implantés est maximale. Les atomes se répartissent statistiquement autour de cette profondeur, et la largeur de cette répartition est notée  $\Delta R_p$ .



**Figure I.3-1 Parcours  $R$  et parcours projeté  $R_p$  des ions dans la matière.**

On définit  $n(x)$  la distribution en profondeur de tous les ions, fonction caractérisée par ses quatre moments  $m_i = \frac{1}{\Phi} \int_{-\infty}^{+\infty} (x - R_p)^i n(x) dx$  :

- (i) le parcours moyen projeté:  $R_p = \frac{1}{\Phi} \int x n(x) dx$ , où  $\Phi$  est la fluence implantée (ions.cm<sup>-2</sup>),
- (ii) la déviation standard:  $\sigma_p = \sqrt{\frac{m_2}{\Phi}}$ , qui représente l'écart type,
- (iii) l'asymétrie (ou skewness) de la distribution:  $\gamma = \frac{m_3}{\sigma_p^3}$ ,
- (iv) et le kurtosis:  $\beta = \frac{m_4}{\sigma_p^4}$ , qui mesure l'écrasement du pic.

Cette fonction de distribution peut être décrite simplement par une *distribution de Gauss* définie par:  $n(x) = n_0 \exp\left(\frac{-(x - R_p)^2}{2 \Delta R_p^2}\right)$ , où  $n_0$  est la concentration d'atomes au

maximum de la distribution. Une information importante est la fluence  $\Phi$ , que l'on obtient en intégrant l'expression précédente, et qui permet de définir  $n_0$  tel que:  $n_0 = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi} \Delta R_p}$ .

Les profils des espèces implantées ne sont pas toujours correctement décrits à l'aide d'une distribution de Gauss, il est donc nécessaire d'utiliser d'autres fonctions avec des moments d'ordre supérieur, telle que la *distribution de Pearson*. Cette fonction est donnée par

les solutions de l'équation différentielle:  $\frac{dn(x - R_p)}{d(x - R_p)} = \frac{((x - R_p) - a) n(x - R_p)}{b_0 + b_1(x - R_p) + b_2(x - R_p)^2}$ . Cette

fonction centrée sur  $R_p$  est donnée par:

$$n(x) = K \left[ b_2 (x - R_p)^2 + b_1 (x - R_p) + b_0 \right]^{\frac{1}{2b_2}} \cdot \exp \left[ -\frac{\frac{b_1}{b_2} + 2a}{\sqrt{4b_2 b_0 - b_1^2}} \arctan \frac{2b_2 (x - R_p) + b_1}{\sqrt{4b_2 b_0 - b_1^2}} \right]$$

où les différents paramètres sont définis de la manière suivante:

$$\begin{aligned} a &= \frac{-\gamma \sigma_p (\beta + 3)}{10\beta - 12\gamma^2 - 18} & b_0 &= \frac{-\sigma_p^2 (4\beta - 3\gamma^2)}{10\beta - 12\gamma^2 - 18} \\ b_1 &= a & b_2 &= \frac{-(2\beta - 3\gamma^2 - 6)}{10\beta - 12\gamma^2 - 18} \end{aligned}$$

#### I.4. Elévation de la température de la cible

Lorsqu'un ion pénètre dans la matière, des échanges thermiques, dus aux excitations électroniques et aux chocs nucléaires, ont lieu pendant des durées très courtes. Le long du parcours des ions, il peut donc exister localement des zones avec une température plus élevée durant des temps très courts. La température globale du matériau irradié n'a de sens qu'en dehors de ces micro-zones chauffées, et elle correspond à la température moyenne d'équilibre du matériau.

L'équation de conduction de la chaleur permet de calculer la température globale [6]:

$$\nabla \chi \nabla T(r, t) - \rho C \frac{\delta}{\delta t} T(r, t) + A(r, t) - S(r, t) = 0,$$

où:  $T(r, t)$  est la température au point  $r$ , au temps  $t$ ,

$\chi$ ,  $\rho$  et  $C$  sont respectivement la conductivité thermique ( $1,38 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), la densité et la capacité calorifique de la silice,

$A(r,t)$  est la source de chaleur au point  $r$  et au temps  $t$ ,

et  $S(r,t)$  est la perte de chaleur au point  $r$  et au temps  $t$ .

Dans le cas des implantations, on considère que la perte de chaleur est radiative et correctement décrite par la loi de Stefan-Boltzman:

$$p_L = 2 \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4),$$

où:  $\varepsilon$  est l'émissivité du matériau,

$\sigma$  est la constante de Boltzman ( $5,67.10^{-12} \text{ W.cm}^{-2}.\text{K}^{-4}$ ),

et  $T_0$  est la température initiale.

La variation de température pendant le bombardement est alors déterminée par l'équation d'équilibre thermique:

$$\rho C l \frac{dT}{dt} = P_0 - 2 \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4),$$

où:  $l$  est l'épaisseur du matériau implanté,

$P_0$  la densité de puissance incidente.

A partir de ces considérations, dans le cas des implantations à 160 keV et à une densité de courant de l'ordre de  $2,5 \mu\text{A.cm}^{-2}$  ( $P_0/A = 0,4 \text{ mW.cm}^{-2}$ , où  $A$  est la surface d'implantation), l'augmentation macroscopique de la température est négligeable (de l'ordre du degré) [4].

## **I.5. Pulvérisation de la surface bombardée**

Lors d'un bombardement, les ions incidents peuvent donc transférer de l'énergie aux atomes de la cible par collisions nucléaires. Ces atomes vont pouvoir se déplacer, et provoquer à leur tour le déplacement d'autres atomes. Parmi ces atomes, un certain nombre va approcher la surface et avoir assez d'énergie pour être éjecté de la surface du matériau. Ce phénomène a été mis en évidence pour la première fois au milieu du XIX<sup>ième</sup> siècle [7].

Cependant, ce n'est que bien plus tard que la communauté scientifique s'est intéressée à la compréhension de ce phénomène avec les travaux de Sigmund [8].

On définit le rendement de pulvérisation  $Y$  comme le nombre moyen d'atomes éjectés par particule incidente:

$$Y = \frac{\text{nombre moyen d'atomes éjectés}}{\text{nombre de particules incidentes}}.$$

Son calcul se décompose en quatre étapes:

- détermination de l'énergie déposée lors du premier choc ion/atome,
- détermination du nombre d'atomes mis en mouvement dans la cascade,
- détermination du nombre d'atomes reculant vers la surface,
- détermination du nombre d'atomes de surface ayant acquis assez d'énergie pour dépasser l'énergie de liaison et être éjectés de la surface.

Lors d'un bombardement avec des ions d'énergie  $E_0$  et avec une direction perpendiculaire à la surface, Sigmund [8] a montré que ce rendement de pulvérisation prend la forme:

$$Y_0(E_0) = C(M_1, M_2, Z_1, Z_2) \cdot S_{\text{nuc}}(E_0),$$

où  $C(M_1, M_2, Z_1, Z_2)$  dépend du couple ion incident/cible, et  $S_{\text{nuc}}(E_0)$  est la perte d'énergie par chocs nucléaires. Il a également mis en évidence une dépendance du taux de pulvérisation avec l'angle d'incidence  $\theta$  des ions primaires:

$$Y_\theta = \frac{Y_0}{(\cos\theta)^n},$$

où  $n$  dépend du rapport  $\frac{M_2}{M_1}$ .

Les particules éjectées peuvent être de nature très diverse: des atomes ionisés, des atomes neutres (80 – 95 %), des atomes excités (< 1 %), des agrégats (5 – 20 %) [9]. Néanmoins, les atomes neutres de basse énergie représentent la fraction majoritaire de particules éjectées [10]. Dans le cas d'une irradiation avec des ions lourds d'une cible d'oxyde d'euporium,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , Wien *et al.* [11] ont observé que moins d'1% des atomes d'Eu pulvérisés sont ionisés.

Enfin, Thompson [12] a montré la dépendance du taux de pulvérisation avec la température de la cible dans le cas des métaux en réalisant des implantations d'ions  $\text{Xe}^+$  de 45 keV à des températures variant de 73 à 1273 K. Le taux de sputtering augmente significativement à mesure que la température approche la température de fusion du matériau.

## I.6. Etat de l'art

Comme nous l'avons mentionné précédemment, c'est dans les années 70 que l'implantation ionique a été utilisée pour la première fois pour synthétiser des nanoclusters d'argent dans des verres de silice [2] [3]. Depuis, de nombreux groupes de recherche se sont investis dans ce domaine, et une large gamme de combinaisons nanoparticules/matrices a pu être explorée. L'implantation ionique présente l'avantage majeur de ne former des précipités que dans une étroite région proche de la surface, contrairement aux procédés classiques d'élaboration des verres dans lesquels on introduit l'espèce métallique lors de la fusion, et qui conduit à une répartition homogène des clusters dans tout le volume.

### I.6.1. Effets liés aux paramètres d'implantation

Dans ce paragraphe, nous allons évaluer l'impact de divers paramètres liés aux conditions d'implantation (fluence, température, énergie, densité de courant) sur la formation et les caractéristiques des particules obtenues.

Afin d'induire la formation de nanoprecipités directement par implantation, nous avons vu qu'il était nécessaire de provoquer un état de sursaturation en introduisant dans la matrice hôte une quantité supérieure à la solubilité limite de l'espèce dans cette matrice (typiquement de l'ordre de  $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>). De nombreuses publications font état de particules observées directement après implantation. Dans leurs travaux, Ila *et al.* [13] ont montré l'existence de seuils de fluence nécessaire pour observer des clusters. Ils ont ainsi systématiquement implanté de l'argent, du cuivre, de l'étain et de l'or dans des verres de silice à des fluences comprises entre  $1.10^{16}$  et  $2.10^{17}$  at.cm<sup>-2</sup>. Ils ont montré que ce seuil était de  $1,5.10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup> pour l'étain, et de  $2.10^{17}$  ions.cm<sup>-2</sup> pour l'or et le cuivre.



Il a également été montré une dépendance de la taille des particules formées avec la fluence d'implantation. Hole *et al.* [14] ont implanté du gallium dans des matrices de verre à une énergie de 50 keV et pour deux fluences  $5 \cdot 10^{16}$  et  $1,1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Ils ont mesuré une taille moyenne de 4,1 nm pour la faible fluence, et de 6,4 nm pour la plus forte. Matsunami et Hosono [15] ont observé le même comportement pour des particules d'argent dans des verres de silice: ils mesurent un diamètre moyen de 6 nm pour une implantation à  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , et de 40 nm pour la même implantation à  $7,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

Antonello *et al.* [16] ont, quant à eux, étudié simultanément l'influence de la fluence et de la densité de courant sur la taille des particules. D'une part, ils ont observé le même comportement que précédemment lié à la fluence. Et d'autre part, ils ont montré qu'une forte densité de courant (de l'ordre de  $1,5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) favorise l'agrégation de l'espèce implantée pour former des clusters métalliques plus gros.

Un autre paramètre important influençant la taille des particules est la température d'implantation. Sklad *et al.* [17] ont reporté la formation de particules de fer d'un diamètre compris entre 1 et 3 nm pour des implantations de  $1 \cdot 10^{17} \text{ Fe}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 160 keV, à des températures comprises entre 973 et 1773 K. De même, Ohkubo et Suzuki [18] ont reporté la formation de particules d'or ayant un diamètre de l'ordre de 60 nm par implantation de  $6,8 \cdot 10^{16} \text{ Au}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à une énergie de 400 keV et à une température de 1473 K dans  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Johnson *et al.* [19] se sont intéressés à l'implantation de plomb dans du silicium à différentes températures. Ils mesurent des particules de 1 à 2 nm pour l'implantation à température ambiante. Les diamètres moyens de ces particules augmentent à 5 et 10 nm pour les implantations à 625 et 925 K respectivement.

L'énergie d'implantation joue également un rôle dans les caractéristiques du système implanté, en affectant le profil d'implantation. A basse énergie, le profil, tout d'abord symétrique, devient étroit et asymétrique, à cause du sputtering. Plus on augmente l'énergie, plus le profil va s'élargir et devenir symétrique. Ainsi, pour une même fluence d'implantation, la concentration maximale sera moins importante pour des implantations à haute énergie. Cíntora-González *et al.* [20] ont mis en évidence cette influence sur la taille des particules de nickel élaborées par implantation dans des couches de silice: ils obtiennent un diamètre moyen de 4,8 et 2 nm pour des implantations à 30 et 160 keV respectivement à une fluence de  $1 \cdot 10^{17} \text{ Ni}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ .

La densité de courant influence également l'arrangement des particules lors de l'implantation. Kishimoto *et al.* [21] ont implanté du Cu<sup>-</sup> dans a-SiO<sub>2</sub> à des courants variant de 1 à 45  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Ils ont observé une augmentation de la taille moyenne des particules et une distribution plus large pour des densités de courant croissantes, parallèlement à un rétrécissement des profils de concentration de l'espèce.

Enfin, sous certaines conditions d'implantation, on assiste à la formation de deux distributions de taille de particules. Stepanov *et al.* [22] ont obtenu un profil non gaussien par implantation d'argent à 60 keV à 323 K dans des verres de silice. Ils ont observé les plus grosses particules dans une région proche de la surface, et des plus petites à l'arrière de la couche d'implantation. Ce même phénomène est également reporté dans d'autres cas. Hole *et al.* [23] ont ainsi observé deux distributions dans le cas d'implantations de  $5\cdot 10^{16}$  et  $1,1\cdot 10^{17}$  Ga<sup>+</sup>.cm<sup>-2</sup> à 50 keV dans des verres. L'implantation d'étain à 10 keV et à une fluence de  $5\cdot 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> dans la silice provoque également l'apparition de deux régions de particules [24]: l'une située aux alentours du parcours de l'ion incident, et l'autre plus fine localisée en profondeur.

### 1.6.2. Combinaisons Ion/Substrat

En plus des effets liés aux paramètres d'implantation, chaque combinaison ion/matrice présente ses propres caractéristiques. La grande souplesse d'utilisation de l'implantation ionique a permis d'explorer un nombre important de combinaisons ion/matrice.

De nombreuses matrices, amorphes ou cristallines (silice, alumine, silicium ou germanium), ont servi de matrices hôtes à l'implantation ionique. Les matrices amorphes présentent l'intérêt d'obtenir des systèmes ayant une distribution homogène. Cependant, en micro-électronique, par exemple, les matériaux-cibles utilisés sont monocristallins. Lorsque la direction du faisceau coïncide avec l'axe des canaux, l'ion incident va s'implanter à une profondeur plus importante dans le cristal: on parle alors de canalisation.

L'implantation dans un matériau cristallin génère des particules généralement alignées cristallographiquement avec le substrat. Un exemple typique de ce phénomène est l'implantation de fer dans YSZ où les particules de fer obtenues se présentent sous la forme de "nanocubes" alignés dans des orientations spécifiques par rapport aux axes cubiques de la matrice [25].  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a également été largement utilisée pour implanter du cobalt [26] et du

fer [27] afin de produire des systèmes de particules ferromagnétiques cristallographiquement alignées. De nombreux autres précipités ont été formés dans des monocristaux d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Al, Ga, Ni, Cu, Zn, Fe, Mo [28], Cr, Xe, Mn [29] ...

Cependant, la silice reste le substrat le plus employé, et de nombreuses combinaisons ion/ $\text{SiO}_2$  ont été explorées: Pd [30], Ag [31] et Cu [32], Si et Au [33], Ge [34], Sn [35] et Sb [36], Ni [37] et Co [38], Zr [39] ...

D'autre part, au lieu d'implanter directement l'espèce que l'on veut faire précipiter, une autre méthode consiste à implanter une espèce qui va provoquer la précipitation du cation présent dans la matrice hôte. Ainsi, une implantation dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $5 \cdot 10^{16} \text{ Y}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à une énergie de 150 keV induit la formation de nanoparticules sphériques métalliques d'aluminium ayant un diamètre compris entre 8 et 12,5 nm [40].

Enfin, il est également très utile de pouvoir former des composés binaires: cela est facilement réalisable grâce à des implantations multiples. Il est possible de recouvrir en profondeur les distributions de deux espèces en les implantant à deux énergies différentes judicieusement choisies. Ainsi, White *et al.* [41] [42] ont formé des composés binaires de divers semi-conducteurs (SiGe, GaAs, InAs, GaP, InP, CdS, CdSe, GaN).

## II. Formation de particules lors de l'implantation

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de nanoparticules à l'aide de faisceaux d'ions. Le principe de l'implantation ionique consiste à sursaturer la matrice hôte avec des atomes de l'espèce que l'on veut faire précipiter. Sous certaines conditions de composition et de température, la précipitation de l'espèce peut avoir lieu, et se décompose en trois étapes:

- la *germination*: les atomes de soluté sont incorporés dans la matrice hôte. Lorsque leur concentration dépasse une certaine concentration critique, la germination est induite soit par les fluctuations thermiques (lors de recuits thermiques, par exemple), soit par les défauts de structure ou les impuretés présentes au sein de la matrice (induits lors d'une irradiation, par exemple);

- la *croissance*: lorsque la saturation en atomes de soluté n'est plus suffisante pour provoquer la germination, les atomes présents vont alors être impliqués dans la croissance;
- le *mûrissement d'Ostwald*: lorsqu'il n'y a plus de soluté dans le milieu, s'engage alors une compétition entre précipités, et on observe le mûrissement des plus gros au détriment des plus petits.

Le potentiel chimique  $\mu$  permet de décrire l'état thermodynamique du système étudié, et est donné par:

$$\mu = \varphi + k_B T \ln C,$$

où  $C$  est la concentration en soluté, et  $\varphi$  un potentiel chimique qui ne dépend pas de  $C$ ,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. La force motrice de la germination réside dans la différence de potentiels chimiques  $\Delta\mu$  des deux phases sursaturée et saturée, et s'exprime par:

$$\Delta\mu = k_B T \ln\left(\frac{C}{C_s}\right),$$

où  $C$  est la concentration en soluté avant précipitation, et  $C_s$  la concentration en soluté à saturation. L'évolution spontanée du système se fera dans le sens des potentiels décroissants ( $\Delta\mu < 0$ ).

L'évolution spontanée du système est gouvernée par l'évolution de son enthalpie libre. D'un point de vue énergétique, la formation d'un précipité sphérique (de volume  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ , et de surface  $S = 4\pi r^2$ ) nécessite une énergie libre donnée par:

$$\Delta G = -\frac{4\pi}{3\Omega} r^3 k_B T \ln\beta + 4\pi\gamma r^2,$$

où  $\Omega$  est le volume des atomes dans le précipité,  $\beta$  est la sursaturation définie par le rapport de la concentration  $C$  en soluté avant précipitation et de la concentration  $C_s$  en soluté à saturation, et  $\gamma$  est l'énergie libre à l'interface [43]. Cette relation traduit des effets antagonistes liés à l'augmentation de volume (stabilisant) et l'augmentation de surface (déstabilisant). La figure I.6-1 montre l'évolution de  $\Delta G$  avec la taille des précipités:

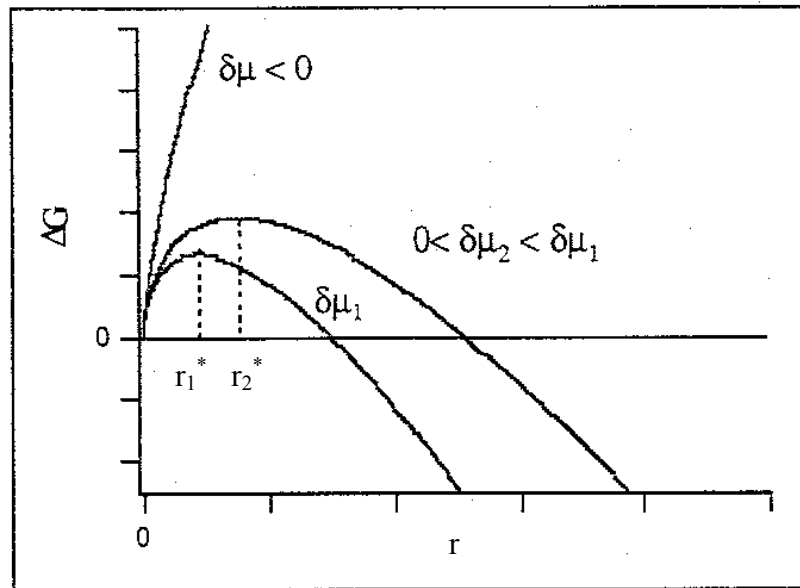


Figure I.6-1 Evolution de  $\Delta G$  en fonction de la taille des précipités.

Comme nous l'avons souligné auparavant, tant que  $\Delta\mu < 0$ , aucun précipité ne peut se former. Lorsque  $\Delta\mu > 0$ , on peut définir un rayon critique  $r^*$  de germination:

$$r^* = \frac{2v\gamma}{k_B T \ln\beta}$$

Ce rayon critique représente la dimension du premier germe stable. Pour des rayons  $r$  inférieurs à ce rayon critique  $r^*$ , les germes se re-dissolvent dans la matrice, alors pour des valeurs supérieures, la croissance est spontanée. De plus, on peut noter que plus la sursaturation  $\beta$  est importante, plus le rayon critique  $r^*$  sera petit.

On peut introduire un taux de germination  $J$  pouvant être exprimé par:

$$J = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right),$$

où  $K_0$  est un facteur cinétique, et  $\Delta G^*$  représente l'énergie libre critique pour la germination.

Les précipités ainsi formés vont ensuite interagir en échangeant des atomes de soluté. Ces processus sont dominés par la variation d'énergie interfaciale, relative au changement de forme. L'évolution de forme ou de taille conduit à une diminution de l'énergie d'interface par unité de volume. En supposant l'équilibre local au voisinage de l'interface, le potentiel

chimique du soluté est égal dans le précipité et dans la matrice, et est donné par la relation de Gibbs-Thompson:

$$\mu(R) - \mu(\infty) = \frac{2\Omega\gamma}{R},$$

où  $\mu(\infty)$  correspond à l'interface plane ( $R = \infty$ ),  $\gamma$  est la tension à l'interface, et  $\Omega$  le volume atomique du soluté. Le potentiel chimique est d'autant plus élevé que le rayon  $R$  est petit, d'où un flux d'atomes de soluté des plus petits précipités vers les plus gros. On peut exprimer la concentration  $C(R)$  à l'interface:

$$C(R) = C_\infty \exp\left(\frac{\eta}{R}\right),$$

où  $C_\infty$  est la concentration en soluté près d'une interface plane et  $\eta = \frac{2\Omega\gamma}{k_B T}$ .

Si la concentration en soluté autour du précipité est supérieure à une concentration critique  $C_c(R)$ , le précipité va adsorber des atomes de soluté et croître. Dans le cas contraire, le précipité va libérer des atomes de soluté et rétrécir. Au-delà d'un certain seuil, la concentration en soluté autour des précipités va devenir faible, et on observera un phénomène par lequel les plus larges précipités vont grossir aux dépens des plus petits, induisant une diminution de l'interface, et donc une minimisation de l'énergie totale. Ce mécanisme est connu sous le nom de mûrissement d'Ostwald.

L'évolution des précipités va alors suivre une loi de croissance exprimée par:

$$\frac{dR}{dt} = D \frac{C_\infty}{C_\beta} \frac{\eta}{R^2} \left( \frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right),$$

où  $C_\beta$  est la concentration en soluté dans le précipité. Cette expression montre donc que la particule croît si  $R > R_c$ , et au contraire se dissout si  $R < R_c$ . L'ensemble des précipités est défini par une fonction de distribution de taille dépendante du temps:

$$f_n = \int_0^\infty R^n f(R, t) dR,$$

où  $f(R, t)dR$  définit le nombre de précipités par unité de volume ayant un rayon compris entre  $R$  et  $R+dR$ . L'évolution de l'ensemble des précipités impose une équation de continuité de la fonction de distribution  $f(R, t)$  interdisant toute germination spontanée:

$$\frac{\partial f(\mathbf{R}, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \left( f(\mathbf{R}, t) \cdot \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial t} \right) = 0.$$

Enfin, la conservation du volume des précipités implique:

$$C_0 = \left( \frac{4\pi}{3} \int \mathbf{R}^3 f(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R} \right) C_\beta + \left( 1 - \frac{4\pi}{3} \int \mathbf{R}^3 f(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R} \right) C_m(t),$$

où  $C_m(t)$  est une concentration moyenne qui dépend du temps.

Ces différentes équations sont à la base des théories classiques développées par Lifshitz, Slyozov [44] et Wagner [45].

Leur travail décrit l'évolution de la taille de particules, du rayon critique  $R^*(t)$  et de la densité de précipités  $N(t)$  avec des lois puissance en fonction du temps par diffusion dans une solution sursaturée.

Ils ont également décrit plusieurs phénomènes:

- dans une solution solide sursaturée, la précipitation est engendrée par des processus de diffusion; ils ont déterminé l'existence d'une taille critique  $x$ : les grains ayant une dimension supérieure à cette valeur critique vont croître au détriment de ceux qui auront une dimension inférieure;
- au bout d'un certain temps, cette taille critique tend asymptotiquement vers une dépendance temporelle en  $t^{1/3}$ . Le degré de sursaturation correspondant va dépendre en  $t^{-1/3}$ , et le nombre de grains en  $t^{-1}$ .
- la fonction de distribution de la taille des clusters est fournie par une loi de croissance.

La taille maximale des grains est égale à  $\rho_{\max} = \frac{3}{2} x$ .

- les effets d'anisotropie et de non sphéricité des grains peuvent être pris en compte en utilisant des paramètres effectifs dans l'expression de la taille critique.

### III. Implantations moyenne énergie (~100 keV) – Conditions expérimentales

Toutes nos implantations ont été réalisées au laboratoire Phase (Strasbourg) à l'aide d'un implantateur d'ions Eaton Challenger 200Mc susceptible de fournir des faisceaux de différentes espèces d'ions ayant des énergies comprises entre 20 et 200 keV. Le faisceau d'ions (cobalt, dans notre cas) a été obtenu à partir de la réaction de chloruration de fils métalliques chauffés par induction, puis par dissociation du chlorure. Le vide de la source jusqu'à la chambre d'implantation a typiquement été maintenu à  $10^{-6}$  torr.

Suite au travail mené par O. Cíntora-González, nous avons poursuivi l'étude en nous intéressant plus particulièrement aux nanoparticules de cobalt. Nous avons effectué nos implantations dans des couches de silice obtenues par oxydation thermique à l'oxygène sec de substrats de silicium (Si/SiO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>). Ces couches de silice ont une épaisseur comprise entre 2500 et 2800 Å. Toutes nos implantations ont été réalisées avec des ions cobalt à une énergie de 160 keV. Grâce au code de simulation SRIM 2003 [46], nous avons calculé le parcours projeté  $R_p$  de ces ions à cette énergie:  $R_p = 124,2$  nm ( $\Delta R_p = 32,4$  nm).

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la température d'implantation sur les caractéristiques des nanoparticules formées. Pour cela, nous avons implanté une série d'échantillons à une fluence et à un courant constants, mais à trois températures différentes: 77, 295 et 873 K. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de la fluence d'implantation en effectuant, pour chacune de ces trois températures, des implantations systématiques aux trois fluences:  $2 \cdot 10^{16}$ ,  $5 \cdot 10^{16}$  et  $1 \cdot 10^{17}$  Co<sup>+</sup>.cm<sup>-2</sup>.

### III.1. Influence de la température d'implantation

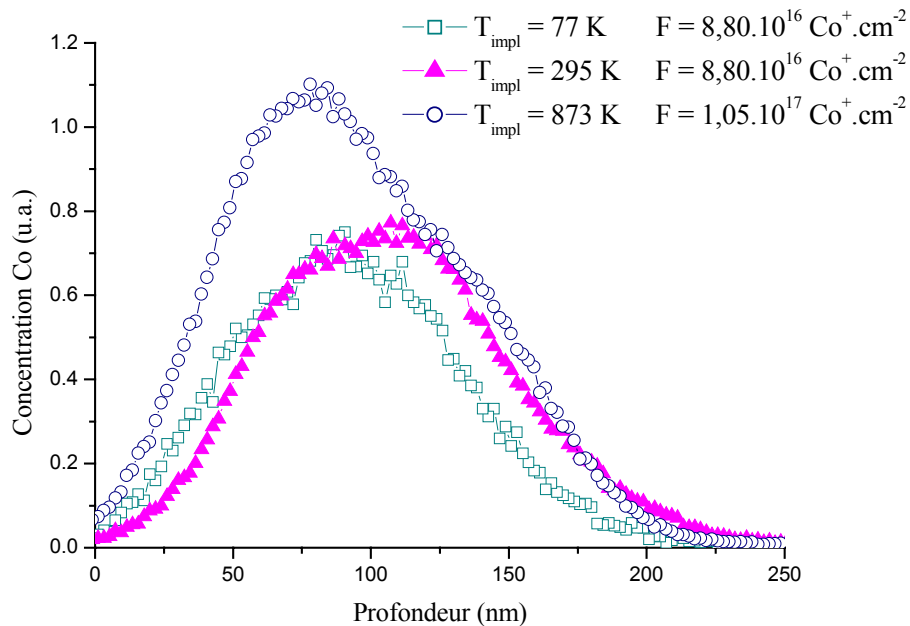
Nous avons tout d'abord étudié l'effet de la température d'implantation sur la morphologie des systèmes. Comme nous l'avons mentionné dans la section III du chapitre 1, O. Cíntora-González [4] a observé une taille moyenne de 4,8 nm pour des particules élaborées par implantation de  $1 \cdot 10^{17}$  Co<sup>+</sup>.cm<sup>-2</sup> à température ambiante à une énergie de 160 keV.

Afin d'évaluer l'effet de la température d'implantation sur nos systèmes, nous avons implanté une série d'échantillons à cette fluence nominale de  $1 \cdot 10^{17}$  Co<sup>+</sup>.cm<sup>-2</sup>, à un courant de 3 μA.cm<sup>-2</sup>, et à trois températures différentes: 77, 295 et 873 K. Pour les implantations à 77 et 295 K, les échantillons ont été placés respectivement sur un support refroidi à l'azote liquide et à l'eau. Dans le cas de l'implantation à haute température, l'échantillon a été chauffé grâce



à une lampe halogène. Durant l'implantation, la température a été contrôlée à l'aide d'un thermocouple.

Les profils de concentration du cobalt (Fig. III.1-1) ont été obtenus grâce à la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS). Ces spectres nous permettent de contrôler la quantité de l'espèce réellement implantée (fluences  $F$  indiquées sur la figure III.1-1).

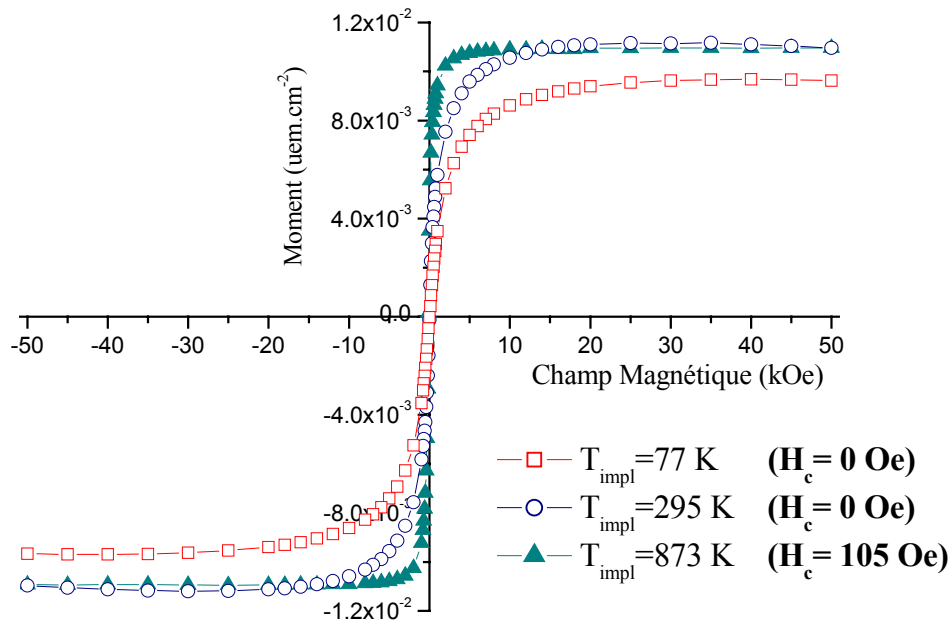


**Figure III.1-1** Profils de concentration du cobalt implanté à  $1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$  à 77 K (-□-), à 295 K (-▲-) et à 873 K (-○-) (Sont également données les fluences  $F$  calculées à partir de ces spectres).

La figure III.1-1 présente des profils gaussiens de concentration de l'espèce implantée, excepté dans le cas de l'implantation à haute température. Pour cet échantillon, le profil devient asymétrique en profondeur. Nous reviendrons plus tard dans ce chapitre sur cette remarque.

D'autre part, des mesures magnétiques ont été faites sur ces différents échantillons (Fig. III.1-2). Les cycles des échantillons implantés à 77 et 295 K présentent une forme en S avec un champ coercitif  $H_c$  nul, caractéristique d'un comportement superparamagnétique. Pour ces deux mesures, on constate également que les cycles ne semblent pas saturés à fort champ, suggérant la présence de très petites particules, alors que le cycle de l'échantillon implanté à 873 K présente une forme carrée et un comportement saturé pour les forts champs.

On constate également l'apparition d'un champ coercitif de l'ordre de 105 Oe à température ambiante. Les cycles d'hystérèse mesurés à 295 K présentent un comportement plus carré à mesure que la température d'implantation augmente, qui suggère une augmentation de la taille des particules présentes.



**Figure III.1-2** Cycles d'hystérèse corrigés mesurés à 295 K pour les échantillons implantés à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 77 K (-□-), 295 K (-○-) et 873 K (-▲-).

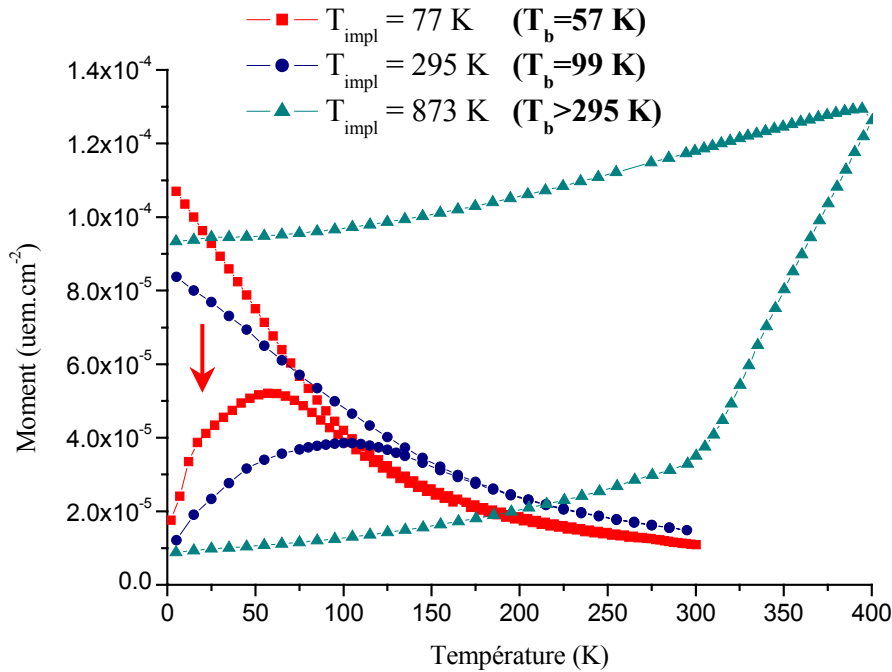
Le tableau III.1-1 résume les diamètres de transition superparamagnétique/ferromagnétique ( $D_{S-F}$  (295 K)) et monodomaine/multidomaine ( $D_{\text{mono}}$  (295 K)) pour le cobalt sous sa forme hcp et cfc à température ambiante. Ces valeurs ont été déduites des formules données dans le paragraphe I.2.3 du chapitre 1.

	$D_{S-F}$ (295 K) (nm)	$D_{\text{mono}}$ (295 K) (nm)
$\text{Co}_{\text{hcp}}$	5,2	19,2
$\text{Co}_{\text{cfc}}$	9,1	35,0

**Tableau III.1-1** Tailles de transition ferromagnétique et monodomaine à température ambiante pour le cobalt hcp et cfc [4].

Les cycles d'hystérèse nous ont permis de mettre en évidence un comportement superparamagnétique pour les implantations à 77 et 295 K, suggérant des tailles moyennes de particules inférieures à 5,2 et 9,1 nm pour le cobalt hcp et cfc respectivement.

La figure III.1-3 donne les courbes ZFC/FC mesurées sous un champ magnétique extérieur de 20 Oe pour les échantillons implantés à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 77, 295 et 873 K.



**Figure III.1-3** Courbes ZFC/FC des échantillons implantés à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 77 K (-■-), 295 K (-●-) et 873 K (-▲-).

Comme nous l'avons mentionné au paragraphe II.3 de l'annexe II, le maximum de la courbe ZFC donne la température de blocage  $T_b$ , qui est reliée au volume moyen  $V$  des particules présentes, par la formule mentionnée au paragraphe I.2.3.2.3 du chapitre 1 :

$$V \approx \frac{25 k_B T_b}{K}$$

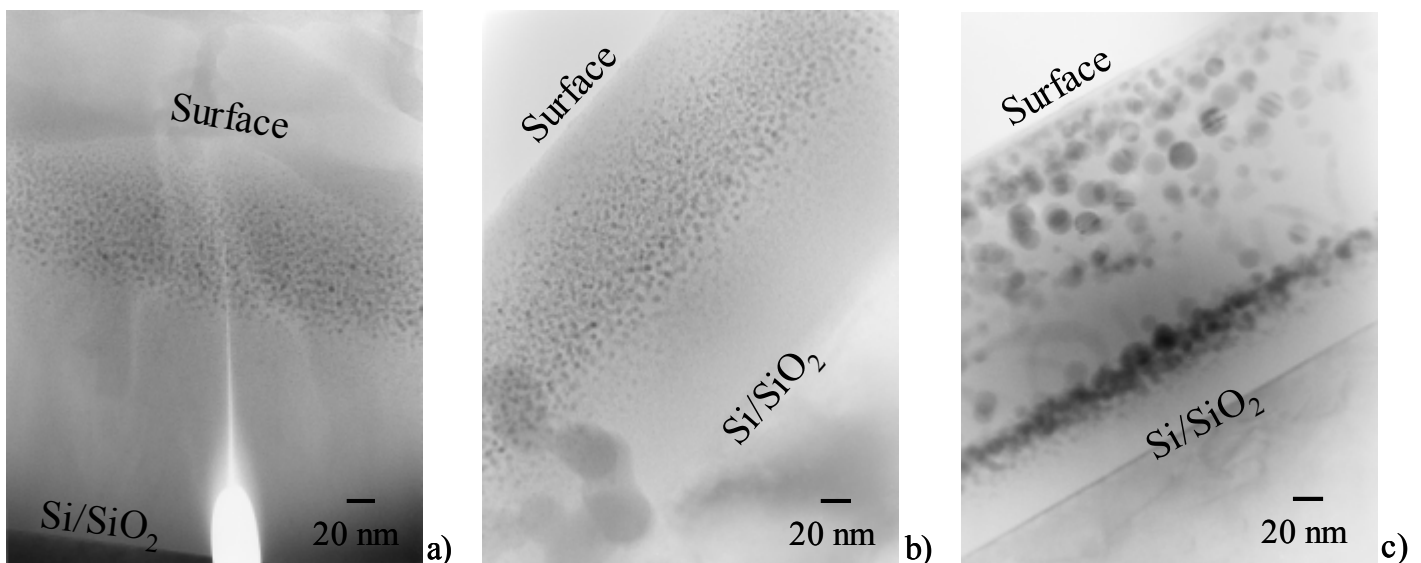
Le tableau suivant donne les diamètres moyens calculés à partir de cette expression et des températures de blocage pour les échantillons implantés à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  aux trois températures :

	$T_b$ (K)	$D_{hcp}$ (nm)	$D_{cfc}$ (nm)
$2.10^{16} Co^+.cm^{-2}$	57	1,41	0,77
$5.10^{16} Co^+.cm^{-2}$	99	1,69	0,82
$1.10^{17} Co^+.cm^{-2}$	> 295	> 2,43	> 0,93

**Tableau III.1-2 Diamètres moyens des particules calculés à partir des températures de blocage pour le cobalt dans sa structure hcp et cfc.**

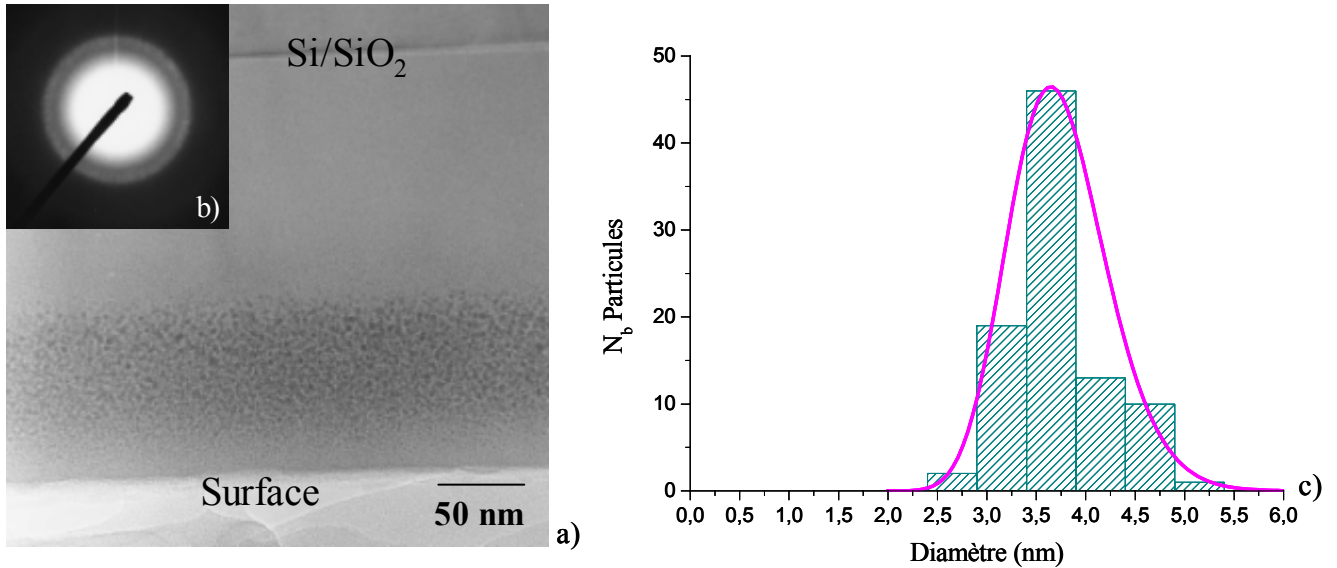
D'autre part, il est également intéressant de remarquer la forme particulière de la courbe ZFC pour l'échantillon implanté à basse température: on constate l'apparition d'un premier épaulement (repéré par la flèche sur la figure III.1-3) à très faible température. L'existence de ces deux maxima suggère la présence de deux populations de particules avec deux températures de blocage, dont l'une faible ( $\sim 20$  K) indiquant la présence de très petites particules. Ce phénomène a également été constaté sur les échantillons implantés à  $5.10^{16} Co^+.cm^{-2}$  à 77 K.

Afin d'accéder à une mesure directe des tailles des particules, nous avons observé chacun de ces échantillons en microscopie électronique à transmission (Fig. III.1-4):



**Figure III.1-4 Images MET des échantillons implantés à  $1.10^{17} Co^+.cm^{-2}$  à a) 77 K, b) 295 K, et c) 873 K.**

Pour chacun des échantillons observés en MET, nous avons enregistré le cliché de diffraction électronique. La figure III.1-5 b) montre le cliché obtenu pour l'échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 77 K. Il ne présente pas de points, mais des anneaux diffus. Ces anneaux sont dus à la très petite taille des particules présentes.



**Figure III.1-5 a) Image MET, b) cliché de diffraction électronique, et c) distribution de taille des particules pour l'échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 77 K.**

D'autre part, nous avons déduit les tailles moyennes des particules à partir des distributions de taille faites sur ces photos comme le montre la figure III.1-5 c). Ces diamètres moyens sont résumés dans le tableau III.1-2 pour les échantillons implantés à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 77, 295 et 873 K.

$1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	77 K	295 K	873 K	
Nombre de Particules	116	139	112	
$D_{\text{(MET)}} \text{ (nm)}$	3,6	4,8	Région 1	Région 2
			12,3	7,7
$D_{\text{(Tb)}} \text{ (nm)}$	1,4	1,7	> 2,4	

**Tableau III.1-3 Diamètres moyens des particules déduites des images MET, et calculés à partir des températures de blocage  $T_b$  (pour le cobalt hcp) pour les échantillons implantés à  $1.10^{17} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$  à 77, 295 et 873 K.**

La dernière ligne du tableau précédent reprend les valeurs calculées à partir des températures de blocage pour le cobalt hcp et données dans le tableau III.1-2. On constate que ces valeurs sont inférieures aux valeurs mesurées sur les images de microscopie. Cependant, dans le cas de particules isolées de cobalt hcp, Murray *et al.* [47] ont observé des températures de blocage inférieures à celles que nous avons mesurées dans notre cas.

$T_b \text{ (K)}$	14	46	111	275
$D_{\text{obs}} \text{ (nm)}$	3	6	8	11

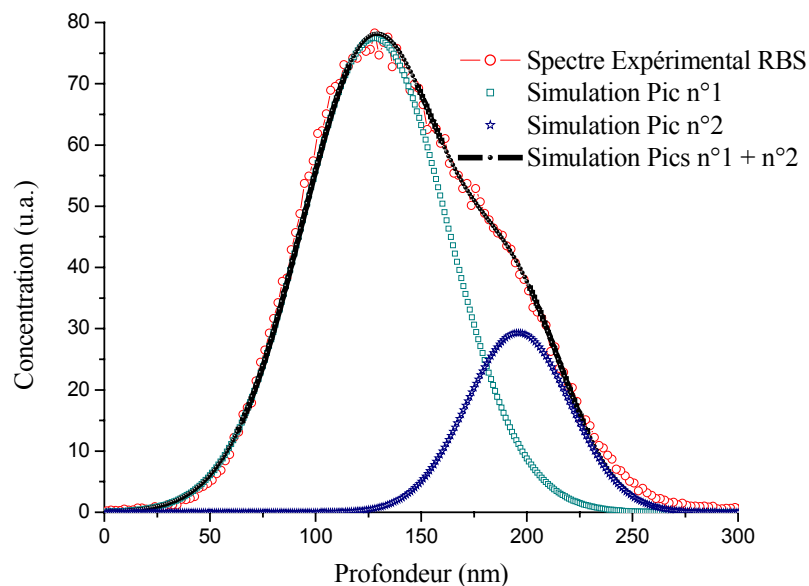
**Tableau III.1-4 Températures de blocage et diamètres observés pour des nanoparticules de  $\text{Co}_{\text{hcp}}$  [47].**

Il a été constaté que, pour une population de particules donnée, la température de blocage augmente sensiblement lorsque la distance inter-particules diminue, c'est-à-dire lorsque les interactions dipolaires entre particules augmentent. Les valeurs élevées des températures de blocage laissent raisonnablement supposer l'existence d'interactions dans nos systèmes. Les tailles calculées à partir de la température de blocage dépendent de la constante d'anisotropie qui est fonction de la température, ainsi que de la taille des particules. Cette valeur est donc difficile à évaluer. Dans la suite de ce travail, nous ne calculerons pas les tailles moyennes des particules à partir des températures de blocage obtenues des courbes ZFC. Nous nous limiterons à évaluer l'évolution des températures de blocage que nous relierons à l'évolution des tailles des particules.

Toutefois, ces diverses mesures nous ont permis de mettre clairement en évidence une augmentation de la taille des particules avec la température d'implantation.

### III.2. Cas Particulier: implantations à haute température

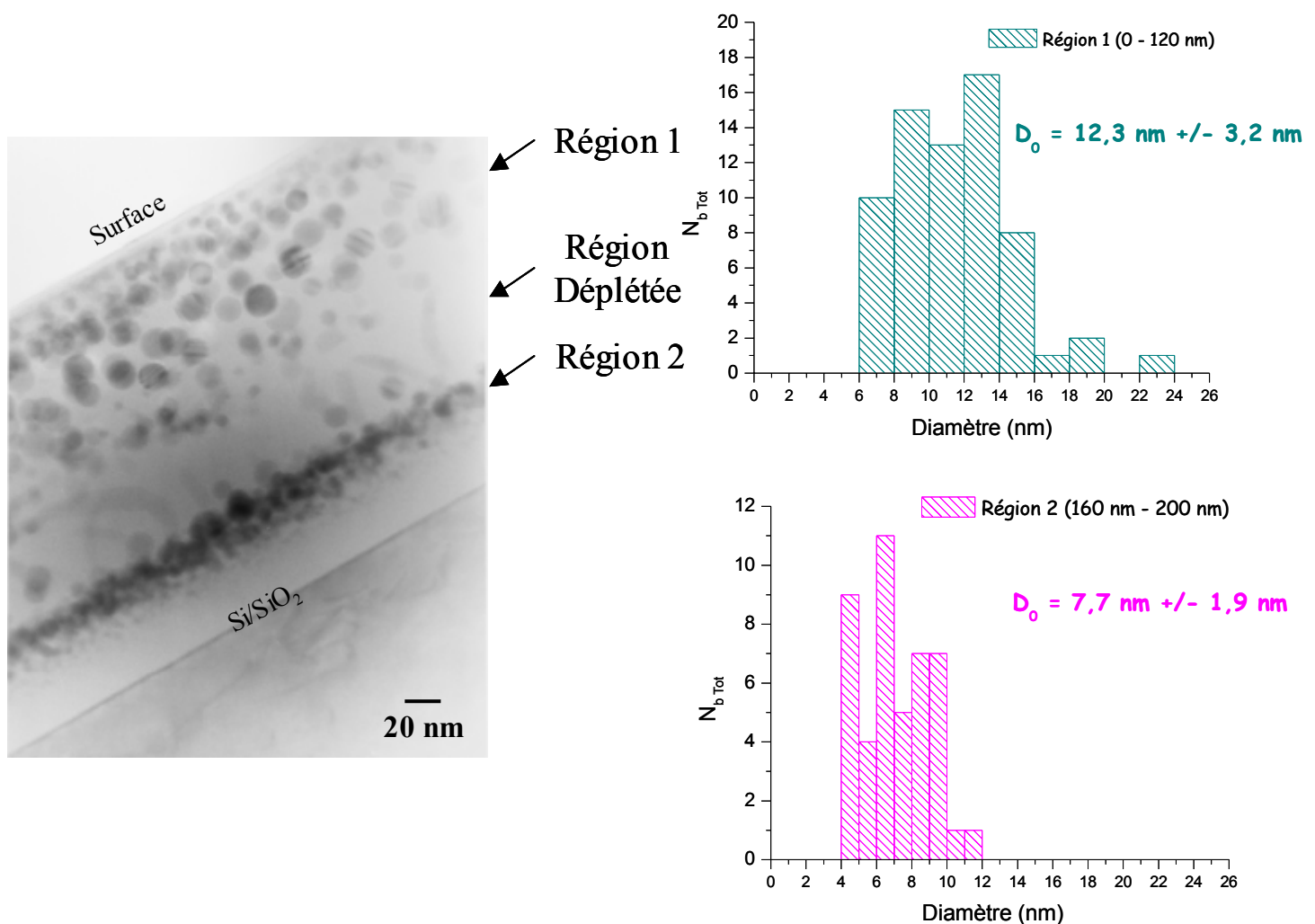
Nous allons maintenant revenir sur le phénomène particulier observé précédemment dans le cas de l'implantation à haute température. Tout d'abord, comme nous avons pu le constater précédemment sur les spectres obtenus grâce à la RBS, le profil de concentration ne présentait pas un profil symétrique. La figure III.2-1 présente la décomposition du profil expérimental de concentration du cobalt en deux pics simulés.



**Figure III.2-1 Profils de concentration expérimental et simulés pour l'implantation à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 873 K.**

Comme nous pouvons le constater sur la figure III.2-1, l'implantation à haute température semble provoquer la répartition du cobalt en deux régions distinctes, présentant chacune des profils gaussiens de concentration. Un premier pic de concentration est situé à une profondeur de 125 nm, alors que le deuxième est localisé à une profondeur de 195 nm.

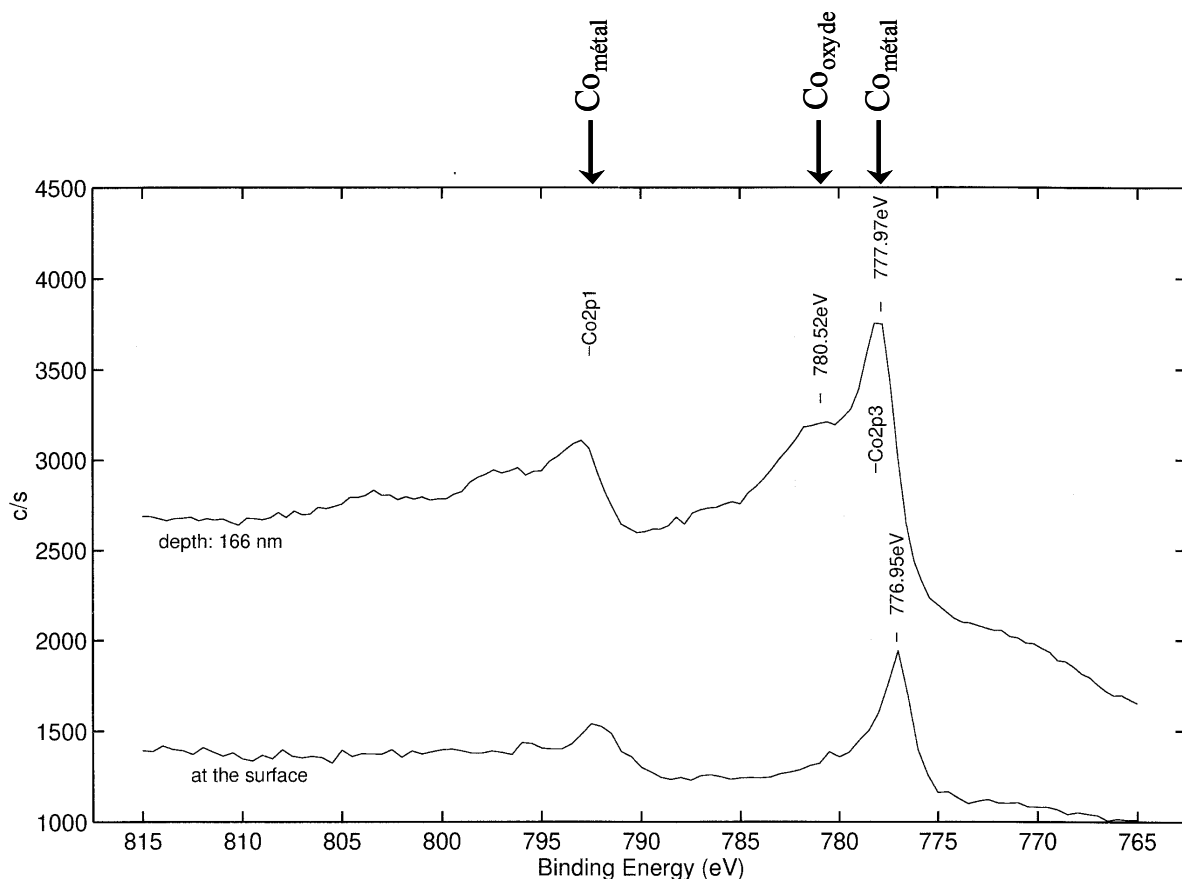
Cette hypothèse a été vérifiée par les images prises en MET qui permettent d'observer directement la présence de ces deux zones bien distinctes de particules. De plus, dans chacune de ces deux régions, les particules présentent des tailles différentes. Comme le montre la figure III.2-2, à partir de la surface, nous observons une première zone (Région 1) d'une épaisseur d'environ 120 nm. Dans cette première région, les particules ont une taille moyenne de 12,3 nm. La deuxième région (Région 2) d'une épaisseur d'environ 40 nm est constituée de particules plus petites ayant une taille moyenne de 7,7 nm. Ces deux régions sont séparées par une zone déplétée de particules d'une épaisseur de l'ordre de 40 nm également. Cependant, l'absence de particules visibles en MET dans cette région n'est pas corrélée avec une absence totale de cobalt dans cette région. En effet, nous n'observons pas de zone totalement appauvrie en cobalt sur les spectres RBS, mais les mesures ne permettent pas de résoudre avec précision de telles épaisseurs de couche.



**Figure III.2-2** Image MET et distributions de taille de l'échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 873 K.



Cette répartition particulière des particules en deux régions bien distinctes laisse supposer la présence de particules de nature différente dans chacune de ces deux zones. Afin d'obtenir des informations sur la nature de ces particules, nous avons également utilisé la spectroscopie de photo-électrons X (XPS). Ces mesures ont été effectuées à l'Institut Robert Bosch de Stuttgart, et nous ont permis de scanner la couche implantée en profondeur. Une première mesure a été effectuée à la surface de l'échantillon. Celle-ci a ensuite été abrasée par bombardement avec des ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 1 kV. Dans ces conditions expérimentales, le faisceau permet d'abraser la surface de l'échantillon à une vitesse de  $3,5 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une deuxième mesure a ainsi pu être réalisée à une profondeur de 166 nm, avec une erreur inférieure à 0,5 nm. Grâce à ces différents spectres (Fig. III.2-3), il a été constaté la présence de la seule forme métallique du cobalt dans la première zone, alors que dans la seconde, la présence du cobalt sous ses deux formes, métallique et oxyde, a pu être mise en évidence.



**Figure III.2-3 Spectres XPS mesurés à la surface et à une profondeur de 166 nm pour l'échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 873 K.**

Dans sa thèse, O. Cíntora-González [4] avait également démontré la présence de deux populations de particules ayant une nature différente dans le cas des implantations réalisées à température ambiante. Les mesures EXAFS effectuées sur ses échantillons indiquent la présence du cobalt sous sa forme métallique hcp et cfc, ainsi que sous sa forme oxydée CoO. Toutefois, il n'avait pas observé de zone déplétée entre ces deux régions de particules comme dans notre cas pour l'implantation à haute température.

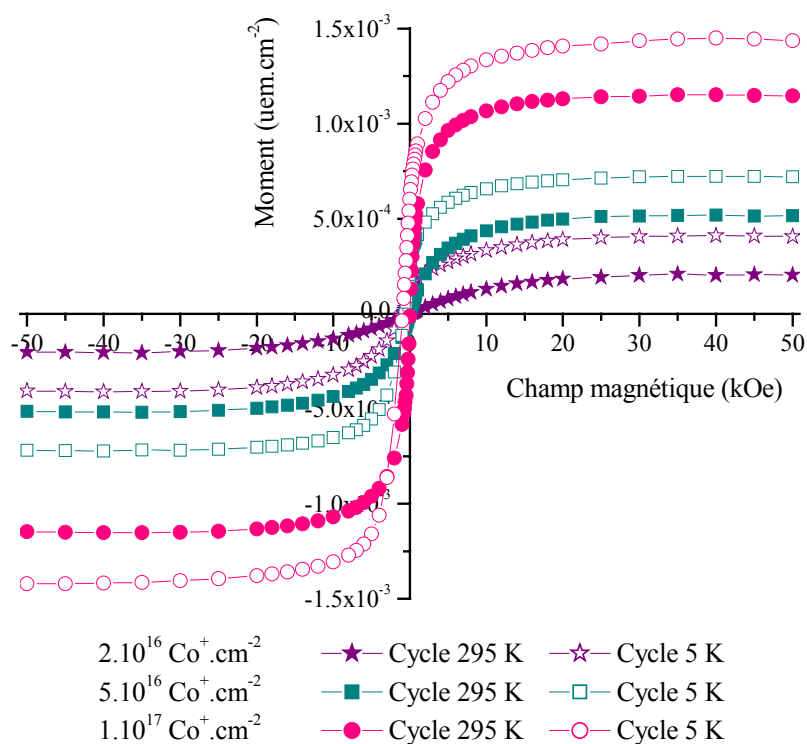
L'apparition de ces deux régions distinctes a été expliquée de la manière suivante. Nous avons constaté que le début de cette zone déplétée correspond au parcours projeté des ions à une énergie de 160 keV. Lors de l'implantation, un certain nombre de particules, situées dans cette région, où le dépôt d'énergie nucléaire est maximum en fin de parcours des ions, peuvent se trouver explosées en de multiples fragments par ces ions incidents. Les atomes ou les clusters ainsi libérés ont ensuite la possibilité de se redistribuer sur les particules présentes de part et d'autre de cette région [48].

Dans cette section, nous avons ainsi mis en évidence une dépendance non négligeable de la taille des particules avec la température d'implantation, et ce, pour une fluence constante: le diamètre moyen augmente de 3,6 nm à 9,7 nm lorsqu'on augmente la température d'implantation de 77 à 873 K pour une implantation à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ .

### III.3. Influence de la fluence

Après avoir suivi l'évolution de la morphologie des systèmes implantés avec la température, nous avons également étudié la formation des particules en fonction de la fluence d'implantation pour une température donnée. Dans un premier temps, nous avons donc implanté des échantillons à des fluences de  $2.10^{16}$ ,  $5.10^{16}$  et  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à température ambiante. Dans le cas de l'implantation à plus faible fluence ( $2.10^{16} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ ), les échantillons ont été implantés en double face, afin de garantir une intensité de signal magnétique mesurable au SQUID.

Nous avons tout d'abord effectué des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique extérieur appliqué (Fig. III.3-1) à 295 et 5 K.



**Figure III.3-1 Cycles d'hystérèse corrigés mesurés à 295 et 5 K pour les échantillons implantés à 295 K à des fluences de  $2.10^{16}$ ,  $5.10^{16}$  et  $1.10^{17} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$ .**

Ces échantillons implantés à température ambiante présentent un comportement superparamagnétique à 295 K qu'elle que soit la fluence implantée.

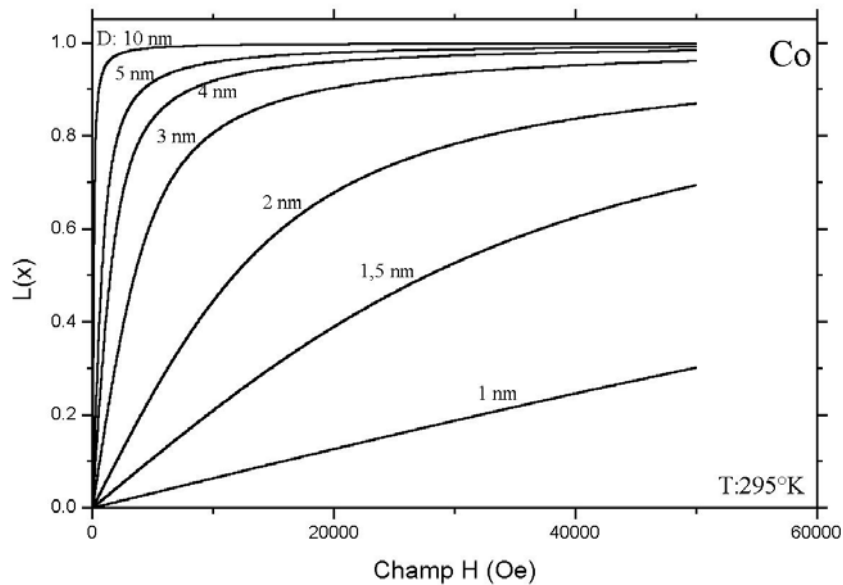
Les cycles d'aimantation mesurés à 5 K nous ont permis d'évaluer la fraction de cobalt se trouvant sous forme métallique. Ces valeurs sont résumées dans le tableau suivant:

Fluence d'implantation ( $\text{Co}^+.\text{cm}^{-2}$ )	$2 \cdot 2.10^{16}$	$5.10^{16}$	$1.10^{17}$
Squid ( $\text{Co}^+.\text{cm}^{-2}$ )	$2,52.10^{16}$	$4,42.10^{16}$	$8,92.10^{16}$
Fraction métallique	63 %	88 %	89 %

**Tableau III.3-1 Fractions de cobalt métallique présentes dans les échantillons implantés à 295 K à des fluences de  $2.10^{16}$ ,  $5.10^{16}$  et  $1.10^{17} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$ .**

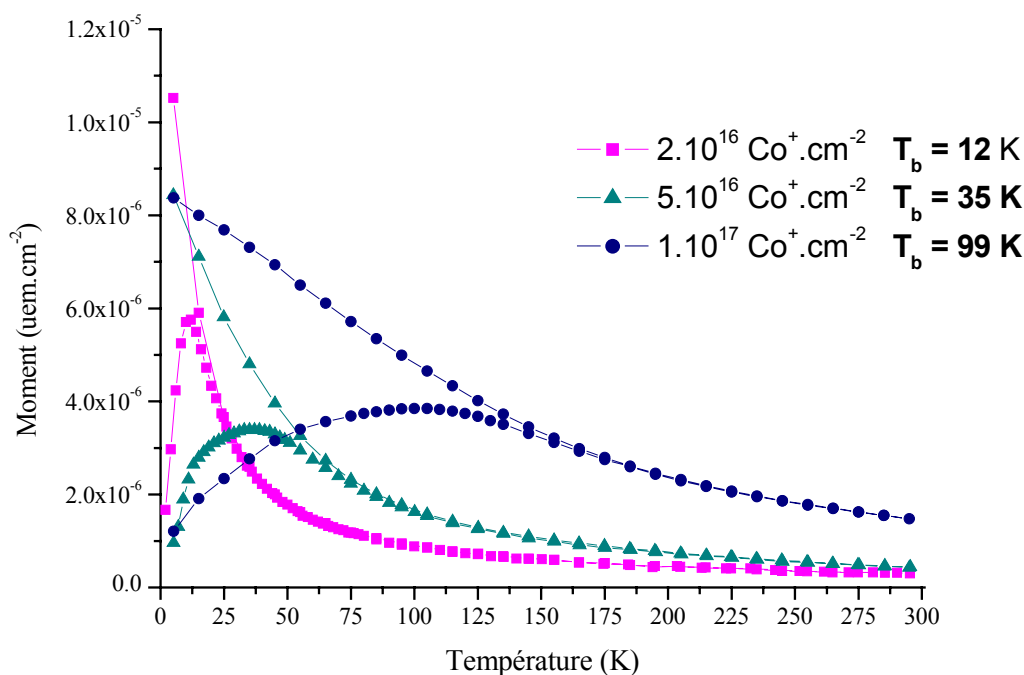
Nous constatons que les quantités de métal obtenues sont identiques pour les fluences de  $5.10^{16}$  et  $1.10^{17} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$ . Dans le cas de l'implantation à plus faible fluence, nous

obtenons une quantité inférieure. Cette différence peut provenir de particules métalliques très petites ( $D < 1,5$  nm) non saturées à 5 K sous un champ maximum de 5 T. La figure III.3-2 montre l'évolution de la fonction de Langevin avec la taille des particules, et permet de constater qu'en effectuant une correction linéaire pour accéder à l'aimantation à saturation, on élimine la contribution des particules dont la taille est inférieure à 1,5 nm.



**Figure III.3-2** Evolution de l'équation de Langevin avec la taille moyenne des particules pour le cobalt à 295 K [4].

La figure III.3-3 montre les courbes ZFC/FC, mesurées sous un champ magnétique de 20 Oe, pour les échantillons implantés à 295 K. A partir de ces mesures, on constate une augmentation de la température de blocage  $T_b$ , confirmant une augmentation de la taille moyenne des particules avec la fluence d'implantation.



**Figure III.3-3** Mesures ZFC/FC (rapportées à la fluence d'implantation) pour les échantillons implantés à 295 K à  $2.10^{16}$  (-■-),  $5.10^{16}$  (-▲-) et  $1.10^{17}$  (-●-)  $\text{Co}^+.\text{cm}^{-2}$ .

Cette augmentation a pu être observée par une mesure directe de la taille moyenne à partir des distributions de taille déduites des images MET. Ces tailles moyennes des particules obtenues pour les implantations à 295 K sont résumées dans le tableau suivant:

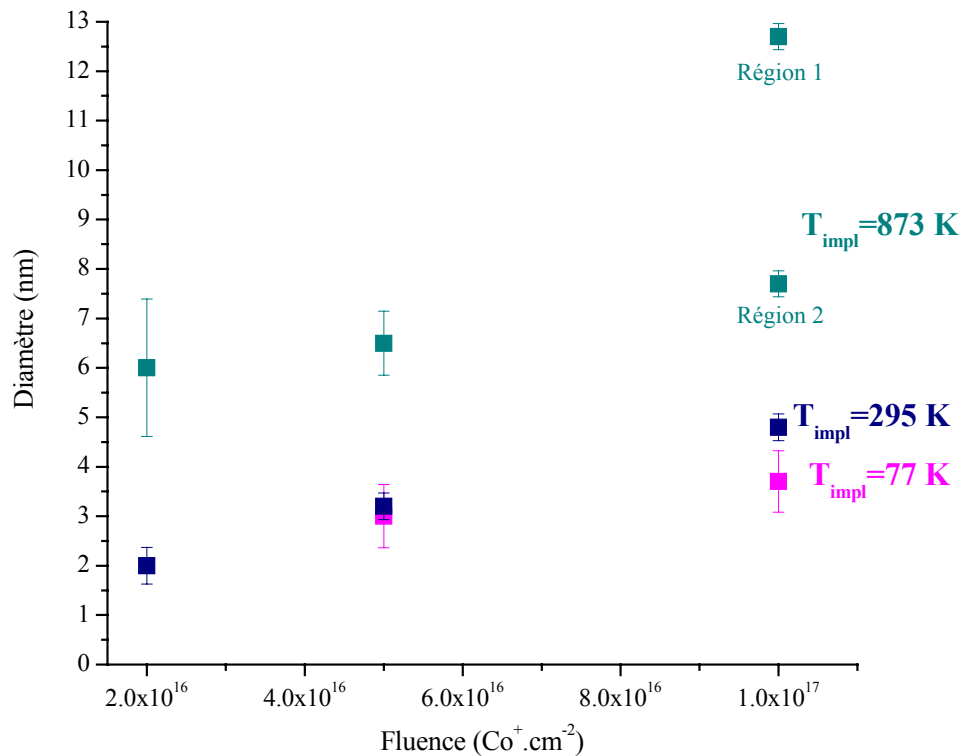
Fluence d'implantation ( $\text{Co}^+.\text{cm}^{-2}$ )	$2.10^{16}$	$5.10^{16}$	$1.10^{17}$
$D_{\text{MET}}$ (nm)	~ 2,0	3,5	4,8

**Tableau III.3-2** Tailles moyennes mesurées en MET pour les échantillons implantés à 295 K à des fluences de  $2.10^{16}$ ,  $5.10^{16}$  et  $1.10^{17} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$ .

### III.4. Influence de la température et de la fluence

Enfin, nous avons systématiquement implanté ces trois fluences pour les deux autres températures (77 et 873 K) mentionnées dans le paragraphe III.1.

La même tendance a été notée pour ces autres températures d'implantation. On constate une augmentation de la taille en fonction de la fluence à une température donnée. Pour une fluence donnée, l'augmentation de taille est plus importante en fonction de la température. Les tailles moyennes mesurées grâce à la microscopie sont résumées sur le graphique suivant (Fig. III.4-1):

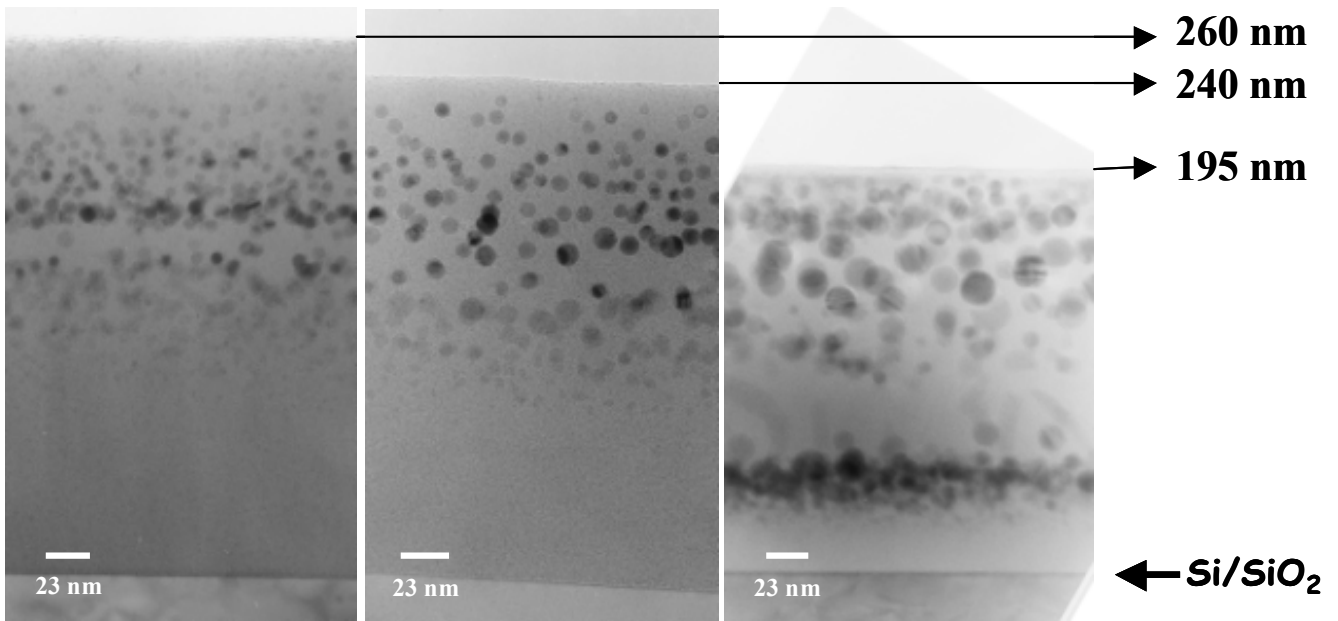


**Figure III.4-1 Evolution du diamètre moyen des particules en fonction de la fluence et de la température d'implantation.**

Pour l'implantation à faible fluence et à basse température, il a été impossible d'évaluer une taille moyenne des particules. Les particules ayant une taille probablement inférieure au nm, il a été difficile de les distinguer de manière évidente sur les images enregistrées en microscopie.

### III.5. Cas particulier: implantations à haute température

Enfin, cette dernière partie sera consacrée aux implantations effectuées à haute température. Rappelons que nous avons observé une distribution particulière en deux régions de particules pour l'implantation à  $1.10^{17} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$ . Nous constatons un phénomène similaire pour les deux autres plus faibles fluences d'implantation  $2.10^{16}$  et  $5.10^{16} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$ , comme le montre la figure suivante (Fig. III.5-1):



**Figure III.5-1** Images MET des échantillons implantés à 873 K à  $2.10^{16}$ ,  $5.10^{16}$  et  $1.10^{17} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$ .

Sur ces images MET, nous constatons tout d'abord, une augmentation de la taille moyenne des particules en fonction de la fluence, comme nous l'avons montré au paragraphe III.3. Ces images nous permettent également d'évaluer l'effet dû au sputtering. Les valeurs indiquées à droite des images indiquent les épaisseurs des couches de silice après implantation. En supposant qu'au départ nos échantillons possèdent des épaisseurs équivalentes de silice, nous constatons qu'après implantation à haute température, des pertes de 7,4 % et de 25 % sont visibles pour l'implantation à  $5.10^{16} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$  et pour l'implantation à  $1.10^{17} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$  respectivement par rapport à l'implantation à  $2.10^{16} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$ .

## IV. Simulations

Des simulations de croissance des précipités ont été entreprises afin d'être corrélées avec les résultats expérimentaux. Ces simulations sont basées sur une méthode cinétique Monte Carlo dans un réseau 3D développée par Strobel *et al.* [49]. Ces auteurs ont montré qu'il était possible de reproduire qualitativement les caractéristiques principales de la formation de clusters lors de l'implantation en tenant compte des paramètres tels que la température ou le flux.

Dans ce modèle, seules sont considérées les interactions entre plus proches voisins. Ainsi, dans la géométrie cfc considérée, chaque atome est autorisé à sauter vers un site libre parmi ses 12 plus proches voisins. Les énergies de liaisons  $nE_B$  sont proportionnelles au nombre  $n$  des plus proches liaisons, et la diffusion des clusters est régie par une énergie d'activation  $E_A$ . Ainsi, la probabilité  $P_{(i,f)}$  pour qu'un atome saute d'un site initial  $i$  vers un site final  $f$  est donnée par:

$$P_{(i,f)} \propto \exp\left\{-\frac{E_A}{k_B T}\right\}, \quad n_f \geq n_i,$$

$$P_{(i,f)} \propto \exp\left\{-\frac{(n_i - n_f)E_B + E_A}{k_B T}\right\}, \quad n_f < n_i,$$

où  $n_{(i,f)}$  représente le nombre effectif de plus proches liaisons dans les deux états, initial et final,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Chaque pas dans la simulation consiste donc en une séquence de  $N$  sauts d'atomes choisis aléatoirement sur les  $N$  atomes.

Ces auteurs ont effectué une série de simulations en fixant la fluence, et en faisant varier la température d'implantation pour un flux donné, puis en faisant varier le flux pour une température donnée. Ils ont constaté que pour des flux croissants, la taille moyenne des particules formées diminuait, et que pour des températures d'implantation croissantes, cette taille moyenne augmentait. Ils ont également vérifié expérimentalement ces résultats de simulation en effectuant des implantations d'Au dans la silice à une énergie de 2,75 MeV à une fluence nominale de  $1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , et à trois températures: 298, 673 et 873 K. Pour des paramètres constants d'implantation, ils ont décrit la formation des clusters lors de l'implantation en trois étapes:

- la sursaturation: dès le début de l'implantation, l'espèce introduite se trouve sous forme de monomères. Suivant la température du substrat, ces atomes implantés

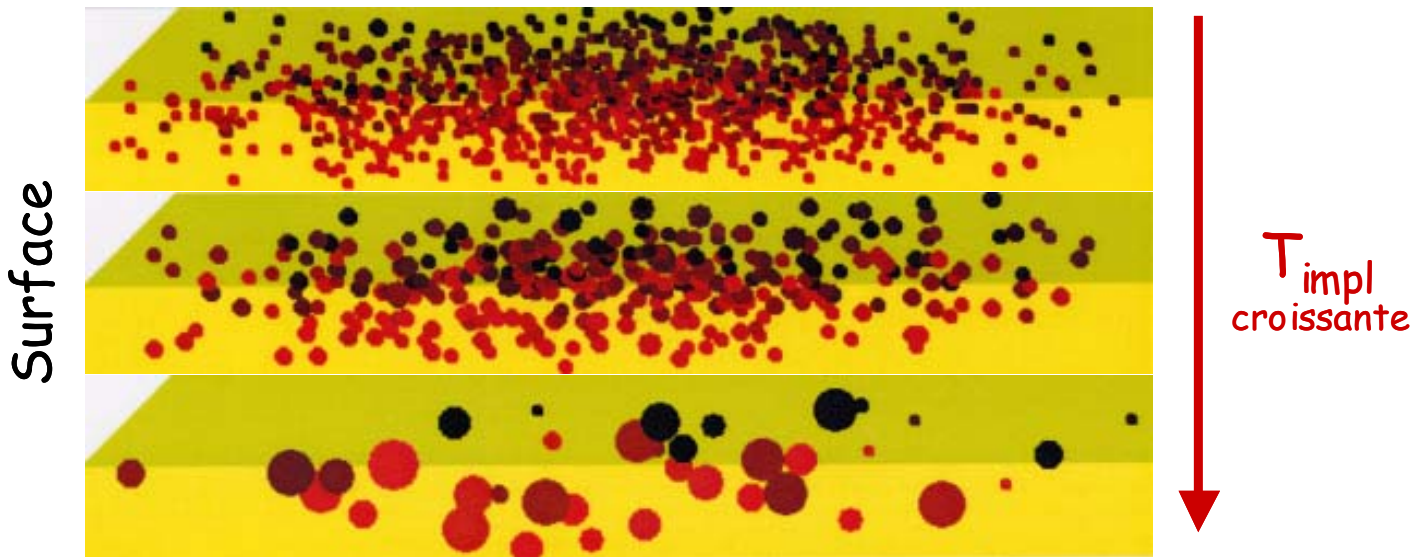


peuvent soit rester dans leur position initiale, soit diffuser dans la matrice. La concentration  $C_{\text{mono}}$  de ces monomères augmente linéairement avec le temps;

- la nucléation: à mesure que  $C_{\text{mono}}$  augmente et atteint le seuil de solubilité, les atomes implantés s'agglomèrent, ce qui freine l'augmentation de  $C_{\text{mono}}$ . Ces petits agglomérats peuvent ensuite donner lieu à des précipités stables;
- la croissance: aucun précipité supplémentaire n'est plus formé et les clusters existants peuvent croître en fixant de nouveaux monomères. Leur comportement dépend d'un rayon critique  $R_C$  donné par la relation de Gibbs-Thompson. Un nanocluster de rayon  $R < R_C$  tend à minimiser son énergie en libérant des monomères, alors qu'un nanocluster dont le rayon  $R > R_C$  atteint un état énergétiquement plus favorable en acceptant de nouveaux monomères. La valeur de ce rayon critique  $R_C$  augmente avec la température d'implantation.

Le flux  $j$  est un terme qui régit la concentration en monomères. Pour une température donnée, la sursaturation augmente plus lentement lorsque  $j$  diminue: plus  $j$  sera faible, moins la nucléation sera favorisée. Des distributions de taille similaires peuvent être obtenues en augmentant la température d'implantation ou bien en diminuant le flux  $j$  (ou inversement). Ce comportement suggère une évolution de la taille moyenne de clusters suivant une fonction  $f\left(\frac{D(T)}{G}\right)$ , où  $D(T)$  est un coefficient de diffusion dépendant de la température d'implantation, et  $G$  représente le taux d'atomes par unité de volume, proportionnel au flux  $j$ .

Un programme similaire a été développé au laboratoire qui, dans un premier temps, nous a permis de reproduire qualitativement les effets de température et de fluence observés, comme l'indique, par exemple, la figure III.5-1 pour l'évolution de la température.



**Figure III.5-1 Simulations d'une implantation avec une température d'implantation croissante.**

Plusieurs modifications ont été apportées afin d'améliorer ce modèle, et de prendre en compte un aspect quantitatif. Tout d'abord, la structure cristalline de la silice a été introduite. De la même manière que précédemment, les atomes de cobalt sont implantés un à un selon la distribution obtenue grâce au logiciel de simulation TRIM, et les atomes d'oxygène ont la possibilité de se déplacer. Lorsqu'un nouvel atome de cobalt est introduit dans la cellule, trois cas peuvent se présenter par rapport au site qu'il tente d'occuper:

- le site est libre, il peut alors s'y "installer",
- si le site est déjà occupé par un autre atome de cobalt, une autre position est tirée suivant la distribution de TRIM,
- enfin, si le site est occupé par un atome d'oxygène, on va tenter de le déplacer sur un site 1<sup>er</sup> voisin. Si le déplacement est possible, l'atome d'oxygène bouge, et l'atome de cobalt peut s'installer sur ce site, sinon une autre position est tirée pour l'atome de cobalt toujours suivant la distribution TRIM.

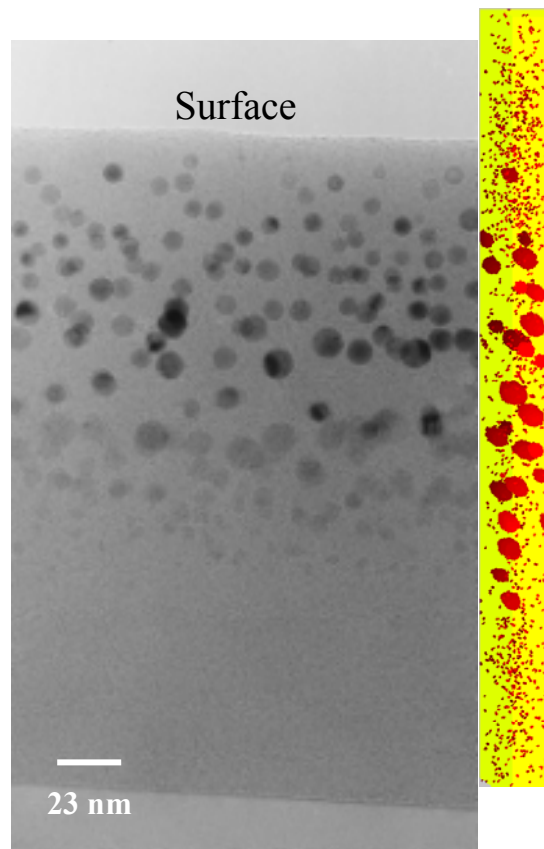
Les cascades de collisions ont également été prises en compte grâce à la température locale au voisinage de l'impact:  $T_i = T_{imp} + T_{loc}$ , et  $T_f = T_{imp}$ , où  $T_i$  et  $T_f$  sont les températures respectivement dans l'état initial et final,  $T_{imp}$  est la température imposée par l'expérimentateur à l'échantillon et  $T_{loc}$  est proportionnelle au dépôt d'énergie de l'atome de cobalt dans l'agrégat considéré. Enfin, les potentiels initiaux et finaux de l'atome tiennent

compte des atomes présents sur les 1<sup>ers</sup>, 2<sup>ièmes</sup> et 3<sup>ièmes</sup> proches voisins à l'aide d'un potentiel de Lennard-Jones donné par:

$$U = U_0 \left\{ \left( \frac{R_0}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \right\},$$

où  $R_0 = 0,28$  nm et  $U_0 = 0,075$  eV.

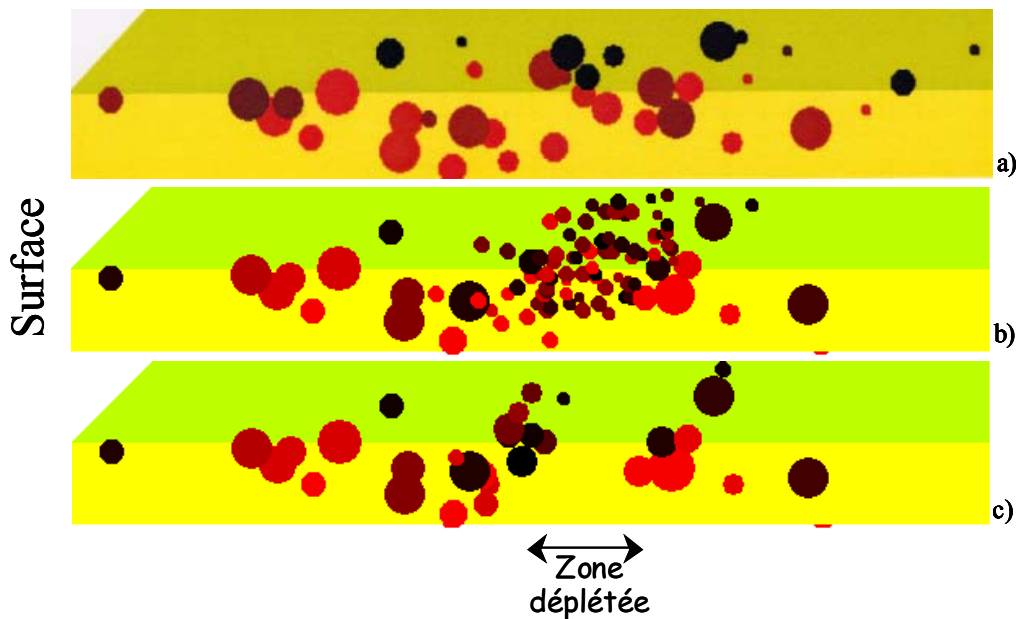
A partir de ces considérations, il a été possible de reproduire quantitativement les caractéristiques des diverses implantations, comme par exemple pour l'implantation à  $5.10^{16}$   $\text{Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 873 K présentée sur la figure III.5-2:



**Figure III.5-2** Image MET et résultat de la simulation à la même échelle pour l'échantillon implanté à  $5.10^{16} \text{Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 873 K.

D'autre part, l'effet observé dans le cas des implantations à haute température a également été simulé de la manière suivante. La première étape consiste à simuler une distribution initiale de particules (Fig. III.5-3 a). Dans une seconde étape, dans une certaine région de l'espace, ces particules sont remplacées par le nombre d'atomes correspondant répartis aléatoirement dans cette région (Fig. III.5-3 b). Ces atomes vont ensuite se

réorganiser, et se redistribuer de part et d'autre sur les clusters déjà présents, et ainsi donner lieu à une nouvelle distribution de taille (Fig. III.5-3 c).



**Figure III.5-3** Simulation de la région déplétée observée dans le cas de l'implantation à haute température.

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré l'influence de divers paramètres d'implantation sur les caractéristiques des systèmes formés.

Pour cela, nous avons donc implanté du cobalt à une énergie de 160 keV dans des couches de silice thermique sur substrats de silicium. Les systèmes ont été implantés en modifiant les paramètres suivants:

- la fluence:  $2 \cdot 10^{16}$ ,  $5 \cdot 10^{16}$  et  $1 \cdot 10^{17}$   $\text{Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ ,
- la température: 77, 295 et 873 K,

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la température d'implantation sur la taille des particules. Pour une fluence donnée, la taille moyenne des particules augmente de 50 % entre une implantation à 295 K et une implantation à 873 K. Dans une seconde partie,

nous avons également mis en évidence une augmentation de la taille moyenne avec la fluence d'implantation. Une fluence et une température d'implantation élevées favorisent la formation de particules avec un diamètre moyen important. Nous avons également observé un phénomène particulier dans le cas des implantations à haute température. Qu'elle que soit la fluence d'implantation, les particules se répartissent en deux régions distinctes. Des simulations Monte Carlo ont été réalisées et ont pu être corrélées à nos observations.



---

**Références bibliographiques**

---

- [1] E. Valentin, *Nanocristaux métalliques dans les verres: synthèse contrôlée par irradiation*, Thèse, Ecole Centrale Paris, **1999**.
- [2] G.W. Arnold, *J. Appl. Phys.* **46**, 4466, **1975**.
- [3] G.W. Arnold, J.A. Borders, *J. Appl. Phys.* **48**, 1488, **1977**.
- [4] O. Cíntora-González, *Structure et propriétés magnétiques de nanoparticules de métaux de transition élaborées par implantation ionique dans des verres de silice*, Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, **2000**.
- [5] J. Lindhard, N. Scharff, H.E. Schiott, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Slesk.* **33**, 14, **1963**.
- [6] P.N. Favennec, *L'implantation ionique*, ed. Masson, **1993**.
- [7] W.R. Grove, *Philos. Mag.* **5**, 203, **1853**.
- [8] P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184**, 383, **1969**.
- [9] S. Schlutig, *Contribution à l'étude de la pulvérisation et de l'endommagement du dioxyde d'uranium par les ions lourds rapides*, Thèse, Université de Caen, **2001**.
- [10] K. Wittmaack, in *Inelastic Ion-Surface Collisions*, ed. by N.H. Tolk, J.C. Tully, W. Heiland, C.W. White, Academic New York 153, **1977**.
- [11] K. Wien, O. Becker, W. Guthier, R. Matthäus, R. Moshhammer, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **19**, 971, **1991**.
- [12] D.A. Thompson, *Rad. Eff.* **56**, 105, **1981**.
- [13] D. Ila, E.K. Williams, S. Sarkisov, C.C. Smith, D.B. Poker, D.K. Hensley, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **141**, 289, **1998**.
- [14] D.E. Hole, P.D. Townsend, J.D. Barton, L.C. Nistor, J. Van Landuyt, *J. Non-Cryst. Solids* **180**, 266, **1995**.
- [15] N. Matsunami, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **63** (15), 2050, **1993**.
- [16] M. Antonello, G.W. Arnold, G. Battaglin, R. Bertocello, E. Cattaruzza, P. Colombo, G. Mattei, P. Mazzoldi, F. Trivillin, *J. Mater. Chem.* **8** (2), 457, **1998**.
- [17] P.S. Sklad, C.J. McHargue, C.W. White, G.C. Farlow, *J. Mater. Sci.* **27**, 5895, **1992**.
- [18] M. Ohkubo, N. Suzuki, *Phil. Mag. Lett.* **57**, 261, **1988**.
- [19] E. Johnson, A. Johansen, L. Sarholt, U. Dahmen, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **148**, 1034, **1999**.
- [20] O. Cíntora-González, C. Estournès, D. Muller, J. Guille, J.J Grob, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **147**, 422, **1999**.
- [21] N. Kishimoto, N. Umeda, Y. Takeda, V.T. Gritsyana, T.J. Renk, M.O. Thompson, *Vacuum* **58**, 60, **2000**.
- [22] A.L. Stepanov, D.E. Hole, A.A. Bukharaev, *Vacuum* **64**, 169, **2002**.
- [23] D.E. Hole, P.D. Townsend, J.D. Barton, L.C. Nistor, J. Van Landuyt, *J. Non-Cryst. Solids* **180**, 266, **1995**.
- [24] A. Nakajima, T. Futatsugi, H. Nakao, T. Usuki, N. Horiguchi, *J. Appl. Phys.* **84** (3), 1316, **1998**.
- [25] S. Honda, F.A. Modine, A. Meldrum, J.D. Budai, T.E. Haynes, L.A. Boatner, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 711, **2000**.
- [26] S. Honda, F.A. Modine, T.E. Haynes, A. Meldrum, J.D. Budai, K.J. Song, J.R. Thompson, L.A. Boatner, *Mat. Res. Symp. Proc.* **581**, 71, **2000**.
- [27] E. Alves, C. MacHargue, R.C. Silva, C. Jesus, O. Conde, M.F. da Silva, J.C. Soares, *Surf. Coat. Technol.* **128**, 434, **2000**.
- [28] G.C. Farlow, P.S. Sklad, C.W. White, C.J. McHargue, *J. Mater. Res.* **5** (7), 1502, **1990**.
- [29] M. Ohkubo, T. Hioki, J. Kawamoto, *J. Appl. Phys.* **60** (4), 1325, **1986**.

- 
- [30] G. Battaglin, R. Bertocello, M. Casarin, E. Cattaruzza, G. Mattei, P. Mazzoldi, F. Trivillin, M. Urbani, *J. Non-Cryst. Solids* 253 (1-3), 251, **1999**.
- [31] A.L. Stepanov, D.E. Hole, P.D. Townsend, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 166/167, 882, **2000**.
- [32] A.L. Stepanov, D.E. Hole, P.D. Townsend, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 191, 468, **2002**.
- [33] A. Oliver, J.C. Cheang-Wong, A. Crespo, L. Rodriguez-Fernández, J.M. Hernández, E. Muñoz, R. Espejel-Morales, *Mater. Sci. and Eng. B* 76, 32, **2000**.
- [34] C. Bonafos, B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, Y. Kihn, G. Ben Assayag, A. Claverie, *Mater. Sci. and Eng. B* 69/70, 380, **2000**.
- [35] Y. Takeda, T. Hioki, T. Motohiro, S. Noda, T. Kurauchi, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 91, 515, **1994**.
- [36] S. Spiga, M. Fancirelli, N. Feretti, F. Boscherini, F. D'Acapito, G. Ciatto, B. Schmidt, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 200, 171, **2003**.
- [37] O. Cíntora-González, C. Estournès, D. Muller, J. Guille, J.J. Grob, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 147, 422, **1999**.
- [38] O. Cíntora-González, D. Muller, C. Estournès, M. Richard-Plouet, R. Poinso, J.J. Grob, J. Guille, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 178, 144, **2001**.
- [39] E.M. Hunt, J.M. Hampikian, *Acta Mater.* 47 (5), 1497, **1999**.
- [40] E.M. Hunt, J.M. Hampikian, *J. Mater. Sci.* 32, 3393, **1997**.
- [41] C.W. White, J.D. Dubai, J.G. Zhu, S.P. Withrow, D.H. Hembree, D.O. Henderson, A. Ueda, Y.S. Tung, R. Mu, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 396, 377, **1996**.
- [42] C.W. White, A. Meldrum, J.D. Budai, S.P. Withrow, E. Sonder, R.A. Zuhr, D.M. Hembree Jr., M. Wu, D.O. Henderson, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 148, 991, **1999**.
- [43] R. Boistelle, J.P. Astier, *J. Cryst. Growth* 90, 14, **1988**.
- [44] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* 19 (1/2), 35, **1961**.
- [45] C. Wagner, *Z. Elektrochem.* 65, 581, **1961**.
- [46] F. Ziegler, SRIM 2003 Software, The Stopping and Range of Ions in Matter, IBM Research.
- [47] C.B. Murray, S. Sun, H. Doyle, T. Betley, *MRS Bulletin* 26 (12), 985, **2001**.
- [48] C. D'Orléans, C. Cerruti, C. Estournès, J.J. Grob, J.L. Guille, F. Haas, D. Muller, M. Richard-Plouet, J.P. Stoquert, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, in press, **2003**.
- [49] M. Strobel, K.H. Heinig, W. Möller, A. Meldrum, D.S. Zhou, C.W. White, R.A. Zuhr, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 147, 343, **1999**.



## Chapitre 3

# Modification de la taille et de la forme des nanoparticules par les traitements post-implantations



Introduction .....	105
Partie I: Traitements thermiques .....	107
I. Introduction .....	109
II. Conditions expérimentales .....	110
II.1 Recuits sous atmosphère neutre .....	111
II.1.1 Traitements isochrones.....	111
II.1.2 Traitements isothermes .....	113
II.1.3 Conclusions .....	114
II.1.4 Cas particulier: implantations à haute température .....	115
II.2 Recuits sous atmosphère réductrice .....	116
II.3 Conclusions .....	118
Partie II: Faisceaux énergétiques.....	121
III. Irradiations aux électrons .....	123
III.1 Procédure expérimentale .....	125
III.2 Résultats expérimentaux .....	125
III.3 Conclusions .....	132
IV. Irradiations aux ions lourds .....	133
IV.1 Modèle de la Pointe Thermique .....	135
IV.2 Modèle de l'Explosion Coulombienne.....	136
IV.3 Etat de l'art.....	136
IV.4 Procédure expérimentale .....	138
IV.5 Résultats expérimentaux .....	138
IV.5.1 Implantations à basse température .....	139
IV.5.2 Implantations à haute température .....	141
IV.6 Simulations.....	154
IV.7 Discussion .....	155
V. Conclusion.....	164



## Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons exploré l'influence de divers paramètres liés à l'implantation sur la taille des particules obtenues. Nous allons maintenant nous intéresser à l'effet de divers traitements post-implantation.

En vue d'applications potentielles, de nombreuses propriétés intéressantes (réflectivité, réponse non linéaire, propriétés magnéto-optiques) dépendent de la taille des nano-objets. L'une des limitations majeures de l'implantation est liée aux distributions de taille, parfois larges, des particules obtenues. Il est donc intéressant de pouvoir modifier les caractéristiques de ces systèmes implantés en les soumettant à divers traitements post-implantation plus ou moins violents, tels que des recuits thermiques classiques, ou bien des traitements faisant appel à des faisceaux énergétiques.

La méthode la plus simple pour induire des changements au niveau de la taille des particules est d'effectuer des recuits thermiques. Ces traitements permettent d'induire diverses modifications en fonction de la température, des durées de recuit, ou bien encore de l'atmosphère dans laquelle est réalisé le recuit. L'étude de l'influence de ces recuits thermiques classiques sur nos systèmes implantés fera l'objet de la première partie de ce chapitre.

Une autre approche possible pour modifier les tailles des particules est de les "dissoudre" totalement dans la matrice. Cela est, par exemple, réalisable à l'aide de faisceaux énergétiques. En introduisant localement de fortes densités électroniques, les irradiations permettent de créer un nouvel état de désordre dans les systèmes implantés, et ouvrent ainsi la possibilité d'une nouvelle organisation. Cette nouvelle croissance des particules peut se faire soit directement lors du traitement sous faisceau, soit en effectuant un nouveau traitement thermique post-irradiation.



## **Partie I: Traitements thermiques**





## I. Introduction

Afin de modifier les distributions de particules obtenues après implantation, les traitements thermiques apparaissent comme un moyen simple pour y parvenir. Les caractéristiques des systèmes recuits dépendent des atmosphères de recuits (neutre, oxydante, réductrice), des températures et des durées de traitement.

Dans un premier temps, il est important de noter que les modifications attendues sont fortement dépendantes des conditions de refroidissement du système [1].

Les effets des recuits thermiques post-implantation ont été étudiés par Naramato *et al.* dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [2], ainsi que par Hioki *et al.* [3]. Legg *et al.* [4] ont étudié l'effet de ces traitements sur des particules d'Al implantées dans YSZ (zircone stabilisée à l'yttrium). Ils ont montré que les recuits formaient différents types de microstructures suivant les conditions expérimentales.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, sous certaines conditions d'implantation, il est possible d'obtenir deux régions distinctes de particules. Ainsi, une implantation d'étain à 10 keV et à une fluence de  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  dans la silice provoque l'apparition de deux régions [5]. Après un recuit sous  $\text{N}_2$ , cette répartition spécifique disparaît, et les particules se forment préférentiellement à proximité de l'interface Si/SiO<sub>2</sub>.

Oliver *et al.* [6] se sont intéressés au comportement de précipités de cuivre, d'or et d'argent implantés dans la silice, et auxquels ils ont fait subir des traitements thermiques sous atmosphère réductrice ou oxydante. Ils ont constaté l'apparition de particules plus grosses dans le cas d'un recuit sous atmosphère réductrice que sous air. Ils ont également relié le comportement des particules lors des recuits à la présence des défauts E' et B<sub>2</sub> (lacunes en oxygène) créés lors de l'implantation.

Plusieurs groupes [7] [8] ont, de la même manière, étudié l'influence de l'atmosphère de recuit sur des particules de germanium élaborées par implantation dans SiO<sub>2</sub>, et ayant subi des traitements thermiques à une température comprise entre 1173 et 1373 K sous  $\text{N}_2$ , Ar ou O<sub>2</sub>. A mesure que la température de recuit augmente, on assiste à une redistribution du profil avec une tendance à former une distribution bimodale. Ils ont, d'autre part, mis en évidence une augmentation de la taille moyenne des particules: le diamètre moyen passe de 4,8 nm à

6,4 nm pour des recuits réalisés respectivement à 1223 et 1373 K. Ils ont enfin observé la formation de clusters amorphes d'oxydes de germanium dans le cas des traitements sous O<sub>2</sub>.

De même, Farlow *et al.* [9] ont également étudié l'effet des atmosphères environnantes: ils ont réalisé des recuits sous O<sub>2</sub> et sous H<sub>2</sub> sur des matrices Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> implantées avec du nickel et du fer. Pour les recuits sous O<sub>2</sub>, ils assistent à une perte et une redistribution de l'espèce; on assiste également à la formation de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Dans le cas du recuit sous H<sub>2</sub>, ni perte ni redistribution n'ont été observées; seul du nickel métallique a été formé. Marques *et al.* [10] se sont, eux aussi, intéressés à l'influence des atmosphères de recuit sur des particules de titane implantées dans  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Après un recuit à 1273 K sous O<sub>2</sub>, ils ont constaté l'apparition de clusters de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en surface, alors qu'un recuit dans les mêmes conditions sous H<sub>2</sub> provoque l'apparition d'une couche enterrée de particules de titane localisées au parcours projeté de l'ion.

## II. Conditions expérimentales

Les traitements thermiques réalisés sur nos systèmes implantés ont été faits sous atmosphères neutre (argon) et réductrice (hydrogène) à des températures variant de 473 à 1073 K et pendant des durées comprises entre 15 minutes et 10 heures.

Ces recuits thermiques ont été effectués sur une série d'échantillons implantés à 77 K à une fluence de  $1.10^{17}$  Co<sup>+</sup>.cm<sup>-2</sup> pour lesquels le diamètre moyen des particules est de 3,6 nm. Ils ont été réalisés de la manière suivante:

- mise en place de l'échantillon dans le tube de silice du four, dans lequel est fait le vide afin de limiter au maximum toute trace d'oxygène;
- remise à pression atmosphérique du four par passage d'argon, et maintien d'un flux constant d'argon;
- montée en température sous argon pendant une durée dépendant de la température de consigne à atteindre;
- lorsque la température souhaitée est atteinte, l'argon circulant dans le four est remplacée par l'atmosphère de recuit désirée;

- à la fin du traitement thermique, le four est remis sous flux d'argon pour la descente en température qui se fait par la seule inertie du four.

## **II.1      Recuits sous atmosphère neutre**

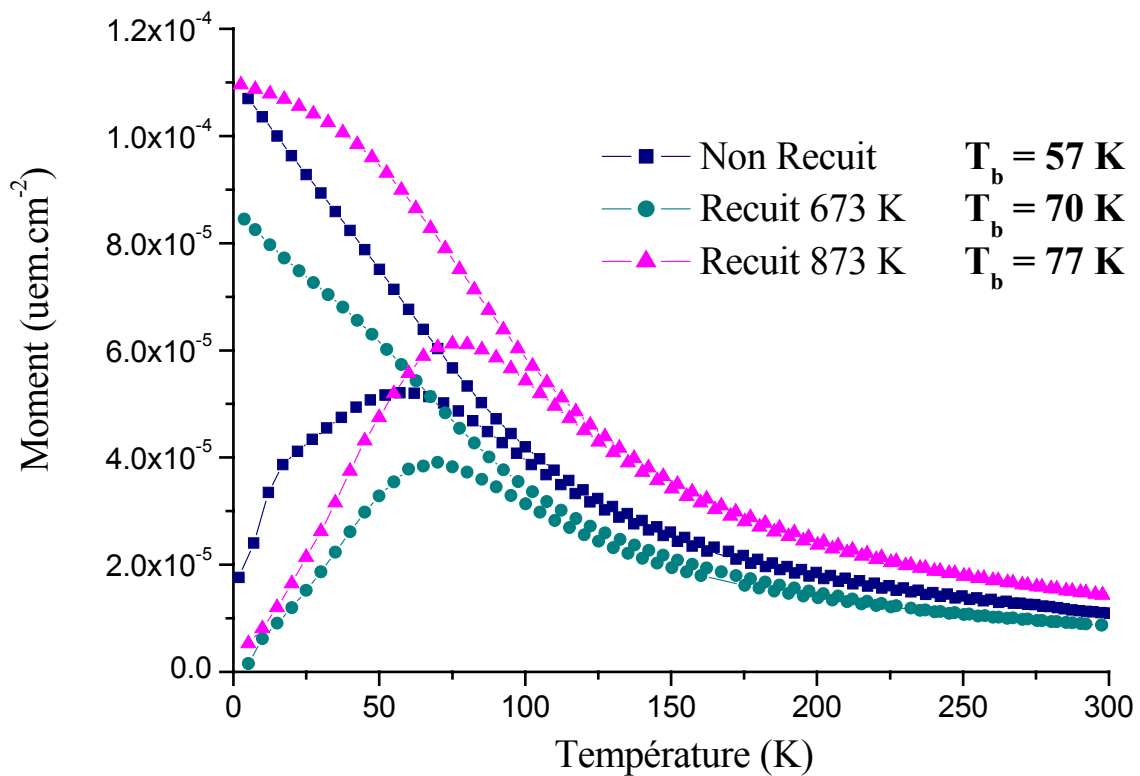
Les recuits sous atmosphère d'argon ont été réalisés à des températures comprises entre 473 K et 973 K pendant des durées variant de 1 à 10 heures en suivant la procédure décrite précédemment.

### *II.1.1      Traitements isochrones*

Pour ces recuits de 2 heures, nous avons fait varier la température entre 473 et 973 K.

Les aimantations à saturation obtenues à partir des cycles d'aimantation mesurés à 5 K ne semblent pas être modifiées avec la température de recuit pour ces divers échantillons. Toutefois, le champ coercitif  $H_C$  mesuré à cette température augmente avec la température de recuit de 580 Oe pour l'échantillon brut d'implantation, à 858 Oe pour le recuit à 673 K et à 951 Oe pour le recuit à 873 K.

La figure II.1-1 montre les courbes ZFC/FC mesurées sous un champ magnétique extérieur appliqué de 20 Oe.



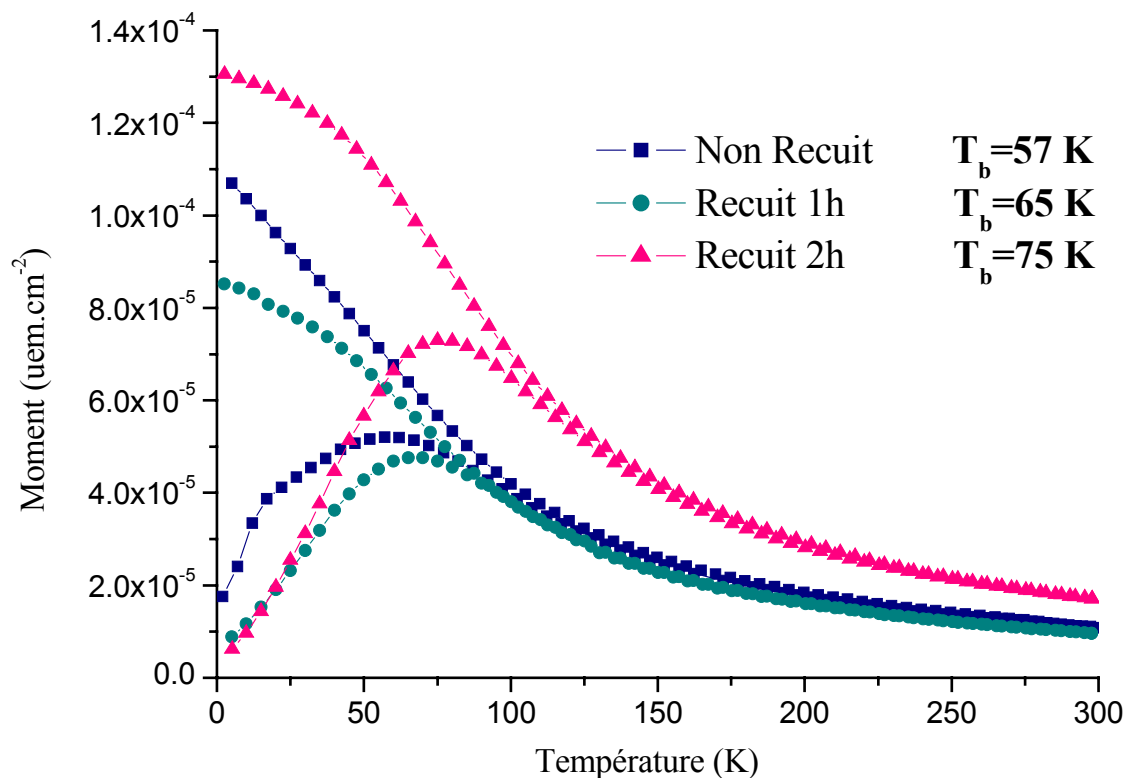
**Figure II.1-1** Courbes ZFC/FC pour les échantillons implantés à  $1.10^{17}$  Co<sup>+</sup>.cm<sup>-2</sup> à 77 K (-■-) et recuits 2 heures à 673 K (-●-) et 873 K (-▲-).

Les températures de blocage  $T_b$  déduites de ces courbes, et mentionnées sur la figure II.1-1, augmentent avec la température de recuit, et suggèrent donc une augmentation de la taille moyenne des particules en accord avec l'augmentation du champ coercitif  $H_C$  mesuré à 5 K. On peut également remarquer un changement de forme des courbes ZFC pour les échantillons recuits. Dans la section III.1 du chapitre 2, nous avons souligné la forme particulière de la courbe ZFC pour l'échantillon brut. Nous avons noté l'apparition d'un premier maximum à très faible température, et nous avons supposé l'existence de deux distributions distinctes de particules dans l'échantillon. Cette forme particulière disparaît systématiquement avec un recuit, qu'elle que soit la température de traitement. De plus, on constate un rétrécissement des courbes ZFC, indiquant un rétrécissement de la distribution de taille. Ces différentes remarques laissent supposer la disparition des plus petites particules au profit des grosses.

### II.1.2 Traitements isothermes

Nous nous sommes placés à une température de 873 K pour effectuer les traitements isothermes pendant des durées comprises entre 1 et 10 heures.

La figure II.1-2 montre les courbes ZFC/FC mesurées sous un champ magnétique extérieur de 30 Oe pour les échantillons brut implantés à 77 K à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ , et recuits à 873 K pendant 1 et 2 heures.

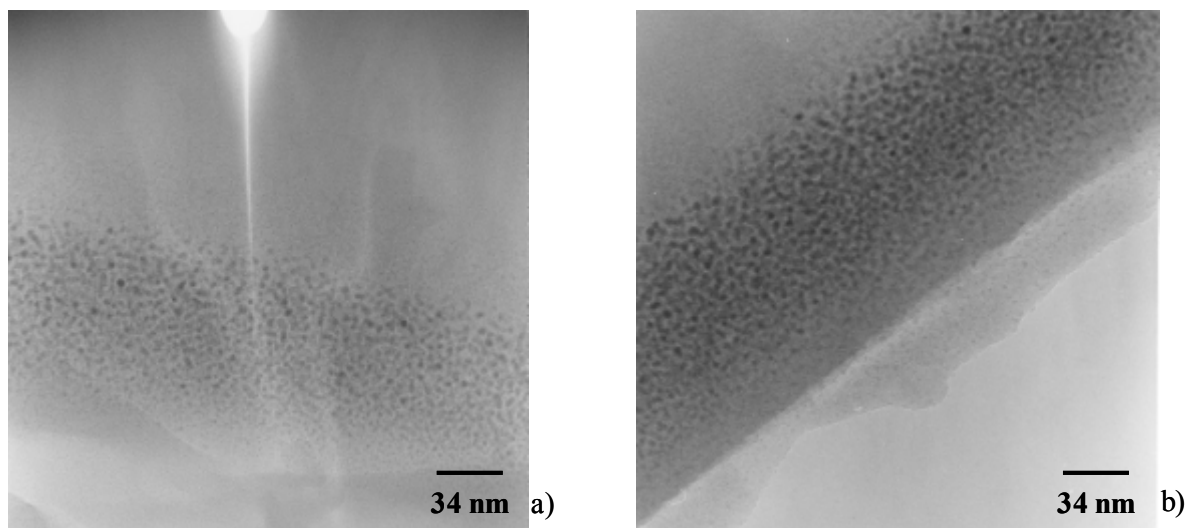


**Figure II.1-2** Courbes ZFC/FC pour les échantillons implantés à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 77 K (-■-) et recuits à 873 K pendant 1 heure (-●-) et 2 heures (-▲-).

De la même manière que dans le cas des recuits isochrones, on observe une augmentation des températures de blocage  $T_b$ , ainsi qu'un changement de forme des courbes ZFC. Sur la figure II.1-2, on constate la disparition du pic à faible température, ainsi qu'un rétrécissement de la largeur des pics. Ces observations indiquent également un mûrissement des particules lors des recuits.

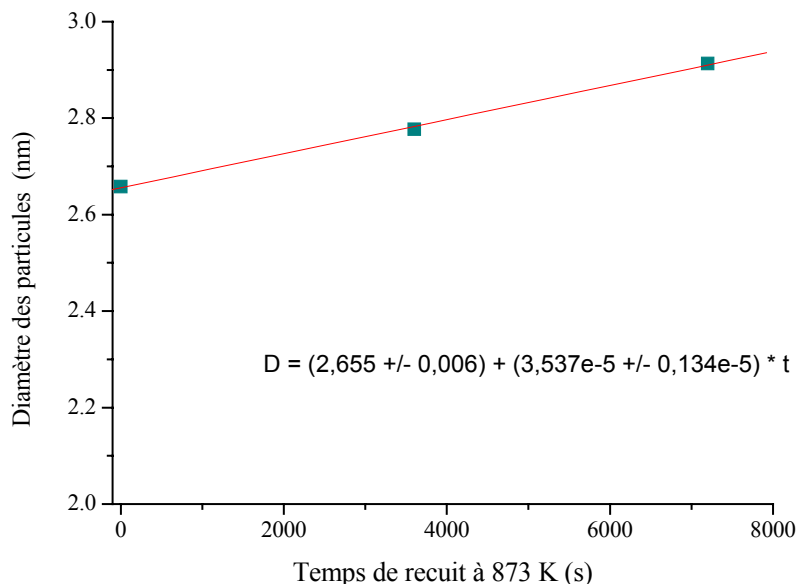
### II.1.3 Conclusions

Une première remarque repose sur le fait que la quantité de cobalt sous forme métallique n'est pas modifiée lors des recuits sous argon. Les différents recuits isothermes et isochrones réalisés provoquent une redistribution de l'espèce dans les échantillons implantés à 77 K à une fluence de  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ . Les plus petites particules présentes après implantation semblent disparaître, permettant aux plus grosses de croître comme nous l'avons vu sur les mesures magnétiques en fonction de la température. En comparant les images MET d'un échantillon brut d'implantation (Fig. II.1-3 a) et du même échantillon recuit sous argon à 873 K pendant 2 heures (Fig. II.1-3 b), nous pouvons distinguer une augmentation globale de la taille des particules. Après un tel recuit, le diamètre moyen des particules passe de 3,6 nm à environ 4 nm pour les particules les plus grosses. Il est important de noter que les distributions de taille ont été faites en mesurant les diamètres directement sur les photos MET. Pour des raisons de définition du contour des particules et de précision, nous n'avons pas pu tenir compte des particules les plus petites présentes. Les distributions de taille s'en trouvent donc faussées, et il est donc délicat d'évaluer avec rigueur une valeur pour cette augmentation de taille lors du recuit. Il est toutefois possible de constater qualitativement une augmentation de la taille moyenne des particules sur les images MET.



**Figure II.1-3** Images MET a) d'un échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 77 K et b) recuit sous argon à 873 K pendant 2 heures.

La figure suivante montre l'évolution linéaire du diamètre des particules en fonction du temps de recuit. Le diamètre a été estimé à partir des températures de blocage déduites des courbes ZFC/FC.



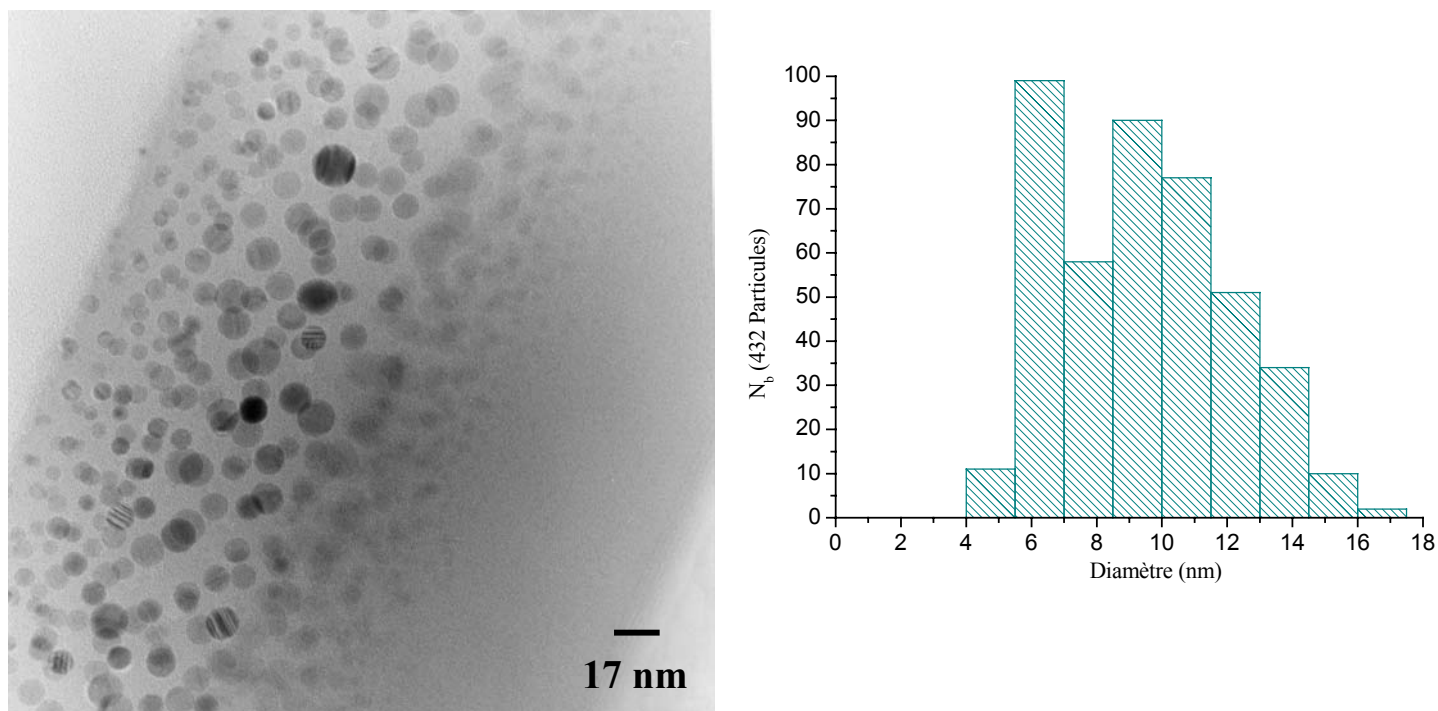
**Figure II.1-4 Evolution du diamètre des particules avec le temps de recuit pour les traitements thermiques à 873 K.**

Parallèlement, nous avons également réalisé des recuits dans les mêmes conditions sur des échantillons implantés à  $5.10^{16} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$  à 77 K. Ces échantillons recuits présentent les mêmes comportements que ceux décrits pour les échantillons implantés à  $1.10^{17} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$ . D'autre part, O. Cíntora-González [54] avait également observé ce phénomène de dissolution des particules les plus petits au profit des plus grosses (mûrissement d'Ostwald) dans le cas de ses implantations à température ambiante.

#### II.1.4 Cas particulier: implantations à haute température

Nous avons également effectué un recuit thermique sous argon sur l'échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$  à 873 K, pour lequel nous avons observé une répartition des particules de cobalt en deux régions bien distinctes. Ce recuit a été réalisé à une température de 873 K pendant 5 heures. Après traitement thermique, on constate une redistribution complète de l'espèce implantée, et nous n'observons plus qu'une seule zone de particules

(Fig. II.1-5). De plus, nous n’observons pas de modification notable dans la taille moyenne des particules. Pour l’implantation brute, et en tenant compte des particules présentes dans les deux zones, nous avons une taille moyenne de 9,7 nm, et dans le cas de l’échantillon ayant subi un traitement thermique, nous observons une taille moyenne de 9,5 nm.



**Figure II.1-5 Image MET et distribution de taille d'un échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 873 K et recuit sous argon à 873 K pendant 5 heures.**

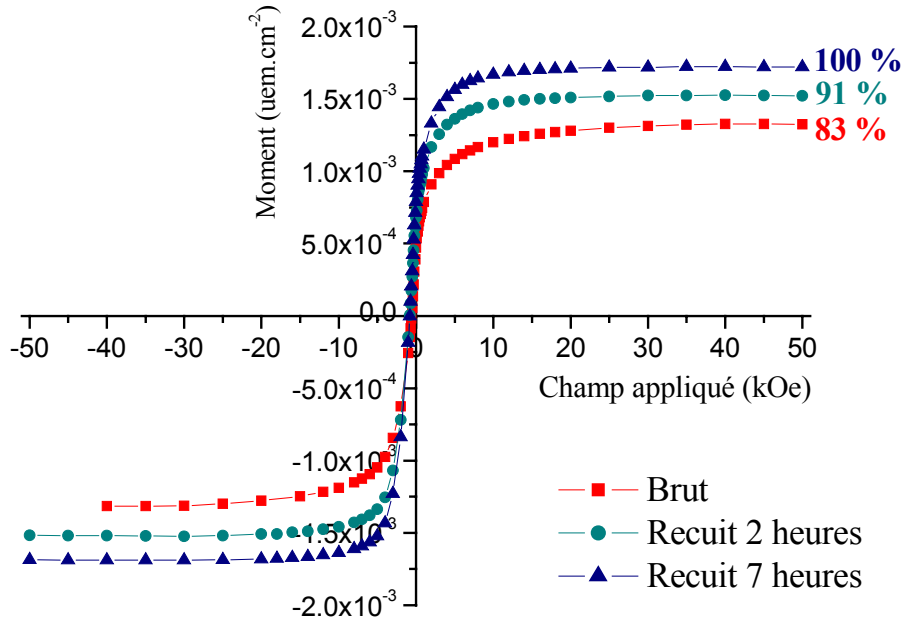
## II.2 Recuits sous atmosphère réductrice

Les recuits sous atmosphère réductrice d’hydrogène ont également été réalisés à des températures de 873 K pendant des durées de 2 et 7 heures en suivant la procédure décrite au début de cette section.

Nous avons pu déduire la fraction de cobalt présent sous forme métallique dans chacun de ces échantillons à partir des aimantations à saturation déduites des cycles d’hystérèse mesurés à 5 K (Fig. II.2-1), et en admettant que l’aimantation à saturation est celle du cobalt massif. A partir de ces valeurs, nous constatons qu’après un recuit de 2 heures sous hydrogène, la quantité de cobalt métallique (pourcentages indiqués sur la figure II.2-1) ne



correspond pas à la quantité totale de cobalt présent dans l'échantillon, valeur déduite à partir des mesures RBS.

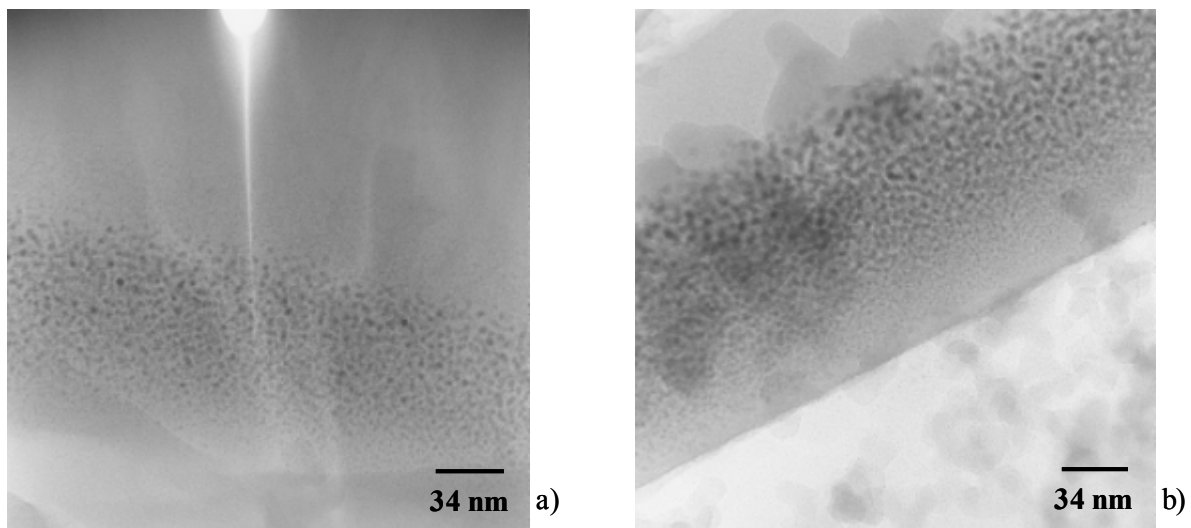


**Figure II.2-1** Cycles d'hystérèse corrigés mesurés à 5 K pour des échantillons implantés à  $1.10^{17}$   $\text{Co}^+.\text{cm}^{-2}$  à 77 K (-■-), et réduits sous hydrogène à 873 K pendant 2 (-●-) et 7 heures (-▲-) et pourcentages de cobalt présent sous forme métallique.

Cependant, les résultats obtenus par T. Lutz [11] ont montré qu'après 2 heures de réduction à 873 K, l'hydrogène pénètre jusqu'à une profondeur de plusieurs microns dans un verre sodo-calcique dopé au nickel. Notre système étant proche de celui étudié par Lutz, nous pouvons supposer que toute la couche de particules de cobalt a été touchée par l'hydrogène lors de nos recuits, et que tout le cobalt a ainsi été réduit, et ce, même après seulement 2 heures de traitement. De ce fait, le pourcentage de cobalt "manquant" après ces 2 heures de réduction peut provenir de particules très petites dans la contribution a été éliminée lors de la correction linéaire du diamagnétisme. Enfin, après 7 heures de réduction, nous retrouvons alors toute la quantité de cobalt présent sous forme métallique, indiquant que ces plus petites particules ont disparu en participant au mûrissement des particules déjà plus grosses (mûrissement d'Ostwald).

D'autre part, de ces cycles d'hystérèse mesurés à 5 K, nous avons obtenu les valeurs du champ coercitif. Ce champ vaut 580 Oe pour l'échantillon brut d'implantation et augmente à 810 Oe pour les deux échantillons réduits, confirmant une augmentation de taille des particules.

Grâce aux images obtenues en microscopie, il a été possible de mettre clairement en évidence une croissance des particules (Fig. II-2-2) pour l'échantillon réduit à 873 K pendant 2 heures. La taille moyenne des particules les plus grosses est de l'ordre de 4,2 nm.



**Figure II.2-2** Images MET a) d'un échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 77 K et b) réduit sous hydrogène à 873 K pendant 2 heures.

### II.3 Conclusions

Nous avons donc effectué divers traitements thermiques sous différentes atmosphères sur les échantillons implantés. Pour les recuits sous atmosphère neutre d'argon, nous avons constaté le mûrissement des particules, favorisé pour des températures et des durées croissantes. Les recuits réalisés sous hydrogène permettent, d'une part, de réduire la quantité de cobalt qui ne se trouvait pas sous forme métallique après implantation, et d'autre part, un mûrissement des particules qui dépend également des températures et des durées de traitement.

De nombreuses applications potentielles des systèmes dans lesquels sont enterrées des nanoparticules nécessitent des tailles de particules contrôlées, ainsi que des distributions étroites. Les distributions obtenues après implantation, ou même après traitements thermiques, ne satisfont pas toujours à ces exigences, et il est donc nécessaire d'envisager des traitements supplémentaires afin de réduire et/ou d'uniformiser les tailles des particules.



## **Partie II: Faisceaux énergétiques**



La section précédente nous a permis de mettre en évidence les effets induits par des traitements thermiques classiques sur les systèmes implantés. Afin de modifier leurs caractéristiques, les systèmes implantés peuvent faire l'objet de traitements plus violents que les recuits thermiques classiques. Ils peuvent être soumis à des irradiations à l'aide de faisceaux de nature différente (ions, électrons, photons). Ces irradiations sont un moyen efficace d'introduire localement de fortes densités électroniques, et contrairement aux recuits thermiques classiques, elles peuvent créer une importante variation locale de température dans les systèmes. L'influence de ces différents traitements radiatifs obtenus sur des matériaux implantés sera l'objet de cette seconde partie.

L'intérêt envers les irradiations s'est développé il y a une cinquantaine d'années avec l'avènement de l'énergie nucléaire. Les premières études ont porté sur les dégâts d'irradiation dans des composés métalliques sous irradiation neutronique. Dans ce travail, nous avons distingué deux façons d'utiliser les faisceaux d'ions:

- l'implantation, qui a pour effet d'introduire des ions supplémentaires dans les régions où ils sont arrêtés (objet du chapitre précédent),
- l'irradiation, qui consiste à faire traverser la région considérée par les ions pour en modifier les propriétés (objet de ce chapitre). Ces modifications peuvent consister à provoquer la précipitation d'espèces préalablement introduites dans une matrice (cas des verres dopés), ou bien à modifier la morphologie de particules obtenues au préalable par diverses méthodes.

### III. Irradiations aux électrons

Un moyen efficace d'accéder directement à la morphologie et à la structure de systèmes constitués de nanoparticules est de les observer directement à l'aide d'un microscope électronique à transmission. Cependant, les interactions électron-nanoparticule induisent inévitablement des changements, et dans le but d'évaluer les effets produits par des irradiations aux électrons ( $e^-$ ), un certain nombre d'études ont également été menées in situ.

Plusieurs phénomènes ont été observés au niveau de la structure des petites particules. Parmi les changements de structure observés, Wassermann *et al.* [12] ont mis en évidence un

changement du paramètre de maille: ils ont observé la contraction de petites particules d'argent (d'une taille de 3 à 18 nm), et ont interprété cette modification à partir de considérations de contraintes de surface. Le groupe de Tanaka [13] s'est particulièrement intéressé au comportement sous faisceau électronique de nanoparticules métalliques de nature différente (indium, palladium, molybdène), ayant des points de fusion différents ( $T_{f(\text{In})} = 430$  K,  $T_{f(\text{Pd})} = 1825$  K,  $T_{f(\text{Mo})} = 2893$  K). Pour les particules d'In et Pd d'une taille comprise entre 3 et 5 nm, des fluctuations dans leurs structures cristallines ont été observées dans le cas d'irradiations à un flux de  $6,25 \cdot 10^{19} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Les particules d'In d'une taille supérieure à 10 nm ont la possibilité de croître sous des flux de l'ordre de  $6,25 \cdot 10^{18} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Des flux plus élevés (de l'ordre de  $6,25 \cdot 10^{21} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les particules de Pd, et de  $6,25 \cdot 10^{23} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les particules de Mo) sont nécessaires pour dissoudre les particules.

D'autres modifications liées à la structure ont également été observées. Des irradiations à fort flux et à forte fluence ( $9,37 \cdot 10^{20} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) provoquent la formation de particules constituées de plusieurs domaines cristallisés de manière différente [14] [15].

Des phénomènes de mûrissement in situ ont également été observés. Klimenkov *et al.* [16] ont observé l'effet du faisceau électronique sur des nanoparticules de germanium élaborées par implantation dans des couches de silice. Alors qu'aucun précipité n'est observable après implantation, une exposition à un faisceau intense d'électrons provoque l'apparition de centres de nucléation, puis la croissance de clusters dans la région où la concentration en germanium est maximale, et ceci, à mesure que la fluence d'irradiation augmente. Ils ont évalué une augmentation de température de l'ordre de 20 à 30 K, température bien inférieure au seuil d'activation thermique pour la formation de clusters qui est de l'ordre de 1000 K pour le germanium [17]. Dans une étude plus récente [18], ils ont soumis des particules de germanium de 3 nm élaborées par implantation à une énergie de 12 keV dans  $\text{SiO}_2$  au faisceau électronique. Pour des irradiations à des fluences inférieures à  $2,5 \cdot 10^{23} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2}$ , ils ont constaté une réduction de la densité de clusters au profit d'une augmentation de leur taille jusqu'à 5 nm. Des irradiations à des fluences supérieures à  $2,5 \cdot 10^{23} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2}$  provoquent la cristallisation des clusters présents. Dans [19], Takeguchi *et al.* ont montré la cristallisation de clusters de silicium dans la silice sous faisceau électronique et à une température de 850 K. Ils ont également montré qu'il était possible de contrôler la taille des clusters en modifiant le diamètre du faisceau d'électrons. Cependant, Kachurin *et al.* [20] ont, quant à eux, constaté un phénomène contradictoire: l'irradiation, à température ambiante, provoque l'amorphisation des particules de silicium.



Dans notre cas, nous n'avons pas constaté de modifications notables lorsque nous observons nos systèmes dans des conditions classiques (température ambiante et faisceau électronique non condensé). Afin d'essayer de suivre l'évolution des particules sous faisceau, nous avons chauffé nos échantillons in situ dans le microscope.

### **III.1      Procédure expérimentale**

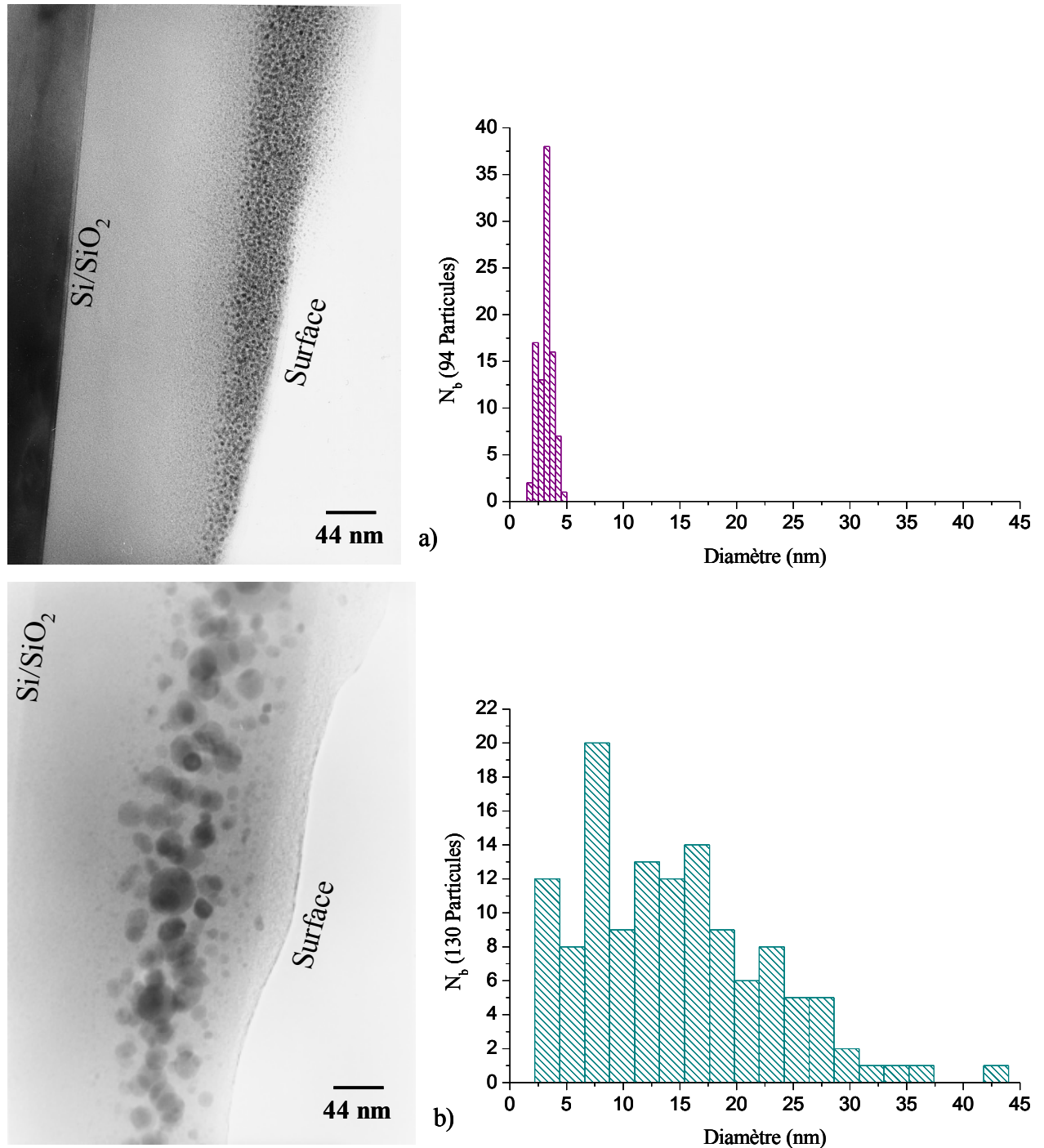
Le microscope électronique à transmission dont nous disposons à l'IPCMS est équipé d'un porte-échantillon programmable en température qui permet d'atteindre une température maximale de 873 K dans le cas où les lames minces sont collées sur des rondelles en cuivre. Il est, toutefois, possible de chauffer l'échantillon jusqu'à 1273 K dans le cas où celui-ci serait collé sur une rondelle en nickel.

Pour effectuer ces observations in-situ, nous avons tout d'abord préparé une lame mince polie mécaniquement par la méthode classique décrite dans l'annexe III. Dans un premier temps, l'échantillon est introduit dans le microscope et observé directement à température ambiante dans les conditions classiques d'observation. Puis, le faisceau électronique est coupé, et le chauffage est alors mis en route en respectant une montée en température de  $12 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Lorsque la température souhaitée est atteinte, la lame mince est à nouveau exposée au faisceau d'électrons que l'on condense sur une zone précise à irradier. Lorsque l'irradiation est terminée, le faisceau électronique est alors coupé, et l'échantillon est refroidi en baissant la température de  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### **III.2      Résultats expérimentaux**

Une première préparation a été réalisée sur un échantillon implanté à 77 K à une fluence de  $1.10^{17} \text{ Co}^+\cdot\text{cm}^{-2}$ . Comme nous l'avons vu dans la section III.1 du chapitre 2, nous avons obtenu une taille moyenne de 3,6 nm pour ces conditions particulières d'implantation.

Nous avons chauffé cet échantillon jusqu'à une température 873 K. La figure III.2-1 a) présente cet échantillon chauffé à 873 K in-situ dans le MET et exposé quelques secondes seulement au faisceau électronique, temps nécessaire pour prendre la photographie. La figure III.2-1 b) présente le même échantillon après 6 heures d'exposition au faisceau. On constate une importante diminution de la densité de particules au profit d'une large augmentation de leur taille lors de l'irradiation aux électrons à haute température. Après six heures d'irradiation à 873 K, la distribution s'est élargie de manière importante, et le diamètre moyen a augmenté jusqu'à une valeur moyenne de 14,5 nm, avec des particules ayant une taille maximale de 44 nm.

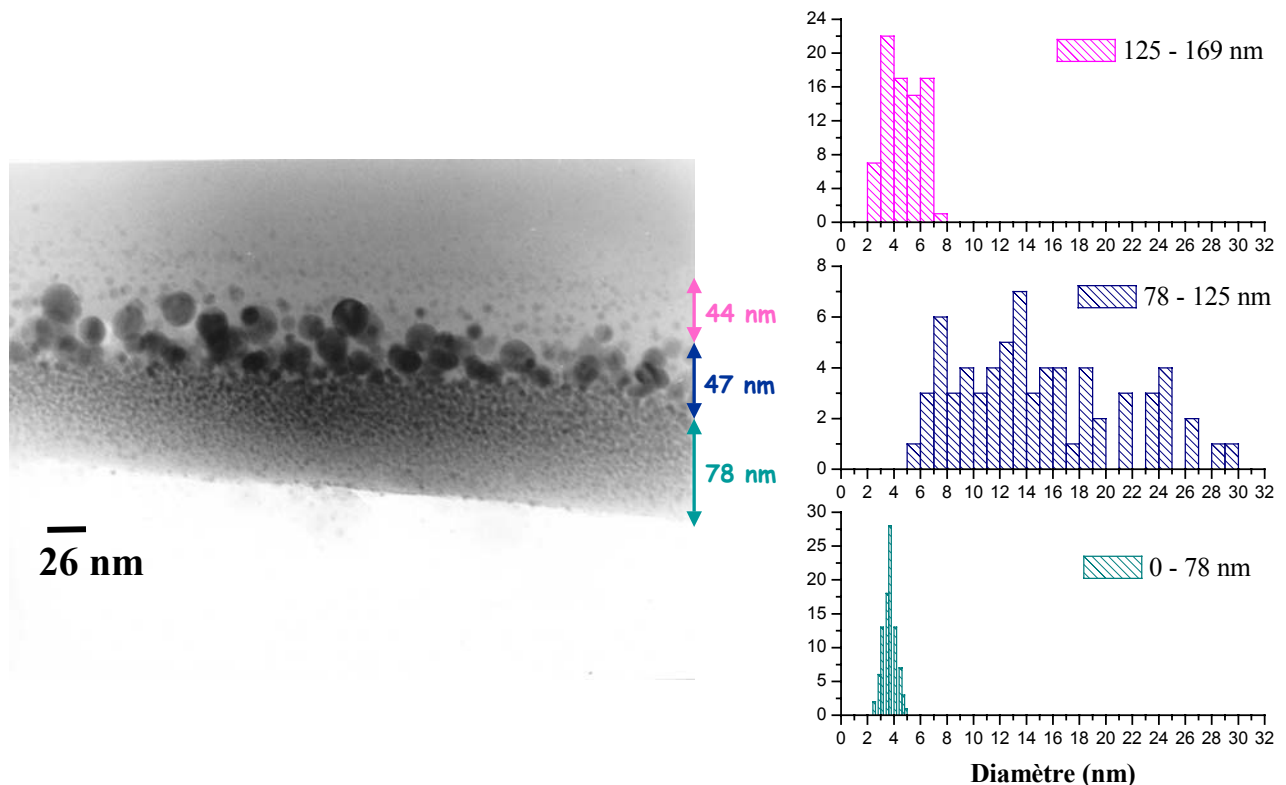


**Figure III.2-1** Images MET et distributions de taille d'un échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 77 K chauffé à 873 K in-situ dans le MET: a) après 3 à 10 secondes d'exposition au faisceau d'électrons, et b) après 6 heures d'exposition.

A titre de comparaison, il est intéressant de revenir sur la figure II.1-3 b) qui présente un échantillon implanté dans les mêmes conditions ( $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ , 77 K), et ayant subi un

recuit thermique sous argon à 873 K pendant 2 heures. Pour cet échantillon recuit, nous n'avons observé qu'une faible augmentation de la taille moyenne des particules.

Nous allons maintenant détailler les différentes étapes observées au cours de ce changement radical. Dès les premières minutes d'exposition au faisceau électronique, le système commence à évoluer. Après quelques dizaines de secondes seulement, on observe le mûrissement des particules situées à l'arrière de la région implantée (Fig. III.2-2), alors que les particules proches de la surface ne semblent pas être modifiées dans le même temps.

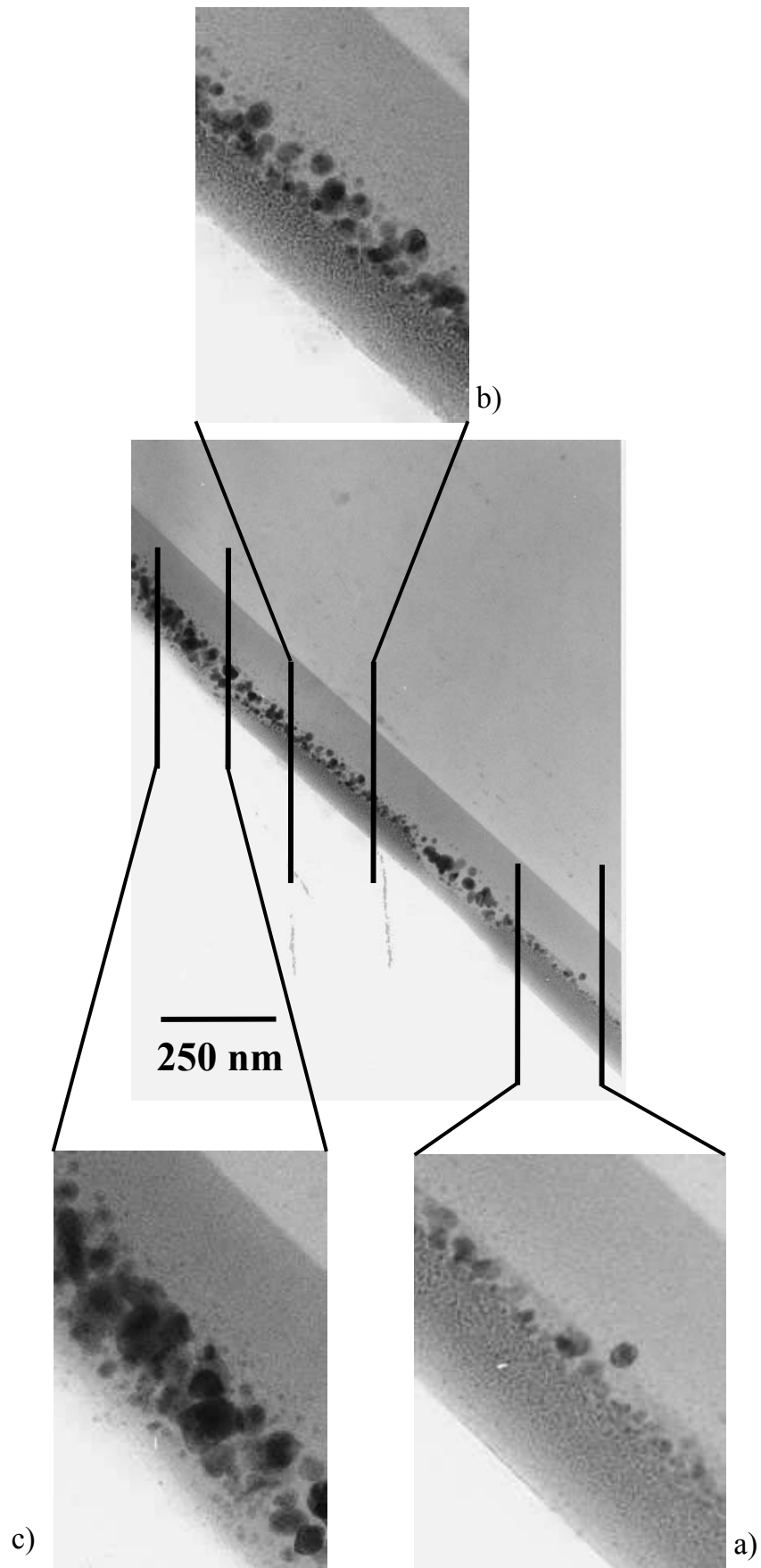


**Figure III.2-2** Image MET et distributions de taille de l'échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 77 K, et chauffé à 873 K in-situ dans le MET et exposé 20 minutes au faisceau électronique.

Ensuite, ce phénomène de mûrissement se propage à toutes les particules vers la surface. Après 6 heures d'irradiation aux électrons à une température de 873 K, on constate que le système s'est complètement transformé et n'évolue plus: comme nous l'avons mentionné précédemment, on observe alors des particules ayant un diamètre moyen de 14,5 nm (Fig. III.2-1 b). Après refroidissement de l'échantillon, nous ne constatons pas de nouvelles modifications du système.

Cette remarquable transformation de l'état de notre système n'est observée que dans le cas bien précis où l'échantillon est chauffé et irradié simultanément. Pour cela, nous nous sommes placés dans des conditions d'irradiation bien particulières: nous nous sommes placés à grandissement de 200 kX, en illuminant la surface définissant la surface du négatif sur l'écran d'observation.

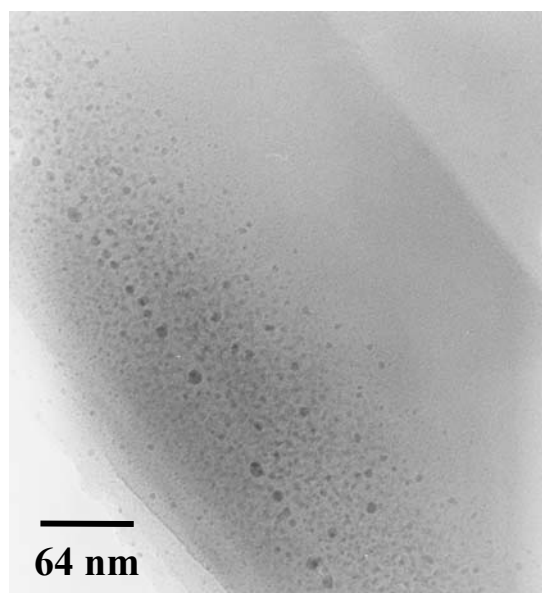
Sous ces conditions particulières d'irradiation, on peut aisément différencier une zone irradiée d'une zone non exposée de manière prolongée au faisceau d'électrons comme le montre la figure III.2-3.



**Figure III.2-3** Images MET de l'échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 77 K, chauffé à 873 K in-situ dans le MET puis irradié a) 3 à 10 secondes, b) 20 minutes et c) 6 heures.

La figure III.2-3 a) présente une zone irradiée dans les conditions détaillées précédemment pendant une dizaine de secondes: on observe une amorce de modifications des particules situées à l'arrière de la zone implantée. Le faisceau électronique est ensuite déplacé sur une autre zone que l'on irradie alors dans les mêmes conditions que précédemment. Après 20 minutes d'irradiation, on observe clairement le mûrissement de toutes les particules situées dans la région à l'arrière de la zone implantée (Fig. III.2-3 b). Enfin, en focalisant le faisceau et en irradiant pendant 6 heures une nouvelle zone, toujours dans les mêmes conditions, (Fig. III.2-3 c), on observe le mûrissement de l'ensemble des particules.

D'autre part, nous avons effectué un essai dans les mêmes conditions sur un échantillon implanté à  $2.10^{16} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$  à 77 K. Rappelons que pour cet échantillon, les observations en microscopie reportées dans la section III.4 du chapitre 2, avaient été relativement difficiles à cause de la faible taille des particules, et que nous n'avions pas pu observer directement leur présence. Nous avons alors supposé une taille des particules inférieure au nanomètre. Lorsque nous chauffons à 873 K et que nous exposons cet échantillon au faisceau d'électrons, nous observons le même comportement que dans le cas précédent (Fig. III.2-4).



**Figure III.2-4** Image MET d'un échantillon implanté à  $2.10^{16} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$  à 77 K, puis chauffé in-situ dans le MET à 873 K et exposé 6 heures au faisceau électronique.

D'autre part, nous avons également effectué une irradiation sur un échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$  à 77 K dans les conditions expérimentales, mais en chauffant à une température de 673 K seulement. Nous observons également des changements dans l'aspect des particules, mais de manière beaucoup moins spectaculaire.

Enfin, nous avons effectué ces traitements dans le microscope en chauffant in-situ à 873 K sur d'autres échantillons tel qu'un échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$  à 77 K et irradié aux ions à une fluence de  $10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ . Les comportements observés montrent les mêmes tendances que ceux décrits précédemment.

### **III.3 Conclusions**

Nous avons donc constaté que lorsque l'on expose nos échantillons au faisceau d'électrons dans des conditions classiques d'observation, le système n'est pas perturbé de manière notable. Si l'échantillon est, dans un premier temps, chauffé à une température élevée et maintenu à cette température pendant l'exposition aux électrons, le système n'est plus dans un état stable et évolue de manière considérable sous irradiation. Alors que l'échantillon est uniformément irradié par le faisceau électronique, les modifications interviennent tout d'abord dans les particules présentes dans la région située à l'arrière de la couche d'implantation. Ces particules semblent plus réactives au faisceau électronique que les particules plus proches de la surface. On peut donc supposer que cette sensibilité différente à l'exposition à un faisceau d'électrons provient de la nature différente des particules constituant chacune de ces deux régions.

Dans le chapitre 2, nous avons vu qu'il existait des particules de nature différente suivant leur position dans la région implantée. Les particules situées dans une région proche de la surface sont métalliques, alors que celles localisées à l'arrière de la couche implantée sont majoritairement des particules d'oxyde. Lors de leur traversée de l'échantillon implanté, les électrons cassent un certain nombre de petites particules, et grâce à la température élevée, les fragments obtenus peuvent diffuser et participer au mûrissement des autres particules présentes. Les particules d'oxyde étant plus sensibles au caractère réducteur des électrons que les particules métalliques, les modifications se produisent en premier lieu à l'arrière de la couche implantée. Afin de vérifier si ce mûrissement, qui a lieu dans un premier temps à



l'arrière de la zone d'implantation, était lié à la présence des particules d'oxyde, il aurait été intéressant d'effectuer une réduction sous hydrogène de l'échantillon avant de l'exposer au faisceau électronique à haute température. Pour des questions de temps et de disponibilité de la pièce chauffante du MET, nous n'avons pas pu réaliser cette expérience dans le cadre de ce travail.

## IV. Irradiations aux ions lourds

Enfin, dans une dernière partie, nous avons également étudié l'influence de faisceaux d'ions lourds énergétiques sur la structure et la morphologie de nanoparticules formées par implantation ionique. Dans le cas des irradiations aux ions lourds, nous avons vu que ce sont les dépôts d'énergie électronique qui interviennent dans les éventuelles modifications de nos systèmes. Une partie de l'énergie perdue est déposée dans une zone de quelques nanomètres autour de la trajectoire de l'ion, l'énergie restante se trouve transportée plus loin par les électrons énergétiques résultants.

Dans le régime des basses vitesses, les collisions élastiques dominent et l'énergie est directement transférée aux atomes de la cible. Les modifications induites dans ce cas dépendent "exclusivement" des propriétés de diffusion de l'espèce implantée, et des défauts créés, sur leur probabilité de s'annihiler, de se rassembler et sur leur capacité à induire des transitions de phase stables ou métastables.

La nature du matériau est encore plus décisive en ce qui concerne les modifications induites dans le régime des hautes vitesses où les collisions inélastiques dominent. Dans ce cas, la capacité à induire des modifications dans les matériaux est majoritairement déterminée par l'efficacité et la rapidité du transfert de l'énergie des électrons au réseau de la cible. Des effets spectaculaires peuvent être observés lorsque des densités extrêmement élevées de dépôt d'énergie sont atteintes.

Ces dernières années, d'importants progrès ont été accomplis dans la compréhension et le contrôle des modifications induites par les ions énergétiques dans les matériaux. Des simulations numériques ont été effectuées et ont été capables de tester des approches plus

empiriques (pointe thermique, explosion coulombienne). Des effets non linéaires et des seuils ont été observés en fonction du dépôt d'énergie.

Comme nous l'avons mentionné dans la section concernant l'implantation, lorsqu'un ion pénètre dans la matière, il perd progressivement son énergie lors de multiples collisions avec les atomes de la cible. Ces collisions peuvent être de nature nucléaire, à basse énergie, ou bien électronique, à plus haute énergie. Dans le cas de nos irradiations post-implantation aux ions lourds, nous ne nous intéresserons qu'aux processus électroniques, les processus nucléaires étant négligeables.

Les premiers à avoir observé des traces amorphes créées par le passage d'ions lourds dans du mica furent Silk et Barnes en 1959 [21]. La distribution spatiale de fluence autour du passage d'un ion est un paramètre important pour la création et la taille des traces dans un matériau cible. L'influence de cette distribution a été observée dans  $Y_3Fe_5O_{12}$ . Ainsi, Meftah *et al.* ont montré que pour un même pouvoir d'arrêt électronique [22]:

- le rayon de traces effectif déduit des expériences à faible énergie, est supérieure à celui déduit des expériences à haute énergie,
- le seuil de création de traces se trouve déplacé vers les faibles pouvoirs d'arrêt lorsque la vitesse du projectile diminue.

Selon la valeur du ralentissement électronique, il a donc été mis en évidence 5 types d'endommagement (Fig. III.3-1):

- (I) dans ce domaine (non représenté sur la figure), les défauts résultent des chocs nucléaires, et ne sont pas induits par  $dE/dx_{el}$ ;
- (II) une suite de sphères endommagées bien séparées;
- (III) un recouvrement partiel de ces sphères endommagées;
- (IV) un cylindre de désordre discontinu;
- (V) un cylindre de désordre continu.

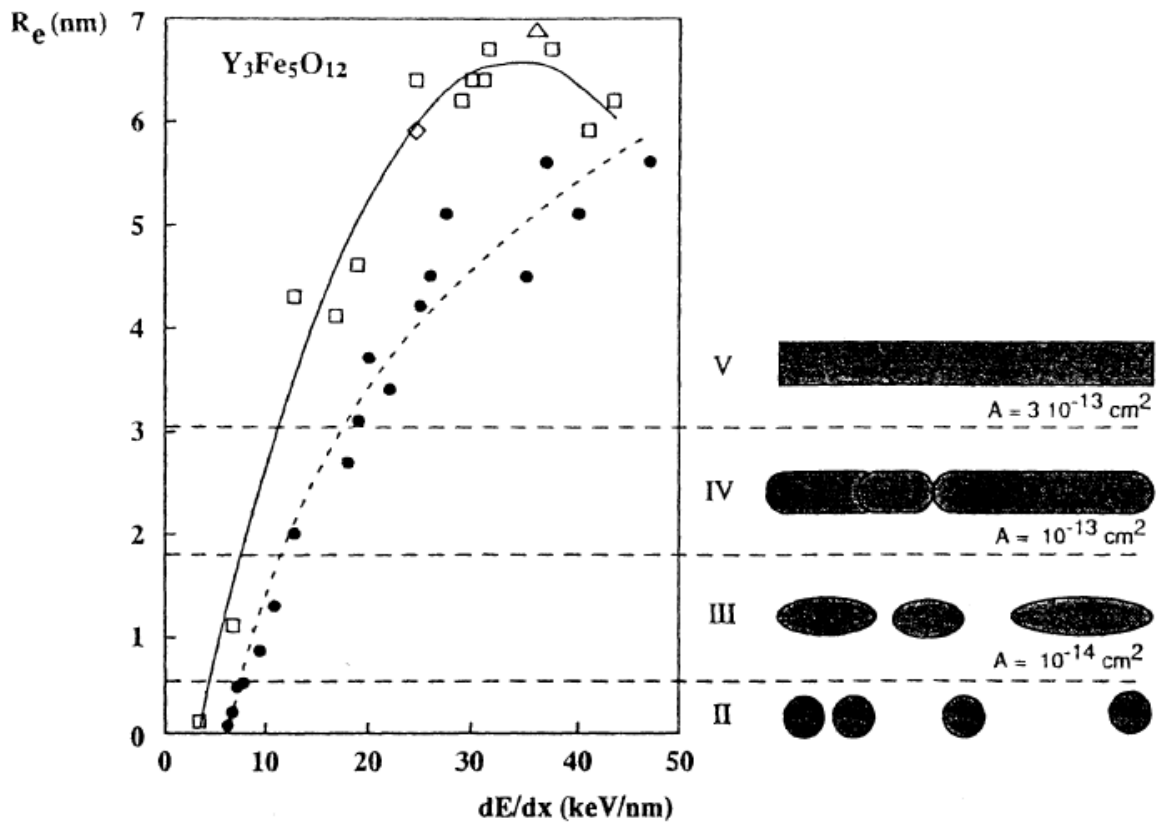


Figure III.3-1 Evolution du rayon effectif des traces et des défauts d'irradiations induits dans  $Y_3Fe_5O_{12}$  en fonction du pouvoir d'arrêt électronique pour deux régimes de vitesse.

De nombreuses études ont été menées et divers modèles ont été développés pour tenter d'expliquer les modifications induites par les irradiations.

#### IV.1 Modèle de la Pointe Thermique

Ce modèle a été proposé pour la première fois dans les années 20 [23], et fut appliqué dans le cas des métaux par Seitz [24]. Dans ce modèle, l'énergie perdue par le ralentissement d'un ion lourd est dispersée par thermalisation des électrons de la cible dans un temps de  $10^{-15}$ - $10^{-14}$  s, puis transférée aux atomes du réseau par des interactions électron/électron et électron/phonon en  $10^{-13}$ - $10^{-12}$  s [25]. Le transfert de l'énergie des électrons au réseau va dépendre de la nature du matériau considéré (métaux, isolants).

L'élévation locale de la température peut engendrer l'apparition d'une phase liquide, voire même vaporisée dans certains cas, qui sera ensuite gelée par la trempe qui suit. La région cylindrique de matière amorphe ainsi créée est connue sous le nom de trace.

L'élévation de température est régie par deux équations couplées gouvernant la diffusion de l'énergie thermique sur les électrons et sur le réseau d'atomes. Dans une symétrie cylindrique, ces équations s'écrivent:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla (K_e \cdot \nabla T_e) - g(T_e - T_a) + B(r, t),$$

$$C_a \frac{\partial T_a}{\partial t} = \nabla (K_a \cdot \nabla(T_a)) + g(T_e - T_a),$$

où:  $T_e$  et  $T_a$  sont les températures des électrons et du réseau atomique respectivement,

$C_e$  et  $C_a$  sont les chaleurs spécifiques des électrons et du réseau,

$K_e$  et  $K_a$  sont les conductivités thermiques des électrons et du réseau,

$g$  est la constante de couplage électron/phonon.

## IV.2 Modèle de l'Explosion Coulombienne

Ce modèle fut proposé dans les années 70 par Fleischer [26]. Dans ce modèle, lors de son passage, l'ion énergétique crée le long de sa trajectoire une forte densité d'ionisations qui va engendrer une répulsion coulombienne des ions ainsi formés. Cette violente explosion a lieu dans un intervalle de temps compris entre  $10^{-15}$  et  $10^{-14}$  s. Cependant, ce mouvement des atomes ne peut se produire qu'à deux conditions: (i) tout d'abord, il faut que les forces de répulsion électrostatique soient supérieures aux forces de liaison des atomes, (ii) ensuite, il faut que ce mouvement des atomes ait lieu avant que les électrons, attirés par cette forte concentration de charges positives, ne viennent neutraliser l'ensemble, autrement dit, que le milieu soit isolant.

## IV.3 Etat de l'art

Comme nous l'avons souligné précédemment, les faisceaux énergétiques peuvent être utilisés dans divers buts. L'un d'eux peut être de provoquer la précipitation d'espèces déjà présentes dans une matrice. Ila *et al.* [27] ont démontré qu'en irradiant avec des ions Si à haute énergie une matrice préalablement implantée, il était possible de former des clusters d'or. La taille des clusters augmente avec la fluence d'irradiation. Ils ont montré que le processus de précipitation était relié à l'énergie déposée par les excitations électroniques.

Dans une autre étude plus récente [28], les mêmes auteurs ont montré qu'en réduisant largement la fluence d'implantation, la nucléation pouvait également être induite lors de telles irradiations.

Une autre méthode permettant d'obtenir des particules au moyen de faisceaux énergétiques réside dans le mixage ionique. Van der Weg *et al.* [29] furent les premiers, dès 1973, à mettre en évidence la formation de siliciure de palladium durant l'irradiation d'un film de palladium déposé sur un substrat de silicium avec des ions argon. De la même façon, Garrido *et al.* [30] ont obtenu des clusters d'argent par irradiation de multi-couches SiO<sub>2</sub>/Ag à l'aide d'un faisceau de <sup>197</sup>Au de 4,5 MeV. Birtcher *et al.* [31] ont observé, in situ dans un microscope électronique à transmission, l'effet des irradiations sur des multicouches SiO<sub>2</sub>/Ag/SiO<sub>2</sub> avec des ions Xe<sup>+</sup> de 400 keV. A mesure que la fluence d'irradiation augmente, le film d'argent se transforme en un système composé de particules non sphériques d'environ 30 nm de diamètre et de petits clusters métalliques d'argent de 2 à 4 nm.

Schmidt *et al.* [32] ont mentionné un phénomène de mûrissement d'Ostwald inverse lors de l'irradiation avec des ions Au de 4,5 MeV de nanoclusters d'or formés par implantation dans une couche de silice. Les précipités obtenus après implantation sont cristallins et ont une taille moyenne de 4,2 nm. Ils ont constaté une diminution de la taille moyenne des clusters d'or et une augmentation de leur densité à mesure que la fluence d'irradiation augmentait. Ce phénomène de mûrissement des petits clusters aux dépens des plus gros avait déjà été mentionné par Rizza *et al.* [33] lors de l'irradiation de multicouches SiO<sub>2</sub>/Au/SiO<sub>2</sub>, après une fluence d'irradiation de  $5.10^{15}$  Au.cm<sup>-2</sup> aboutissant à la formation de larges régions de 20 à 40 nm qui tendent à devenir sphériques. Si ce système est irradié jusqu'à  $1,5.10^{16}$  Au.cm<sup>-2</sup>, ces particules deviennent sphériques, et, autour de ces larges particules, il y a apparition d'un anneau de petits clusters de 6 à 10 nm.

Un autre phénomène a été mis en évidence lors de l'irradiation de matériaux amorphes: ces matériaux subissent une déformation plastique anisotrope lorsqu'ils sont irradiés. Ils se contractent dans une direction parallèle au faisceau, et se dilatent dans la direction perpendiculaire. En 1983, le groupe de Klaumünzer a mis en évidence cette déformation dans Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub> irradié avec des ions Kr à 285 MeV [34]. De même, l'irradiation avec des ions Xe de 360 MeV d'une couche de Co<sub>75</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>10</sub> amorphe à une fluence de  $1,7.10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup> a provoqué une augmentation de 15 % de deux dimensions perpendiculaires au

faisceau, alors que l'épaisseur de la partie irradiée a diminué d'environ 30 % (effet de "martèlement") [35].

Des déformations ont également été observées sur des nanoparticules irradiées à haute énergie. Ainsi, van Dillen *et al.* [36] ont irradié des colloïdes sphériques de silice d'un diamètre de 1  $\mu\text{m}$  avec des ions Au de 2 à 16 MeV avec des fluences variant de  $2 \cdot 10^{14}$  à  $11 \cdot 10^{14}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ . Ces irradiations provoquent une déformation des particules sphériques en ellipsoïdes oblates. Berthelot *et al.* [37] ont également utilisé des ions énergétiques pour irradier une poudre, composée de particules d'oxyde d'étain de taille comprise entre 50 et 150 nm. Les grains les plus gros ont explosé en des clusters plus petits ( $\sim 20$  nm), alors que les plus petits ont disparu.

Dans la suite de ce travail, nous avons donc utilisé les ions lourds énergétiques pour modifier nos systèmes préalablement implantés. Nos échantillons ont donc été irradiés au Vivitron, accélérateur disponible à l'Institut de Recherches Subatomiques (IReS) de Strasbourg (Annexe V).

#### IV.4 Procédure expérimentale

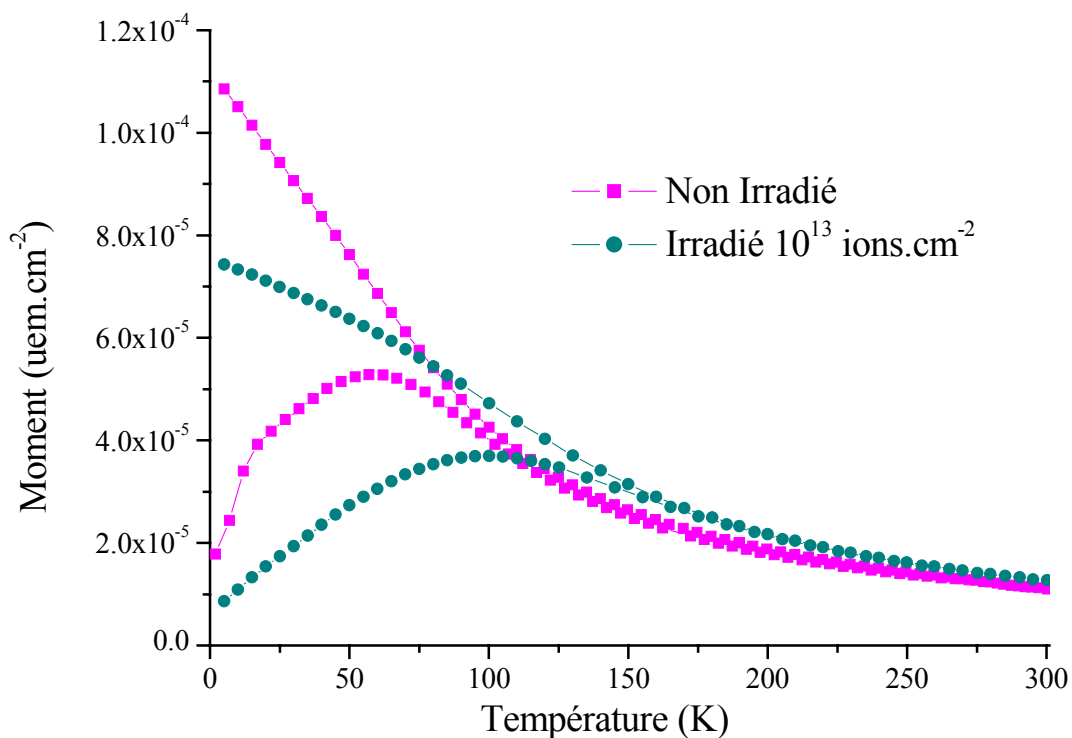
Tous nos échantillons implantés ont été irradiés avec de l'iode à deux énergies, 200 MeV ( $^{127}\text{I}^{13+}$ ) et 400 MeV ( $^{127}\text{I}^{26+}$ ), et à température ambiante. Suivant l'énergie du faisceau, les irradiations ont été faites à des courants différents. Dans le cas de l'irradiation à une énergie de 200 MeV, le courant a été maintenu à des valeurs de l'ordre de  $5 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Pour cette énergie, les échantillons ont été irradiés à des fluences comprises entre  $10^{11}$  et  $10^{14}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  à un flux de  $3 \cdot 10^9$  ions. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Dans le cas de l'irradiation à 400 MeV, le courant était beaucoup plus faible, et restait inférieur au  $\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Pour cette raison, afin de limiter les temps d'irradiation, nous nous sommes limités à des irradiations à des fluences de  $10^{11}$  et  $10^{13}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ .

#### IV.5 Résultats expérimentaux

### IV.5.1 Implantations à basse température

Chacun des échantillons implantés ( $2.10^{16}$ ,  $5.10^{16}$  et  $1.10^{17}$   $\text{Co}^+.\text{cm}^{-2}$ ) a été irradié à des fluences de  $10^{11}$  et  $10^{13}$   $\text{ions}.\text{cm}^{-2}$ . De plus, l'échantillon implanté à  $1.10^{17}$   $\text{Co}^+.\text{cm}^{-2}$  a été irradié à une fluence supplémentaire de  $10^{14}$   $\text{ions}.\text{cm}^{-2}$ .

La figure IV.5-1 montre les courbes ZFC/FC mesurées sous un champ magnétique extérieur de 20 Oe pour l'échantillon implanté à  $1.10^{17}$   $\text{Co}^+.\text{cm}^{-2}$  à 77 K, et de 10 Oe pour ce même échantillon irradié à  $10^{13}$   $\text{ions}.\text{cm}^{-2}$ .



**Figure IV.5-1** Courbes ZFC/FC pour l'échantillon implanté à  $1.10^{17}$   $\text{Co}^+.\text{cm}^{-2}$  à 77 K (-■-) et irradié à  $10^{13}$   $\text{ions}.\text{cm}^{-2}$  (-●-).

Ces courbes ZFC/FC (Fig. IV.5-1) indiquent une augmentation de la température de blocage pour l'échantillon irradié à  $10^{13}$   $\text{ions}.\text{cm}^{-2}$ , impliquant une augmentation de la taille moyenne des particules. L'élargissement de la courbe ZFC pour l'échantillon irradié suggère un élargissement de la distribution de taille des particules. Pour cet échantillon, on remarque également la disparition du premier épaulement visible sur la courbe ZFC de l'échantillon

brut d'implantation, suggérant la disparition des plus petites particules responsables de ce premier maximum. Cette augmentation de la taille moyenne des particules est directement observable sur les images MET enregistrées pour chacun de ces deux échantillons (Fig. IV.5-2).

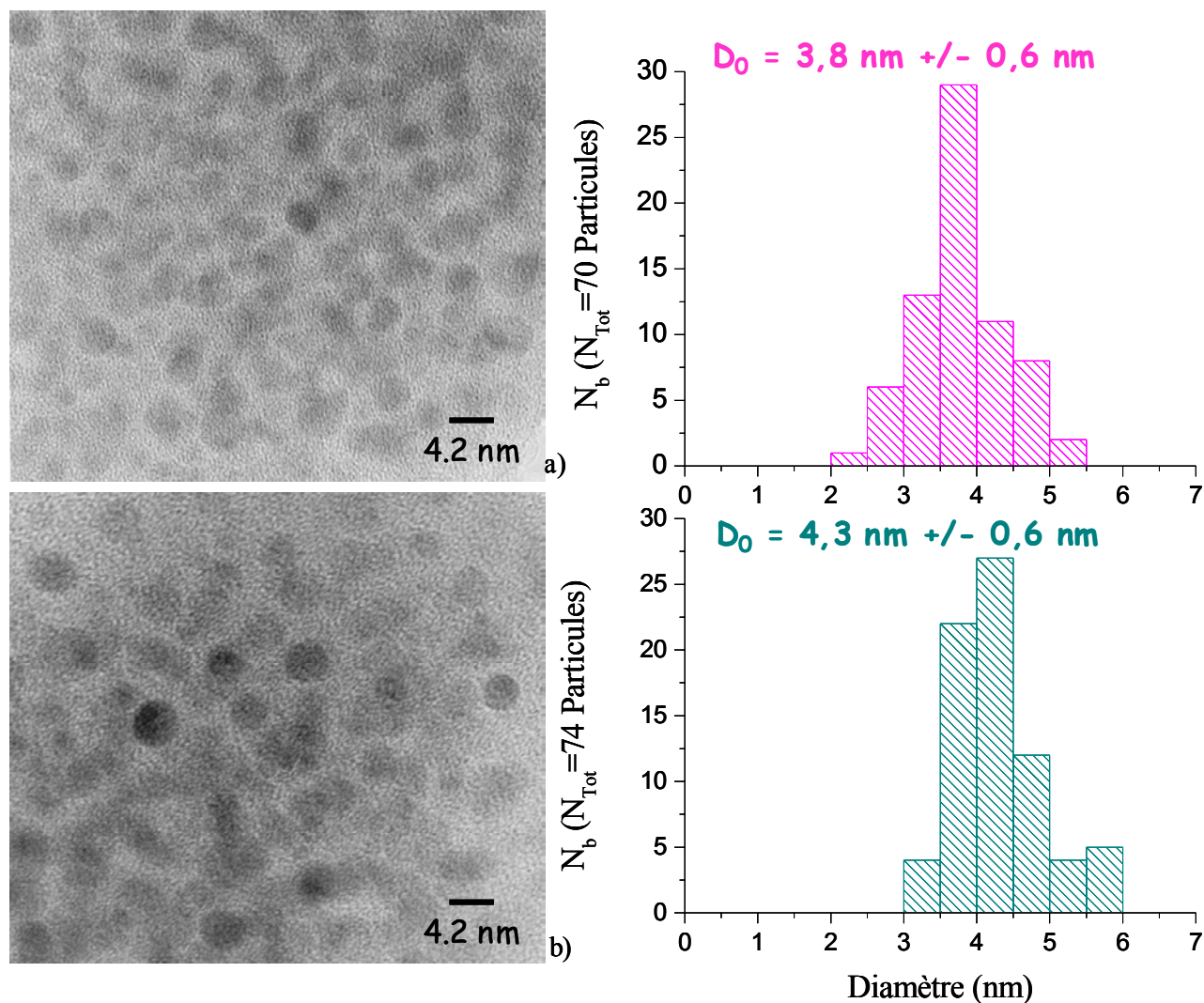


Figure IV.5-2 Images MET et distributions de taille pour des échantillons a) implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$  à 77 K puis b) irradié à  $10^{13} \text{ ions.cm}^{-2}$ .

Ce même phénomène de mûrissement des particules après irradiation a été confirmé sur les courbes ZFC/FC pour l'échantillon implanté à  $2.10^{16} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$  et irradié aux mêmes fluences de  $10^{11}$  et  $10^{13} \text{ ions.cm}^{-2}$ .



### IV.5.2 Implantations à haute température

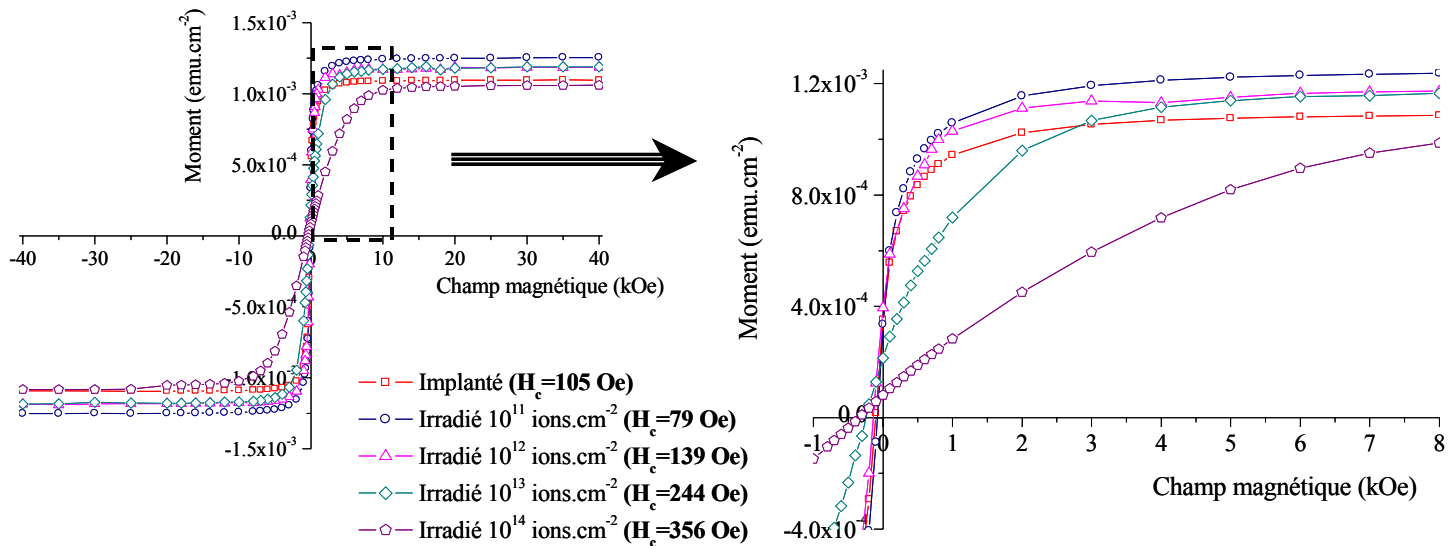
Une série plus complète d'irradiations, résumée dans le tableau IV.5-1, a été effectuée sur les échantillons implantés à haute température.

Fluence d'implantation	Fluence d'irradiation (ions.cm <sup>-2</sup> )						
	1.10 <sup>11</sup>	5.10 <sup>11</sup>	1.10 <sup>12</sup>	1.10 <sup>13</sup>	3.10 <sup>13</sup>	6.10 <sup>13</sup>	1.10 <sup>14</sup>
2.10 <sup>16</sup> Co <sup>+</sup> .cm <sup>-2</sup>	***			***			
5.10 <sup>16</sup> Co <sup>+</sup> .cm <sup>-2</sup>	***			***		***	***
1.10 <sup>17</sup> Co <sup>+</sup> .cm <sup>-2</sup>	***	***	***	***	***	***	***

**Tableau IV.5-1 Récapitulatif des irradiations réalisées sur les échantillons implantés à 873 K.**

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux échantillons implantés à 1.10<sup>17</sup> Co<sup>+</sup>.cm<sup>-2</sup> et irradiés à des fluences de 10<sup>11</sup>, 10<sup>12</sup>, 10<sup>13</sup> et 10<sup>14</sup> ions.cm<sup>-2</sup> (repérés par \*\*\* dans le tableau IV.5-1).

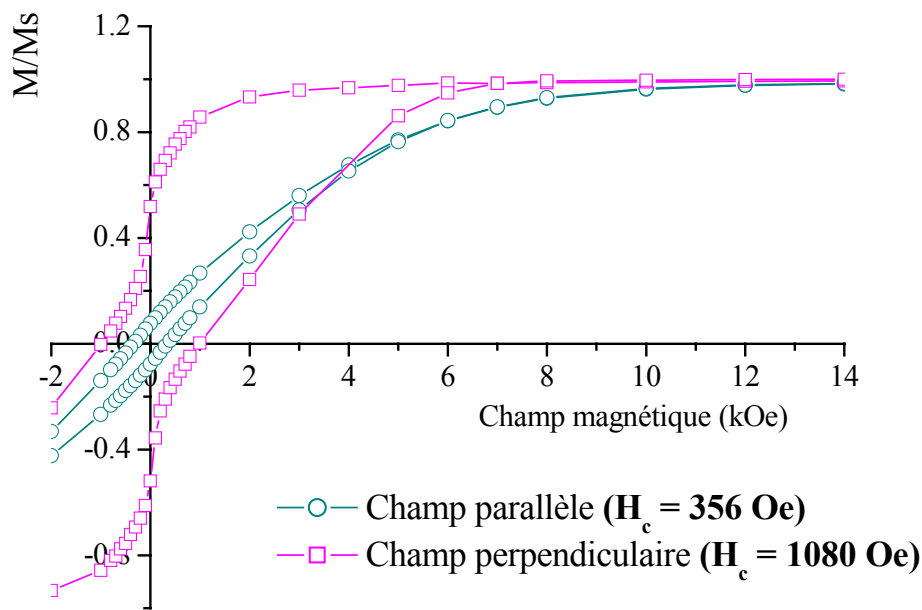
La figure IV.5-3 donne les cycles d'aimantation enregistrés à température ambiante pour ces échantillons implantés et irradiés.



**Figure IV.5-3** Cycles d'hystérèse corrigés et valeurs des champs coercitifs mesurés à 295 K pour les échantillons implantés à  $1.10^{17} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$  à 873 K et irradiés à des fluences comprises entre  $10^{11}$  et  $10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ .

On peut tout d'abord noter un changement de forme dans les cycles d'aimantation en fonction de la fluence d'irradiation: pour les plus fortes fluences d'irradiation,  $10^{13}$  et  $10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ , des champs magnétiques plus importants sont nécessaires pour atteindre la saturation. Nous observons également une augmentation de la valeur des champs coercitifs (indiqués sur la figure IV.5-3), en particulier pour ces deux plus fortes fluences d'irradiation.

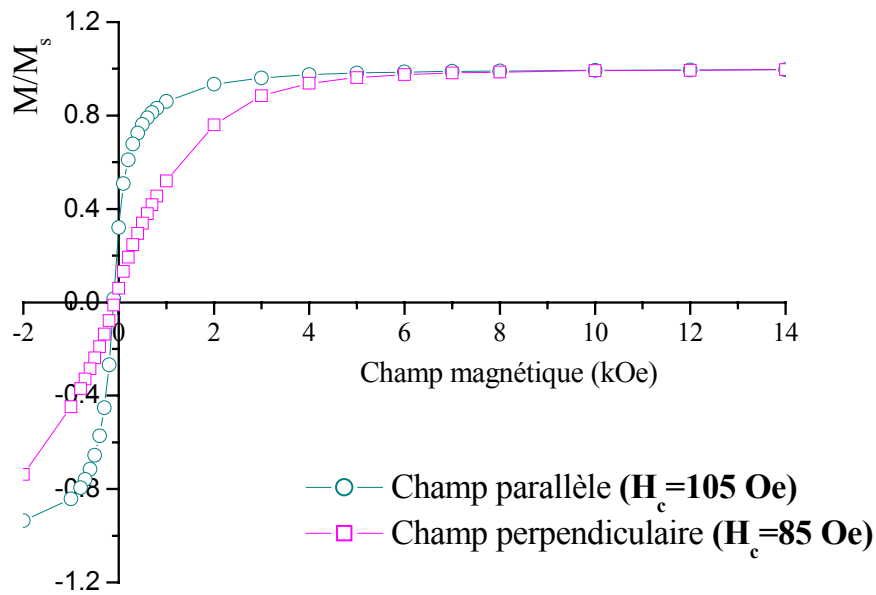
Suite à l'observation de ce comportement particulier suggérant l'apparition d'une anisotropie dans les systèmes irradiés, nous avons entrepris d'effectuer des mesures en appliquant le champ magnétique extérieur dans une direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon (correspondant à une direction parallèle au faisceau d'irradiation). La figure IV.5-4 montre les cycles d'hystérèse mesurés à 295 K pour l'échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$  et irradié à une fluence de  $10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ . Ces cycles ont été enregistrés pour des champs magnétiques extérieurs appliqués dans des directions parallèle et perpendiculaire à la surface implantée et irradiée. De plus, ces cycles sont normalisés par rapport à leurs aimantations à saturation respectives pour les raisons mentionnées dans la section II.4 de l'annexe II.



**Figure IV.5-4** Cycles d'hystérèse normalisés mesurés à 295 K pour l'échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 873 K et irradié à  $10^{14} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$  en appliquant le champ magnétique dans une direction parallèle (-o-) et perpendiculaire (-□-) à la surface implantée et irradiée.

Sur ces cycles, on note une différence spectaculaire qui se manifeste par un comportement plus progressif lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement à la surface implantée. Cette asymétrie confirme une anisotropie magnétique dans une direction perpendiculaire à la surface des échantillons pour des irradiations à forte fluence. De plus, dans le cas d'un champ magnétique appliqué perpendiculairement à la surface, on observe une valeur gigantesque du champ coercitif, de l'ordre de 1000 Oe, alors qu'il n'est que de 356 Oe dans le cas où le champ magnétique est appliqué dans une direction parallèle. Cette direction perpendiculaire à la surface correspond à la direction du faisceau incident d'irradiation.

A titre de comparaison, la figure IV.5-5 donne les cycles mesurés dans les mêmes conditions avec un champ parallèle et perpendiculaire à la surface implantée pour un échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 873 K, mais non irradié. On observe également une légère différence entre ces deux cycles. O. Cíntora-González [38] avait attribué cette différence aux probables interactions entre particules qui tendraient à rapprocher leur comportement à celui d'un film, induisant ainsi une direction de facile aimantation.



**Figure IV.5-5** Cycles d'hystérèse normalisés mesurés à 295 K pour l'échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$  à 873 K avec un champ magnétique appliqué dans une direction parallèle (-○-) et perpendiculaire (-□-) à la surface implantée.

Dans le tableau IV.5-2, nous avons résumé les quantités de cobalt se trouvant sous forme métallique pour chacun des échantillons irradiés. Ces valeurs ont été déduites des valeurs d'aimantation à saturation des cycles d'hystérèse mesurés à 5 K, en admettant que l'aimantation à saturation est celle du cobalt massif. Les concentrations RBS figurant dans ce tableau pour les échantillons irradiés correspondent à la concentration mesurée pour l'échantillon brut d'implantation.

Fluence d'irradiation (ions.cm <sup>-2</sup> )	Brut	1.10 <sup>11</sup>	1.10 <sup>12</sup>	1.10 <sup>13</sup>	1.10 <sup>14</sup>
Concentration Co <sup>+</sup> RBS (at.cm <sup>-2</sup> )	9,8.10 <sup>16</sup>	9,8.10 <sup>16</sup>	9,8.10 <sup>16</sup>	9,8.10 <sup>16</sup>	9,8.10 <sup>16</sup>
Concentration Co <sup>0</sup> Squid (at.cm <sup>-2</sup> )	7,13.10 <sup>16</sup>	7,13.10 <sup>16</sup>	7,65.10 <sup>16</sup>	7,52.10 <sup>16</sup>	7,49.10 <sup>16</sup>
Co <sup>0</sup> /Co <sup>+</sup>	72,8%	72,8%	78,1%	76,8%	76,4%

**Tableau IV.5-2 Quantités de cobalt présent sous forme métallique dans les échantillons implantés à 1.10<sup>17</sup> Co<sup>+</sup>.cm<sup>-2</sup> à 873 K et irradiés à des fluences comprises entre 1.10<sup>11</sup> et 1.10<sup>14</sup> ions.cm<sup>-2</sup>.**

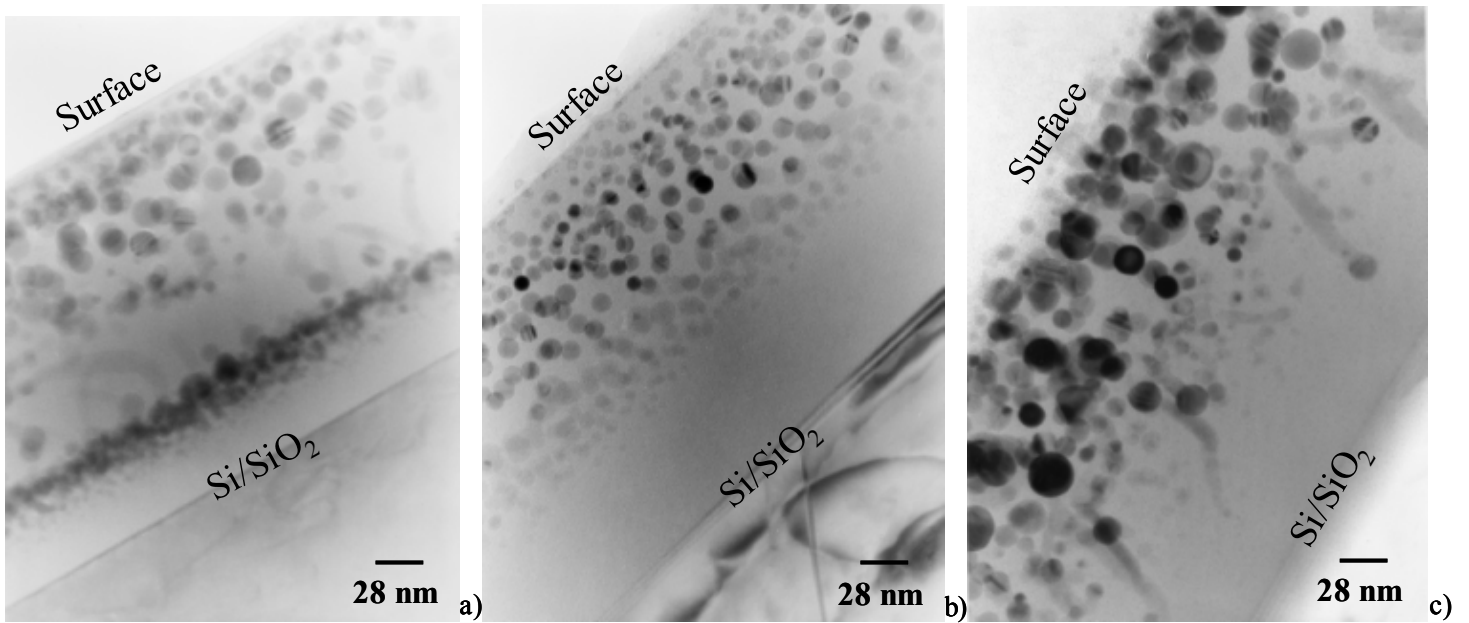
D'autre part, la microscopie électronique nous a permis d'observer directement les changements induits par les irradiations sur les particules. Dans un premier temps, nous allons présenter les images obtenues pour les irradiations à faible fluence (repérées par \*\*\* dans le tableau IV.5-3):

Fluence d'implantation	Fluence d'irradiation (ions.cm <sup>-2</sup> )						
	1.10 <sup>11</sup>	5.10 <sup>11</sup>	1.10 <sup>12</sup>	1.10 <sup>13</sup>	3.10 <sup>13</sup>	6.10 <sup>13</sup>	1.10 <sup>14</sup>
2.10 <sup>16</sup> Co <sup>+</sup> .cm <sup>-2</sup>	***			***			
5.10 <sup>16</sup> Co <sup>+</sup> .cm <sup>-2</sup>	***			***		***	***
1.10 <sup>17</sup> Co <sup>+</sup> .cm <sup>-2</sup>	***	***	***	***	***	***	***

**Tableau IV.5-3 Récapitulatif des irradiations réalisées sur les échantillons implantés à 873 K.**

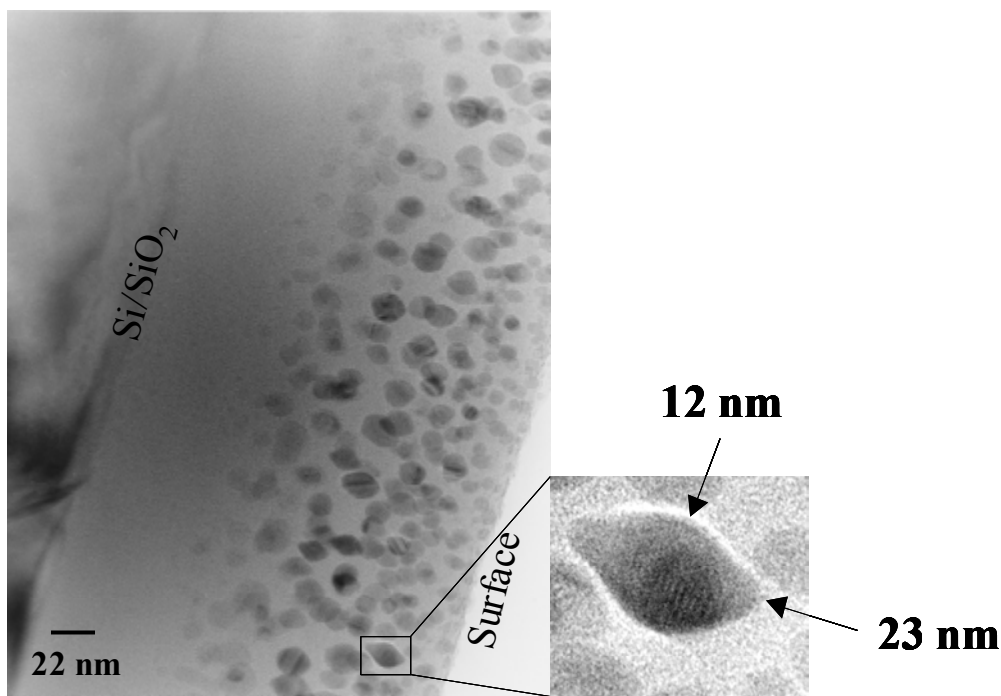
La figure IV.5-6 permet de comparer la morphologie d'un échantillon brut et de deux échantillons irradiés à des fluences de 10<sup>11</sup> et 10<sup>12</sup> ions.cm<sup>-2</sup>. Tout d'abord, comme dans le cas d'un recuit post-implantation, on peut à nouveau remarquer la disparition de la répartition particulière des particules en deux régions distinctes observée dans l'échantillon brut d'implantation, et ce, dès la plus faible fluence d'irradiation. De plus, grâce aux distributions

de taille, on constate une augmentation de la taille moyenne pour les systèmes irradiés: le diamètre moyen a augmenté de 9,7 nm à 14,7 nm pour l'irradiation à  $10^{12}$  ions.cm<sup>-2</sup>.



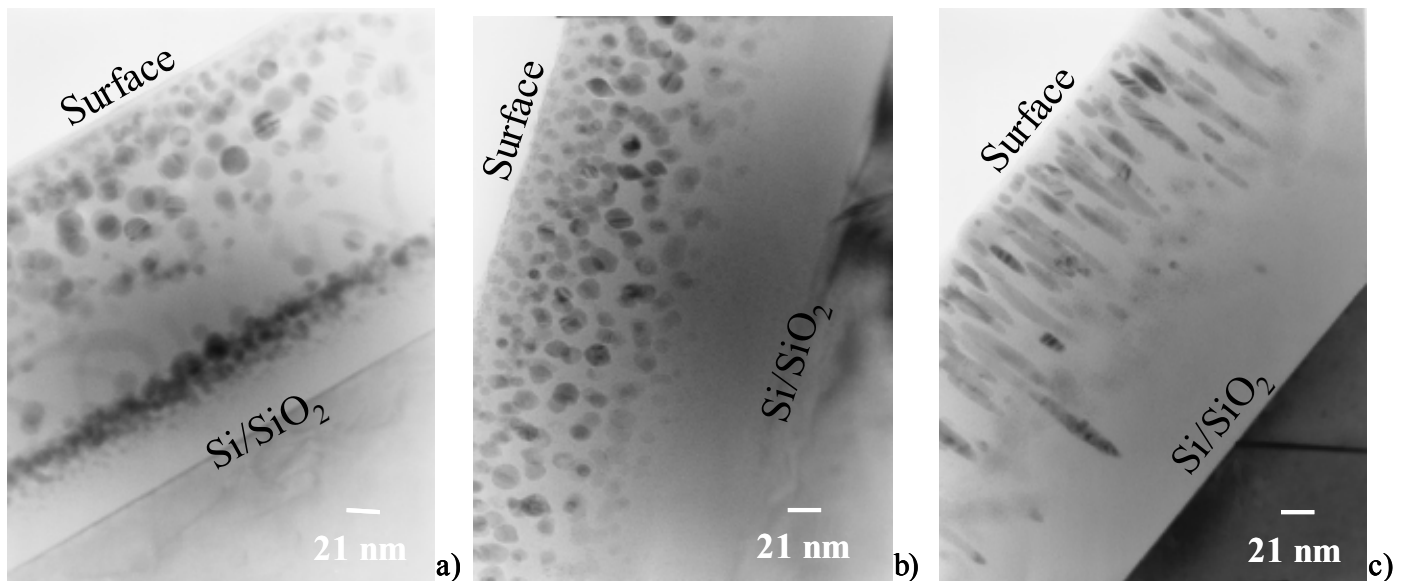
**Figure IV.5-6** Images MET a) d'un échantillon implanté à  $1.10^{17}$  Co<sup>+</sup>.cm<sup>-2</sup> à 873 K, et irradié à b)  $10^{11}$  et c)  $10^{12}$  ions.cm<sup>-2</sup>.

La figure IV.5-7, quant à elle, montre un échantillon irradié à une fluence de  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>. On constate clairement un changement de forme observable dans un certain nombre de particules. Ces particules adoptent une forme particulière "de citron" avec la dimension la plus grande dans une direction perpendiculaire à la surface. Les distributions de taille effectuées d'une part dans une direction parallèle et, d'autre part, dans une direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon, confirme cette tendance. L'encart de la figure IV.5-7 donne les dimensions des deux axes d'une particule déformée.



**Figure IV.5-7** Image MET d'un échantillon implanté à  $1.10^{17}$  Co<sup>+</sup>.cm<sup>-2</sup> à 873 K et irradié à  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup> (En encart: particule déformée par l'irradiation, et ayant adoptée une forme de "citron").

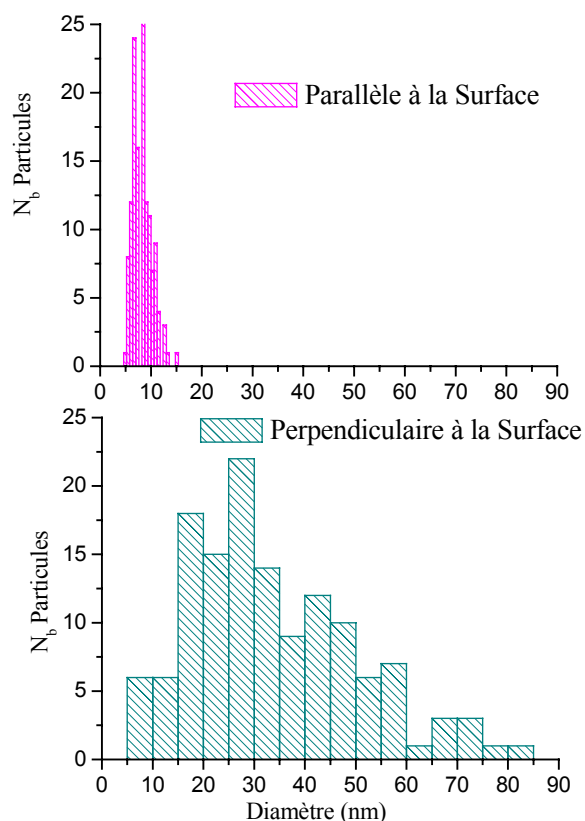
La figure IV.5-8 présente les images d'un échantillon implanté brut, ainsi que deux échantillons irradiés à fortes fluences ( $10^{13}$  et  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>). Comme nous l'avons souligné sur la figure précédente, seul un certain nombre de particules ont subi un changement de forme dans le cas de l'irradiation à  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>. Ceci n'est plus le cas pour l'irradiation à  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup> où l'on observe maintenant que l'ensemble des particules ont adopté des formes d'ellipsoïdes.



**Figure IV.5-8** Images MET d'échantillons a) implantés à  $1.10^{17}$  Co<sup>+</sup>.cm<sup>-2</sup> à 873 K et irradié à b)  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup> et c)  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>.

Pour cet échantillon irradié à  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup> les distributions de taille (Fig. IV.5-9) indiquent une taille moyenne de 9,5 nm dans une direction parallèle à la surface, et une taille moyenne de 30 nm dans une direction perpendiculaire à la surface, avec des particules pouvant atteindre une longueur maximale de 85 nm.





**Figure IV.5-9 Distributions de taille des particules mesurées dans les directions parallèle et perpendiculaire à la surface de l'échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 873 K et irradié à  $10^{14} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ .**

Ces changements radicaux au niveau de la forme des particules semblent intervenir à partir d'une fluence d'irradiation de  $10^{13} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Afin de suivre l'évolution progressive de ces changements induits par les irradiations, nous avons donc entrepris d'étudier deux fluences intermédiaires  $3.10^{13}$  et  $6.10^{13} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Nous allons donc maintenant nous intéresser à ces fluences particulières (\*\*\*) dans le Tableau IV.5-4).

Fluence d'implantation	Fluence d'irradiation (ions.cm <sup>-2</sup> )						
	1.10 <sup>11</sup>	5.10 <sup>11</sup>	1.10 <sup>12</sup>	1.10 <sup>13</sup>	3.10 <sup>13</sup>	6.10 <sup>13</sup>	1.10 <sup>14</sup>
2.10 <sup>16</sup> Co <sup>+</sup> .cm <sup>-2</sup>	***			***			
5.10 <sup>16</sup> Co <sup>+</sup> .cm <sup>-2</sup>	***			***		***	***
1.10 <sup>17</sup> Co <sup>+</sup> .cm <sup>-2</sup>	***	***	***	***	***	***	***

Tableau IV.5-4 Récapitulatif des irradiations réalisées sur les échantillons implantés à 873 K.

Dans un premier temps, nous avons donc vérifié le changement de forme des cycles d'aimantation mesurés à 295 K. La figure IV.5-10 présente les cycles normalisés à leur aimantation à saturation respective pour les différents échantillons irradiés à des fluences comprises entre  $10^{13}$  et  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>.

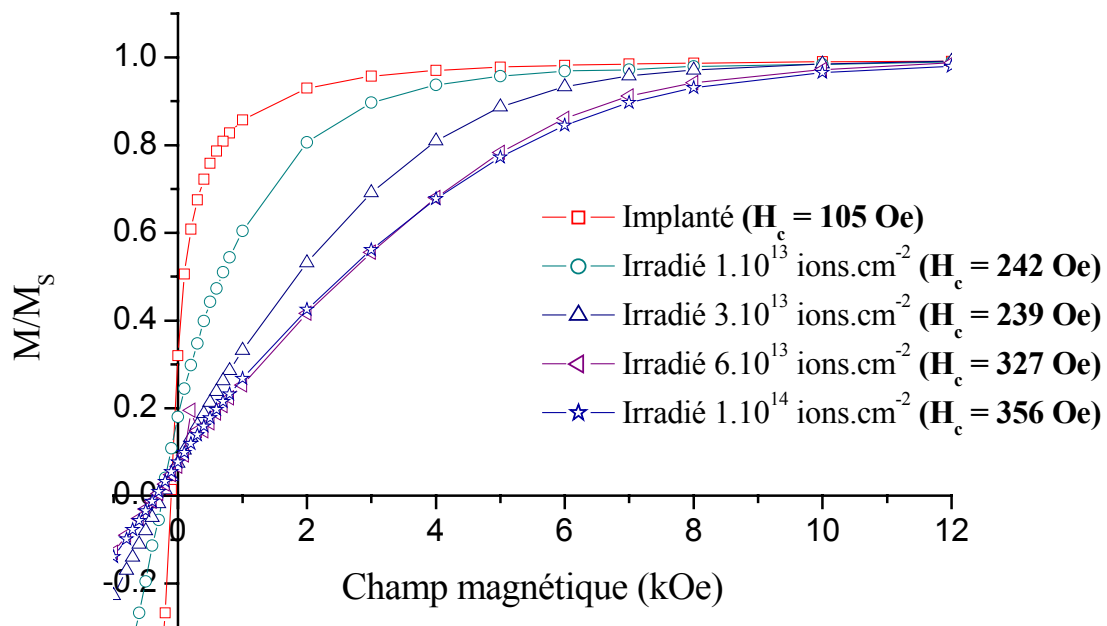


Figure IV.5-10 Cycles d'hystérèse normalisés et valeurs des champs coercitifs mesurés à 295 K pour les échantillons implantés à  $1.10^{17}$  Co<sup>+</sup>.cm<sup>-2</sup> à 873 K et irradiés à des fluences comprises entre  $10^{13}$  et  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>.

Nous observons bien le même phénomène que précédemment. A mesure que la fluence d'irradiation augmente, on observe une variation progressive de la pente pour les faibles champs, et la saturation est atteinte pour des valeurs de champs magnétiques appliqués plus élevés. On remarque également une augmentation progressive de la valeur des champs coercitifs. D'autre part, nous avons également vérifié le comportement de chacun de ces échantillons dans un champ magnétique extérieur appliqué perpendiculairement à la surface de l'échantillon.

Ces différentes observations du point de vue des mesures magnétiques (réalisées avec un champ magnétique appliqué parallèlement ou perpendiculairement à la surface de l'échantillon) suggèrent l'existence d'une anisotropie magnétique au niveau macroscopique, provenant d'une modification anisotrope de la forme des particules induite par les irradiations à forte fluence. A faible fluence d'irradiation, les particules grossissent mais restent sphériques. Le champ coercitif, relié à l'anisotropie magnéto-cristalline, dépend de la taille des particules et augmente donc avec celle-ci, tant que les particules restent monodomaines (Fig. I.2-11 du chapitre 1). A forte fluence, nous avons observé une élongation des particules dans la direction du faisceau incident. Il apparaît donc une anisotropie magnétique de forme, avec l'axe de facile aimantation parallèle à l'axe d'élongation des particules. Cette direction, commune à toutes les particules, induit l'anisotropie magnétique observée au niveau macroscopique.

La figure IV.5-11 permet d'observer ce changement progressif de forme des particules intervenant entre les fluences d'irradiation de  $10^{13}$  et  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>. Elle présente les images MET des échantillons irradiés à  $10^{13}$ ,  $3.10^{13}$ ,  $6.10^{13}$  et  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>. A mesure que cette fluence d'irradiation augmente, on observe bien un allongement progressif des particules dans la direction du faisceau incident d'irradiation.

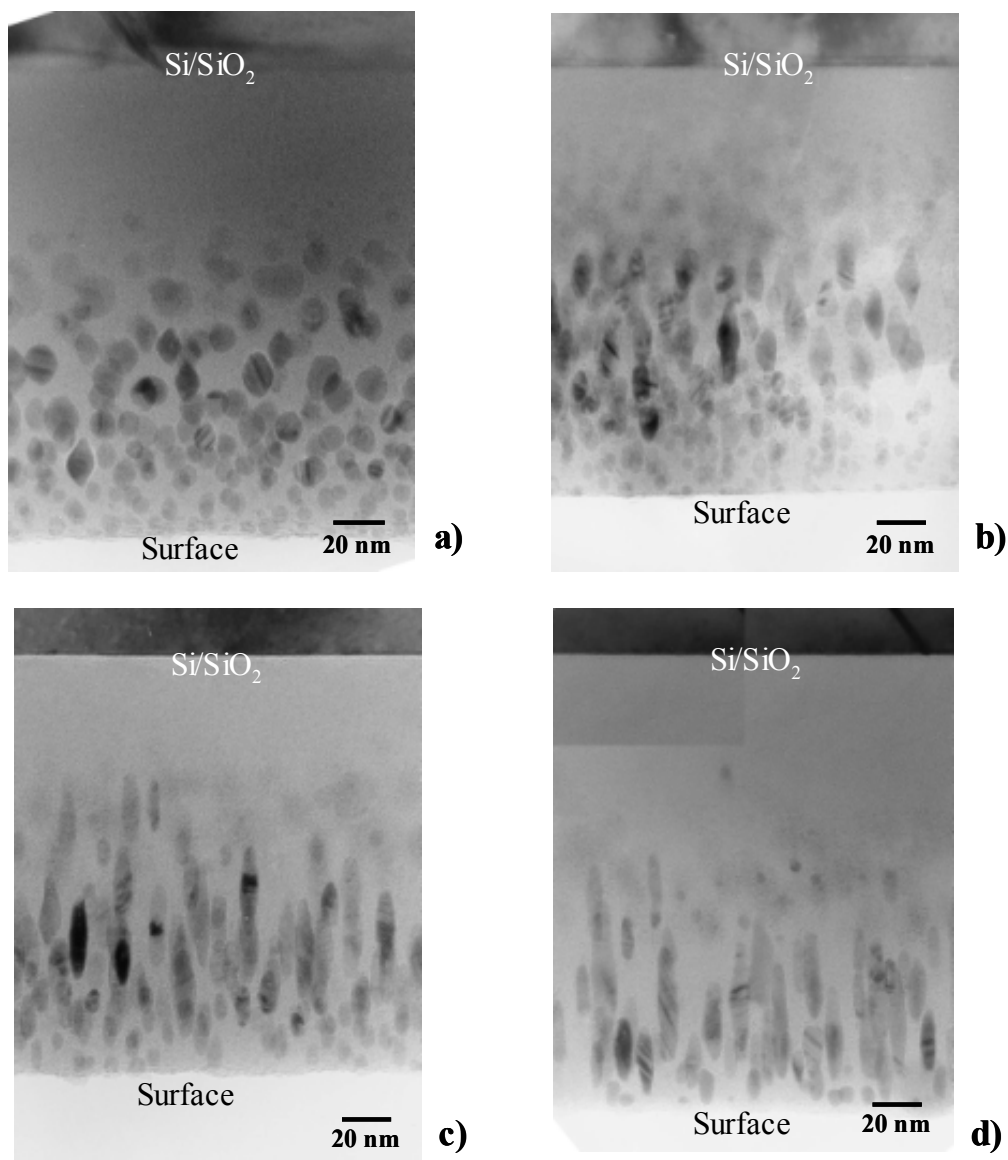
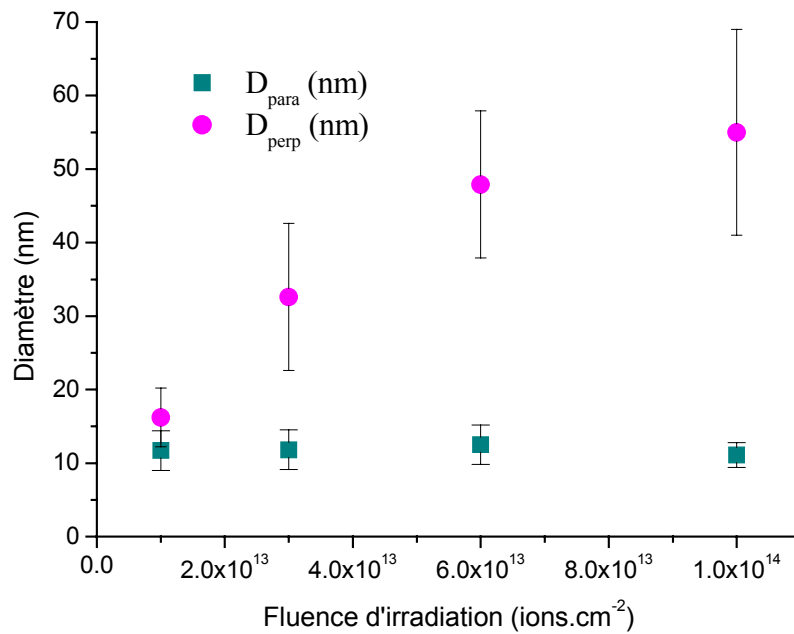


Figure IV.5-11 Images MET d'échantillons implantés à  $1.10^{17} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$  et irradiés à a)  $10^{13}$ , b)  $3.10^{13}$ , c)  $6.10^{13}$  et c)  $10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ .

La figure IV.5-12 donne l'évolution des diamètres des particules irradiées entre  $10^{13}$  et  $10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ .  $D_{\text{para}}$  et  $D_{\text{perp}}$  représentent respectivement les diamètres des particules mesurés dans une direction parallèle et perpendiculaire à la surface.



**Figure IV.5-12 Evolution des diamètres des particules pour l'échantillon implanté à  $1.10^{17}$   $\text{Co}^+.\text{cm}^{-2}$  à 873 K et irradié à des fluences comprises entre  $10^{13}$  et  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>.**

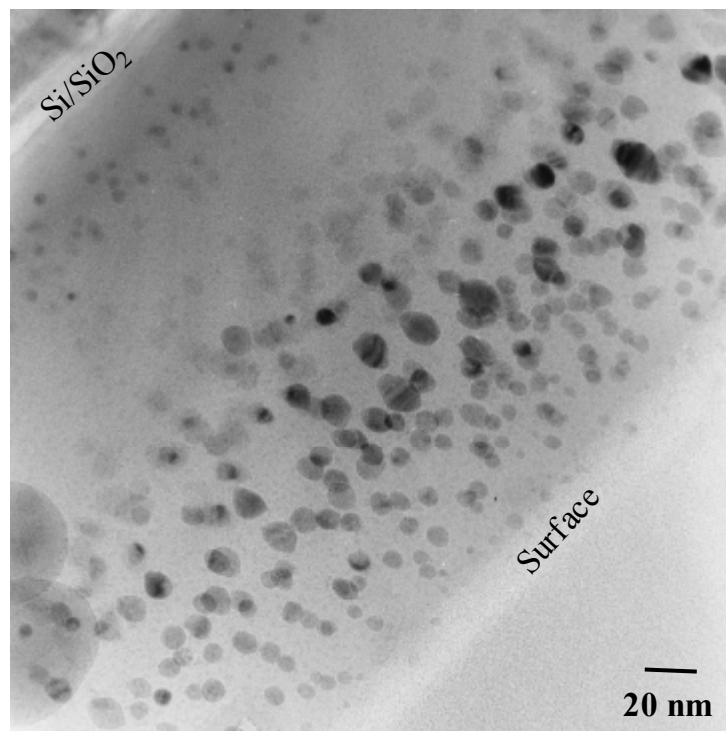
On constate que le diamètre mesuré dans une direction parallèle à la surface, après avoir augmenté pour les irradiations jusqu'à une fluence de  $10^{12}$  ions.cm<sup>-2</sup> sans déformation des particules, diminue légèrement avec la fluence d'irradiation: de 13,9 nm pour l'irradiation à  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup> à 11,1 nm pour l'irradiation à  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>. D'autre part, on constate une importante augmentation de la longueur mesurée dans une direction perpendiculaire à la surface.

Nous allons maintenant nous intéresser au cas des plus faibles fluences d'implantation comme le montre le tableau suivant:

Fluence d'implantation	Fluence d'irradiation (ions.cm <sup>-2</sup> )						
	$1.10^{11}$	$5.10^{11}$	$1.10^{12}$	$1.10^{13}$	$3.10^{13}$	$6.10^{13}$	$1.10^{14}$
$2.10^{16} \text{Co}^+.\text{cm}^{-2}$	***			***			
$5.10^{16} \text{Co}^+.\text{cm}^{-2}$	***			***		***	***
$1.10^{17} \text{Co}^+.\text{cm}^{-2}$	***	***	***	***	***	***	***

**Tableau IV.5-5 Récapitulatif des irradiations réalisées sur les échantillons implantés à 873 K.**

Dans le cas des deux plus faibles fluences d'implantation ( $2 \cdot 10^{16}$  et  $5 \cdot 10^{16} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ ), nous avons également étudié le comportement des systèmes sous irradiation. Les mesures magnétiques effectuées sur ces différents échantillons ne présentent pas de comportement aussi marqué que dans le cas des échantillons implantés à  $1 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ . Toutefois, on peut remarquer une amorce de changement de forme dans les cycles à partir d'une irradiation à  $6 \cdot 10^{13} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Cependant, la microscopie permet d'observer une amorce de modification de forme des particules dès l'irradiation à  $10^{13} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ , comme le montre la figure IV.5-13:



**Figure IV.5-13** Image MET d'un échantillon implanté à  $5 \cdot 10^{16} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 873 K et irradié à  $10^{13} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

## IV.6 Simulations

Des simulations ont été entreprises pour corréler les résultats expérimentaux. Nous nous sommes basés sur le modèle utilisé précédemment pour simuler les effets des différents paramètres lors de l'implantation. La première étape de la simulation consiste à reproduire une distribution initiale de particules obtenue par implantation. Par un choix approprié de paramètres, une énergie d'activation effective et une énergie de liaison effective, nous avons obtenu une distribution de particules avec une taille bien définie. Ensuite, afin d'introduire

l'effet de l'irradiation, dans une certaine région de l'espace, les clusters formés lors de l'implantation ont été remplacés par le nombre correspondant d'atomes redistribués aléatoirement. Cette procédure est supposée reproduire l'effet d'un dépôt d'énergie intense dans une région limitée de l'espace, et qui résulte en l'explosion des clusters ou en l'expulsion d'atomes de la surface des clusters. Cette simulation donne lieu à une nouvelle distribution de particules. L'effet de la fluence d'irradiation peut être introduit en modifiant le nombre d'itérations.

#### IV.7      Discussion

Dans cette section, nous avons donc étudié l'effet des irradiations aux ions lourds énergétiques sur les systèmes implantés. Pour cela, nous avons irradié nos échantillons implantés avec des ions  $^{127}\text{I}$  à une énergie de quelques centaines de MeV à température ambiante. Nous avons fait varier la fluence d'irradiation à des valeurs comprises entre  $10^{11}$  et  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>.

Dans le cas des particules obtenues lors des implantations à 77 K, nous avons observé une augmentation de leur taille moyenne, ainsi qu'une amorce de changement de forme de certaines particules pour les irradiations aux plus fortes fluences. Une même série d'irradiation a été réalisée sur les échantillons implantés à température ambiante aux trois fluences étudiées. Les résultats montrent un comportement similaire au comportement des échantillons implantés à basse température et irradiés.

D'autre part, ces irradiations induisent des modifications plus radicales sur les échantillons implantés à 873 K. Après une implantation de  $1.10^{17}$  Co<sup>+</sup>.cm<sup>-2</sup>, nous obtenons des particules ayant une taille moyenne initiale de l'ordre de 9,7 nm. Comme dans le cas précédent, nous constatons tout d'abord un mûrissement des particules pour les plus faibles fluences d'irradiation. Puis, à partir d'une fluence de  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>, certaines particules tendent à adopter une forme de "citron". Puis, à mesure que la fluence augmente ( $3.10^{13}$  et  $6.10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>), elles s'allongent progressivement, pour finalement adopter une forme de barreau ( $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>) dont la plus grande dimension est dans une direction parallèle au faisceau incident d'irradiation. Cette forme particulière des particules induit une importante anisotropie magnétique dans les échantillons.

La forme particulière des particules, orientées dans la direction du faisceau incident, suggère que les mécanismes impliqués dans la formation des traces lors des irradiations à haute énergie, contribuent également à cette croissance anisotrope des particules. Dans cette vision, nous nous sommes attachés à considérer le mécanisme de formation des traces [39]. Le passage d'un ion lourd énergétique dans une matrice amorphe entraîne d'importantes modifications dans un laps de temps très court. Après le passage de cet ion, divers phénomènes ont lieu:

- après  $10^{-15}$ - $10^{-13}$  s se produit une explosion coulombienne; le passage d'un ion incident va engendrer de nombreuses ionisations; les ions ainsi formés vont subir une répulsion coulombienne;
- cette pointe ionique est suivie par une pointe thermique à  $10^{-13}$ - $10^{-11}$  s;
- puis enfin par une déformation plastique à  $10^{-10}$ - $10^{-9}$  s; il est important de noter que cette déformation plastique est induite dans une direction perpendiculaire à la direction du faisceau incident, et ne peut donc pas être considérée comme étant directement à l'origine de la déformation observée dans nos systèmes, puisque cette déformation a lieu dans une direction parallèle au faisceau d'irradiation.

Le temps de passage d'un ion  $^{127}\text{I}$  de 200 MeV à travers une particule de cobalt de 10 nm est de  $10^{-15}$ s. L'énergie déposée le long de la trace lors des interactions coulombiennes se trouve progressivement thermalisée. L'énergie est dispersée dans un premier temps sur les électrons de la cible, puis est transférée aux atomes du réseau par des interactions électron/électron et électron/phonon. Comme nous l'avons vu au chapitre 1 dans le modèle de la pointe thermique, les températures des électrons  $T_e$  et du réseau atomique  $T_a$  sont gouvernées par deux équations couplées [40]:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{K}_e \cdot \nabla T_e) - g(T_e - T_a) + B(r, t),$$

$$C_a \frac{\partial T_a}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{K}_a \cdot \nabla T_a) + g(T_e - T_a),$$

où:  $C_e$  et  $C_a$  sont les chaleurs spécifiques des électrons et du réseau,

$\mathbf{K}_e$  et  $\mathbf{K}_a$  sont les conductivités thermiques des électrons et du réseau,

$g$  est la constante de couplage électron/phonon,

et  $B(r,t)$  est l'énergie transférée aux électrons par l'ion incident au temps  $t$  à une distance  $r$  de la trace de l'ion. Elle est définie par:



$$B(r, t) = b S_e \exp\left[-\frac{(t-t_0)^2}{2\alpha^2}\right] \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right),$$

où  $t_0$  (de l'ordre de  $10^{-15}$  s) est le temps nécessaire aux électrons pour atteindre l'équilibre [41].

Après le dépôt initial d'énergie ( $10^{-15}$  s), la chaleur se propage au réseau électronique avec un coefficient de diffusion tel que  $D_e \sim 2 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ , ce qui correspond à un temps de diffusion de l'ordre de  $10^{-13}$ - $10^{-14}$  s dans une particule de 10 nm de diamètre, alors que le temps caractéristique de transfert électron/phonon est de l'ordre de  $\tau_{e-ph} \sim 10^{-12}$ - $10^{-13}$  s. Ensuite, cette chaleur transférée au réseau par les couplages électron/phonon se propage progressivement à tout le réseau. En tenant compte des évolutions temporelles des différents processus, et en supposant que les électrons chauds restent confinés dans les particules métalliques, le processus peut être décrit de la manière suivante:

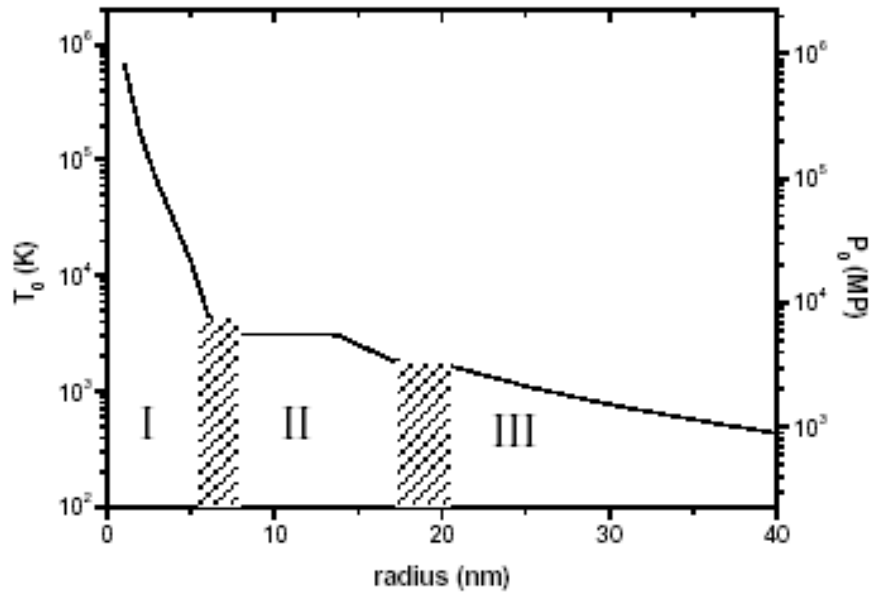
- à  $10^{-13}$  s, les électrons atteignent une température constante dans la particule de cobalt correspondant à l'équilibre de l'énergie transférée par l'ion aux électrons,
- à  $10^{-12}$  s, cette énergie est transférée au réseau, et les nanoparticules atteignent une température  $T_0$  donnée par:

$$\rho C T_0 = \frac{dE}{dL} \frac{3}{2\pi a^2},$$

où  $\rho$  et  $C$  sont respectivement la densité et la chaleur spécifique du cobalt,  $dE/dL$  est l'énergie déposée par unité de longueur sur les atomes du réseau et  $a$  est le rayon de la particule;

- après  $10^{-12}$  s, la chaleur se propage au milieu environnant.

La figure IV.7-1 montre l'évolution de la température  $T_0$  en fonction du rayon de la particule métallique, pour une particule sphérique traversée par un ion d'iode de 200 MeV:



**Figure IV.7-1** Evolution de la température initiale  $T_0$  et de la pression  $P_0$  avec le rayon dans une particule sphérique de cobalt traversée par un ion d' $^{127}\text{I}$  à une énergie de 200 MeV.

Dans cette courbe, on suppose que toute l'énergie perdue par l'ion intervient dans des processus thermiques. On observe que la température initiale  $T_0$  d'une particule de cobalt diminue à mesure que son rayon augmente. Les plateaux visibles à 1768 et 3143 K correspondent respectivement aux températures de fusion et de vaporisation obtenues pour le matériau massif dans des conditions normales.

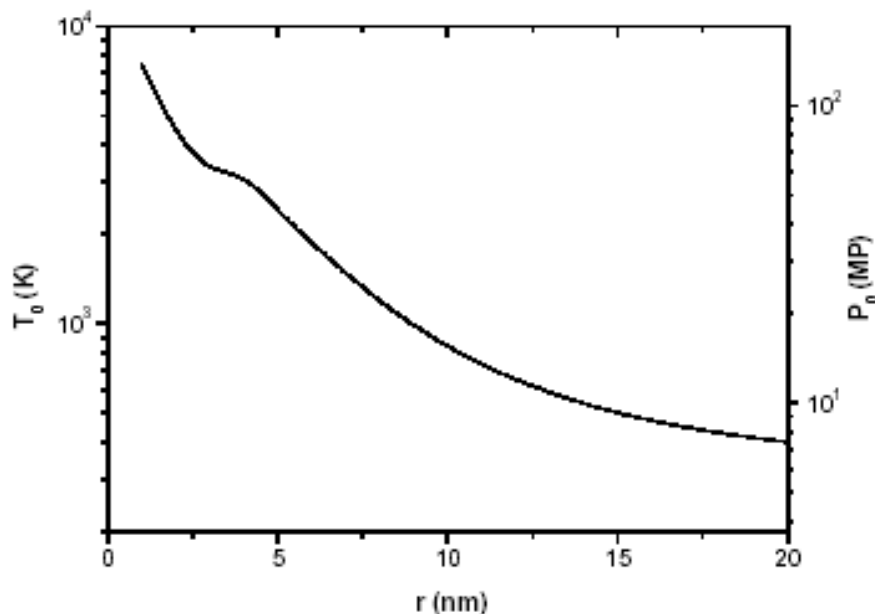
Afin de situer plus clairement le comportement de nos différents échantillons par rapport à cette courbe, le tableau suivant résume les rayons moyens obtenus pour les différentes implantations:

	$T_{\text{impl}} = 77 \text{ K}$	$T_{\text{impl}} = 295 \text{ K}$	$T_{\text{impl}} = 873 \text{ K}$
$2.10^{16} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$	< 1,0 nm	~ 2,0 nm	3,0
$5.10^{16} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$	1,4	1,7	3,3
$1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$	1,9	2,4	3,8 – 6,2

**Tableau IV.7-1** Récapitulatif des rayons moyens des particules formées par implantation.

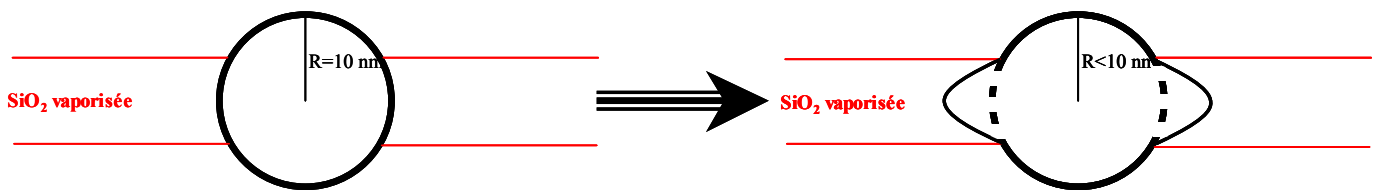
A partir de cette courbe, et en gardant à l'esprit les tailles moyennes des particules formées par implantation (Tableau IV.7-1), on distingue trois régions:

- région I: pour des particules de rayons inférieurs à 6-8 nm, la température correspond à la température de vaporisation de particules libres. Les nanoparticules peuvent alors être explosées en fragments et/ou atomes. Ces fragments et/ou atomes peuvent se réarranger par mûrissement d'Ostwald autour de clusters sphériques présents aux alentours. Dans cette région, les nanoparticules ont la possibilité de croître. C'est ce phénomène que nous observons dans le cas des implantations à 77 K ( $R_0 < 1,9$  nm), 295 K ( $R_0 < 2,4$  nm) qu'elle que soit la fluence d'implantation, ainsi que dans le cas des implantations à 873 K pour les fluences de  $2.10^{16}$  et  $5.10^{16}$   $\text{Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $R_0 < 3,5$  nm). Nous observons également un mûrissement des particules pour les échantillons implantés à  $1.10^{17}$   $\text{Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 873 K ( $R_0 < 4,9$  nm), jusqu'à une fluence d'irradiation de  $10^{12}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  où le rayon moyen des particules est alors de 7,4 nm.
- région II: pour des particules de rayons compris entre 6-8 et 18-20 nm, les particules fondent dans un intervalle de temps de l'ordre de  $10^{-12}$ - $10^{-11}$  s. Les calculs de pointe thermique pour la silice amorphe sont représentés sur la figure IV.7-2:



**Figure IV.7-2** Evolution de la température en fonction de la distance par rapport à l'axe de la trace dans  $\text{SiO}_2$  à  $10^{-12}$  s après le dépôt d'énergie aux électrons.

Cette courbe montre que la température au centre de la trace dans un milieu isolant est supérieure à la température dans la particule métallique. Parallèlement à cette violente augmentation de température, on assiste également à une importante augmentation de la pression dans la particule de cobalt fondue. En imaginant que le cobalt fondu peut diffuser de part et d'autre dans la région cylindrique vaporisée de silice, on assiste à une importante déformation dans la forme des particules (Fig. IV.7-3). Après cette déformation, la nouvelle forme est gelée durant le refroidissement du matériau en  $10^{-11}$ - $10^{-8}$  s.



**Figure IV.7-3 Schéma représentant la déformation des particules.**

Ce phénomène correspond aux déformations observées dans le cas des irradiations à forte fluence, en particulier pour l'irradiation à  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>, où l'on observe cette forme particulière dans un certain nombre de particules. Ensuite, à mesure que la fluence augmente, l'élongation des particules s'amplifie.

- région III: dans cette région, les particules les plus grosses restent dans une phase solide.

Un modèle permettant de décrire la croissance et la déformation des particules observées précédemment a été développé.

### ***Fragmentation et croissance***

On considère que les particules de rayon R se trouvent décomposées en fragments et/ou atomes lorsqu'elles sont traversées par un ion incident énergétique. Le volume  $V_{tot}$  occupé par les nanoparticules de cobalt est constant et donné par:

$$V_{tot} = n \frac{4}{3} \pi R^3,$$

où  $n$  est le nombre de particules par unité de volume. En différentiant cette expression, on obtient:

$$\frac{dn}{n} = -3 \frac{dR}{R}.$$

D'autre part, pour un faisceau de flux  $F$  ( $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) arrivant une particule sphérique de section efficace  $\pi R^2$ , la variation de  $n$  est donnée par:

$$\frac{dn}{n} = -\pi R^2 F dt.$$

En combinant les deux relations précédentes, on obtient:

$$\frac{dR}{R^3} = \frac{\pi}{3} F dt.$$

En supposant que l'on a  $n_0$  particules de rayon  $R_0$  à l'instant initial  $t = 0$ , on en déduit le rayon  $R$  et la densité  $n$  de particules:

$$R = \frac{R_0}{\sqrt{1 - \frac{2}{3} \pi \cdot R_0^2 \varphi}},$$

$$n = n_0 \left( 1 - \frac{2}{3} \pi \cdot R_0^2 \varphi \right)^{3/2},$$

où  $\varphi$  est la fluence totale d'irradiation ( $\text{cm}^{-2}$ ).

Toutefois, les ions traversant les particules n'ont pas tous la même efficacité, et il est nécessaire d'introduire un facteur correctif  $k$  dans l'expression de la section efficace  $\pi R^2$ , qui s'exprime alors par  $k \pi R^2$ . Dans le cas d'une sphère, la distance moyenne parcourue par l'ion est  $2/3$  du diamètre, et on peut donc prendre  $k=2/3$ .

### ***Déformation***

On considère une déformation ellipsoïdale des particules à volume  $V$  constant tel que:

$$V = \frac{4}{3} \pi a^2 b = \frac{4}{3} \pi R_1^3,$$

où  $a$  et  $b$  sont les demi-longueurs du petit axe et du grand axe de l'ellipsoïde, et  $R_1$  la rayon de la particule sphérique au début de la déformation. On suppose, de plus, qu'à chaque impact, la déformation se produit sur l'axe  $b$  d'une quantité constante  $\Delta$ . La variation de  $b$  par rapport au temps est donnée par:

$$db = \frac{dm}{dt} \Delta dt,$$

où  $m$  est le nombre d'impacts sur une nanoparticule. En considérant la section efficace  $\pi a^2$  d'une particule déformée par le faisceau incident, la variation du nombre d'impacts s'exprime par:

$$\frac{dm}{dt} = \pi a^2 F.$$

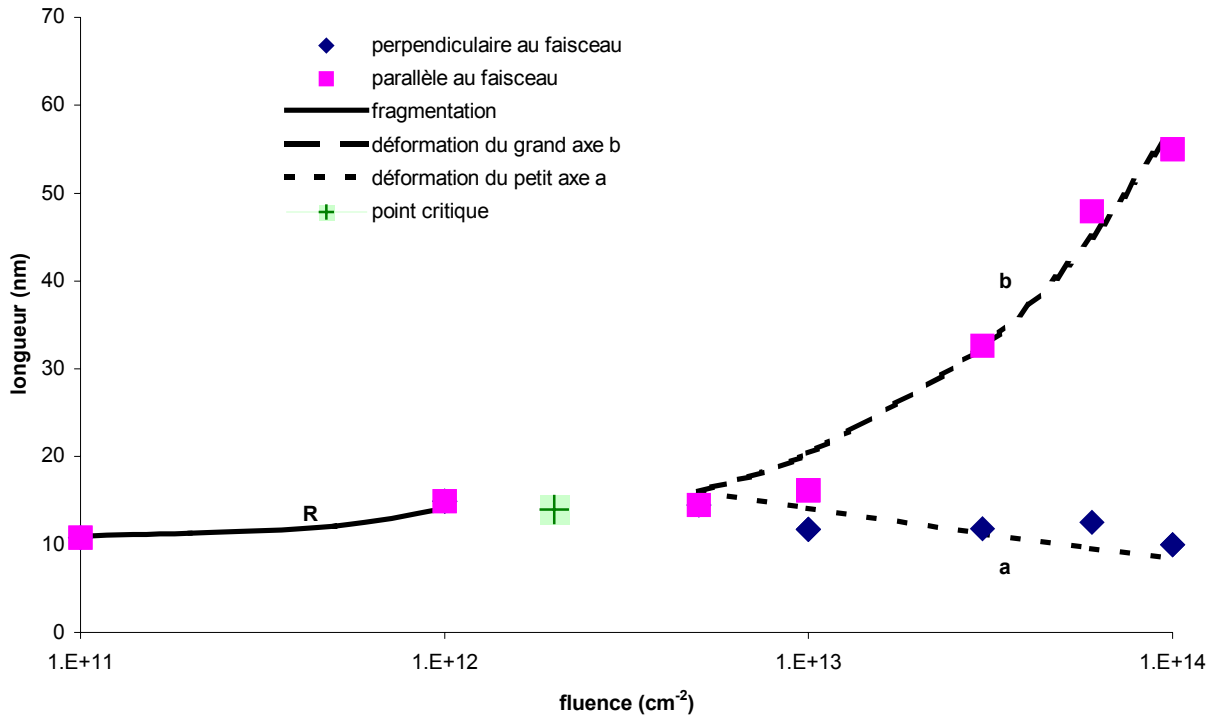
En combinant les deux équations précédentes, on obtient la relation suivante:  $b db = \frac{3}{4} V F \Delta dt$ , qui nous permet de déduire les valeurs des demi-longueurs des axes des particules ellipsoïdales:

$$b = R_1 (1 + 2\pi \cdot R_1 \Delta (\varphi - \varphi_1))^{1/2}$$

$$a = R_1 (1 + 2\pi \cdot R_1 \Delta (\varphi - \varphi_1))^{-1/4},$$

où  $R_1$  et  $\varphi_1$  sont respectivement le rayon et la fluence au début de la déformation.

Les résultats obtenus à partir de ce modèle ont été comparés avec les dimensions des particules mesurées expérimentalement grâce à la microscopie (Fig. IV.7-4):



**Figure IV.7-4 Evolution des dimensions des particules dans une direction perpendiculaire et parallèle à la direction du faisceau incident pour l'échantillon implanté à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 873 K et irradié à des fluences comprises entre  $10^{11}$  et  $10^{14} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ .**

On constate donc que les valeurs calculées à partir du modèle sont en bon accord avec les dimensions des particules mesurées expérimentalement. Sur cette figure, on constate également l'existence d'une région intermédiaire où les calculs précédents ne s'appliquent pas. Sur la figure IV.7-4, un point critique a été mis en évidence, et auquel correspondent une fluence critique  $\varphi_c$  qui annule le dénominateur dans l'expression du rayon dans le cas de la

fragmentation/croissance et exprimée par  $\varphi_c = \frac{3}{2} \frac{1}{\pi R_0^2}$ , et un rayon critique  $R_c$  qui

correspond à un changement de phase vapeur/liquide des particules [42]. Autour de ce point, règnent deux sources d'instabilité. La première correspond à cette transition de phase. De plus, un autre phénomène a lieu lors de la croissance des particules. A la limite de la région I, à mesure que le diamètre des particules va augmenter, leur densité va diminuer. Ainsi, la distance entre particules va donc augmenter, ce qui va limiter leur croissance par mûrissement d'Ostwald. Les particules fragmentées ne vont plus alors participer à la croissance des plus grosses, mais vont commencer à croître. D'autre part, à la limite de la région II, lorsque la

déformation commence, une augmentation de l'axe b entraîne un dépôt d'énergie plus important dans la particule, ce qui peut à nouveau provoquer une nouvelle fragmentation des particules.

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons reporté les différents résultats concernant les divers traitements sur nos systèmes implantés.

Dans un premier temps, nous leur avons fait subir un certain nombre de traitements thermiques classiques. Nous avons noté une augmentation de la taille moyenne des particules en fonction de la température et de la durée du traitement lors des recuits sous atmosphère neutre et réductrice. De plus, le recuit sous hydrogène permet de réduire tout le cobalt présent sous forme métallique.

D'autre part, nous avons également fait subir des traitements plus violents à ces systèmes tels que des irradiations à l'aide de faisceaux énergétiques.

Des irradiations ont, tout d'abord, été réalisées à haute température avec des électrons in-situ dans le microscope électronique à transmission. Nous avons observé un changement radical quant aux caractéristiques des systèmes. Nous constatons un mûrissement global des particules présentes. Cette croissance des particules débute par les particules situées à l'arrière de la zone d'implantation, puis se propage ensuite à toutes les particules. Ce phénomène n'est observable que lorsque l'échantillon est simultanément chauffé et irradié par le faisceau électronique.

Enfin, nous avons irradié nos échantillons implantés avec des ions lourds énergétiques. Nous avons tout d'abord constaté une augmentation de la taille moyenne pour les plus faibles fluences d'irradiation. Dans la cas d'irradiations à forte fluence (de l'ordre de  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>), nous avons constaté un changement de forme radical des particules: à mesure que la fluence augmente, elles adoptent une forme de plus en plus allongée dans la direction du faisceau incident d'irradiation. Des mesures sont actuellement en cours pour évaluer l'effet d'une fluence d'irradiation supérieure à  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>.



Nous avons également effectué une série d'irradiation à une énergie de 400 MeV, mais à des faibles fluences. Pour ces fluences, nous n'observons pas de modifications particulières par rapport aux irradiations réalisées à une énergie de 200 MeV.

D'autre part, des mesures sont également en cours sur des échantillons implantés à 295 K à une fluence de  $5.10^{16} \text{ Co}^+.\text{cm}^{-2}$ , et irradiés à l'aide d'un laser. Les premiers résultats indiquent des comportements différents selon l'énergie et le nombre de tirs appliqués à l'échantillon.



## Références bibliographiques

- 
- [1] R.A. Wood, P.D. Townsend, N.D. Skelland, D.E. Hole, J. Barton, C.N. Afonso, *J. Appl. Phys.* 74, 5754, **1993**.
- [2] H. Naramoto, C.W. White, J.M. Williams, G.J. McHargue, O.W. Holland, M.M. Abraham, B.R. Apleton, *J. Appl. Phys.* 54, 683, **1983**.
- [3] T. Hioki, A. Itoh, S. Noda, H. Doi, J. Kawamoto, O. Kamigaito, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 7/8, 521, **1985**.
- [4] K.O. Legg, J.K. Cochran, H.F. Solnick-Legg, X.L. Mann, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 7/8, 535, **1985**.
- [5] A. Nakajima, T. Futatsugi, H. Nakao, T. Usuki, N. Horiguchi, *J. Appl. Phys.* 84 (3), 1316, **1998**.
- [6] A. Oliver, J.C. Cheang-Wong, L. Roiz, L. Rodriguez-Fernández, J.M. Hernández, A. Crespo-Sosa, E. Muñoz, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 191, 333, **2002**.
- [7] J. von Borany, R. Grötzschel, K.H. Heinig, A. Markwitz, W. Matz, B. Schmidt, W. Skoupa, *Appl. Phys. Lett.* 71, 3215, **1991**.
- [8] K.H. Heinig, B. Schmidt, A. Markwitz, R. Grötzschel, M. Strobel, S. Oswald, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 148, 969, **1999**.
- [9] G.C. Farlow, P.S. Sklad, C.W. White, C.J. McHargue, *J. Mater. Res.* 5 (7), 1502, **1990**.
- [10] C. Marques, E. Alves, C. McHargue, L.C. Ononye, T. Monteiro, J. Soares, L.F. Allard, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 191, 644, **2002**.
- [11] T. Lutz, *Synthèse et Caractérisations de nanoparticules métalliques dans des matrices amorphes*, Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, **1998**.
- [12] C.H.J. Wasserman, J.S. Vermaak, *Surf. Sci.* 22, 164, **1970**.
- [13] M. Tanaka, M. Takeguchi, K. Furuya, *Micron* 33, 441, **2002**.
- [14] M. Klimenkov, W. Matz, S.A. Nepijko, M. Lehman, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 179, 209, **2001**.
- [15] G. Sitja, C.R. Henry, *Surf. Sci.* 517, 115, **2002**.
- [16] M. Klimenkov, W. Matz, J. von Borany, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 168, 367, **2000**.
- [17] K.H. Heinig, B. Schmidt, A. Markwitz, R. Grötzschel, M. Strobel, S. Oswald, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 148, 969, **1990**.
- [18] M. Klimenkov, W. Matz, S.A. Nepijko, M. Lehmann, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 179, 209, **2001**.
- [19] M. Takeguchi, M. Tanaka, K. Furuya, *Appl. Surf. Sci.* 146, 257, **1999**.
- [20] G.A. Kachurin, M.O. Ruault, A.K. Gutakovski, O. Kaïtasov, S.G. Yanovskaya, K.S. Zhuravlev, H. Bernas, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 147, 356, **1999**.
- [21] Silk, Barnes, *Philos. Mag.* 4, 970, **1959**.
- [22] A. Meftah, M. Hage-Ali, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, *Rad. Eff. and Defects in Solids* 126, 251, **1993**.
- [23] F. Desauer, *Z. Physik* 38, 12, **1923**.
- [24] F. Seitz, J.S. Koehler, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York, Vol. 2, 405, **1956**.
- [25] M. Toulemonde, J.M. Costantini, Ch. Dufour, A. Meftah, E. Paumier, F. Studer, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 116, 37, **1996**.
- [26] R. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, *Nuclear Tracks in Solids, Principles and Applications*, University of California Press, Berkeley, **1975**.
- [27] D. Ila, E.K. Williams, C.C. Smith, D.B. Poker, D.K. Hensley, C. Klatt, S. Kalbitzer, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 148, 1012, **1999**.

- 
- [28] D. Ila, E.K. Williams, R.L. Zimmerman, D.B. Poker, D.K. Hensley, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 166/167, 845, **2000**.
- [29] D. Sigurd, R.W. Bower, W.F. Van Der Weg, J.W. Mayer, *Thin Solid Films* 19 (2), 319, **1973**.
- [30] F. Garrido, J.C. Dran, L. Thomé, C. Meneghini, F. Gonella, A. Quaranta, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 115, 561, **1996**.
- [31] R.C. Birtcher, S.E. Donnelly, L.E. Rehn, L. Thomé, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 175.177, 40, **2001**.
- [32] B. Schmidt, K.H. Heinig, A. Mücklich, *Mat. Res. Soc. Symp.* 647, **2001**.
- [33] G.C. Rizza, M. Strobel, K.H. Heinig, H. Bernas, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 178, 78, **2001**.
- [34] S. Klaumünzer, G. Schumacher, *Phys. Rev. Lett.* 51 (21), 1987, **1983**.
- [35] S. Klaumünzer, M.D. Hou, G. Schumacher, L. Chang-Lin, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 93, 21, **1987**.
- [36] T. van Dillen, E. Snoeks, W. Fukarek, C.M. van Kats, K.P. Velikov, A. van Blaaderen, A. Polman, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 175-177, 350, **2001**.
- [37] A. Berthelot, S. Hémon, F. Gourbilleau, C. Dufour, E. Dooryhée, E. Paumier, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 146, 437, **1998**.
- [38] O. Cíntora-González, *Structure et propriétés magnétiques de nanoparticules de métaux de transition élaborées par implantation ionique dans des verres de silice*, Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, **2000**.
- [39] A.I. Ryazanov, A.E. Volkov, S. Klaumünzer, *Phys. Rev. B* 51, 12107, **1995**.
- [40] I.M. Lifshitz, M.I. Kaganov, and L.V. Taratanov, *J. Nucl. Energy A* 12, 69, **1960**.
- [41] C. Dufour, A. Andouard, F. Beuneu, J. Dural, J.P. Girard, A. Hairie, M. Levalois, E. Paumier, M. Toulemonde, *J. Phys.: Condens. Matter* 5, 4573, **1993**.
- [42] C. D'Orléans, J.P. Stoquert, C. Estournès, C. Cerruti, J.J. Grob, J.L. Guille, F. Haas, D. Muller, M. Richard-Plouet, *Phys. Rev. B* 67, 220101, **2003**.

## Conclusion Générale

Le but de notre travail était d'explorer les possibilités offertes par les faisceaux énergétiques pour élaborer des particules magnétiques de taille nanométrique dans des substrats de silice, et pour modifier leurs caractéristiques. La structure de nos systèmes (répartition, nature, taille) a été déterminée à partir de diverses méthodes (RBS, MET, XPS), et leurs propriétés magnétiques ont été caractérisées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence des paramètres d'implantation sur la taille des particules formées. Nous avons notamment montré la dépendance de la taille des particules avec la fluence d'implantation: nous obtenons des particules de diamètres moyens de l'ordre de 2 nm pour une fluence de  $2 \cdot 10^{16} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ , et égal à 4,8 nm pour une fluence de  $1 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  dans le cas des implantations effectuées à température ambiante. Nous avons également mis en évidence une forte dépendance de la taille des particules avec la température d'implantation: pour une forte fluence,  $1 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ , le diamètre des particules varie de 3,5 nm à 9,7 nm pour des implantations réalisées respectivement à 77 et 873 K. Pour tous ces échantillons implantés, l'étude des propriétés magnétiques a mis en évidence des comportements superparamagnétiques à 295 K, excepté dans le cas de l'implantation à haute fluence ( $1 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ ) et à haute température (873 K) pour lequel nous observons un comportement ferromagnétique pour des particules de diamètre moyen égal à 9,7 nm. De plus, les valeurs des aimantations à saturation déduites de ces mesures ont permis de quantifier la fraction de cobalt présent sous forme métallique. Dans la plupart des cas, nous avons constaté que 75-80 % seulement du cobalt implanté, quantifié grâce aux mesures RBS, se retrouvait sous forme métallique, suggérant la présence du cobalt également sous forme d'oxyde. D'autre part, nous avons constaté un phénomène particulier dans le cas des implantations à haute température, et ce quelle que soit la fluence. Pour les trois fluences étudiées, nous avons observé la répartition des particules en deux zones distinctes, séparées par une zone déplétée de particules observables en microscopie. Dans le cas de l'implantation à plus forte fluence, la zone proche de la surface est constituée de particules métalliques ayant un diamètre moyen de 12,7 nm, alors que dans la seconde zone

(en profondeur de la région implantée), le cobalt se trouve sous forme de métal et d'oxyde et les particules plus petites ont un diamètre moyen de 7,7 nm.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'effet des traitements post implantation sur les particules formées. Dans un premier temps, nous avons effectué des traitements thermiques sur nos échantillons implantés. Les résultats des divers recuits réalisés sont en bon accord avec la théorie. Les traitements thermiques permettent le mûrissement des particules, et les traitements sous hydrogène permettent de plus de réduire les phases oxydées.

D'autre part, nous avons étudié l'influence des faisceaux énergétiques pour modifier la taille et la forme des particules. Dans le cas d'irradiations à haute température aux électrons in situ dans le MET, nous avons constaté des changements radicaux, avec des particules dont la taille moyenne augmente de 3,5 nm à 14,5 nm avec certaines particules ayant une taille maximale de l'ordre de 40 nm. Nous avons également observé d'importants changements dans le cas des irradiations aux ions lourds à fortes fluences. Les effets les plus notables ont été observés sur les particules formées lors de l'implantation à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 873 K. Pour des faibles fluences d'irradiation (jusqu'à  $10^{12} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), les particules restent sphériques et leurs diamètres moyens augmentent de 9,7 nm à 14,9 nm pour une irradiation à  $10^{12} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ . A partir d'une fluence de  $10^{13} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ , on observe un changement dans la forme des particules. A mesure que la fluence augmente, les particules vont tendre à adopter une forme de plus en plus allongée, pour atteindre des dimensions jusqu'à 55 nm dans la direction du faisceau pour une irradiation à  $10^{14} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Cette asymétrie dans la forme des particules induit une anisotropie magnétique dont l'axe de facile aimantation se trouve orienté dans une direction parallèle à l'axe du faisceau d'irradiation. Ces processus ont été expliqués à partir des mécanismes impliqués dans la formation de traces lors d'irradiations à haute énergie.

Entre ces deux régions dépendantes de la fluence d'irradiation, règne une région d'instabilité qu'il sera intéressant d'étudier en détails lors de prochaines expériences. Nous nous sommes particulièrement intéressés au cas des particules les plus grosses ( $1.10^{17} \text{ Co}^+ \cdot \text{cm}^{-2} - 873 \text{ K}$ ) où nous avons observé les changements les plus spectaculaires. Cependant, dans le cas des particules plus petites (fluence et/ou température d'implantation plus faibles), les phénomènes sont similaires, mais se produisent pour des fluences d'irradiation différentes.

**Annexes**  
**Techniques de caractérisations utilisées**





---

<b>Annexe I : Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)</b>	A-5
I. Principe	A-5
II. Dispositif expérimental	A-8
Bibliographie	A-9
<b>Annexe II : Mesures magnétiques – SQUID</b>	A-11
I. Jonction Josephson	A-11
II. Magnétomètre à SQUID	A-11
II.1 Mesures en champ statique	A-12
II.2 Cycles d’hystérèse	A-14
II.3 Courbes zero-field-cooling (ZFC) et field-cooling (FC)	A-15
II.4 Cycles d’hystérèse en champ perpendiculaire	A-16
Bibliographie	A-17
<b>Annexe III : Microscopie électronique à transmission</b>	A-19
I. Introduction	A-19
II. Appareillage	A-19
III. Les différents modes de fonctionnement du MET	A-22
III.1 Mode image	A-23
III.2 Mode diffraction	A-26
III.2.1 Diffraction par sélection d’aire	A-29
III.2.2 Microdiffraction	A-29
IV. Préparation des échantillons	A-29
Bibliographie	A-33
<b>Annexe IV : Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)</b>	A-35
I. Principe	A-35
II. Instrumentation	A-36
III. Analyse quantitative des spectres XPS	A-36
<b>Annexe V : Le Vivitron</b>	A-39



---

## Annexe I: Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

La rétrodiffusion Rutherford d'ions légers est une méthode d'analyse quantitative basée sur les interactions coulombiennes entre noyaux atomiques, non destructive et indépendante des liaisons chimiques, qui permet de déterminer la composition chimique des régions proches de la surface ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) d'un matériau. Cette technique repose donc sur le bombardement de l'échantillon par des ions légers d'énergie relativement élevée (de l'ordre du MeV).

### I. Principe

Lorsqu'un matériau est bombardé avec un faisceau de haute énergie, la majorité des particules incidentes se retrouvent implantées en profondeur (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) dans le matériau. Cependant, une certaine fraction entre en collision directement avec les atomes de la cible au voisinage de la surface ( $1 \mu\text{m}$ ). La RBS consiste donc à mesurer le nombre et l'énergie de ces ions qui sont rétrodiffusés après interaction avec les atomes de la cible. Ces informations permettent d'accéder aux masses atomiques et aux concentrations élémentaires des constituants de la cible en fonction de la profondeur [1]. Cette collision peut être traitée comme un choc élastique en utilisant la mécanique classique.

Considérons un ion projectile de masse  $m$  et de d'énergie  $E_0$  qui entre en collision avec un atome cible au repos de masse  $M$  ( $M > m$ ) (Fig. 1):

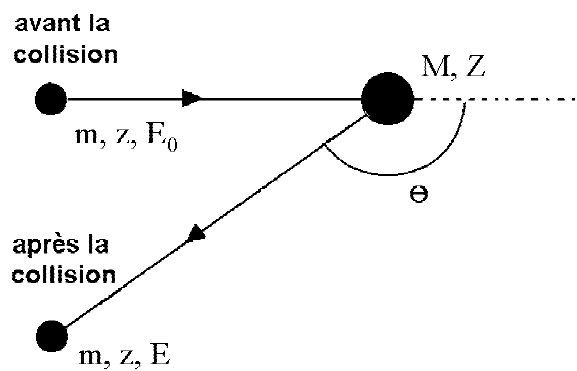


Figure 1 Représentation schématique de la collision.

L'énergie \$E\$ de l'ion rétrodiffusé peut être mesurée et comparée à l'énergie initiale \$E\_0\$ de l'ion incident. Le rapport de ces deux énergies définit le facteur cinématique:

$$K = \frac{E}{E_0} = \left( \frac{\sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta} + m \cos \theta}{m + M} \right)^2,$$

où \$\theta\$ est l'angle de rétrodiffusion.

Connaissant la masse \$m\$ et l'énergie \$E\_0\$ de la particule incidente, ainsi que l'angle de rétrodiffusion \$\theta\$, il est possible de déterminer la masse \$M\$ de l'atome cible grâce à la mesure de \$E\$.

La densité d'atomes par unité de surface \$(Nt)\_i\$ de l'élément \$i\$ est donnée par:

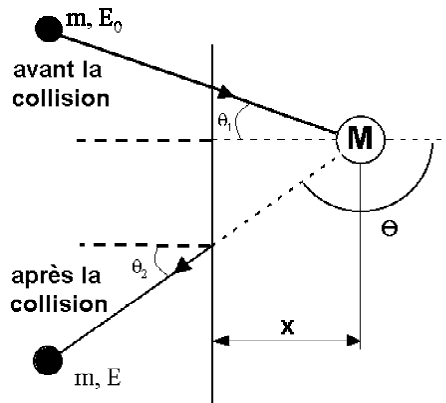
$$(Nt)_i = \frac{A_i \cos \theta_1}{Q \Omega \sigma_i(E_0, \theta)},$$

où \$A\_i\$ est l'aire du pic pour \$Q\$ ions incidents, \$\Omega\$ est l'angle solide de détection, \$\theta\_1\$ l'angle entre le faisceau incident et la normale à l'échantillon et \$\sigma\_i(E\_0, \theta)\$ la section efficace différentielle. Dans le cas où la diffusion est une diffusion élastique d'ions légers sur des atomes lourds, on peut admettre que l'interaction est coulombienne (diffusion de Rutherford), et la section efficace est donnée par:

$$\sigma_i(E_0, \theta) = \frac{z^2 Z^2 e^4 \left[ \cos\theta + \sqrt{1 - \left(\frac{m}{M} \sin\theta\right)^2} \right]^2}{4 E_0^2 \sin^4\theta \left[ 1 - \left(\frac{m}{M} \sin\theta\right)^2 \right]^{1/2}}.$$

On remarque que  $\sigma_i(E_0, \theta)$  est proportionnel à  $\frac{1}{E_0^2}$ , on a donc intérêt à travailler à basse énergie. Il y a toutefois une limite car à basse énergie, l'interaction n'est plus coulombienne par suite de l'effet d'écran des couches électroniques et la relation précédente n'est plus valable. Cependant, la section efficace reste proportionnelle à  $z^2$ , donc la sensibilité sera meilleure pour les ions lourds que pour les ions légers.

Dans le cas d'une interaction à une profondeur  $x$  en volume (Fig. 2), l'énergie de rétrodiffusion est modifiée par les pertes d'énergie du faisceau incident sur ses trajets aller et retour dans la cible.



**Figure 2** Représentation schématique d'une collision en profondeur.

La différence d'énergie entre une particule rétrodiffusée à la surface et rétrodiffusée à une profondeur  $x$  est donnée par:

$$E(x) = K E_0 - \{S\} x,$$

où  $\{S\}$  est le facteur de perte d'énergie en rétrodiffusion défini par:

$$\{S\} = K \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{aller}} \frac{1}{\cos\theta_1} + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{retour}} \frac{1}{\cos\theta_2},$$

qui permet de convertir l'échelle d'énergie en échelle de profondeur.

## II. Dispositif expérimental

Nous avons effectué nos analyses RBS sur l'accélérateur électrostatique de type Van de Graaf 4 MV du laboratoire Phase. Les mesures ont été réalisées avec un faisceau  ${}^4\text{He}^+$  de 2 MeV et un courant de 10 nA à température ambiante.

---

**Références Bibliographiques**

---

[1] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, London, **1978**.





---

## **Annexe II: Mesures magnétiques -SQUID**

Nous avons mesuré les aimantations de nos différents échantillons en fonction du champ appliqué, ainsi que de son orientation par rapport à la surface de l'échantillon à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Super Quantum Interference Device Magnetometer). Nous avons également étudié l'évolution de l'aimantation en fonction de la température pour un champ magnétique appliqué fixé.

Grâce à ce magnétomètre, nous avons pu saturer nos échantillons à des champs appliqués plus élevés, et également effectuer des mesures en température. L'appareil dont nous disposons à l'IPCMS fonctionne avec un champ magnétique statique (DC) appliqué maximal de 5 T généré par des bobines supraconductrices, et dans une gamme de températures comprises entre 2 et 400 K avec une sensibilité de  $5 \cdot 10^{-9}$  uem. Le champ magnétique oscillant, pour les mesures en champ alternatif, est compris entre 0 et 3 Oe avec une fréquence d'oscillation comprise entre 0,1 et 100 Hz.

Le SQUID est basé sur l'effet Josephson dont nous rappelons très brièvement le principe.

### **I. Jonction Josephson**

L'effet Josephson [1] correspond à l'apparition d'un courant électrique résultant du passage, par effet tunnel, de paires d'électrons entre deux métaux supraconducteurs séparés par une mince barrière isolante. Une propriété importante de cette jonction est la variation du courant critique avec le champ magnétique appliqué.

### **II. Magnétomètre à SQUID**

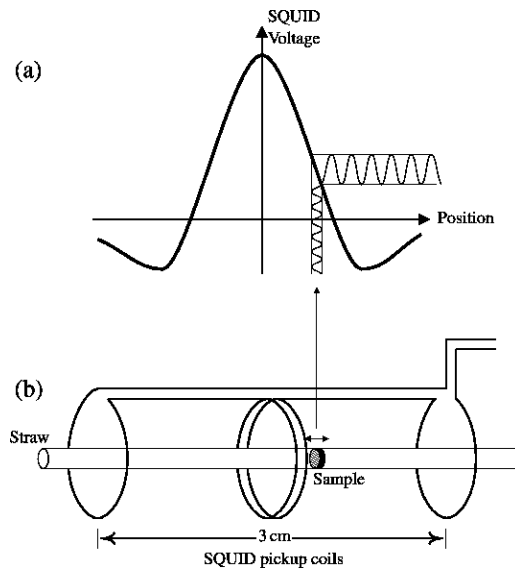
---

Le SQUID est donc un dispositif constitué d'un anneau supraconducteur fermé incluant une ou deux jonctions Josephson. La tension électrique mesurée entre les deux régions supraconductrices varie périodiquement avec le flux magnétique qui pénètre dans l'anneau, chaque oscillation correspondant à l'entrée ou à la sortie d'un fluxon. Le décompte des fluxons qui pénètrent dans l'anneau permet ainsi une mesure très fine du flux magnétique. Le système est composé de plusieurs éléments supraconducteurs: un solénoïde générateur d'importants champs magnétiques, des bobines de détection couplées à l'échantillon, le SQUID connecté aux bobines, et un écran cylindrique entourant le SQUID qui assure la stabilité du champ magnétique dans lequel est plongé l'échantillon. Tout le dispositif est à la température de l'hélium liquide.

### **II.1. Mesures en champ statique**

En mode DC (champ statique), le flux magnétique est modifié par le déplacement de l'échantillon entre les bobines captrices. L'échantillon bloqué dans une paille est suspendu à l'extrémité d'une canne. Cet ensemble échantillon+paille+canne est introduit dans le compartiment échantillon centré exactement entre les bobines captrices et accroché à une unité de transport qui assure le mouvement de l'échantillon.

Afin de détecter des signaux très faibles, nous avons utilisé un système de mesure RSO (Reciprocating Sample Option). Contrairement au système DC dans lequel l'échantillon bouge pas à pas, le système RSO utilise un dispositif qui fait osciller l'échantillon (Fig. 1).



**Figure 1** Illustration d'une mesure en mode RSO: (a) Réponse du SQUID et (b) Mouvement de l'échantillon à l'intérieur des bobines captrices.

Lors des mesures entre 2 et 400 K, l'ensemble paille+canne se dilate et l'échantillon s'écarte de la position idéale correspondant au centre des bobines. Il est donc nécessaire de centrer l'échantillon régulièrement lorsque l'on mesure l'aimantation en fonction de la température. La qualité des mesures dépend fortement de centrage de l'échantillon.

Le gradientmètre est composé de trois bobines coaxiales (Fig. II.1-1 (b)) bobinées en sens alterné. Il compose, avec une bobine "d'entrée", une boucle supraconductrice d'inductance  $L$  qui réagit à une variation de flux  $\Delta\Phi_{ext}$  dans le gradientmètre par un courant supraconducteur  $\Delta I = -\Delta\Phi_{ext} / L$ . L'amplitude crête-à-crête de la variation du flux  $\Delta\Phi_{ext}$  produite par l'extraction de l'échantillon le long de l'axe du gradientmètre est directement proportionnelle au moment magnétique à mesurer.

La variation de flux entraîne dans le SQUID une variation de flux appliqué  $\Delta\Phi_a$ . Couplé d'autre part à un circuit radiofréquence résonant, le SQUID permet de transformer de très faibles variations de flux  $\Delta\Phi_a$  (bien inférieures au quantum de flux  $\Phi_0 = h/2e$ ) en d'importants signaux électriques proportionnels à  $\Delta\Phi_{ext}$ , et donc au moment magnétique de l'échantillon. La sensibilité du dispositif est le résultat de la très forte dépendance de l'absorption de puissance radiofréquence du flux traversant la boucle SQUID.

---

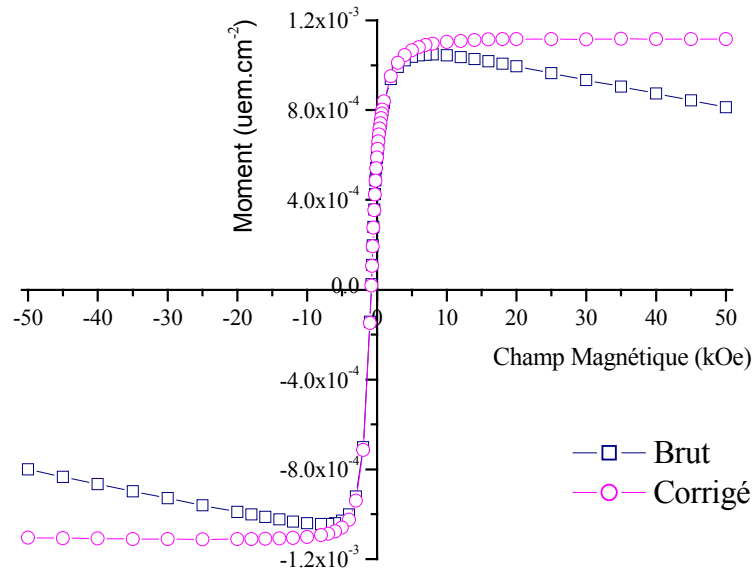
## II.2. Cycles d'hystérèse

Dans un premier temps, nous avons mesuré l'aimantation de nos échantillons en fonction du champ magnétique appliqué à 295 et 5 K. Nous avons pu appliquer le champ parallèlement ou perpendiculairement à la surface de nos échantillons en positionnant l'échantillon différemment dans la paille. Dans la plupart des cas, nous avons réalisé nos mesures en appliquant le champ magnétique dans une direction parallèle à la surface de l'échantillon. Les cas particuliers où le champ magnétique a été appliqué dans une direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon seront clairement mentionnés dans le texte.

De ces courbes, nous pouvons, tout d'abord, extraire l'aimantation à saturation. A partir de cette valeur, et connaissant l'aimantation massique du matériau massif ( $M_{s(\text{Co})}=161 \text{ uem.g}^{-1}$ ), nous avons pu déduire la quantité de métal présente dans nos échantillons. La figure 2 présente un exemple de courbe d'hystérèse. L'aimantation mesurée résulte de plusieurs contributions:

- 1) une contribution diamagnétique due au substrat Si/SiO<sub>2</sub>;
- 2) une contribution paramagnétique dus aux défauts d'irradiation; il a été montré que cette contribution pouvait être non négligeable sous certaines conditions (elle peut être de l'ordre de 30% du signal magnétique du au Co métallique dans un échantillon implanté à une faible dose de  $1.10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$  [2]);
- 3) une contribution ferromagnétique ou superparamagnétique due aux particules de cobalt sous forme métallique;
- 4) une contribution du cobalt qui ne serait pas sous forme métallique (forme d'oxyde, par exemple).

Afin d'évaluer la quantité de métal présente dans nos échantillons, nous avons soustrait une contribution linéaire déduite de la partie saturée à champ élevé de la courbe d'aimantation (Fig. 2).



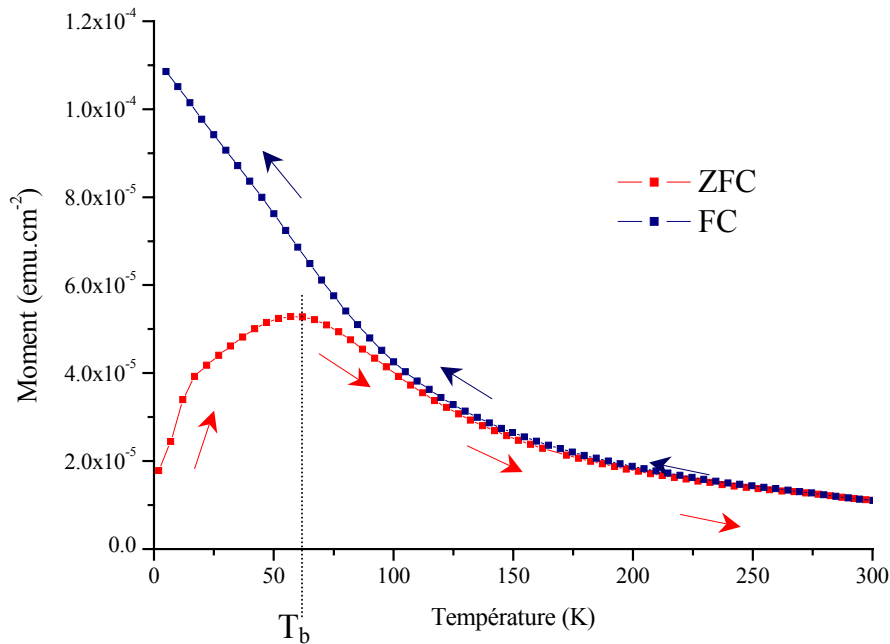
**Figure 1 Cycles d'hystérèse brut (-□-) et corrigé (-○-) d'un échantillon implanté à 160 keV à  $1.10^{17}$   $\text{Co}^+.\text{cm}^{-2}$  à 873 K.**

D'autre part, l'évolution du champ coercitif, lié à l'anisotropie magnéto-cristalline, nous renseigne sur les tailles des particules, tant qu'elles restent monodomaines.

### II.3. Courbes Zero-Field-Cooling (ZFC) et Field-Cooling (FC)

Pour étudier la variation de l'aimantation en fonction de la température pour un champ magnétique appliqué donné, nous avons enregistré les courbes ZFC/FC. Lors d'une prise de mesure en ZFC, l'échantillon est refroidi à la température de 2 ou 5 K sans champ, en prenant soin d'annuler tout champ résiduel dans le système avant de démarrer la descente en température. Les moments étant orientés aléatoirement avant la descente en température, l'aimantation à basse température doit être nulle. On applique alors un champ faible de quelques œersteds, et on mesure ensuite l'aimantation en augmentant progressivement la température (Fig. 3). A mesure que la température augmente, les moments se débloquent et s'orientent dans le sens du champ magnétique appliqué: on voit donc l'aimantation augmenter jusqu'à la température de blocage  $T_B$ . Puis à mesure que la température continue d'augmenter, l'agitation thermique devient importante, les moments se réorientent aléatoirement et l'aimantation globale de l'échantillon diminue.

La mesure FC est proche de la mesure précédente mais cette fois, le refroidissement de l'échantillon se fait sous le champ magnétique extérieur appliqué précédemment. L'aimantation de la courbe FC suit la courbe ZFC jusqu'à une certaine température correspondant à la température de blocage des plus grosses particules présentes dans le système (Fig. 3). Puis les deux courbes se séparent et l'aimantation FC continue à augmenter.



**Figure 1** Courbes ZFC/FC dans un champ magnétique appliqué de 20 Oe pour un échantillon implanté à 160 keV à  $1.10^{17} \text{ Co}^+ .\text{cm}^{-2}$  à 77 K.

#### II.4. Cycles d'hystérèse en champ perpendiculaire

Nous avons effectué des mesures en appliquant le champ magnétique extérieur perpendiculairement à la surface de l'échantillon. L'échantillon se présente toujours sous la même forme de plaquette de  $4 \times 4 \text{ mm}^2$ . Cependant, la mesure au magnétomètre à SQUID a été mise au point pour des échantillons de forme sphérique, et dans notre cas, nous nous retrouvons avec deux configurations de géométrie différente suivant que l'échantillon est placé de manière à ce que le champ soit parallèle ou perpendiculaire à sa surface. Du fait de cette géométrie particulière différente dans les deux cas, on ne retrouve pas la même aimantation maximale. Afin de pouvoir comparer les cycles d'aimantation mesurés dans ces configurations particulières, nous avons normalisé l'aimantation mesurée par rapport à l'aimantation à saturation trouvée.

---

**Références bibliographiques**

---

[1] B.D. Josephson, *Phys. Lett. 1*, 251, **1962**.

[2] O. Cántora-González, Thèse Strasbourg I, *Structure et propriétés magnétiques de nanoparticules de métaux de transition élaborées par implantation ionique dans des verres de silice*, **2000**.





---

## Annexe III: Microscope électronique à transmission.

### I. Introduction

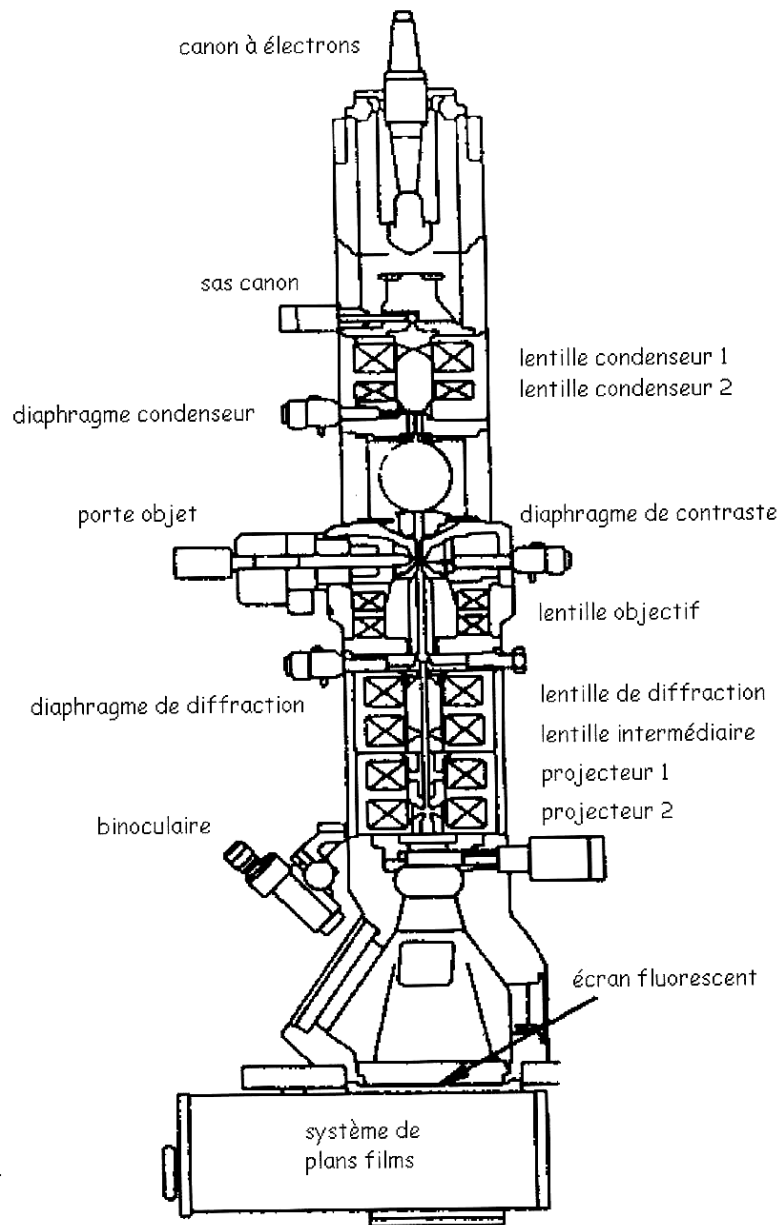
La microscopie électronique en transmission permet, dans ses deux modes Conventionnel (METC) et Haute Résolution (METHR), une visualisation directe de l'échantillon, à des grossissements compris entre  $10^3$  et  $10^6$ . Le mode conventionnel permet une observation directe de l'échantillon, dont la structure cristalline est déterminée à partir des observations haute résolution et des clichés de diffraction.

### II. Appareillage

Nous avons effectué nos observations à l'aide d'un microscope Topcon EM002B HRTEM fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV, correspondant à une longueur d'onde des électrons de  $\lambda_{e^-} = 0,0251 \text{ \AA}$ , et une résolution maximale point à point de  $1,8 \text{ \AA}$ .

Comme tous les microscopes électroniques, il est constitué de trois systèmes principaux (Fig. 1):

- la colonne optique électronique, qui regroupe les éléments nécessaires à la production du faisceau d'électrons (canon à électrons), sa focalisation (les lentilles électromagnétiques) et à son observation (écran fluorescent);
- le système de vide maintenu entre  $10^{-6}$  et  $10^{-7}$  mbar pour plusieurs raisons: 1) éviter que les électrons ne soient défocalisés, et ne perdent leur énergie au cours des collisions avec la matière, 2) éviter les décharges entre anode et cathode qui réduiraient la durée du filament et 3) éviter l'oxydation et la contamination de l'échantillon;
- et les éléments électroniques de mesure (détecteurs de rayons X ...).



**Figure 1 Schéma d'un microscope électronique en transmission.**

Le canon à électrons (Fig. 2) assure la production des électrons et leur accélération. Il est constitué d'un filament (monocristal de  $\text{LaB}_6$ ) que l'on chauffe à une température voisine de  $1500^\circ\text{C}$  afin d'en extraire les électrons (émission thermoélectronique).

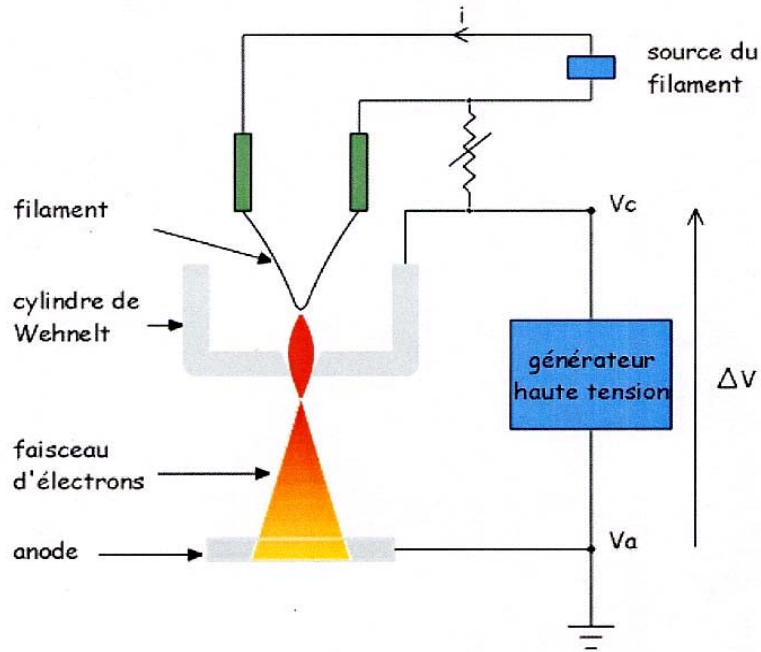


Figure 2 Schéma du canon à électrons.

L'électrode de Wehnelt est un cylindre placé juste en face du filament, et dont l'ouverture est de l'ordre de 2 mm. Elle est portée à un potentiel négatif de quelques centaines de volts par rapport au filament pour regrouper les électrons en un point finement focalisé, appelé le cross-over. Les électrons sont ensuite accélérés en direction de l'anode par une haute tension de plusieurs centaines de milliers de volts.

Diverses lentilles électromagnétiques sont employées pour focaliser le faisceau électronique. Dans la plupart des cas, des diaphragmes sont placés derrière ces lentilles et permettent de sélectionner le faisceau d'électrons en partie ou en totalité. Parmi ces nombreuses lentilles, on trouve (Fig. 1):

- les lentilles condenseurs assurent le transfert du faisceau électronique entre le canon et l'échantillon. Grâce à un choix judicieux du diaphragme et des courants d'excitation dans les lentilles, on va fixer la valeur de l'angle d'ouverture  $\alpha$  du faisceau incident sur l'échantillon ainsi que l'illumination sur cet échantillon, c'est-à-dire le diamètre de la zone éclairée et l'intensité en chaque point de l'échantillon;
- la lentille objectif, dans l'entrefer de laquelle on place l'échantillon, donne soit une première image agrandie, soit un cliché de diffraction. Le diaphragme objectif est situé dans le plan focal de l'objectif, entre les pièces polaires;

- les lentilles situées après l'objectif ont pour fonction d'agrandir l'image formée par ce dernier (image ou cliché de diffraction) et de projeter l'image finale sur l'écran fluorescent, ou sur des films photosensibles.

Toutefois, ces lentilles électromagnétiques ne sont pas parfaites, et présentent des défauts. Les images et les clichés de diffraction seront perturbés plus ou moins fortement par différents types d'aberrations:

- l'aberration de sphéricité: l'image d'un point n'est, en réalité, pas un point, mais un disque de confusion;
- l'aberration d'astigmatisme: ce défaut se produit lorsque la distance focale d'une lentille est différente dans deux plans perpendiculaires et passant par l'axe optique (absence de symétrie de révolution autour de l'axe optique);
- l'aberration chromatique: cette aberration est due à la dispersion en énergie du faisceau.

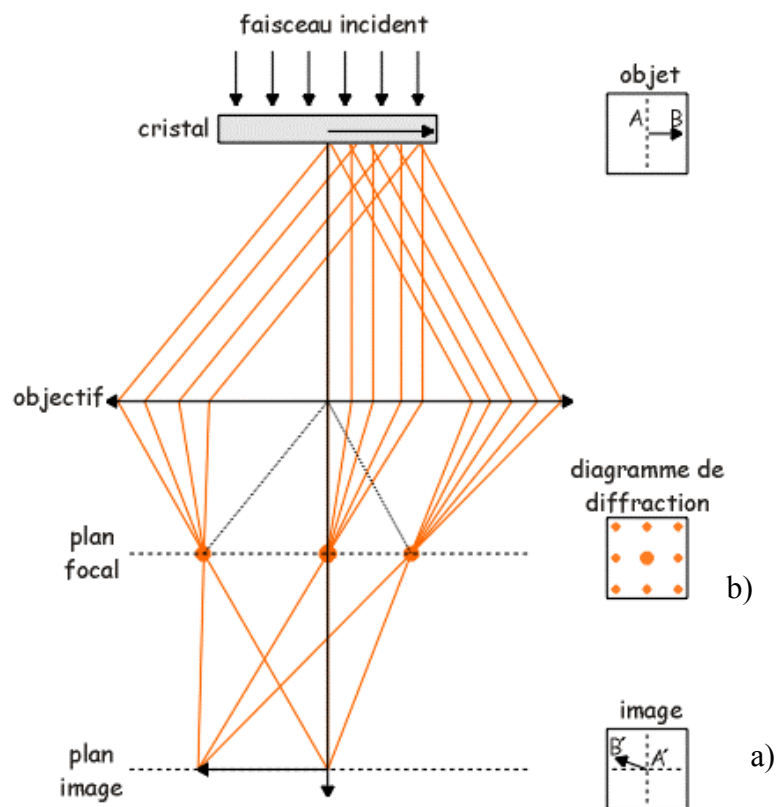
### III. Les différents modes de fonctionnement du MET

L'interaction des électrons rapides avec les particules chargées des atomes est une interaction forte. Les électrons qui se propagent dans l'échantillon peuvent être diffusés élastiquement (sans perte d'énergie), ou inélastiquement (avec perte d'énergie). On peut donc distinguer les électrons qui auront subi des processus différents à la sortie de l'échantillon:

- les électrons transmis qui n'ont pas interagi avec l'échantillon;
- si les électrons arrivent sur les plans réticulaires en position de Bragg, ils vont être diffusés dans des directions bien particulières. Il s'agit d'une interaction élastique, et les électrons seront diffractés;
- en traversant le nuage électronique de l'atome, un électron incident peut céder une partie de son énergie à un électron par collision, et subir une diffusion inélastique (c'est-à-dire avec perte d'énergie). Sa trajectoire est alors légèrement déviée, mais surtout il perd de la vitesse. Suite à cette interaction, l'atome se trouve ionisé. La désexcitation se fait par des sauts électroniques, de façon à ce que l'atome retrouve sa configuration stable. L'atome restitue ainsi l'énergie acquise sous forme de photon X quand un électron retombe sur son orbitale initiale. Ce photon X a une

énergie caractéristique de l'atome ionisé. Il sera donc possible de mesurer les énergies des photons X ré-émis par l'échantillon pour en déterminer sa composition chimique (spectrométrie de perte d'énergie: EDX).

Suivant l'information recherchée, le microscope peut fonctionner suivant deux modes: image et diffraction. Lorsque la lentille intermédiaire est focalisée sur le plan image de la lentille objectif, on obtient sur l'écran l'image de l'objet: c'est le *mode image* (Fig. 3 a). Si la lentille intermédiaire est focalisée sur la plan focal image de la lentille objectif, on obtient alors l'image du diagramme de diffraction des électrons par l'échantillon: c'est le *mode diffraction* (Fig. 3 b).



**Figure 3 Modes de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission: a) Mode Image: le plan image et l'écran fluorescent occupent des plans conjugués, et b) Mode Diffraction: le plan focal image de l'objectif est conjugué avec l'écran d'observation.**

### III.1. Mode Image

Les échantillons cristallins ou contenant des atomes lourds vont présenter un contraste d'amplitude important. Lors d'une diffusion élastique, un électron est dévié d'un angle relativement important. Le nombre de ces électrons augmente avec l'épaisseur  $e$  traversée et avec le numéro atomique des atomes rencontrés. Certains de ces électrons sont absorbés par le

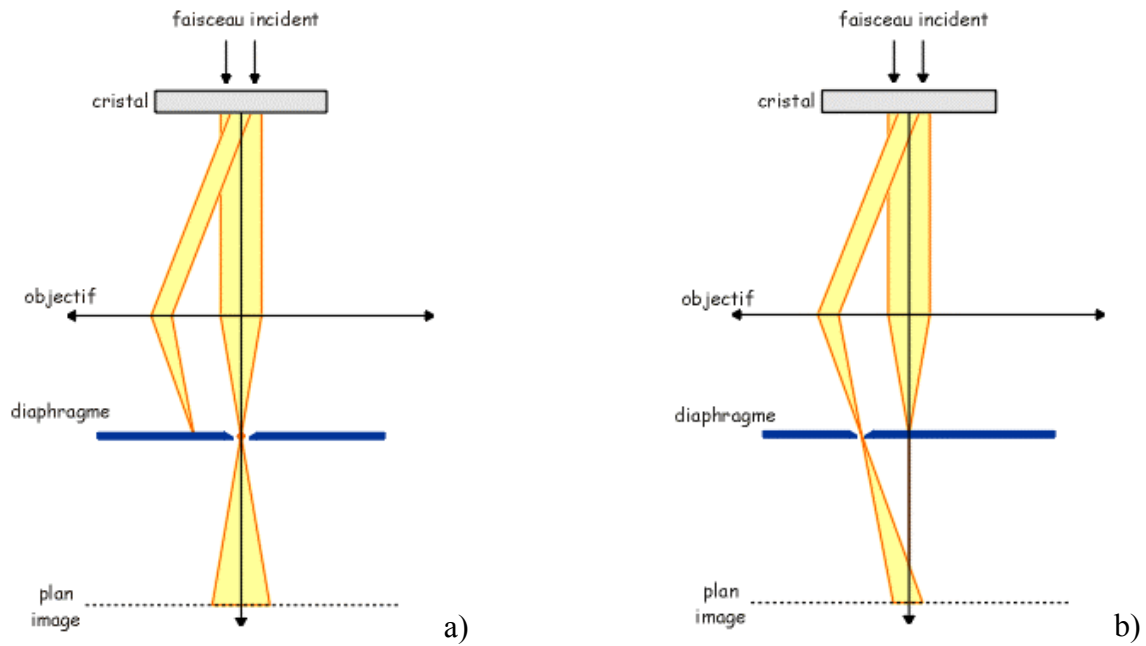
---

microscope ou par le diaphragme objectif: c'est l'absence ou la présence des électrons dans le plan image de l'objectif qui crée le contraste d'amplitude.

Ce contraste peut être fortement augmenté en diminuant la diamètre du diaphragme objectif, appelé diaphragme de contraste.

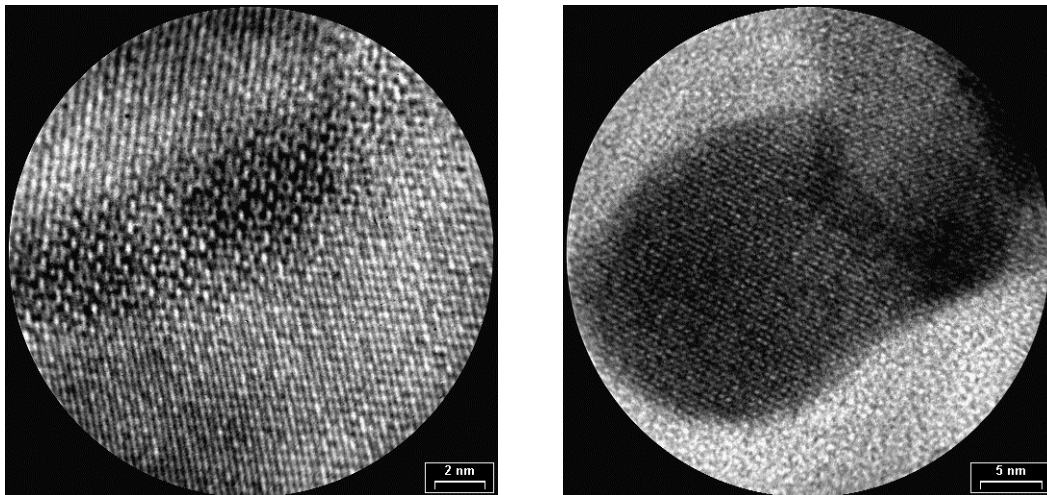
L'image est bien sûr formée par les électrons qui passent par l'ouverture du diaphragme objectif dans le plan focal image de la lentille objectif de façon à ne laisser passer qu'un seul faisceau. Il convient de distinguer alors deux cas très différents selon la place de cette ouverture par rapport au faisceau transmis (Fig. 4):

- si le diaphragme objectif laisse passer le faisceau transmis, on obtient une image dite en *champ clair* (Fig. 4 a). Les rayons diffusés ou diffractés par certaines parties de l'échantillon sont stoppés, et ces régions apparaissent donc plus sombres sur un fond clair.
- si le diaphragme objectif stoppe le faisceau transmis, mais laisse passer un ou plusieurs faisceaux diffractés, on obtient une image dite en *champ sombre* (Fig. 4 b). L'image est formée par les rayons diffractés dans une direction donnée; les zones claires de l'image sont donc représentatives d'une famille de plans cristallins.



**Figure 4** Position du diaphragme objectif conduisant à une image en a) champ clair ou en b) champ sombre.

Dans le mode haute résolution, le diaphragme de sélection d'aire inséré est assez large pour laisser passer plusieurs faisceaux qui vont interférer entre eux: le faisceau transmis et, un ou plusieurs faisceaux diffractés correspondant à certaines familles de plans. Les interférences créent une alternance de franges sombres et claires qui possèdent la même périodicité que les plans et les colonnes atomiques (Fig. 5).



**Figure 5 Images haute résolution de particules enterrées dans la silice.**

Cette méthode présente toutefois d'importantes limites. La première est de satisfaire des conditions d'orientation relativement strictes pour qu'il n'y ait pas superposition entre les projections de colonnes atomiques adjacentes. La seconde est que le microscope soit capable de résoudre les distances interatomiques concernées.

### III.2. Mode Diffraction

Le faisceau incident pouvant être considéré comme une onde avec une amplitude, une phase et une longueur d'onde, il y aura interférences constructives ou destructives dans certaines directions, selon que les ondes réfléchies sur les plans cristallographiques sont, ou non, en phase: c'est la diffraction (Fig. 6). Ces ondes réfléchies par les plans successifs seront en phase lorsque la différence de marche entre elles sera égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde de la radiation incidente (loi de Bragg) [1]:

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda ,$$

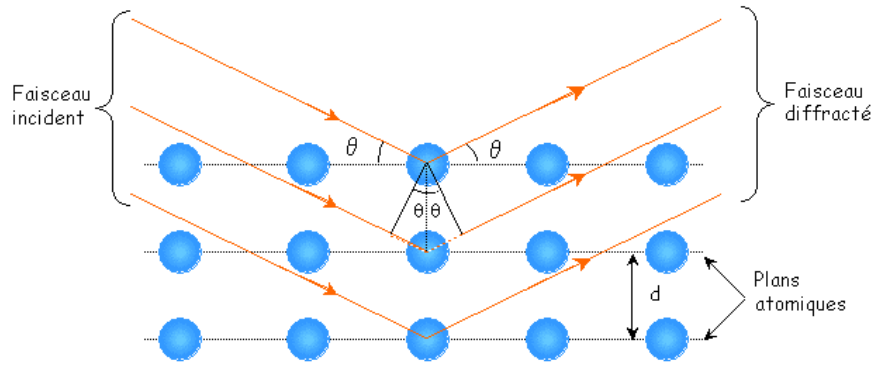
où: h, k et l sont les indices des plans diffractés dits *en position de Bragg*,

$d_{hkl}$  est la distance interréticulaire entre ces plans,

$\lambda$  la longueur d'onde des électrons incidents,

n l'ordre de diffraction.





**Figure 6 Diffraction des faisceaux incidents sur les plans cristallographiques.**

La longueur d'onde des électrons est faible par rapport à la distance inter-plans; l'angle de diffraction  $\theta$  est donc petit (de l'ordre du demi-degré), et on peut approximer  $\sin\theta$  et  $\theta$ , et la loi de Bragg devient:

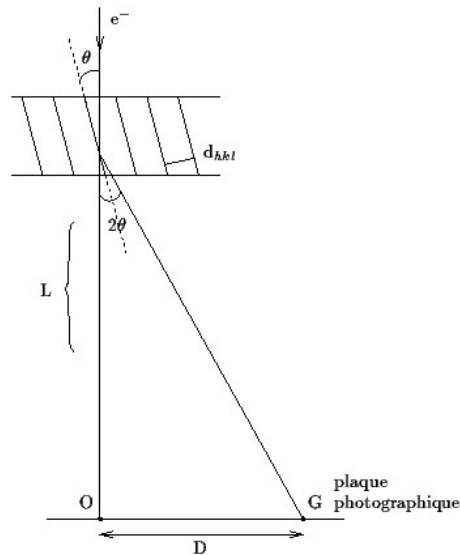
$$2 d_{hkl} \theta = n \lambda .$$

Pour simplifier, on ne considère que les faisceaux diffractés hkl de premier ordre ( $n=1$ ). Les autres faisceaux d'ordres  $n>1$ , sont assimilés à des réflexions de premier ordre sur des plans réticulaires ( $nh nk nl$ ) de distances interréticulaires  $d_{hkl}/n$ . De cette façon, un seul faisceau diffracté hkl est attaché à chaque famille de plans réticulaires (hkl) et la loi de Bragg s'écrit simplement:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \theta_{hkl} .$$

La figure 7 présente un schéma de l'obtention du cliché de diffraction. D est la distance sur la plaque photographique entre la tache associée à la réflexion des plans hkl et la tache centrale, et L est la longueur de caméra (distance entre l'objet diffractant et l'écran). Ces deux grandeurs sont liées par la relation suivante:

$$\frac{D}{L} = \text{tg } 2\theta \approx 2\theta .$$



**Figure 7 Schéma d'obtention du diagramme de diffraction.**

La distance interréticulaire est finalement donnée par:

$$d_{hkl} D = L \lambda ,$$

où  $L\lambda$ , appelée constante du microscope, dépend des lentilles de projection en mode diffraction et de la tension d'accélération des électrons (qui détermine  $\lambda$ ). Cette constante a été étalonnée, et est égale à 3,41 dans notre cas.

L'allure d'un diagramme de diffraction est caractéristique de la nature de l'objet diffractant:

- si l'objet est monocristallin: le cliché de diffraction est un ensemble de taches représentant le réseau réciproque de la face observée. La structure cristalline et l'orientation peuvent théoriquement être déterminées à partir de deux diagrammes de diffraction obtenus pour deux inclinaisons de l'échantillon.
- si l'objet est polycristallin: les plans en position de Bragg sont orientés dans toutes les directions, les taches forment un continuum, et l'on obtient un ensemble d'anneaux concentriques de diamètre  $2D$ . On en déduit alors les distances interréticulaires, que l'on compare à celles des fichiers JCPDS afin d'identifier la structure cristalline.
- si l'objet est amorphe: il n'y a pas de direction privilégiée; les électrons sont émis dans toutes les directions, on obtient un diagramme d'anneaux diffus.

Différentes méthodes sont utilisées pour accéder au diagramme de diffraction. La plus utilisée et la plus fructueuse est la diffraction par sélection d'aire.

### *III.2.1. Diffraction par sélection d'aire*

On sélectionne, sur l'image en champ clair, une région dont on veut obtenir le diagramme de diffraction, en insérant un diaphragme de sélection d'aire situé après l'objet dans le plan image de l'objectif. Seuls les électrons issus de cette zone participent à la formation du cliché de diffraction.

### *III.2.2. Microdiffraction*

Pour des particules de diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$ , et jusqu'à quelques nanomètres, on a recours aux techniques de microdiffraction, souvent appelée nanodiffraction. Par un choix approprié de la taille de sonde, il est possible d'obtenir le cliché d'une particule donnée. Ce cliché est composé de tâches ou de disques suivant le diamètre des diaphragmes introduits pour limiter l'éclairement.

## **IV. Préparation des échantillons**

Pour obtenir des lames minces observables en microscopie à transmission, de nombreuses solutions ont été utilisées. Elles dépendent essentiellement de la nature chimique de l'échantillon massif et du caractère plus ou moins localisé de l'information recherchée. Il existe deux grandes voies pour réaliser une lame mince:

- partir d'un échantillon massif et l'amincir,
- faire croître lentement l'échantillon à observer sur un substrat avant de l'en décoller et de le déposer sur une grille support.

Dans un certain nombre de cas privilégiés, il suffit de broyer, de gratter le matériau à examiner, de le dissoudre dans un liquide adapté dont on prélève ensuite une goutte à sécher

sur un support ultramince adapté. Ce support universel est une grille en cuivre recouverte d'un film très mince de carbone amorphe percé de trous.

Dans la majorité des cas, il est nécessaire d'amincir un matériau massif. Parmi les techniques utilisées, on trouve:

- le polissage électrolytique (méthode de l'anode soluble) est bien adapté aux métaux et alliages;
- le polissage chimique (dissolution progressive sous l'impact d'un produit dissolvant, acide par exemple) utilisé pour les semi-conducteurs, les céramiques, et les verres;
- l'amincissement sous bombardement d'ions primaires qui érode progressivement l'échantillon. Cette technique est particulièrement adaptée à la préparation de coupes transverses, c'est-à-dire à la réalisation d'échantillons dans lesquels l'interface ou les interfaces à étudier sont orientées perpendiculairement au faisceau d'électrons du microscope, et sont visibles dans les zones minces près du bord de l'échantillon;
- la coupe à l'ultramicrotome;
- les répliques: cette méthode consiste à déposer un film de carbone sur l'échantillon, et à observer ce film sur lequel est moulé la surface de l'échantillon;
- l'amincissement par un polissage mécanique très doux sur un système dit "tripode" est de plus en plus utilisé. Cette technique permet de réaliser des lames très minces avec des angles de biseau très faibles en bordure de la lame mince.

Pour préparer nos échantillons, nous nous sommes donc basés sur cette dernière méthode, méthode conventionnellement utilisée pour préparer les substrats en silicium [2].

Les échantillons massifs sont tout d'abord collés sur un support en verre avec une cire qui fond aux alentours de 130°C. Ils sont ensuite découpés à l'aide d'une scie diamantée en morceaux de 5x5 mm<sup>2</sup>, puis décollés et nettoyés à l'acétone et aux ultra-sons.

Une fois parfaitement nettoyés, les faces implantées de ces deux morceaux sont collées l'une sur l'autre à l'aide d'une colle de type M-Bond 610 qui permet d'obtenir un film de colle très fin entre les deux surfaces à observer et qui, de plus, est insensible à la plupart des solvants utilisés. Le sandwich ainsi formé est placé sous une presse à vis et chauffé dans une étuve à 150°C pendant 1 heure.

Le sandwich obtenu est ensuite découpé de la même manière que précédemment en tranches de  $5 \times 0,6 \text{ mm}^2$ , qui sont ensuite décollées et nettoyées à l'acétone et aux ultra-sons.

Une tranche de  $5 \times 0,6 \text{ mm}^2$  est ensuite collée à l'aide d'une colle de type loctite (Super Glue) soluble à l'acétone sur la partie en quartz d'un tripode, préalablement conditionné, en positionnant le plan des couches implantées perpendiculairement à la surface du support.

Le polissage est effectué sur des disques diamantés avec une granulométrie qui décroît de 30 à  $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ . Ces disques sont posés sur un disque en verre dont la surface est plane sur une polisseuse mécanique. La vitesse de rotation des disques varie en fonction de la granulométrie, et pendant toute l'étape de polissage, l'échantillon est arrosé à l'eau. La dernière étape du polissage consiste à utiliser un disque en feutre sur lequel on dépose une solution de silice colloïdale non cristallisable de  $0,05 \text{ }\mu\text{m}$ .

A chaque étape du polissage, l'état de surface de l'échantillon est examiné à l'aide d'un microscope optique.

Une fois le polissage de la première face terminé, on décolle l'échantillon du tripode afin de le retourner, et de polir l'autre face. De manière à polir l'échantillon en biseau pour obtenir une zone très mince à l'avant, on introduit un angle en descendant les pieds arrière du tripode. Durant toutes les opérations de polissage de la seconde face, l'état de surface est observé comme précédemment, mais l'épaisseur de l'échantillon est également contrôlée à l'aide d'un comparateur intégré à un microscope métallographique. Le polissage est effectué jusqu'à l'apparition de franges d'interférence sur les bords du silicium.

Après avoir rincé abondamment à l'eau et séché à l'air comprimé, on colle sur l'échantillon une rondelle en cuivre percée d'une fente plus ou moins large en son centre à l'aide de la colle M-Bond 610. L'échantillon est ensuite placé à l'étuve 45 minutes à une température de  $100^\circ\text{C}$ . Puis l'étuve est arrêtée mais l'échantillon n'est sorti de l'étuve que lorsque celle-ci est froide afin d'éviter de fragiliser la lame mince avec des chocs thermiques. L'échantillon collé sur la grille est ensuite décollé du tripode avec de l'acétone, et observé directement dans le MET.



**Références bibliographiques**

---

[1] P. Hawkes, *Electrons et Microscopes*, Belin Editions.

[2] J. Benedict, R. Anderson and S.J. Klepeis, Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy of Materials III, *Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 254*, 121, **1991**.





## Annexe IV: Spectroscopie de photoélectrons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

L'XPS (ou Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA), développée par l'équipe du professeur K. Siegbahn (Uppsala, Suède) dans les années cinquante, repose sur l'étude de la distribution d'énergie des électrons éjectés d'un matériau lorsque celui-ci est irradié par une source de radiation ionisante telle que les rayons X. L'XPS exploite l'effet photoélectrique en fournissant des informations sur les énergies de liaison, les charges, les états de valence, etc. Cette technique nous renseigne sur la nature chimique des éléments présents, et permet de les quantifier.

### I. Principe

Lorsqu'un matériau est bombardé par des photons ayant une énergie  $h\nu$  supérieure à celle d'un électron dans un atome donné, il y a une probabilité finie pour le photon soit absorbé par l'atome et qu'un électron atomique soit, prenne la place d'un niveau inoccupé, soit, se trouve éjecté comme photoélectron (Fig. 1).

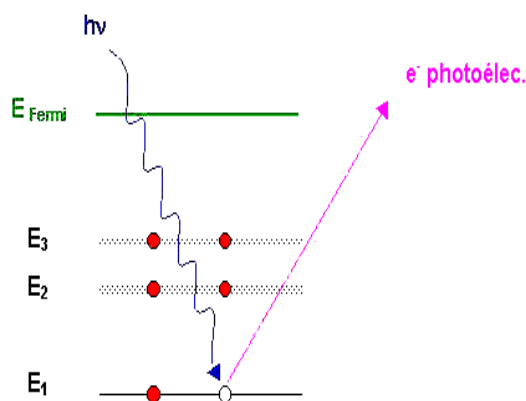


Figure 1 Processus d'émission d'un photoélectron.

Après cette émission, il va rester des atomes ayant une vacance sur l'orbitale d'origine du photoélectron. La désexcitation de cet état ionique peut s'effectuer selon deux processus:

- elle peut se traduire par le remplissage de la lacune par un électron plus faiblement lié et par l'émission d'un électron Auger,
- elle peut également se produire par émission radiative en émettant un photon de fluorescence.

Si on considère un atome sur le point d'être ionisé par un photon X d'énergie  $h\nu$ , l'énergie totale est  $h\nu + E_i$ , où  $E_i$  est l'énergie de l'atome dans son état initial. Suite à l'absorption du photon et à l'émission du photoélectron, l'énergie totale devient  $E_c + E_f$ , où  $E_c$  est l'énergie cinétique de l'électron et  $E_f$  est l'énergie de l'atome dans son état final.

Le principe de la conservation de l'énergie permet d'écrire le bilan énergétique suivant:

$$h\nu + E_i = E_c + E_f,$$

$$h\nu - E_c = E_f - E_i = E_l,$$

où  $E_l$  est l'énergie de liaison de l'orbitale d'où l'électron est éjecté. Cette énergie est donc égale à la différence entre l'énergie photonique que l'on connaît, et l'énergie électronique que l'on mesure. Elle est déterminée par la différence d'énergie de l'atome dans son état final et dans son état initial.

Si les photons incidents sont monoénergétiques, les photoélectrons éjectés le seront également. De cette manière, le spectre des photoélectrons éjectés reflète les divers niveaux électroniques occupés ainsi que les liaisons au sein du matériau.

Bien que le pouvoir de pénétration des photons X soit important, la plupart des photoélectrons éjectés perdent leur énergie au cours des nombreuses collisions inélastiques dans l'échantillon; ainsi, seuls les électrons d'atomes en surface ou proche de la surface sont éjectés sans perte d'énergie, et peuvent donner lieu au spectre.

## II. Instrumentation

L'appareillage se compose d'une source de rayons X, d'un analyseur d'énergie pour les photoélectrons et d'un détecteur électronique. L'analyse et la détection des photoélectrons exige que l'échantillon soit placé dans une chambre sous vide élevé.

Les sources de rayons X fréquemment utilisées sont le magnésium  $Mg_{K\alpha}$  (1253,6 eV) et l'aluminium  $Al_{K\alpha}$  (1486,6 eV). Puisque l'énergie du photoélectron dépend de l'énergie du photon X, la source d'excitation doit être monochromatique. L'énergie des photoélectrons est analysée par un analyseur électrostatique, et les photoélectrons sont détectés par un tube de multiplicateur d'électrons ou par un détecteur mutlicanal.

Comme nous l'avons vu, l'XPS est une analyse de surface. Cependant, il est parfois utile, comme dans notre cas, de pouvoir accéder à la composition en profondeur de l'échantillon. Pour cela, il est possible de combiner à la mesure XPS un canon à ions capable d'abraser, de manière contrôlée, la surface de l'échantillon. Cette technique complémentaire permet donc d'obtenir un profil de concentration en profondeur de l'espèce.

### III. Analyse quantitative des spectres XPS

Il est possible théoriquement de déterminer les concentrations relatives des différents éléments chimiques constituant l'échantillon analysé à partir de la mesure de la hauteur et de l'aire sous les pics du spectre XPS. L'intensité d'un pic associé à l'élément A est donné par la relation:

$$I_A = I_0 N_A \sigma_A(h\nu) \lambda_A T_A,$$

où  $N_A$  est la densité atomique de l'élément A;  $\sigma_A(h\nu)$  est la section efficace des photoélectrons;  $\lambda_A$  est le libre parcours moyen (inélastique) des électrons extraits du niveau de cœur de l'élément A;  $T_A$  est le facteur de transmission de l'analyseur.

En mesurant le rapport des intensités de deux pics associés à deux éléments chimiques A et B, on peut accéder au rapport des concentrations de ces deux éléments à partir de la relation:

$$N_A/N_B = (I_A/I_B) \cdot (S_B/S_A)$$

où  $S_i$  est le facteur de sensibilité de l'élément i:  $S_i = N_i \sigma_i(h\nu) \lambda_i T_i$ .

Les valeurs des facteurs de sensibilité ont été mesurées et calculées pour des conditions expérimentales courantes et sont tabulées (Tables de Scofield ou Wagner).

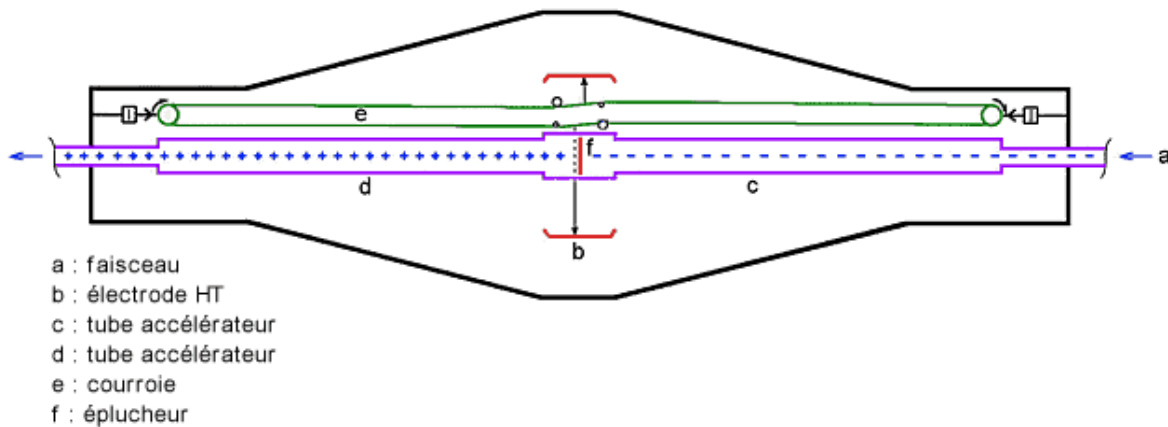
En pratique l'analyse des spectres XPS n'est que semi-quantitative en raison de l'extrême sensibilité de l'émission d'électrons à l'état de surface. La précision à attendre sur les concentrations en surface est de l'ordre de 10 à 30 %.



## Annexe V: Le Vivitron

Le Vivitron est un accélérateur électrostatique Van de Graaff de type Tandem. Constituée d'un tank de 50 m de long et de 8,50 m de diamètre en son centre, cette machine permet d'atteindre des tensions maximales de 20 MV. L'intensité des faisceaux produits varie autour de  $10^8$  particules. $s^{-1}$ . $cm^{-2}$  suivant la nature de l'ion et la tension d'accélération.

Les particules chargées sont accélérées sous l'effet d'une différence de potentiel électrique  $U$  (Fig. 1).



**Figure 1 Schéma de fonctionnement d'un accélérateur électrostatique.**

Dans une machine de type Tandem, la colonne accélératrice est constituée de deux parties symétriques situées de part et d'autre de l'électrode terminale portée à la haute tension. Les ions négatifs produits par la source d'ions sont accélérés jusqu'au terminal, et acquièrent une énergie égale à  $eU$ . Au niveau du terminal, dans la partie centrale de l'accélérateur, les ions passent à travers un éplucheur (stripper gaz ou feuilles de carbone) qui leur arrache des électrons. Pour un ion donné, le nombre d'électrons perdus lors du passage dans le stripper est d'autant plus grand que l'énergie de l'ion est importante. Ce phénomène présente un caractère statistique, et on obtient donc une certaine distribution des états de charge à la sortie du stripper. Les ions, alors positifs multi-chargés peuvent être accélérés à nouveau en passant du potentiel  $U$  au potentiel de la masse. A la sortie de l'accélérateur, l'énergie totale  $E$  (MeV) acquise sera égale à:

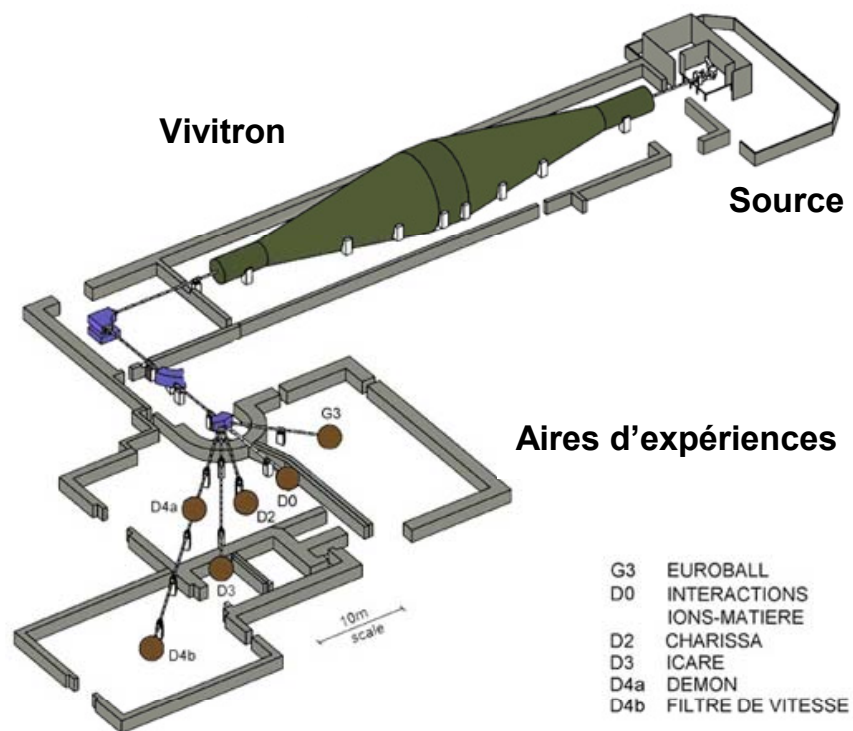
---

$$E = E_{inj} + (Q+1)U ,$$

où  $E_{inj}$  est l'énergie d'injection des ions (quelques centaines de keV),  $Q$  l'état de charge de l'ion après épluchage, et  $U$  la tension du terminal.

La machine est constituée de trois parties principales:

- l'injecteur: son rôle est de fournir des ions négatifs à accélérer à des énergies comprises entre 100 et 330 keV. Il comprend trois voies, équipées chacune d'une source d'ions pouvant être alternativement activée. Les sources, du type à pulvérisation de césium, délivrent les ions avec des intensités comprises entre 100 et 1000 nA;
- l'accélérateur: les tensions utilisées peuvent varier de 10 à 20 MV. L'intensité de tels faisceaux varie de 1 à 10 nA-particule, soit 0,6 à  $6 \cdot 10^{10}$  particules.s<sup>-1</sup>, suivant la nature de l'ion;
- le transport du faisceau en direction des cibles: à la sortie de l'accélérateur, le faisceau est analysé en énergie par un aimant dipolaire à fort pouvoir séparateur. Plus en aval, un système de fentes permet de couper de façon homothétique dans l'émission du faisceau. Au-delà, le faisceau pénètre dans un aimant d'aiguillage chargé de le diriger vers l'un des postes d'expérience. Nos échantillons ont été irradiés sur la ligne D<sub>0</sub>, équipée d'un système de balayage (Fig. 2):



**Figure 2 Le Vivitron et les différentes lignes d'expériences.**

Une grande variété de faisceaux peut être ainsi produite: de  $^1\text{H}$  jusqu'à  $^{197}\text{Au}$ , avec des énergies allant d'une dizaine de MeV à 400 MeV dans le cas de l'iode et de l'or.

