



**HAL**  
open science

# Réseaux bidimensionnels d'agrégats magnétiques préformés en phase gazeuse

Abdelkrim Hannour

► **To cite this version:**

Abdelkrim Hannour. Réseaux bidimensionnels d'agrégats magnétiques préformés en phase gazeuse. Matière Condensée [cond-mat]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2007. Français. NNT: . tel-00139982

**HAL Id: tel-00139982**

**<https://theses.hal.science/tel-00139982v1>**

Submitted on 4 Apr 2007

**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.

N° d'ordre : 011-2007

Année 2007

# THÈSE

présentée devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD-LYON I

pour l'obtention du

**DIPLÔME DE DOCTORAT**

(arrêté du 7 août 2006)

présentée et soutenue publiquement le 08 Février 2007

par

**Abdelkrim HANNOUR**

---

## *Réseaux bidimensionnels d'agrégats magnétiques préformés en phase gazeuse*

---

Directrice de thèse : B. PRÉVEL

Co-encadrement : L. BARDOTTI

**JURY :**

<b>Président :</b>	M.	P.F. BREVET
<b>Rapporteurs :</b>	M.	M. HOU
	M.	L. PORTE
<b>Examineurs :</b>	Mme.	V. DUPUIS
	M.	J. GIERAK
	M.	P. ANDREAZZA
	M.	L. BARDOTTI
	Mme.	B. PRÉVEL

## Université Claude Bernard-Lyon 1

Président de l'Université	M. le Professeur L. COLLET
Vice-Président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J.F. MORNEX
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. le Professeur J. LIETO
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur D. SIMON
Secrétaire Général	M. G. GAY

### Secteur santé

#### Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec	Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche	Directeur : M. le Professeur X. MARTIN
UFR de Médecine Lyon-Nord	Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE
UFR de Médecine Lyon-Sud	Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY
UFR d'Odontologie	Directeur : M. O. ROBIN
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. LOCHER
Institut Techniques de Réadaptation	Directeur : M. le Professeur MATILLON
Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. FARGE

### Secteur sciences

#### Composantes

UFR de Physique	Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU
UFR de Biologie	Directeur : M. le Professeur H. PINON
UFR de Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
UFR de Génie Electrique et des Procédés	Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET
UFR Sciences de la Terre	Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE
UFR de Mathématiques	Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE
UFR d'Informatique	Directeur : M. le Professeur M. EGEE
UFR de Chimie Biochimie	Directeur : Mme. le Professeur H. PARROT
UFR STAPS	Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI
Observatoire de Lyon	Directeur : M. le Professeur R. BACON
Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon	Directeur : M. le Professeur J. LIETO
IUT A	Directeur : M. le Professeur M. C. COULET
IUT B	Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

16/01/2007



## REMECRCIEMENTS

**C**E travail a été réalisé au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN) de l'Université Claude Bernard-Lyon 1. Je tiens à remercier Alain Perez, directeur de ce laboratoire, de m'y avoir accueilli.

*J'exprime toute ma gratitude à Marc Hou et à Louis Porte pour avoir lu et jugé ce travail en tant que rapporteurs, à Véronique Dupuis, à Jacques Gierak et à Pascal Andreazza pour avoir accepté de faire partie du jury.*

*Je remercie chaleureusement Brigitte Prével et Laurent Bardotti qui ont dirigé ma thèse. Brigitte Merci pour ta gentillesse, tes conseils et ta disponibilité pour discuter qui ont été un précieux soutien durant ces années de thèse. Laurent Merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir encadré. Ta patience, ta passion pour la recherche, ton enthousiasme et ta rigueur scientifique ont permis de mener ce travail dans les bonnes conditions. La qualité de mon travail doit beaucoup à ton implication à mes côtés.*

*Je tiens à remercier Patrice Mélinon, directeur du groupe "Agrégats et Nanostructures", pour les discussions fructueuses que nous avons pu avoir. Que son apport à ce travail soit ici remercié. Un merci particulier à Estela Bernstein et à Florent Tournus, sans qui les images de microscopie électronique en transmission n'auraient pu être ce qu'elles sont.*

*Merci également à tous les membres du groupe "Agrégats et Nanostructures" du LPMCN pour l'accueil qu'ils m'ont réservé et leur aide : Juliette Tuillon-Combes, Olivier Boisson, Gérard Guiraud, Bruno Masenelli et Irène Wang. Je souhaite une bonne chance aux thésards : Nicolas David, Cécile Raufast, Nils Blanc et Dimitry Tainoff. Enfin, je remercie particulièrement Bruno Canut pour son aide et les discussions sur le bombardement ionique du graphite HOPG et Bernard Champagnon du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents pour les expériences micro-Raman.*

*Ces années de thèse ont été marquées par de fructueuses collaborations. Ainsi, je remercie chaleureusement Jacques Gierak et Eric Bourhis du Laboratoire de Photonique et de Nanostructures de Marcoussis, sans qui la nanostructuration des échantillons de graphite HOPG par nano-FIB n'aurait pu être ce qu'elle est.*

*Je remercie également Jean-Pierre Bucher de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg pour les mesures de microscopie à force magnétique et Edgar Bonet de l'Institut Louis Néel de Grenoble pour les mesures de magnétométrie à SQUID.*

*S'il y en a une qui doit voir ici toute ma gratitude et toute ma reconnaissance*

*pour son amour, sa présence, son écoute et son soutien dans les moments difficiles, c'est bien ma chère Maman. Qu'elle trouve ici toute ma reconnaissance pour avoir veillé sur le bon déroulement de mes études. Maman, tous ces mots ne peuvent pas rendre compte de tout ce que je te dois.*

*J'aimerais enfin remercier Papa, mes soeurs et mes frères pour leur amour et leur soutien. Un merci tout particulier à ma femme pour son amour et sa présence à mes côtés qui ont été un réel soutien durant ces années de thèse. Qu'elle sache qu'elle compte beaucoup pour moi.*

*Merci encore à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.*

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>10</b>
<b>1 Organisation de nanoparticules : techniques de synthèse</b>	<b>14</b>
1.1 Organiser des nanoparticules : pourquoi et comment?	14
1.2 Synthèse et auto-organisation de nanoparticules par voie chimique	16
1.2.1 Préparation en solution homogène par réduction d'ions métalliques	16
1.2.2 Préparation en milieu colloïdal par réduction de micelles inverses	16
1.2.3 Auto-organisation de nanoparticules préformées en phase liquide	17
1.2.4 Conclusion	19
1.3 Organisation de nanoparticules par voie physique	20
1.3.1 Fonctionnalisation artificielle obtenue par :	21
1.3.2 Fonctionnalisation naturelle par voie chimique	26
1.3.3 Fonctionnalisation naturelle par voie physique	27
1.3.4 Organisation de nanostructures par microscopie à champ proche	29
1.4 Comportement des agrégats préformés en phase gazeuse sur des surfaces	31
1.4.1 Techniques de dépôt d'agrégats	31
1.4.2 Comportement des agrégats sur surface homogène	33
1.4.3 Comportement des agrégats sur surface hétérogène	38
1.4.4 Conclusion	41
<b>2 Nanostructuration par faisceaux d'ions focalisés : nano-FIB</b>	<b>44</b>
2.1 Interaction ion-matière	45
2.1.1 Pouvoir d'arrêt	45
2.1.2 Transformations structurales induites par bombardement ionique	47
2.1.3 Lithographie par faisceau d'ions focalisés- Généralités	49
2.2 L'instrument nano-FIB	53
2.2.1 La source LMIS ( <i>Liquid Metal Ion Source</i> )	53
2.3 Fonctionnalisation du graphite <i>HOPG</i>	58
2.3.1 Morphologie des défauts : étude TMAFM	59
2.3.2 Structure des défauts : étude par spectroscopie micro-Raman	65
2.4 Conclusion	86

<b>3 Réseaux organisés bidimensionnels d'amas d'agrégats d'or</b>	<b>88</b>
3.1 Synthèse et dépôt d'agrégats . . . . .	89
3.2 Microscopie à force atomique . . . . .	92
3.3 Préparation des dépôts . . . . .	92
3.4 Organisation d'agrégats sur des surfaces . . . . .	92
3.4.1 Faisabilité expérimentale de notre approche . . . . .	92
3.4.2 Étude de l'organisation d'agrégats d'or déposés en fonction de la nature des défauts . . . . .	99
3.4.3 Apport de l'interaction agrégat-défaut à la spectroscopie micro- Raman . . . . .	103
3.4.4 Effet du recuit sur la morphologie des réseaux . . . . .	105
3.5 Conclusion . . . . .	107
<b>4 Organisation bidimensionnelle d'agrégats mixtes CoPt : morpho-   logie et structure</b>	<b>110</b>
4.1 Intérêts technologiques des alliages $Co_{50}Pt_{50}$ . . . . .	110
4.2 Morphologie, composition atomique et structure cristalline des agré- gats $Co_{50}Pt_{50}$ . . . . .	116
4.2.1 Morphologie des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ préformés en phase gazeuse	116
4.2.2 Distribution de taille des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ . . . . .	117
4.2.3 Composition atomique des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ par rétrodiffu- sion Rutherford . . . . .	119
4.2.4 Structures cristallographiques des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ . . . . .	119
4.2.5 Effet du recuit sur la structure cristallographique des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ : apparition de la phase $L1_0$ . . . . .	128
4.3 Réseaux organisés bidimensionnels d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ . . . . .	133
4.3.1 Fonctionnalisation du substrat de graphite HOPG . . . . .	134
4.3.2 Organisation bidimensionnelle d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ . . . . .	135
<b>Conclusion générale</b>	<b>150</b>
<b>A Microscope à force atomique</b>	<b>154</b>
A.1 Principe de fonctionnement . . . . .	154
A.2 Modes de fonctionnement . . . . .	155
A.2.1 Mode statique : Mesure de force . . . . .	157
A.2.2 Mode dynamique : Mesure de gradient de force . . . . .	157
<b>B Microscope électronique en transmission et ImageJ</b>	<b>162</b>
B.1 Mode image . . . . .	162
B.2 Mode diffraction . . . . .	162
B.3 Mode haute résolution : HRTEM . . . . .	162
B.3.1 Traitement d'image . . . . .	163
<b>C Principe de l'analyse RBS</b>	<b>166</b>



Liste des publications

188



# Introduction générale

Depuis la naissance de nouvelles technologies à l'échelle du nanomètre dans les années 80, l'intérêt porté aux systèmes de faible dimensionnalité ne cesse de croître. En effet, les recherches menées sur les nanomatériaux et les nanostructures dans plusieurs laboratoires universitaires et au sein de grandes entreprises se sont multipliées afin de mettre en évidence les propriétés physiques inédites de ces édifices qui présentent un avantage particulier tant sur le plan fondamental que technologique.

De par le fort rapport *surface/volume* et le faible nombre d'atomes constitutifs, les particules de taille nanométrique présentent des propriétés physiques originales, voire exotiques, ce qui constitue un état de la matière intermédiaire entre le moléculaire et le massif. Lorsque l'on réduit la taille des particules, les propriétés des nanomatériaux correspondants changent de façon fondamentale. En effet, ce passage à l'état nanométrique s'accompagne de la formation d'interfaces dont l'arrangement atomique local est différent de celui de l'état massif. Ainsi, par exemple, les dimensions de nanoparticules, se rapprochant de la limite atomique, favorisent des effets quantiques qui affectent de façon spectaculaire les propriétés optiques des nanocristaux semiconducteurs [1]. L'effet de réduction de la taille modifie aussi les propriétés magnétiques des nanomatériaux, en particulier l'apparition du phénomène de superparamagnétisme [2]. D'autre part, l'augmentation du rapport *surface/volume* présente un effet particulièrement avantageux en catalyse [3].

Par ailleurs, l'émergence de nouvelles technologies pour réaliser, imager, manipuler et agir sur les atomes, les molécules et les matériaux dans une ou plusieurs dimensions a ouvert un nouvel horizon d'exploration dans les domaines scientifiques et les applications industrielles.

À l'heure actuelle, la course à la miniaturisation des composants élémentaires pour répondre aux besoins croissants en matière de stockage d'information à ultra haute densité n'est pas terminée. Aujourd'hui, le souci majeur des travaux de recherche sur cette thématique est d'élaborer une nouvelle génération de médias d'enregistrement, avec des capacités plus grandes, des temps d'accès plus courts et de nouvelles fonctionnalités. Dans ce domaine, l'enregistrement magnétique demeure le meilleur moyen pour stocker des quantités massives d'informations. Le disque dur, support de mémoire magnétique, présente aujourd'hui la plus grande densité surfacique d'enregistrement, autour de  $60 \text{ Gbit/in}^2$  [IBM]. Il s'agit de mé-

moires amovibles dont le temps d'accès est de l'ordre de quelques millisecondes. Le support d'enregistrement est sous forme de couches minces ferromagnétiques continues constituées de nanograins monodomaines, découplés magnétiquement et dont les axes d'anisotropie magnétique sont disposés de façon aléatoire [4]. Il faut environ mille de ces minuscules aimants pour enregistrer une information. L'augmentation de la densité de stockage passe donc par une diminution de la taille des grains (*volume*). Or, l'énergie d'anisotropie (*proportionnelle à  $KV$ ,  $K$  étant la constante d'anisotropie du matériau qui constitue le domaine magnétique et  $V$  son volume*) diminue avec le volume du domaine magnétique. Ainsi, au-dessus d'une température  $T_B$  dite *température de blocage*, l'énergie d'anisotropie magnétique sera insuffisante pour maintenir la stabilité de l'information enregistrée vis-à-vis des effets thermiques ( $k_B T$ ,  $k_B$  étant la constante de Boltzmann et  $T$  la température) responsables des fluctuations du moment magnétique autour d'un axe de facile aimantation à l'autre : il s'agit de la *limite superparamagnétique* infranchissable par les techniques actuelles visant à accroître la densité surfacique des supports magnétiques. Une manière pour palier cet inconvénient tout en augmentant la densité de stockage est de remplacer les médias continus par des médias discrets constitués d'un réseau ordonné de plots à base de nanoparticules qui présenteraient une très forte anisotropie magnétique ( $K$  élevé) et donc une température de blocage  $T_B$  de l'ordre de la température ambiante. L'idée étant bien sûr de faire correspondre à chaque plot un bit d'information. En d'autres termes, l'information est enregistrée sur un plot monodomaine dont le sens d'aimantation définit la valeur du bit (0 ou 1). La densité de stockage sera donc égale à la densité surfacique des plots organisés en réseau, soit  $1Tbit/in^2$  pour une période de 25 nm. Dans ce domaine, les nanoparticules mixtes de CoPt [5] et de FePt [6] offrent de potentialités intéressantes de par leur capacité à adopter sous l'effet de la température la structure cristalline  $L1_0$  représentée par une alternance suivant l'axe  $c$  de plans purs de cobalt (ou de fer) et de platine. Ceci leur confère une forte anisotropie magnétique apte à répondre au défi de la miniaturisation des supports de mémoire magnétique.

L'élaboration de tels nanodispositifs passe par deux approches différentes. La démarche descendante (*Top-down*) qui fait appel aux moyens de lithographie poussés à leur résolution ultime afin de réduire des couches minces en nano-objets, par opposition à la démarche ascendante (*Bottom-up*) qui consiste à synthétiser des édifices fonctionnels à partir d'éléments de taille nanométrique. Ces deux approches ont connu un fort développement depuis plusieurs années, en relation avec la demande croissante des nanotechnologies. Dans ce contexte, nous avons développé une approche originale qui s'avère prometteuse. Née d'une collaboration entre deux laboratoires<sup>1</sup>, la technique (*FIB-LECBD*)<sup>2</sup> est basée sur le dépôt d'agrégats fonctionnalisés sur des surfaces préstructurées par faisceau d'ions focalisés FIB. En effet, la nanolithographie FIB (nano-FIB) permet la réalisation de réseaux organisés de défauts sur une zone macroscopique. La maîtrise de la morphologie des défauts *via*

---

1. LPMCN : Laboratoire de la Matière Condensée et Nanostructures, groupe "Agrégats et Nanostructures"; LPN: Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, groupe "Physique et Technologie des Nanostructures"

2. FIB : Focused Ion Beam ; LECBD: Low Energy Cluster Beam Deposition

le changement de la dose d'ions, le choix de la période et la haute résolution spatiale font du nano-FIB un outil technologique adapté à notre étude. La synthèse d'agrégats préformés en phase gazeuse aux propriétés originales est assurée par une source combinant la vaporisation laser et condensation par gaz inerte. Elle permet, contrairement aux techniques basées sur le dépôt atomique, de produire tous les types d'agrégats même les plus réfractaires, voire des systèmes complexes comme des agrégats mixtes, avec contrôle de leur taille, de leur composition et donc de leurs propriétés. La technique (*FIB-LECBD*) autorise ainsi, grâce à la maîtrise de mécanismes élémentaires de nucléation et croissance et au piégeage sur des défauts préinscrits à la surface du substrat, la synthèse de réseaux organisés bidimensionnels d'amas d'agrégats présentant des morphologies et des paramètres de maille parfaitement contrôlables.

Par ailleurs, des conditions indispensables doivent être remplies : les agrégats doivent diffuser et être sensibles à la présence de défauts artificiellement réalisés par nano-FIB. La compréhension du comportement des agrégats sur la surface et de leur interaction avec des défauts est donc un point indispensable au développement de cette approche. Ainsi, nous avons étudié dans un premier temps les agrégats d'or sur graphite HOPG pour mettre en évidence les potentialités de cette approche pour organiser des nanoparticules sur des surfaces. Cette étude nous a permis de fixer les différents paramètres expérimentaux qui sont à l'origine d'une meilleure organisation bidimensionnelle d'amas d'agrégats. Notre approche a alors été étendue aux agrégats magnétiques de  $Co_{50}Pt_{50}$  qui se montrent prometteurs tant pour la recherche fondamentale que pour les applications potentielles aux futurs composants magnétiques à ultra haute densité.

Le manuscrit est structuré de la façon suivante. Dans le premier chapitre, nous présenterons une revue non exhaustive des différentes techniques de nanofabrication récemment développées pour organiser des nanostructures sur des surfaces par voie chimique ou par voie physique. Dans le cadre du développement de notre approche, nous nous attacherons dans un deuxième temps à décrire les mécanismes de nucléation et de croissance nécessaires pour expliquer et maîtriser la morphologie des dépôts à faible énergie (LECBD) d'agrégats préformés en phase gazeuse sur des surfaces comportant ou non des défauts artificiels.

Le deuxième chapitre portera sur les principaux résultats de la nanostructuration des substrats de graphite HOPG (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*) par nano-FIB. Tout d'abord, l'instrument nano-FIB sera décrit en détail. Ensuite, les propriétés morphologiques, prédites par simulations TRIM (*Transport Range of Ion in Matter*), seront confrontées à celles mises en évidence par la microscopie à force atomique en mode tapping (*TMAFM: Tapping Mode Atomic Force Microscopy*). D'autre part, les propriétés structurales seront explorées par la spectroscopie micro-Raman.

Le troisième chapitre sera consacré à la description de la source utilisée pour la synthèse d'agrégats en phase gazeuse et à l'étude de la morphologie de dépôt d'agrégats d'or sur HOPG fonctionnalisé par nano-FIB et de leur sensibilité aux défauts en fonction de la nature de ces derniers. Nous discuterons, à la fin de ce

chapitre, de l'apport de l'interaction agrégat-défaut à la spectroscopie micro-Raman concernant la structure des défauts.

La première partie du dernier chapitre présentera les intérêts technologiques des nanoparticules  $Co_{50}Pt_{50}$  de structure cristalline  $L1_0$  et les différentes études expérimentales menées pour synthétiser et caractériser ces nanostructures. La deuxième partie portera d'abord sur l'étude de la morphologie, de la composition atomique et de la structure cristallographique des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  préformés en phase gazeuse. Ensuite, nous nous intéresserons à la morphologie de ces agrégats après leur dépôt sur HOPG fonctionnalisé par nano-FIB. Nous étudierons également l'effet de la température sur l'organisation des amas et sur la structure des agrégats localisés autour des défauts FIB.

# Chapitre 1

## Organisation de nanoparticules : techniques de synthèse

### Sommaire

---

1.1	Organiser des nanoparticules : pourquoi et comment?	14
1.2	Synthèse et auto-organisation de nanoparticules par voie chimique . . . . .	16
1.3	Organisation de nanoparticules par voie physique . . .	20
1.4	Comportement des agrégats préformés en phase gazeuse sur des surfaces . . . . .	31

---

### 1.1 Organiser des nanoparticules : pourquoi et comment?

Les nanoparticules sont des édifices formés de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes, soit de un à quelques nanomètres en terme de diamètre. On parle alors de systèmes mésoscopiques dont les propriétés sont décrites par une physique à mi-chemin entre la physique de l'état solide et la physique atomique et moléculaire. D'un point de vue fondamental, de nombreuses recherches ont été effectuées pour comprendre leurs propriétés uniques et originales. Pour les nanoparticules semiconductrices par exemple, le confinement quantique augmente le gap optique qui se traduit par un décalage aussi bien de l'absorption que de l'émission vers les hautes énergies lorsque la taille des nano-objets diminue [7]. Pour les métaux, la résonance de plasmon de surface affecte de façon considérable la position et la largeur des bandes d'absorption en fonction de la taille des nanoparticules [8]. Les agrégats bimétalliques présentent des propriétés catalytiques intéressantes en terme de réactivité, de sélectivité et de résistance à la pollution [9]. Dans le domaine du nanomagnétisme, à l'aide d'agrégats spécifiques mixtes (Co-Sm [10], CoPt [11], FePt [12]), des nanostructures à forte anisotropie magnétique sont obtenues.

Par ailleurs, l'organisation de ces nano-objets fonctionnels en réseaux présente un intérêt tout à fait particulier tant sur le plan fondamental que technologique. D'un point de vue fondamental, ces architectures sont vues comme des systèmes modèles pour étudier les propriétés physiques de nanoplots en fonction de leur taille, de leur forme et de leur interaction. D'autre part, ces nano-systèmes peuvent déboucher sur des applications potentielles dans le domaine de stockage de l'information dans les nanostructures magnétiques ou semiconductrices.

Actuellement, la synthèse de telles architectures passe par la mise en oeuvre de deux approches différentes :

- **L'approche ascendante Bottom-up** qui consiste à organiser sur des surfaces des objets de taille nanométrique, par voie chimique, ou par voie physique (*l'utilisation des surfaces spécifiques : nanostructurées, reconstruites, vicinales...*), ou encore par l'utilisation des microscopies à champ proche pour la manipulation d'atomes ou de molécules.
- **L'approche descendante Top-down** qui fait appel aux techniques de lithographie pour réduire la matière de manière à obtenir des réseaux organisés de plots dont la taille est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Dans ce domaine, nous avons développé une approche originale qui consiste à produire en phase gazeuse et déposer à très faible énergie (régime LECBD) des agrégats nanométriques sur des substrats fonctionnalisés par nanolithographie par faisceau d'ions focalisés (*nano-FIB*). La fonctionnalisation des substrats par nano-FIB, qui permet de créer *des réseaux de défauts artificiels* sur la surface, est réalisée au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures de Marcoussis (LPN) par J. Gierak et E. Bourhis. La synthèse d'agrégats préformés en phase gazeuse et la fonctionnalisation des substrats sont ainsi deux processus successifs totalement indépendants.

Par ailleurs, la réalisation d'assemblées organisées de nanoparticules sur des substrats préstructurés par notre approche est conditionnée par *la diffusion* des agrégats et leur *piégeage* par les défauts artificiels réalisés en surface par la technique *nano-FIB*. Une connaissance approfondie du comportement des agrégats sur la surface est donc d'importance extrême.

Ainsi, dans ce chapitre, nous présenterons une revue non exhaustive des techniques largement utilisées pour synthétiser et organiser des nanoparticules par voie chimique, ainsi que des différentes méthodes de nanostructuration, artificielles et naturelles récemment développées pour fonctionnaliser des surfaces qui serviront de gabarits pour la croissance de nano-objets (*à base d'atomes déposés à partir de la phase vapeur*) organisées en réseaux bi- ou tri-dimensionnels.

Enfin, dans le cadre du développement de notre approche, les mécanismes de nucléation et croissance qui permettront d'expliquer et de contrôler les propriétés morphologiques de dépôts à faible énergie (*LECBD*) d'agrégats préformés en phase gazeuse sur des surfaces homogènes (*sans défauts*) ou hétérogènes (*avec défauts*) feront l'objet de la dernière partie de ce chapitre.



## 1.2 Synthèse et auto-organisation de nanoparticules par voie chimique

La chimie douce basée sur la mise en jeu des réactions à température ambiante et en milieu liquide, s'avère prometteuse pour développer une approche permettant de contrôler la taille, la croissance et l'organisation des nano-objets. Nous allons présenter brièvement les différentes voies chimiques de synthèse de nanoparticules : synthèse en solution homogène [13] ou en milieu colloïdal [14].

### 1.2.1 Préparation en solution homogène par réduction d'ions métalliques

La préparation des particules suffisamment petites peut être assurée par réduction d'ions métalliques en phase liquide homogène. De façon générale, les particules sont stabilisées par l'ajout d'agents chimiques qui se fixent à la surface des particules (*chaînes carbonées*). Les agents réducteurs peuvent être des alcools [15], des photo-réducteurs dont l'espèce réductrice est le produit d'une réaction initiée par l'absorption de rayonnements ionisants (électrons, photons X,  $\gamma$  ou visibles) [16], ou bien des borohydrures de lithium ou de sodium qui conduisent à des particules de très petite taille dont le diamètre est de l'ordre de 3.5 nm [17]. la réduction peut aussi se faire avec l'hydrogène [18] ou par voie électrochimique [19].

Nous pouvons également citer *le procédé polyol* dans lequel le liquide polyol agit à la fois en tant que solvant du précurseur métallique et en tant qu'agent réducteur. Ainsi, il est possible de préparer de petites particules (diamètre  $\sim 100$  nm) de métaux nobles dont la réduction est facile (Ag, Au, Pt,...) (Figure 1.1), mais aussi de nanoparticules de métaux plus difficiles à réduire (Co, Ni, Pb) [20]. Le diamètre final des particules est contrôlé par la composition exacte des différents réactifs.

### 1.2.2 Préparation en milieu colloïdal par réduction de micelles inverses

Une suspension colloïdale est une dispersion d'un matériau donné, de taille généralement inférieure au micromètre, dans une phase d'un autre matériau. La synthèse en milieu colloïdal marqué par la présence de micelles inverses, permet de préparer de manière simple par chimie douce, opérant à température ambiante, des nanoparticules dont la taille et la composition sont des paramètres contrôlables [21].

Les micelles inverses sont formées par l'agrégation de composés organiques insolubles dans un solvant. En effet, l'élaboration de ces édifices est basée sur une émulsion produite à partir d'un mélange d'eau purifiée dans une huile (l'isooctane). Généralement, une telle dispersion est thermodynamiquement instable. Le mélange est donc stabilisé par un agent tensioactif (molécules amphiphiles constituées par de longues chaînes hydrocarbonées (*hydrophobe*) solubles dans l'huile et une tête polaire (*hydrophile*) soluble dans l'eau). Le tensioactif le plus souvent utilisé est

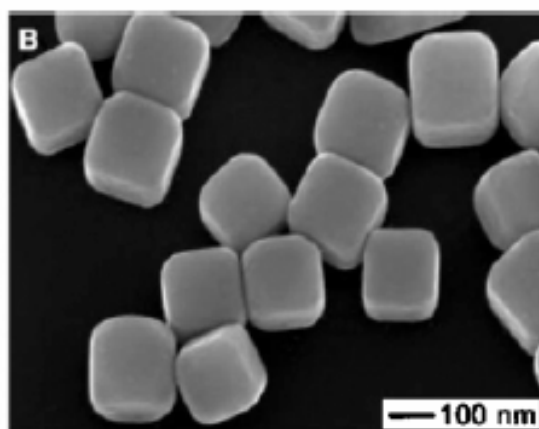


FIG. 1.1 – Image en microscope électronique à balayage (MEB) de nanoparticules cubiques d'argent, Y. Sun et al., Science 298 (2002) 2176.

appelé NaAOT (*diéthyl sulfosuccinate de sodium*). La préparation de nanoparticules consiste à mélanger deux solutions de micelles inverses, l'une contenant les ions métalliques, l'autre contenant un agent réducteur. Lors de l'homogénéisation des deux solutions, un échange des milieux micellaires se produit, permettant ainsi au réducteur d'accéder aux ions métalliques. Enfin, une étape de centrifugation est parfois nécessaire pour séparer dans la solution les nanoparticules de différente taille et les espèces organiques libres. Les milieux colloïdaux, adaptables et polyvalents, se montrent efficaces pour produire des nanoparticules magnétiques mixtes (CoPt et FePt [22]), des nanoparticules semiconductrices (Ge [23], CdSe), des nanoparticules métalliques (Co [24], Pt [25]) et des oxydes ( $Fe_2O_3$  [26]).

Parallèlement, d'autres milieux confinés, comme les argiles, les zéolithes, ou les couches de Langmuir-Blodgett [27] permettent de synthétiser des nanoparticules de formes et de tailles contrôlées.

Après cette première étape de fonctionnalisation de nanoparticules préformées en phase liquide, vient ensuite la deuxième étape qui consiste à les organiser en réseaux.

### 1.2.3 Auto-organisation de nanoparticules préformées en phase liquide

Une fois déposées sur substrats, les nanoparticules, préparées en phase liquide par voie chimique, tendent à former de façon spontanée des nanostructures organisées en réseaux bi- et tri-dimensionnels sur la surface de l'échantillon. Pour les surfaces vierges (*non fonctionnalisées*), on parle de phénomène d'auto-assemblage SAMs (*Self Assembled Monolayers*). L'auto-assemblage des alcanethiols (formés d'un alcane et d'un groupement fonctionnel thiol SH) sur une surface d'or en est

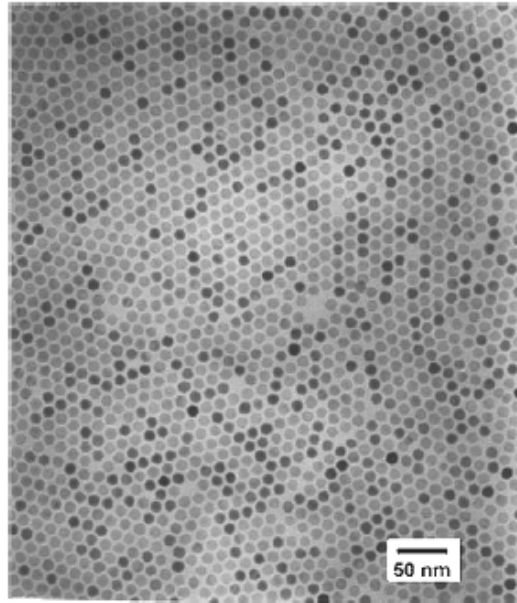


FIG. 1.2 – Image en microscope électronique à transmission (TEM : Transmission Electron Microscopy) d'une auto-organisation de nanoparticules de  $\gamma - Fe_2O_3$  monodisperses (diamètre  $\sim 11$  nm), préparées par technique de micelles inverses. T. Hyeon et al. [26].

l'archétype. Dans ce cas, l'auto-organisation est directement induite par le taux de recouvrement de la surface et les forces régissant les interactions capillaires et de type Van-der-Waals qui tendent à rapprocher les particules entre elles et les interactions avec le substrat qui favorisent le rapprochement des particules du substrat. la distance entre les nanoparticules est dictée par *l'encombrement stérique* des composés organiques adsorbés, des composés de chaînes plus longues permettent d'obtenir des distances de séparation plus longues [28].

Dans leurs travaux pionniers dans le domaine d'auto-assemblage de nanoparticules en réseaux, Hyeon et ses collaborateurs [26] ont observé la formation spontanée d'une organisation tridimensionnelle de nanoparticules d'oxyde de fer lorsqu'une goutte de solution colloïdale était déposée sur une grille de microscopie électronique à transmission, après évaporation du solvant (Figure 1.2).

D'autres types de nanoparticules jouent sur des effets de micro-ségrégation pour former des structures ordonnées : il s'agit de copolymères à diblocs. Ces nanoparticules sont formées de l'association de deux chaînes polymères non miscibles, par exemple polystyrène (PS) et polyméthacrylate (PMMA). Le dépôt de tels matériaux sur une surface peut donner naissance à des structures organisées sous forme de domaines contenant uniquement du PMMA ou du PS [29].

Par ailleurs, la méthode de sélection en taille par précipitation sélective est un procédé efficace pour réduire la dispersion en taille, permettant ainsi d'obtenir des réseaux 2D et 3D de nanoparticules quasi-monodisperses [30]. Pour les nanoparti-

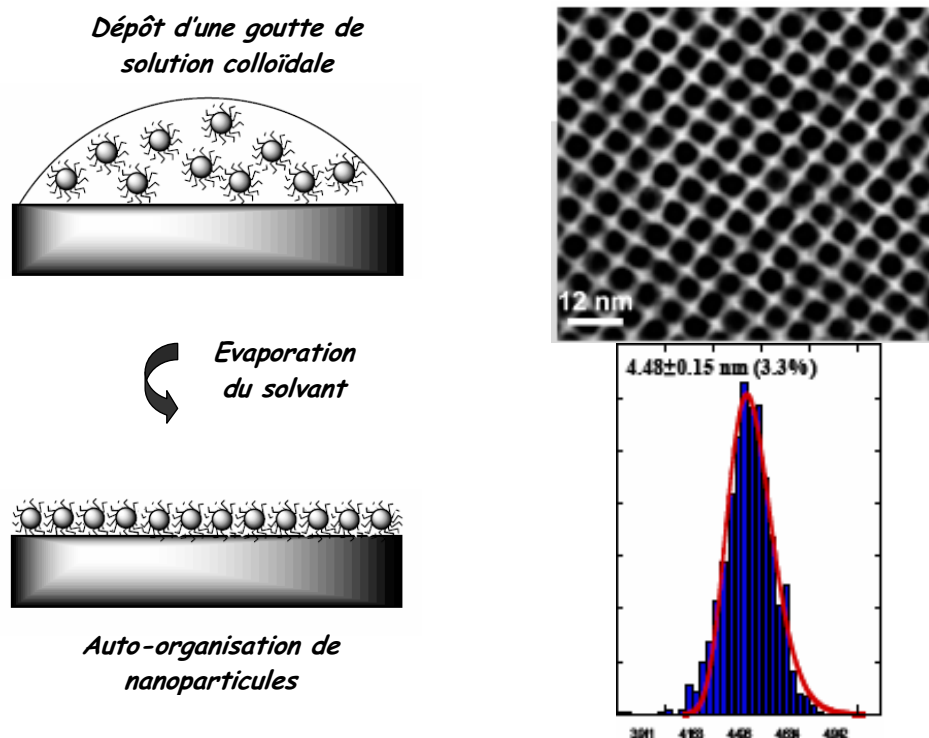


FIG. 1.3 – Image TEM d'un réseau ordonné 3D de nanoparticules de FePt de diamètre d'environ 4.5 nm avec une dispersion en taille de 3,3%, S. Sun et al. [31].

cules magnétiques, un réseau 3D de nanoparticules ferromagnétiques de FePt avec une dispersion en taille de l'ordre de 3,3% a été obtenu par S. Sun et al. [31] (Figure 1.3).

En outre, l'organisation de nanoparticules en réseau peut être forcée par application d'une contrainte extérieure sur le système. C'est le cas de la technique Langmuir-Blodgett [32].

Récemment, l'auto-organisation assistée par microscope à force atomique AFM a été proposée : il s'agit de la lithographie Dip-Pen (*i.e stylo à plume*) qui consiste à transférer sur une surface d'or une couche de thiols adsorbée sur une pointe AFM avec une résolution de l'ordre de 10 nanomètre [33]. Le transfert est assuré par l'intermédiaire d'une gouttelette qui sert de pont entre la pointe et la surface. Ainsi, les thiols non solubles dans l'eau s'auto-organisent très localement sur la surface (Figure 1.4).

### 1.2.4 Conclusion

L'élaboration de réseaux organisés 2D et 3D de nanoparticules colloïdales préparées en phase liquide est *un processus relativement rapide, simple, facile à mettre en oeuvre et peu coûteux*. En effet, son principe de base est de déposer quelques gouttes de la suspension colloïdale sur un substrat, puis de laisser le solvant s'évaporer. Les

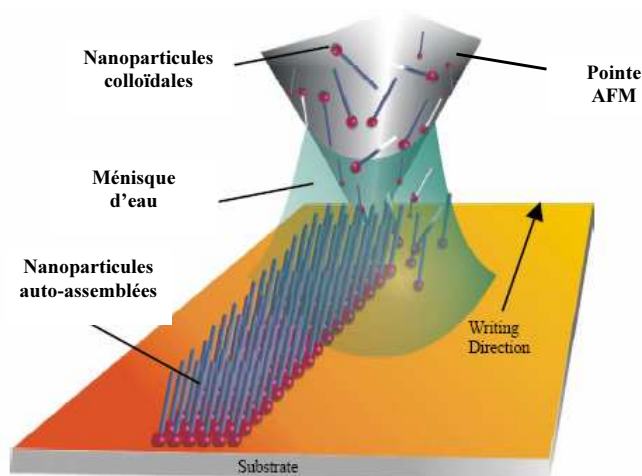


FIG. 1.4 – *Principe d'auto-assemblage de nanoparticules colloïdales par microscopie à force atomique AFM, J. Haaheim et al., Ultramicroscopy, 103 (2005) 117.*

nanoparticules vont donc se déposer sur le substrat pour faire croître des nanostructures organisées plus ou moins denses dont les espacements, les formes et les tailles sont étroitement liés à la nature des nanoparticules, à la longueur des chaînes carbonées, au substrat utilisé, à la balance des forces particule-particule et particule-substrat et aux conditions expérimentales. L'avantage de ce procédé réside dans la possibilité d'obtenir une quantité importante de nanoparticules présentant une distribution de taille très étroite ( $< 10\%$ ).

Par ailleurs, outre les problèmes liés à la difficulté de contrôler la morphologie de tels systèmes, se pose le problème de présence d'agents chimiques qui se fixent à la surface pour stabiliser les nanoparticules (*surfactants pour maintenir l'auto-organisation*). Ainsi, la disparition de ces surfactants suite à une contrainte extérieure (*recuit par exemple*) peut perturber l'auto-organisation des nanoparticules.

### 1.3 Organisation de nanoparticules par voie physique

Le dépôt de jets atomiques ou moléculaires, produits par voie physique en phase gazeuse sur des surfaces spécifiques (*préalablement fonctionnalisées*), est une méthode en forte croissance qui vise l'élaboration de réseaux organisés de nanostructures avec contrôle de leurs périodicités et de leurs propriétés morphologiques.

Dans ce paragraphe, nous présenterons un bref aperçu des différentes techniques de fonctionnalisation, artificielles et naturelles largement utilisées pour organiser des nanostructures sur des surfaces.

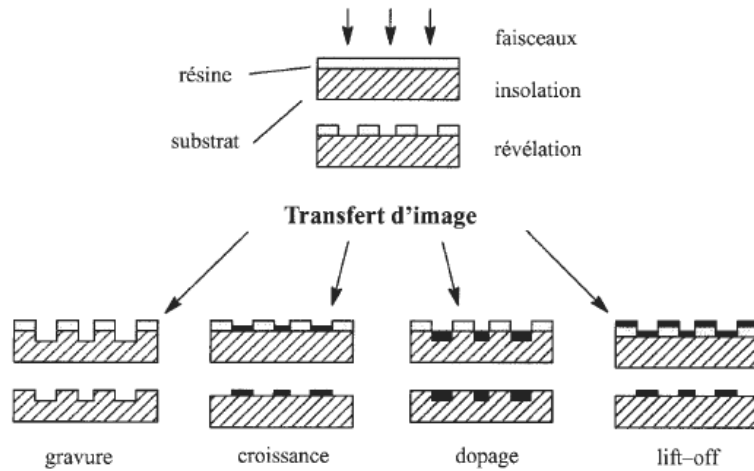


FIG. 1.5 – Les principales étapes de la lithographie par faisceau d'électrons, de photons ou d'ions.

### 1.3.1 Fonctionnalisation artificielle obtenue par :

#### Lithographie par faisceau d'électrons

La nanolithographie électronique EBL (*Electron Beam Lithography*) fait partie des méthodes les plus couramment utilisées pour la structuration à l'échelle nanométrique. Son principe de base est de projeter un masque contenant le dessin des motifs à reproduire (*écriture parallèle*) ou d'inscrire les motifs point après point (*écriture séquentielle*) sur la surface d'un film électro-sensible en le balayant par un faisceau d'électrons. Ce film est formé d'une résine obtenue par dissolution d'un polymère dans un solvant afin d'obtenir un produit liquide. De façon générale, le processus passe par la mise en oeuvre de trois étapes (Figure 1.5) : (i) l'enrésinement qui consiste à étaler la résine sur le substrat par centrifugation (*spin-coating*); (ii) l'insolation de la résine à l'aide de l'instrument de lithographie (microscope électronique à balayage MEB [34] ou à transmission TEM [35]); (iii) le développement de la résine lithographiée par l'intermédiaire d'un solvant approprié qui va faire apparaître le motif dessiné en dissolvant les zones insolées (*résine positive*) ou les zones non insolées (*résine négative*) en fonction de leur degré d'insolation. Enfin, un recuit post-insolation s'avère nécessaire afin d'évaporer les molécules du solvant de développement et de durcir le polymère.

La nanolithographie par faisceau d'électrons détient des avantages que l'on peut résumer dans la possibilité de contrôler la *morphologie du motif désiré* et une très faible longueur d'onde ( $\lambda(nm) = \frac{1.22}{\sqrt{E(eV)}}$ ) permettant de s'affranchir des effets de diffraction sur les bords des parties opaques du masque utilisé. Sa combinaison avec d'autres procédés chimiques ou physiques permet l'élaboration des réseaux de nanostructures de *morphologie variée* (plots [36], rectangles [37], triangles [38], anneaux [39]...). Dans ce contexte, on peut citer le lift-off qui, après dépôt atomique

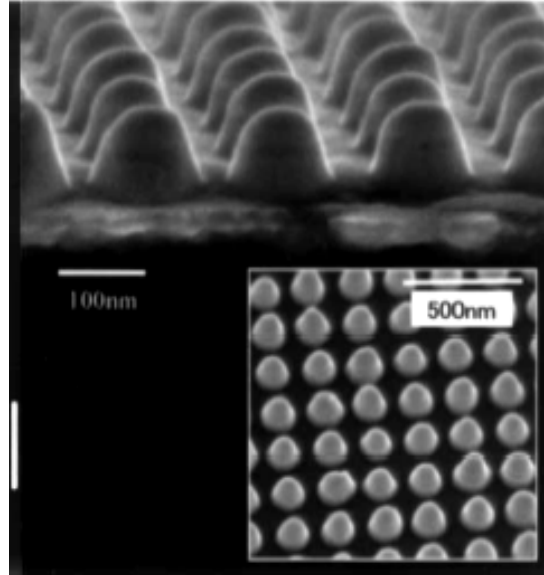


FIG. 1.6 – Image MEB d’un réseau ordonné de nanostructures de CoPt obtenu par lithographie électronique et gravure ionique réactive, T. Aoyama et al. [45].

d’une couche mince du matériau à transférer, permet de révéler le motif désiré à l’aide des éléments chimiques qui dissolvent la résine restante, autorisant ainsi la réalisation de nanostructures (Co [40], Fe [41], CoPt [42]) organisées en réseaux.

De par sa haute résolution, cette technique permet de fabriquer des réseaux de nano-objets dont la taille est de l’ordre de 55 nm [43] ou des lignes de largeur égale à 15 nm [44]. D’autre part, elle peut également être combinée à la gravure ionique réactive (Figure 1.6) [45, 46], la croissance électrolytique [47]...

Néanmoins, la nanolithographie par faisceau d’électrons souffre d’un handicap majeur, il s’agit de sa lenteur pour nanostructurer de larges zones macroscopiques, due à une faible section efficace d’interaction électron-matière. Par ailleurs, la nécessité d’un traitement chimique pour révéler le motif entraîne la mise à l’air des échantillons après dépôt, ce qui rend impossible toute étude sous vide poussé (*ultra-vide ou vide secondaire*).

## Photolithographie

Dans ce domaine, nous pouvons distinguer deux techniques :

- **La lithographie par rayons X** est une technique de nanofabrication qui se fait en proximité avec un rayonnement X de très courte longueur d’onde (inférieure à 4 nm). Un faisceau de rayons X éclaire un masque placé à proximité d’un échantillon recouvert d’une résine sensible aux rayons X (*photosensible*). La lumière transmise à travers le masque (*constitué des parties transparentes*

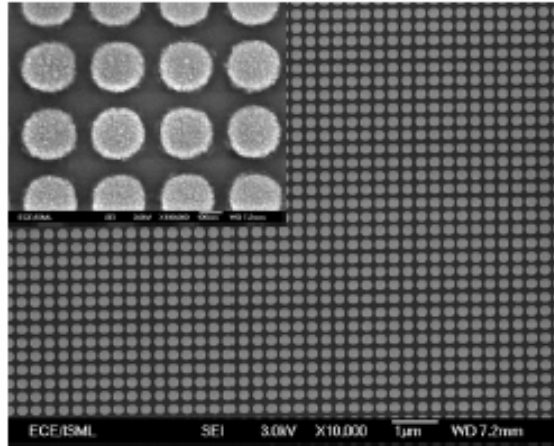


FIG. 1.7 – Image MEB d’un réseau organisé de nano-plots de Co obtenu par lithographie aux ultraviolets extrêmes combinée avec le procédé lift-off, Y.S. Huang et al. [52].

et des parties opaques) se projette ainsi dans la résine avec un agrandissement égal à 1. La résolution de ce procédé est directement liée à la longueur d’onde  $\lambda$ , à la distance  $z$  entre le masque et la résine et à l’épaisseur  $e$  de la résine. En fait, plus la longueur d’onde utilisée est courte, meilleure est la résolution. Parallèlement à la nanolithographie par faisceau d’électrons, des réseaux ordonnés de nanostructures magnétiques ont été obtenus en couplant la lithographie par rayons X avec le lift-off [48], la gravure ionique réactive (*RIE: Reactive Ion Etching*) [49] ou la croissance électrolytique [50]. L’avantage de cette technique réside dans sa très haute résolution. Cependant, le coût de la fabrication des masques à l’échelle 1 et les problèmes de planéité et de fragilité de ces derniers représentent le principal handicap à cette technique.

- **La lithographie aux ultraviolets extrêmes EUVL** (*Extreme Ultraviolet Lithography*) opère en mode projection en utilisant un rayonnement dont la longueur d’onde est de l’ordre de 13 nm. Dans ce cas, le masque et la résine sont séparés d’une distance importante et une optique est mise en jeu pour focaliser l’image du masque sur la résine. L’irradiation de la résine passe par le déplacement de façon simultanée et continue du masque et de la résine devant l’optique : il s’agit de l’approche dite insolation projetée et balayage (*Scanning Projection Printing*) [51].

Combinée avec le lift-off, la lithographie EUVL a permis d’obtenir un réseau de nanoplots de Co dont le diamètre est d’environ 250 nm [52] (Figure 1.7). La résolution de cette technique ( $l_m = \frac{0.61\lambda}{N.A}$  où  $\lambda$  est la longueur d’onde et  $N.A$  l’ouverture numérique dont la valeur est actuellement proche de 0.9) est limitée par la diffraction de la lumière sur les bords opaques du masque [53].



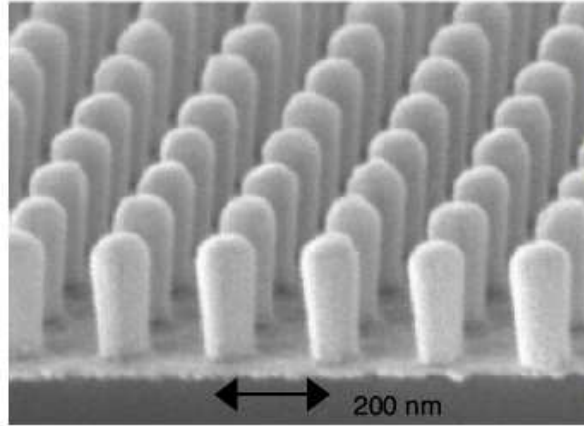


FIG. 1.8 – Image MEB d’un réseau organisé de nano-piliers de Ni obtenu par lithographie interférentielle et croissance électrolytique, M. Farhoud et al. [54].

Parallèlement à la lithographie EBL, l’inconvénient notable de la photolithographie réside dans la mise à l’air des échantillons après dépôt afin de traiter chimiquement la résine restante (*masque*).

### Lithographie interférentielle

Elle est une des techniques de nanolithographie optique à très haute résolution qui sont en plein essor actuellement afin de réaliser par exemple des nanostructures ferromagnétiques organisées en réseau pour les futurs supports d’information de mémoire magnétique. Le protocole expérimental consiste à exposer une résine photosensible à une figure d’interférences créée par la rencontre de deux faisceaux laser cohérents [54]. Le faisceau laser incident est divisé en deux parties à l’aide d’un diviseur de faisceau. Les deux faisceaux obtenus viennent de deux directions opposées et éclairent ainsi la surface du substrat en formant un angle  $2\theta$ . L’intensité de la figure d’interférences est représentée par une onde sinusoïdale dont la période  $P$  est liée à la longueur d’onde  $\lambda$  et à l’angle d’incidence  $\theta$ .

En conséquence, un réseau ordonné de lignes parallèles peut être obtenu. D’autre part, la rotation de l’échantillon d’un angle de  $\frac{\pi}{2}$  suivie d’une deuxième exposition de la résine aux faisceaux peut donner naissance à des réseaux organisés de nano-objets de morphologie carrée ou rectangulaire.

Généralement, la période du réseau peut aller de 100 nm à 2  $\mu\text{m}$  [55]. Quant à la taille des nanostructures, elle est étroitement liée au temps d’exposition et aux conditions expérimentales de développement de la résine et elle peut atteindre *une trentaine de nanomètres* [56]. Le principal avantage de cette technique se résume dans la possibilité de nanostructurer simultanément des zones de dimensions macroscopiques. Elle peut être combinée avec le lift-off, la gravure ionique réactive et la croissance électrolytique (Figure 1.8).

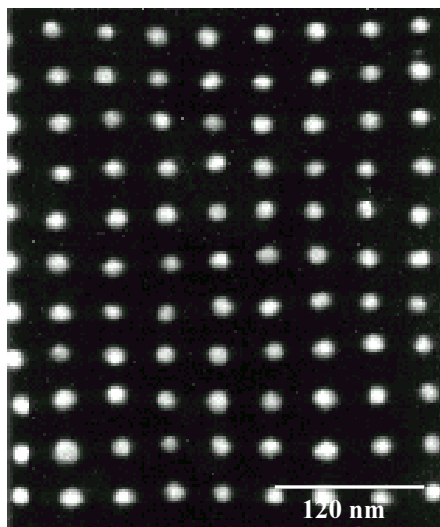


FIG. 1.9 – Image MEB de nanostructures de Ti organisées en réseau par lithographie par nanoimpression, S.Y. Chou et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, 15 (1997) 2897.

### Lithographie par nanoimpression

Proposée par S.Y. Chou et al. en 1995 [57], la lithographie par nanoimpression (*Nanoimprint Lithography*) met en jeu trois étapes fondamentales : le transfert des motifs par impression d'un moule en relief dans une couche de polymère déposée sur un substrat, suivie de la gravure ionique réactive (*RIE*) permettant d'enlever la couche résiduelle de polymère et de graver le motif jusqu'au substrat. Enfin, le lift-off permet de réaliser, après dépôt métallique et dissolution de la résine, des motifs nanométriques sur la surface du substrat. Le moule en relief est obtenu par lithographie électronique sur un substrat de  $SiO_2$ , suivie par un procédé de gravure ionique réactive. Quant à la résine utilisée, elle est généralement à base de polymères thermoplastiques tels que le polyméthylméthacrylate (PMMA) ou le polycarbonate (PC). D'un point de vue expérimental, le processus de nanoimpression s'appuie essentiellement sur la fabrication du moule, le choix du polymère, la température, la pression, la durée d'impression et les paramètres de gravure [58]. Cette technique a permis par exemple de synthétiser des réseaux de nano-piliers de Ni [59], de nanoplots de Co [60] et de CoPt [61].

La lithographie par nanoimpression s'est imposée comme technique de référence de par sa très haute résolution (*taille des nano-objets*  $\sim 15$  nm) (Figure 1.9), sa capacité de production de masse et sa mise en oeuvre qui est un procédé tout à fait accessible.

Parallèlement à ces techniques de fonctionnalisations artificielles décrites précédemment, une technique de nanostructuration spontanée des surfaces a connu un fort développement : il s'agit de la fonctionnalisation naturelle.

### 1.3.2 Fonctionnalisation naturelle par voie chimique

La lithographie naturelle chimique est une approche originale basée sur les phénomènes d'auto-organisation conduisant à une nanostructuration spontanée de la surface des substrats. Dans ce cas, les procédés les plus utilisés sont :

#### Auto-organisation de nanosphères de polymères

Son principe de base consiste à recouvrir la surface des substrats d'une solution colloïdale à base de sphères de polymères (*latex ou polystyrène*) de taille nanométrique. Une fois déposée, la solution s'étale sur la surface en formant une monocouche (MC) ou une double couche (DC) de nanosphères disposées de façon ordonnée sous forme d'une structure hexagonale compacte (hcp) dont les nano-pores serviront de masque (*template*) pour la croissance des nanostructures organisées en réseaux. Après dépôt, Les nanoparticules remplissent les zones interstitielles et coalescent les unes avec les autres [62], autorisant ainsi la formation des réseaux ordonnés de nano-objets dont la taille est *de l'ordre de 180 nm* [63]. D'autre part, la taille et la densité des nano-pores sont dictées par la taille des nanosphères utilisées.

La lithographie par nanosphères permet d'obtenir, par un processus simple et rapide, des réseaux organisés de nanostructures sur de larges zones macroscopiques. Cependant, la courte portée de l'ordre est l'inconvénient notable de cette technique (*présence de défauts naturels dans la couche de nanosphères*).

#### Matrice d'alumine poreuse

Il s'agit d'utiliser une matrice tridimensionnelle en alumine ( $Al_2O_3$ ) comme masque. En effet, la lithographie par matrice d'alumine poreuse fait appel à un processus d'anodisation d'alumine [64] permettant d'obtenir un réseau poreux constitué de nano-pores verticaux parfaitement calibrés de longueur pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de microns mètres [65]. La taille, la densité et la longueur des pores dépendent de la température, du pH, de la tension et du temps d'anodisation [66]. Ainsi, après remplissage de ces nano-pores par un matériau déposé en couches minces, des réseaux ordonnés de nano-piliers de Ni (*période  $\sim 35$  nm, diamètre  $\sim 10$  nm*) [67] ou de nanoplots de Fe (*période  $\sim 100$  nm, diamètre  $\sim 58$  nm*) [68] ont été obtenus.

#### Auto-assemblage de copolymères à diblocs

Comme mentionné précédemment, les copolymères à diblocs s'auto-organisent spontanément par micro-séparation de phases [69]. Cette fameuse propriété a ouvert une nouvelle voie à la nanostructuration des surfaces. En effet, le dépôt de tels matériaux sur des substrats conduit à un auto-assemblage en micro-domaines qui servira de masque pour faire croître des nanostructures organisées en réseaux.

Un copolymère à diblocs est constitué de deux chaînes de polymères de nature différente A et B de longueur  $n$  et  $m$ , respectivement. La liaison covalente, joignant les deux chaînes, donne naissance à un copolymère dit à *dibloc* ( $A_n - B_m$ ). Après

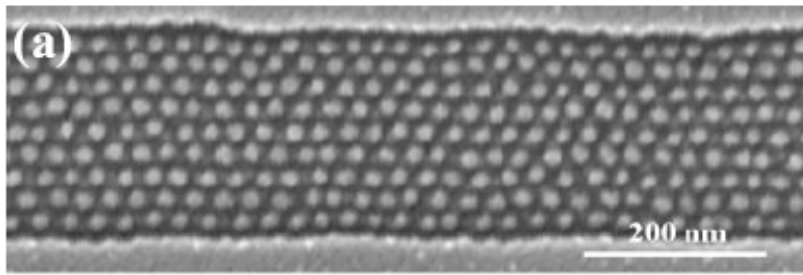


FIG. 1.10 – Image MEB d’un réseau de nanoparticules du polyferrocenyldiméthylsilane (PFS) noyées dans la matrice polystyrène (PS), J.Y. Cheng et al., *Adv. Mater.*, 15 (2003) 1599.

leur dépôt sur la surface à fonctionnaliser, les nanoparticules, constituant le copolymère, subissent naturellement une micro-ségrégation qui se traduit par une auto-organisation dont la périodicité peut aller de 10 à 200 nm. D’autre part, la morphologie de la zone, séparant les deux polymères, est étroitement liée à l’énergie de surface du substrat et au rapport  $\frac{n}{m}$ . En effet, pour  $n \ll m$ , les nanoparticules du polymère  $A_n$  sont noyées dans la matrice formée de polymère  $B_m$  (Figure 1.10) et pour  $n < m$ , les deux polymères forment une structure lamellaire constituée d’une alternance de plans de polymère  $A_n$  et de plans de polymère  $B_m$ .

Par ailleurs, la combinaison de cette technique avec d’autres procédés de lithographie permet d’élaborer des réseaux ordonnés de nanostructures. Dans ce cas, nous pouvons citer par exemple des réseaux de nano-plots de cobalt obtenu par nanolithographie par copolymères à diblocs et gravure ionique réactive (*période*  $\sim 50$  nm, *diamètre*  $\sim 25$  nm) [70] et des réseaux de nanoparticules de Cr réalisés par nanolithographie par copolymères à diblocs et procédé lift-off (*période*  $\sim 34$  nm, *diamètre*  $\sim 16$  nm) [71]. Cette technique offre la possibilité de nanostructurer des zones macroscopiques dont la surface peut atteindre  $10$  cm<sup>2</sup> [72].

### 1.3.3 Fonctionnalisation naturelle par voie physique

C’est une préstructuration naturelle qui se manifeste suite à une modification de la physique des surfaces cristallines. Les surfaces reconstruites et les surfaces vicinales en sont l’archétype. Une surface cristalline est obtenue en coupant un cristal suivant un plan cristallographique bien défini. Ainsi, la tendance à minimiser l’énergie libre de surface se traduit par des réarrangements atomiques conduisant à une diminution de la distance inter-plans (*relaxation*) ou à un changement de structure atomique de la surface (*reconstruction*). Dans ce domaine, les surfaces vicinales et les surfaces reconstruites présentent de manière très localisée et périodique (de 1 à 100 nm) des sites de nucléation préférentiels pour la croissance des nanostructures. De telles techniques nécessitent une bonne connaissance des mécanismes élémentaires de la nucléation et de la croissance. Cette méthode se montre très proche de

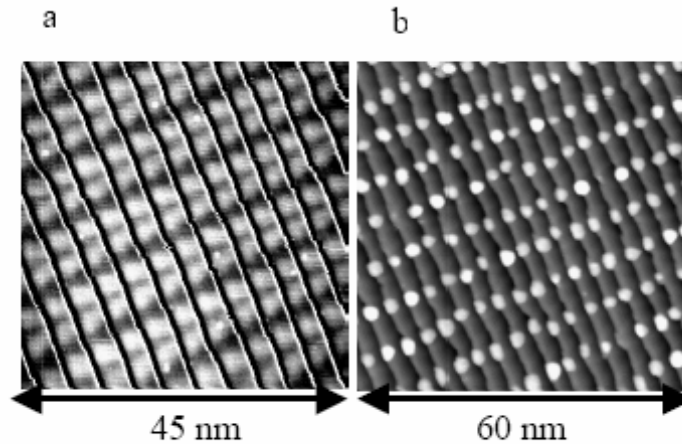


FIG. 1.11 – Image STM de la croissance auto-organisée des plots de cobalt sur une surface d’or vicinale et reconstruite : (a) Substrat Au(788) montrant les marches monoatomiques; (b) la même surface avec 0.2 monocouche de cobalt, V. Repain et al. [77].

notre approche de par son principe de base.

### Croissance sur surfaces reconstruites

Il s’agit d’un réarrangement des sites atomiques dans le plan de la surface. Dans ce cas, le substrat dit *hétérogène* présente en surface une nouvelle périodicité plus grande que celle du volume. Après dépôt de jets d’atomes, la nucléation hétérogène sur défauts, représentés par des sites atomiques préférentiels, conduit à une croissance périodique d’îlots. Nous pouvons citer l’organisation en réseau d’atomes de Co (*période*  $\sim 4$  nm, *diamètre*  $\sim 4$  nm pour une épaisseur équivalente de Co égale à 1,6 monocouche) [73] et de Ni (*période*  $\sim 10$  nm, *diamètre*  $\sim 5$  nm pour une épaisseur équivalente de Ni égale à 0,14 monocouche) [74] sur la reconstruction en chevrons d’une surface d’or (111) (Figure 1.11).

### Croissance sur surfaces vicinales

Une surface vicinale est une surface dont l’orientation est voisine d’une orientation cristalline dense. Pour y parvenir, il faut introduire volontairement des marches de façon contrôlée en densité et en orientation sur l’ensemble de l’échantillon de taille macroscopique [75]. C’est la surface idéale pour faire croître des nanofils le long des marches atomiques. On peut citer par exemple la décoration de bords des marches de la surface vicinale de platine (997) par des atomes de cobalt [76].

La nanostructuration naturelle des surfaces cristallines a l’avantage de posséder une forte réactivité et d’être présente sur tous les types de surface.

L’inconvénient majeur des surfaces reconstruites se résume dans la limitation de l’ordre à grande distance par la taille des domaines de la reconstruction, qui ne

dépasse pas  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , et par la taille des terrasses. À l’opposé, les surfaces vicinales sont caractérisées par un ordre à grande distance pouvant aller jusqu’à quelques  $\text{mm}^2$ .

Compte tenu de la technique de dépôt (*dépôt atomique*) utilisée pour obtenir des nano-objets organisés en réseaux sur ce type de surface, la production des nanostructures mixtes est une tâche minutieuse et assez difficile nécessitant plusieurs évaporations ou co-évaporations successives.

Enfin, il semble important dans ce chapitre de faire un coup de projection sur une technique d’organisation de nanostructures reconnue pour sa très haute résolution, allant jusqu’à *la résolution atomique* : c’est la nanolithographie par microscopie à champ proche.

### 1.3.4 Organisation de nanostructures par microscopie à champ proche

Depuis l’avènement de la microscopie à champ proche, la modification locale des surfaces à l’échelle atomique a pris une ampleur considérable. En effet, la nanolithographie par microscopies à force atomique (*AFM*), à effet tunnel (*STM*) et en champ proche optique (*SNOM*) permet de graver, de déposer ou de déplacer des atomes ou des molécules individuelles *via* un processus qui met en jeu l’interaction pointe-échantillon. Cette technique se démarque par sa très haute résolution, allant jusqu’à la résolution atomique. Elle peut être utilisée pour graver des résines [78], pour induire une oxydation locale sélective sur du silicium [79], pour décomposer un gaz organométallique [80], pour transférer de la matière [81] ou pour la croissance électrolytique localisée [82]. Dans ce domaine, nous pouvons citer par exemple la *CVD (Chemical Vapor Deposition)* assistée par *STM*, le transfert de matière et la manipulation d’atomes individuels.

#### CVD assistée par STM

Il s’agit de décomposer sous ultra vide un gaz organométallique, comme par exemple  $\text{Fe}(\text{Co})_5$ , et d’adsorber un des éléments constitutifs sur le substrat en utilisant l’énergie des électrons qui circulent entre la pointe *STM* et la surface de l’échantillon. Le déplacement de la pointe dans des directions prédéfinies permet la réalisation des structures de taille nanométrique par un phénomène de décomposition très localisée sous la pointe. La possibilité de choisir la composition des nanostructures associée à une très haute résolution ( $\sim 10 \text{ nm}$ ) [83] font de ce processus une technique prometteuse pour la structuration à l’échelle nanométrique.

#### Transfert de matière

Cette technique consiste à placer la pointe recouverte du matériau à déposer près de la surface ciblée et d’appliquer une tension négative (5 - 30 V) pour induire le transfert du matériau de la pointe à la surface de l’échantillon. La taille des

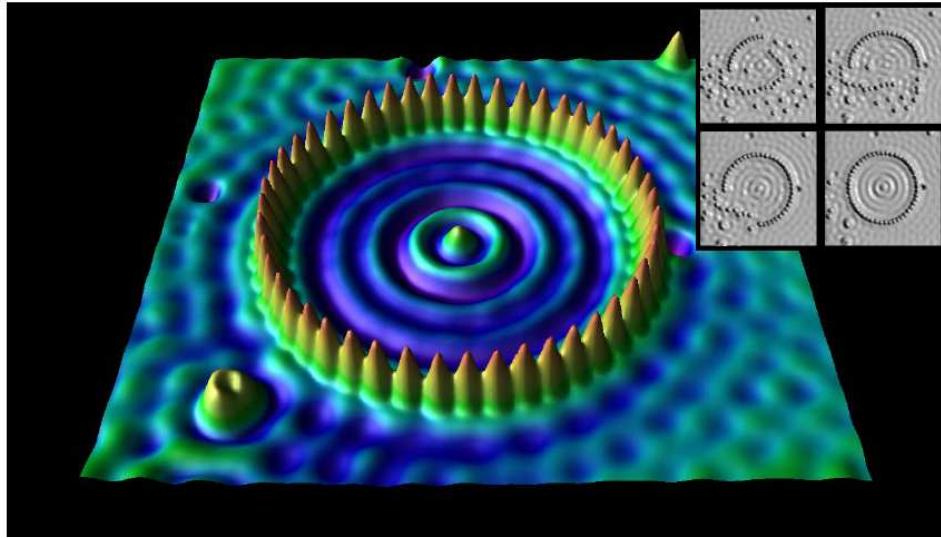


FIG. 1.12 – Corral quantique obtenu par des atomes de fer déplacés par une pointe STM sur une surface de cuivre à basse température, D.M. Eigler et al. [83].

nanostructures obtenues dépend de la nature du substrat et de la pointe utilisés, de la tension appliquée, de la durée d'impulsion et de la distance pointe-échantillon. En utilisant cette technique, des nanostructures, dont la taille est inférieure à 10 nm, ont été obtenues [81].

### Manipulation d'atomes individuels

Le microscope à effet tunnel (STM) peut non seulement servir à imager la topographie d'une surface, mais également à déplacer individuellement les atomes [84]. Pour y parvenir, il faut approcher la pointe du microscope, de l'atome à déplacer, faire adhérer celui-ci au moyen d'un courant électrique, soulever la pointe et la déplacer à l'endroit prédéfini, l'abaisser près de la surface, puis diminuer le courant pour que l'atome se dépose. Cette méthode a permis de produire des images spectaculaires comme le logo d'IBM ou encore l'image dite *corral quantique*, composée de 48 atomes de fer déposés sur une surface de cuivre pour former un cercle parfait [84] (Figure 1.12). Cependant, la lithographie STM ne répond pas à la demande croissante du nanomonde en matière de composants élémentaires à très haute densité d'intégration nécessitant des techniques de production massive dont la vitesse d'écriture est de l'ordre de  $1 \text{ cm}^2/\text{s}$ . D'autre part, cette technique impose souvent de travailler à basse température.

Après cette brève description de différentes techniques de fonctionnalisation couramment utilisées pour organiser des nanostructures en réseaux 2D et 3D, il est temps de faire place à l'approche que nous avons développée pour réaliser de tels systèmes.

Comme nous l'avons précisé au début de ce chapitre, il s'agit d'un dépôt à très

faible énergie (*régime LECBD*) d'agrégats nanométriques préformés en phase gazeuse sur des substrats fonctionnalisés (*i.e. présentant en surface un réseau organisé de défauts artificiels*) par la technique nano-FIB.

Cependant, pour obtenir un réseau organisé d'agrégats par la présente approche, plusieurs conditions doivent être remplies :

- *Les agrégats déposés doivent diffuser sur la surface;*
- *Les agrégats doivent être sensibles aux défauts artificiels;*
- *Chaque défaut artificiel doit être rempli par un agrégat incident ou par un amas d'agrégats (la nucléation doit se faire exclusivement sur les défauts artificiels préexistants sur la surface).*

Ceci est envisageable en maîtrisant la nucléation-croissance des agrégats déposés sur des surfaces préalablement fonctionnalisées.

## 1.4 Comportement des agrégats préformés en phase gazeuse sur des surfaces

Dans cette section, nous allons nous intéresser dans un premier temps au comportement des agrégats sur des surfaces homogènes en nous appuyant sur des résultats expérimentaux obtenus par L. Bardotti et B. Prével du "groupe Agrégats et Nanostructures" et expliqués par le modèle DDA (*Dépôt-Diffusion-Agrégation*) développé par P. Jensen du groupe "Théorie et Modélisation" du Laboratoire.

Dans le but de montrer *théoriquement la faisabilité de notre approche*, nous nous attacherons dans un deuxième temps à étudier les modifications des mécanismes microscopiques de nucléation-croissance induites par la présence de défauts ponctuels à la surface des substrats. Pour ce faire, nous ferons appel à des simulations Monte Carlo réalisées dans le cadre du modèle DDA modifié, en introduisant un réseau de défauts ponctuels (*surface hétérogène*) et en supposant que le collage des agrégats sur ces défauts est égal à 1.

### 1.4.1 Techniques de dépôt d'agrégats

La croissance de couches minces à base d'agrégats passe par la production sous ultra-vide et le dépôt d'agrégats préformés en phase gazeuse sur des substrats adéquats. Suivant la vitesse des agrégats déposés et donc de leur énergie cinétique, nous pouvons distinguer plusieurs régimes caractéristiques de dépôts (Figure 1.13).

Dans le cas où l'énergie cinétique par atome d'un agrégat est inférieure à l'énergie de liaison des atomes constituant cet agrégat, ce dernier se dépose avec douceur sans phénomène de fragmentation à l'impact sur le substrat. Une couche *nano-poreuse* est ainsi obtenue sur le substrat par empilement aléatoire des agrégats incidents. En revanche, si l'énergie cinétique par atome d'un agrégat est supérieure à l'énergie de liaison des atomes de cet agrégat, ce dernier se fragmentera à l'impact sur le substrat. Les fragments, qui emportent une partie de l'énergie cinétique totale de



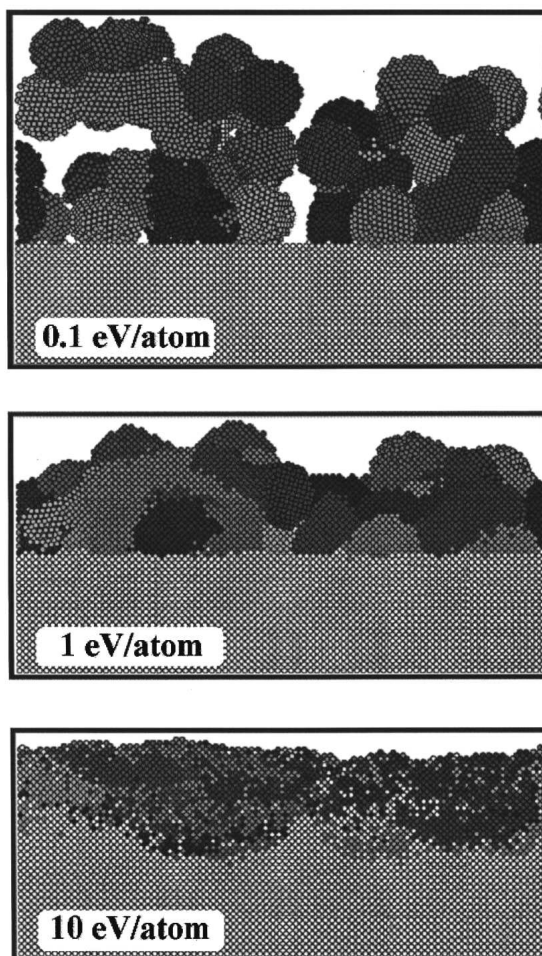


FIG. 1.13 – Vues en coupe obtenues par simulations en Dynamique Moléculaire de couches d'agrégats de molybdène ( $Mo_{1043}$ , diamètre  $\sim 3.5$  nm) déposés à différentes énergies sur la face (001) d'un substrat de molybdène. L'énergie cinétique des agrégats incidents correspond à 0.1 eV par atome, 1 eV par atome et 10 eV par atome, H. Haberland et al. [85].

l'agrégat incident, peuvent éventuellement s'implanter dans les couches atomiques superficielles du substrat, conduisant ainsi à la formation d'un composé.

Parmi les régimes cités précédemment, celui qui correspond aux différents dépôts à faible énergie ( $\sim 0.25$  eV par atome), qui ont fait l'objet de ce travail de thèse, est le premier connu communément sous le nom *Low Energy Cluster Beam Deposition (LECBD)*.

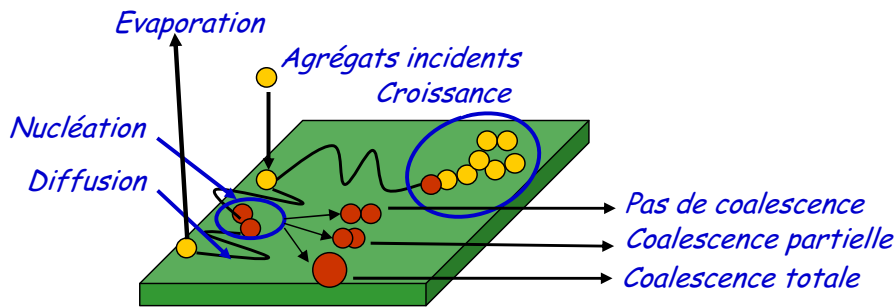


FIG. 1.14 – Schéma représentant les principaux processus impliqués dans la nucléation et la croissance des couches minces obtenues par dépôt d'agrégats à partir de la phase vapeur.

### 1.4.2 Comportement des agrégats sur surface homogène

La croissance de couches minces à partir d'agrégats fait intervenir les mêmes mécanismes que le dépôt atomique, c'est-à-dire : le dépôt, la diffusion et l'interaction entre deux agrégats (agrégation) (Figure 1.14). Pour expliquer ce que l'on observe sur la surface, nous allons faire appel au modèle DDA (Dépôt-Diffusion-Agrégation) développé et présenté en détail par P. Jensen dans l'article de revue publié en 1999 [86].

Le principe de ce modèle est le suivant : les agrégats sont déposés de façon aléatoire sur la surface avec un flux  $F$  (agrégats/cm<sup>2</sup>.s) et avec un coefficient de collage des particules sur la surface égal à 1 (*réévaporation négligée*). Les agrégats incidents sont choisis au hasard et peuvent diffuser aléatoirement dans les différentes directions autorisées par le réseau choisi.

Dans le cadre de ce modèle, la diffusion des îlots (dimères, trimères...) est également envisagée.

#### La diffusion

La nature de l'interaction à l'interface agrégat/substrat affecte de façon considérable la diffusion des agrégats déposés sur le substrat. Ces derniers peuvent diffuser sur la surface si l'interaction est faible ou rester figés à leurs points d'impact si l'interaction est forte. Les résultats expérimentaux, mettant en évidence ces deux comportements antagonistes, portent sur dépôt d'agrégats d'or sur deux types de surface : *or et graphite*.

#### Surface HOPG

La diffusion des agrégats d'or, déposés aléatoirement sur une surface de graphite, s'effectue aisément comme le montrent les îlots obtenus (Figure 1.15) [87]. Ces résultats montrent la *diffusion rapide* et l'agrégation de nanoparticules d'or déposées sur surface de graphite HOPG. Dans ce cas, la nature très différente des deux matériaux, *Van-der-Waals* pour le substrat et *métallique* pour l'agrégat, conduit à

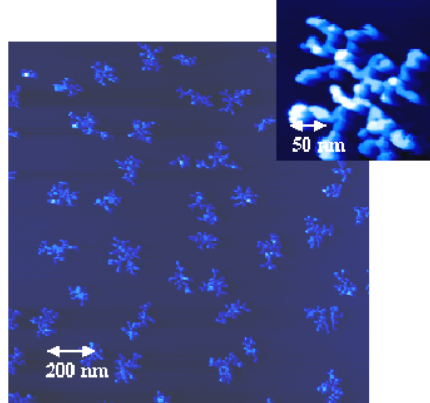


FIG. 1.15 – Image STM-UHV d’un dépôt en régime LEBCD de 0.5 nm d’agrégats d’or ( $Au_{250}$ , diamètre  $\sim 2$  nm) sur un substrat de graphite HOPG à température ambiante, L. Bardotti et al. [86].

une faible interaction. La liaison  $\pi$  perpendiculaire au feuillet de graphène est ainsi insuffisante pour piéger les agrégats diffusant.

Par ailleurs, la comparaison entre ces expériences et des simulations de type Monte Carlo (*KMC*) réalisées dans le cadre du modèle *DDA*, couplées avec des simulations de Dynamique Moléculaire (*MD*), ont montré que le coefficient de diffusion des agrégats d’or  $Au_{750}$ , déposés sur graphite *HOPG* à température ambiante, est de l’ordre de  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  [86]. Cette valeur, très surprenante initialement, est comparable à des résultats obtenus pour la diffusion atomique. Ces simulations ont également montré que dans le cas de  $Au_N / \text{HOPG}$ , non seulement des agrégats incidents de taille moyenne centrée autour de  $N = 750$  atomes ( $\sim 2.9$  nm) pouvaient diffuser, mais aussi des îlots d’agrégats (*composés de  $\sim 20$  agrégats incidents*) avec un coefficient de diffusion dépendant de leur taille suivant la loi :

$$D_S = D_1 S^{-\gamma} \quad (1.1)$$

où  $S$  représente le nombre de monomères contenus dans un îlot,  $D_1$  est le coefficient de diffusion d’un monomère,  $D_S$  est le coefficient de diffusion des îlots de taille  $S$  et  $\gamma = 2/3$ . La valeur  $2/3$ , représentant l’aire de contact avec la surface, a été vérifiée à l’aide de simulations de Dynamique Moléculaire effectuées par P. Deltour du groupe “*Théorie et Modélisation*” du laboratoire dans le cadre de ses travaux de thèse [88].

Cependant, les mécanismes microscopiques réels qui entraînent la diffusion des agrégats sur la surface ne sont toujours pas clairement définis, mais il semble qu’il s’agisse de mécanismes collectifs (*glissement de particules par exemple*).

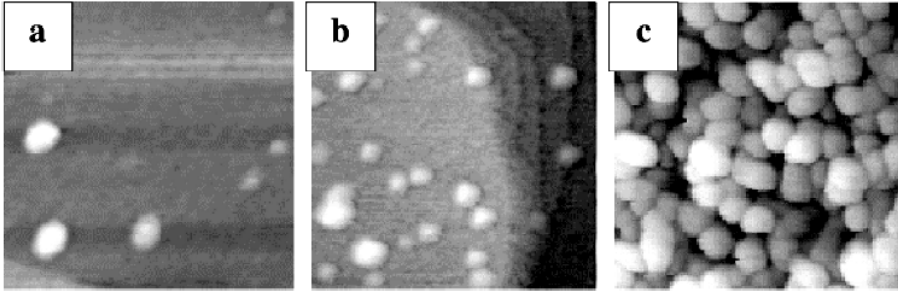


FIG. 1.16 – Images STM-UHV ( $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ ) de morphologies d'agrégats d'or ( $\text{Au}_{750}$ , diamètre  $\sim 2.9\text{ nm}$ ) déposés en régime LEBCD, avec différentes épaisseurs équivalentes, sur la face (111) d'un substrat d'or à température ambiante. Les images a, b, c correspondent à des épaisseurs déposées de  $0.01\text{ nm}$ , de  $0.03\text{ nm}$  et de  $3.4\text{ nm}$ , L. Bardotti et al. [86].

### Surface Au(111)

À l'opposé, les agrégats d'or déposés sur la face (111) d'un substrat d'or ne diffusent pas ou ne diffusent que très peu. On retrouve ainsi des couches constituées, à faible couverture, de particules isolées réparties aléatoirement sur la surface en fonction de leur position lors de leur dépôt (Figure 1.16) [87]. Dans ce cas, le réseau cristallin de l'agrégat (paramètre de maille  $\sigma_A$ ) et celui du substrat (paramètre de maille  $\sigma_S$ ) sont en accord de maille. On parle alors de croissance épitaxiale dont la condition clé est donnée par :

$$\sigma_A \approx \sigma_S \quad (1.2)$$

Ces résultats expérimentaux corroborent les simulations en Dynamique Moléculaire effectuées par M. Hou et Q. Hou. Ils ont simulé le dépôt et l'assemblage d'agrégats d'or contenant 440 atomes, agrégat après agrégat sur la face (111) d'un substrat d'or pour deux énergies incidentes ( $0.25\text{ eV}$  et  $1.25\text{ eV}$  par atome), tout en tenant compte d'une distribution de taille pour une énergie de  $0.25\text{ eV}$  par atome. Cette simulation a montré une forte interaction entre les agrégats déposés et la surface (épitaxie). Pour une énergie incidente de  $0.25\text{ eV}$ , on assiste à un bon accord entre expérience et simulation qui se traduit par la formation d'une couche nanoporeuse à base d'agrégats incidents [89] (Figure 1.17).

Ainsi, en contrôlant la taille des agrégats incidents (*agrégats libres*), nous pouvons contrôler la taille des nanostructures et la croissance de films nanostructurés : *c'est le point fort de la technique (LECBD)*.

Par ailleurs, le graphite HOPG a été choisi comme substrat adapté à notre étude compte tenu de la très forte diffusion des agrégats sur sa surface. Nous allons maintenant nous limiter au cas où les agrégats déposés sont autorisés à diffuser.

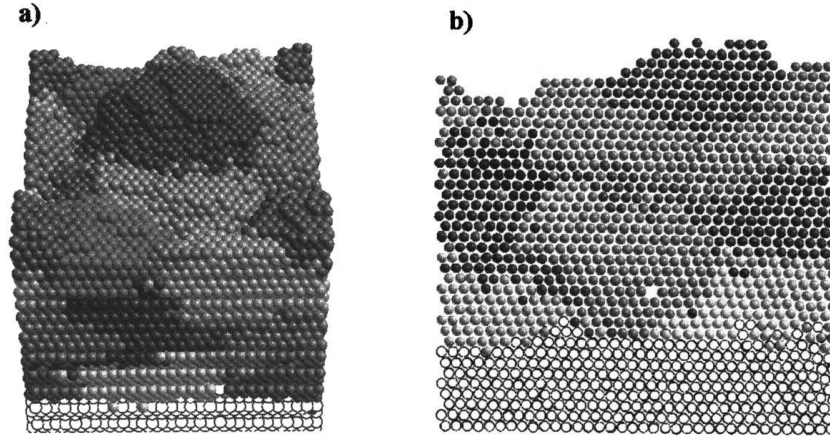


FIG. 1.17 – (a) : Simulations en Dynamique Moléculaire de couches d'agrégats d'or  $Au_{750}$  (diamètre  $\sim 2.9\text{nm}$ ) déposés sur la face (111) d'un substrat d'or; (b) : Vue en coupe, L. Bardotti et al. [88].

### Interaction agrégat-agrégat : agrégation

Comment deux agrégats, qui vont se rencontrer au cours de leur diffusion, vont interagir?

Trois cas de figure peuvent se présenter :

- Collage avec conservation de l'individualité;
- Coalescence partielle avec formation d'un îlot;
- Coalescence totale avec formation d'une particule compacte.

Ces trois processus dépendent fortement de la nature du substrat, de sa température et des propriétés des agrégats (*température de fusion en particulier*). Le dépôt des agrégats d'antimoine  $Sb_N$  sur un substrat de graphite HOPG illustre le collage avec conservation des propriétés intrinsèques [90], celui des agrégats d'or  $Au_N$  sur HOPG met en évidence la coalescence partielle et enfin, celui des agrégats d'indium  $In_N$  sur HOPG montre la coalescence totale où deux agrégats fusionnent pour donner naissance à une seule particule.

Dans le cas des agrégats d'or sur graphite, les résultats obtenus ont montré la diffusion rapide et l'agrégation de nanoparticules d'or déposées sur graphite HOPG; de plus chaque branche des îlots ramifiés est composée de la juxtaposition de particules résultant de la coalescence d'environ dix à vingt agrégats incidents (Figure 1.15) [87].

### Densité d'îlots obtenus par dépôt d'agrégats

Dans le cas d'une surface où les agrégats déposés peuvent diffuser, le nombre d'îlots, obtenus par dépôt d'agrégats (*super-atomes*), met en jeu les mêmes méca-

nismes simultanés d'évolution que le dépôt atomique : *dépôt, diffusion et agrégation*.

En effet, les agrégats incidents diffusent sur la surface et peuvent ainsi soit se ré-évaporer, soit rencontrer d'autres agrégats et former des germes de nucléation. De ce fait, deux mécanismes de croissance de germes (*incorporation d'autres agrégats*) et de dissociation (*ré-évaporation des agrégats*) sont en compétition jusqu'à ce que ces germes atteignent une taille dite *taille critique*. L'accrétion d'un agrégat sur un germe de taille critique forme alors un îlot stable entouré d'une *aire de capture*. On assiste alors à une augmentation rapide de la densité d'îlots présents sur la surface. La nucléation s'arrête lorsque les zones de capture envahissent toute la surface du substrat. La densité d'îlots atteint ainsi sa valeur maximale : c'est le phénomène de *saturation*.

En assimilant l'agrégat incident à un super-atome (*en négligeant sa structure interne*), en négligeant la ré-évaporation des agrégats adsorbés (*régime de condensation complète*) et en considérant une diffusion brownienne des agrégats sur la surface, nous pouvons avoir recours aux travaux de Villain et al. [91] qui ont repris les travaux de Stoyanov et Kascheiv [92] dans leur *modèle minimal*.

Pour calculer la densité d'îlots à saturation  $N_{ilots}$ , ils ont étudié la variation de la longueur de diffusion  $\ell$ , équivalente à *la distance entre îlots* à saturation, en fonction des paramètres de dépôt : le flux  $F$  et le coefficient de diffusion  $D_1$  du monomère. En effet, en considérant  $i^* = 1$ , où  $i^*$  représente la taille critique à partir de laquelle l'îlot est stable et ne diffuse pas, ils ont montré que la relation qui relie les trois paramètres est de la forme :

$$N_{ilots} = \frac{1}{\ell^2} = \left(\frac{F}{D_1}\right)^{1/3} \propto F^{1/3} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

De façon analogue, Villain et al. ont également montré que :

$$N_{ilots} = \left(\frac{F}{D_1}\right)^{\frac{2}{4+D_f}} \quad (1.4)$$

pour les amas ramifiés de dimension fractale  $D_f$  ( $i^*=1$ ).

$$N_{ilots} = \left(\frac{F^2}{D_1 D_2}\right)^{\frac{1}{5}} \quad (1.5)$$

dans le cas où les dimères de coefficient de diffusion  $D_2$  sont autorisés à diffuser ( $i^*=2$ ).

De façon générale, la densité d'îlots est toujours de la forme :

$$N_{ilots} = (F/D)^\chi \propto \frac{F}{D_0} \exp\left(\chi \frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.6)$$

Où  $\chi$  est un paramètre très fortement lié à la forme des îlots, la nature de la diffusion et la taille des entités qui diffusent sur la surface.

## Propriétés des dépôts : Effets du flux et de la température

Au vu de la relation 1.6, la densité d'îlots à saturation  $N_{ilots}$  est gouvernée par les deux paramètres clés : *le flux  $F$  et le coefficient de diffusion  $D$  (ex. la température du substrat)*. En effet, à température constante, si on considère un flux élevé d'agrégats incidents, les agrégats, diffusant sur la surface en grand nombre, auront une forte probabilité de se rencontrer et de former des amas, tandis que leur probabilité de capture par des amas déjà présents sur la surface sera faible. Ceci entraîne une augmentation de la densité d'îlots. Ce raisonnement est équivalent à une diminution de la température en maintenant le flux constant.

Si on envisage maintenant un flux très faible d'agrégats incidents, dans ce cas c'est le phénomène de capture qui impose sa règle de jeu. On assiste alors à une diminution de la densité d'îlots. Ce scénario est équivalent à une augmentation de la température en maintenant le flux constant. *La densité d'îlots est donc un paramètre ajustable, ce qui va s'avérer important, nous le verrons, pour le développement de notre approche.*

Par ailleurs, après saturation, tous les agrégats tombant sur la surface seront capturés par les îlots déjà formés. Les îlots grossissent soit par apport direct d'agrégats de la phase vapeur, soit par apport d'agrégats qui diffusent sur la surface. Ainsi, on peut s'attendre à deux phénomènes de coalescence qui sont à l'origine de la diminution de la densité d'îlots :

- ***Coalescence dynamique*** : la mobilité des îlots peut aussi provoquer des rencontres entre îlots. Ce mécanisme ne peut avoir lieu que dans le cas où les amas d'agrégats sont autorisés à diffuser sur la surface (*cas d'agrégats d'or sur surface de graphite HOPG par exemple*).
- ***Coalescence statique*** : les îlots grossissent et finissent par se rencontrer, le seuil de percolation est atteint, il se traduit par l'existence d'une chaîne continue de matière qui relie les deux extrémités du film. Finalement, le remplissage progressif des zones non occupées du substrat entraîne la formation d'une couche continue sur la surface.

### 1.4.3 Comportement des agrégats sur surface hétérogène

#### Interaction agrégat-défaut

Lorsque le substrat présente en surface des défauts (*naturels ou artificiels*), les agrégats en faible interaction avec le substrat vont diffuser de façon aléatoire sur la surface pour finalement être piégés sur ces derniers. Dans ce contexte, les études préliminaires, portant sur le dépôt d'agrégats d'or sur un substrat de graphite HOPG avec défauts, ont permis de mettre en évidence un alignement des particules le long des marches atomiques du graphite (Figure 1.18), ainsi que leur piégeage par des trous disposés de façon aléatoire (créés par bombardement d'ions  $Ar^+$  (1.5 keV) suivi d'un recuit à l'air), comme ceci est montré sur la figure 1.19. Ces études montrent la sensibilité des agrégats à des défauts de taille nanométrique, *point indispensable pour le développement de notre approche*. Bien entendu, l'efficacité du

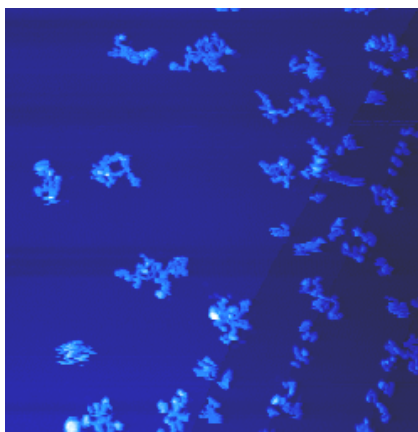


FIG. 1.18 – Image STM-UHV ( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ) mettant en évidence l'alignement des agrégats d'or le long des marches atomiques du graphite HOPG.

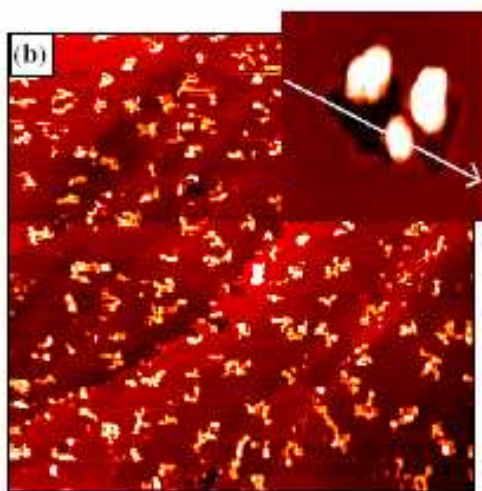


FIG. 1.19 – Image STM-UHV ( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ) montrant le piégeage des agrégats d'or par des défauts artificiels aléatoires créés sur graphite HOPG par bombardement d'ions  $\text{Ar}^+$  d'énergie 1.5 keV suivi d'un recuit à l'air : Zoom montrant le piégeage des particules en bordure de deux trous voisins.

piégeage dépend de la nature des défauts.

### Vers l'organisation des agrégats sur des surfaces

Avant le début de cette thèse, des simulations numériques, effectuées dans le cadre d'une collaboration entre les groupes "Agrégats et Nanostructures" et "Théorie et Modélisation" du laboratoire, ont permis de dévoiler la condition clé qui doit être remplie pour obtenir une meilleure organisation bidimensionnelle d'assemblées



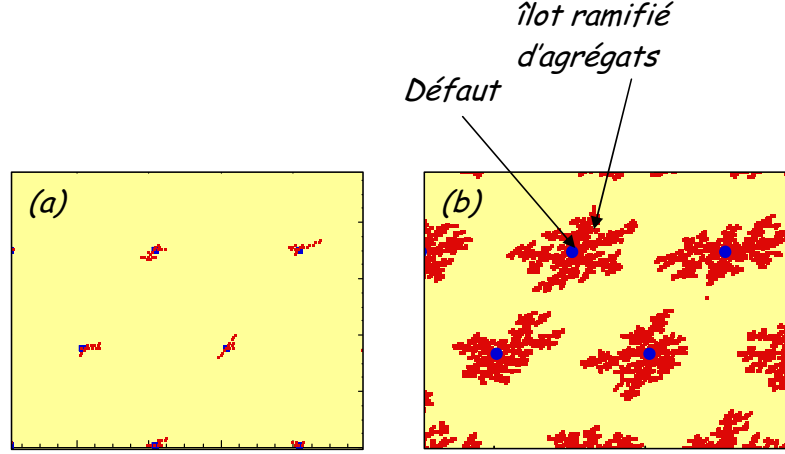


FIG. 1.20 – Simulation Monte Carlo de la diffusion d'amas d'agrégats d'or sur un substrat de graphite HOPG présentant en surface un réseau de défauts artificiels pour deux épaisseurs différentes : (a)  $e = e_c$ ; (b)  $e > e_c$  où  $e_c$  est l'épaisseur critique.

d'agrégats. Dans ce contexte, ils ont introduit deux grandeurs caractéristiques :

- $N_{ilots}$  (la densité d'îlots sur surface sans défauts) et/ou  $L_{ilots}$  (la distance entre îlots sur surface sans défauts avec  $N_{ilots} = \frac{1}{L_{ilots}^2}$ ).
- $N_{def}$  (la densité de défauts artificiels) et/ou  $L_{def}$  (la distance entre défauts avec  $N_{def} = \frac{1}{L_{def}^2}$ ).

Des simulations type *Monte Carlo*, réalisées dans le cadre du modèle DDA modifié par l'introduction d'un réseau de défauts ponctuels et d'une hypothèse qui prend en considération un collage idéal (coefficient de collage égal à 1) des agrégats sur ces défauts, ont mis en évidence deux régimes différents :

- Lorsque  $N_{ilots} > N_{def}$  ( $L_{ilots} < L_{def}$ ), la croissance est similaire à celle observée sur un substrat sans défauts artificiels.
- Pour  $N_{ilots} < N_{def}$  ( $L_{ilots} > L_{def}$ ), la nucléation se fait exclusivement sur les défauts (Figure 1.20).

Dans ce dernier cas, on a :

$$N_{ilotsdef}/N_{def} = 1 \quad (1.7)$$

où  $N_{ilotsdef}$  est la densité d'îlots sur la surface fonctionnalisée.

De plus, le processus obéit à une loi de type *Poisson* dans laquelle le nombre moyen d'agrégats par amas ( $N_{moy}$  requis pour que 99 % par exemple de défauts soient remplis d'agrégats) est donné par :

$$P_{Poisson}(0 \text{ agregats par defaut}, N_{moy}) = \exp(-N_{moy}) = 0.01 \Rightarrow N_{moy} \simeq 5 \quad (1.8)$$

Ceci correspond à une épaisseur critique pour laquelle chaque défaut est occupé par au moins un agrégat incident. Il faut donc déposer au moins une épaisseur

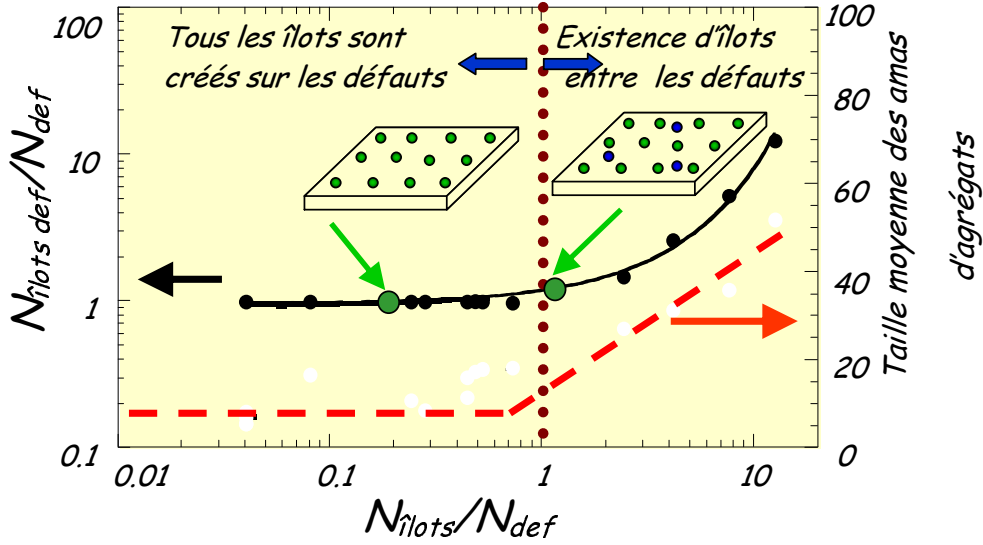


FIG. 1.21 – Prédiction des simulations type Monte Carlo pour l'évolution de  $N_{ilotsdef}/N_{def}$  (trait continu) et la taille moyenne des îlots (trait pointillé) en fonction de  $N_{ilots}/N_{def}$ .

équivalente à une densité d'agrégats cinq fois plus grande que celle des défauts artificiels présents sur la surface. Il en résulte que la maîtrise de la taille des amas (*contrôle de  $N_{moy}$* ) est accessible en contrôlant l'épaisseur déposée.

L'évolution de  $N_{ilotsdef}/N_{def}$  en fonction de  $N_{ilots}/N_{def}$  est représentée sur la figure 1.21. Cette dernière montre que la condition nécessaire pour avoir une organisation parfaite est satisfaite lorsque  $N_{ilots}/N_{def} < 1$  (*partie gauche de la figure*). Ainsi, une meilleure organisation de nanoparticules pourra être assurée par la minimisation du rapport  $N_{ilots}/N_{def}$  qui pourra se faire soit par augmentation de la densité de défauts  $N_{def}$ , soit par diminution de la densité d'îlots  $N_{ilots}$ . Compte tenu de la relation  $N_{ilots} = (\frac{F}{D})^x \propto (\frac{F}{D_0}) \exp(\chi \frac{E_a}{k_B T})$ , le choix des conditions expérimentales (*la température de dépôt et le flux d'agrégats*) peut rendre possible la diminution de  $N_{ilots}$ , ce qui permet de s'affranchir de tout phénomène de nucléation hors défaut et ainsi d'organiser des amas d'agrégats sur des surfaces quelle que soit la période du réseau de défauts préalablement choisie.

#### 1.4.4 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré qu'il existe de nombreuses techniques permettant d'organiser des nanoparticules sur des surfaces. Toutefois, parmi elles, aucune ne peut se montrer comme technique idéale. Les méthodes chimiques, moins contraignantes d'un point de vue expérimental, offrent la possibilité d'obtenir des réseaux organisés de nanoparticules quasi-monodisperses et en grande quantité. Cependant, la présence de surfactants limite tout traitement de na-

ture thermique. Les méthodes physiques, quant à elles, offrent un large choix de périodicités et de géométries des réseaux. Néanmoins, plusieurs d'entre elles présentent de sérieux inconvénients que l'on peut résumer dans l'utilisation d'un masque, la mise à l'air des échantillons après dépôt et la lenteur pour nanostructurer de larges zones macroscopiques.

Dans la deuxième partie, nous avons mis en évidence, d'un point de vue théorique, que notre approche (*dépôt à faible énergie LECBD d'agrégats sur substrats présentant en surface des réseaux de défauts ponctuels*) pourrait apporter des solutions et être complémentaire aux différentes techniques citées précédemment. En effet, elle devrait permettre d'organiser des nanoparticules en réseaux avec la possibilité de contrôler la géométrie et la période du réseau, d'ajuster la taille des amas, de travailler sous ultra-vide et d'effectuer des traitements thermiques après dépôt.

D'autre part, la méthode LECBD (*Low Energy Cluster Beam Deposition*), permettant de déposer en douceur sous ultra-vide des agrégats préformés en phase gazeuse aux propriétés originales, se montre comme une technique très prometteuse de par sa potentialité à faire croître des nanostructures et des matériaux nanostructurés à base d'agrégats incidents (*effet mémoire*).

La diffusion des agrégats et leur sensibilité aux défauts artificiels préexistants sur la surface constituent deux ingrédients indispensables pour notre approche qui vise à réaliser des réseaux 2D d'amas d'agrégats supportés. Dans ce contexte, les études expérimentales effectuées sur les agrégats d'or, déposés sur surface de graphite HOPG (*homogène et hétérogène*), ont mis en évidence une large diffusion associée à une forte sensibilité aux défauts (*artificiels ou naturels*) préinscrits à la surface du substrat. Le couple *agrégats d'or/surface de graphite HOPG* apparaît donc comme candidat idéal pour étudier et développer notre approche.

Les simulations numériques, effectuées sur dépôt d'agrégats sur substrat présentant en surface des réseaux de défauts ponctuels, ont permis de mettre en exergue la condition clé à remplir pour que la nucléation des agrégats diffusants se fasse exclusivement sur les défauts (*organisation parfaite sans amas entre défauts*) et la possibilité de contrôler la taille des amas organisés en réseaux. Expérimentalement, ceci est envisageable en jouant sur les paramètres régissant les mécanismes élémentaires de nucléation et croissance de couches minces, à savoir *le flux d'agrégats incidents, l'épaisseur déposée et la température de dépôt*.

Ainsi, toutes les conditions semblent réunies pour pouvoir organiser des agrégats sur des surfaces par notre approche.

Nous allons maintenant définir le moyen de fonctionnalisation permettant la réalisation de nanodéfauts (*défauts ponctuels*) sur la surface du graphite HOPG.



# Chapitre 2

## Nanostructuration par faisceaux d'ions focalisés : nano-FIB

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Interaction ion-matière . . . . .</b>	<b>45</b>
<b>2.2</b>	<b>L'instrument nano-FIB . . . . .</b>	<b>53</b>
<b>2.3</b>	<b>Fonctionnalisation du graphite <i>HOPG</i> . . . . .</b>	<b>58</b>
<b>2.4</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>86</b>

---

Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, l'organisation de nanoparticules sur des surfaces par notre approche passe par le dépôt d'agrégats nanométriques fonctionnalisés (*aux propriétés prédéterminées*) sur un substrat, lui même préalablement fonctionnalisé. De cette manière, on peut parler de deux étapes clés qui sont *totalelement indépendantes* :

1. *Fonctionnalisation du substrat (réalisation de réseaux organisés de défauts artificiels sur sa surface);*
2. *Synthèse et dépôt d'agrégats préformés en phase gazeuse.*

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la première étape. Pour obtenir des réseaux organisés d'amas d'agrégats, les simulations Monte Carlo, réalisées dans le cadre du modèle DDA, suggèrent que les conditions suivantes doivent être satisfaites (*voir chapitre 1*) :

1. *Les agrégats déposés doivent diffuser et être sensibles aux défauts artificiels : choix du couple agrégats/substrat;*
2. *Les défauts artificiels doivent être de taille et de morphologie contrôlées : choix de la technique de fonctionnalisation;*
3.  *$N_{ilots} < N_{def}$  ( $L_{ilots} > L_{def}$ ) : choix des conditions expérimentales.*

D'une part, des études préliminaires, effectuées sur des agrégats d'or déposés sur substrats de graphite HOPG (*voir chapitre 1*), nous ont permis de privilégier le graphite HOPG comme substrat adapté à notre étude.

D'autre part, le caractère ponctuel des défauts, disposés de façon ordonnée sur la surface du substrat, est synonyme d'une faible extension latérale (*défauts de taille nanométrique*). Ainsi, la réalisation expérimentale de ces défauts requiert une technique de nanolithographie dont la résolution est de l'ordre de quelques nanomètres. La lithographie par faisceaux d'électrons est alors la technique idéale pour créer de tels défauts compte tenu de sa résolution théorique pouvant atteindre 5 nm. Toutefois, la forte diffusion des électrons dans la matière, résultant de leur faible section efficace d'interaction, rend cette dernière incapable de créer de petits défauts sur la surface des substrats choisis.

Cependant, il existe une méthode, qui fait intervenir des faisceaux d'ions focalisés. En effet, comparés aux électrons, les ions se démarquent par une très faible diffusion (*trajectoires assez rectilignes*), trouvant son origine dans la forte section efficace d'interaction associée à un fort pouvoir d'arrêt. En conséquence, notre choix s'est porté sur la machine nano-FIB. Il s'agit d'un instrument dessiné et fabriqué par J. Gierak et ses collaborateurs au laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN-CNRS) à Marcoussis [93]. Comparé au FIB conventionnel, de nombreuses améliorations, réalisées sur différentes parties, ont permis d'atteindre une résolution expérimentale d'environ 8 nm. Ceci a fait du nano-FIB une technologie apte à répondre aux exigences de notre approche en terme de réalisation de défauts nanométriques.

Après fonctionnalisation du graphite HOPG par nano-FIB, nous avons entrepris la caractérisation des défauts réalisés en fonction de la dose d'ions par point. Les propriétés morphologiques, prédites par les simulations TRIM, ont été confrontées à celles mises en évidence par la microscopie à force atomique en mode tapping (TMAFM). Les propriétés structurales, quant à elles, ont été explorées par la spectroscopie micro-Raman. De telles architectures se présentent comme des systèmes modèles pour une étude détaillée de l'effet de l'irradiation sur la structure du graphite HOPG. Dans ce contexte, nous avons mis à l'épreuve la spectroscopie micro-Raman pour essayer de déceler l'évolution de la structure du graphite pour la gamme des faibles doses.

Le présent chapitre sera structuré de la façon suivante : dans la première partie, nous présenterons un bref rappel des connaissances acquises sur l'interaction ion-matière. Dans la deuxième partie, l'instrument nano-FIB utilisé pour la fonctionnalisation du substrat de graphite HOPG sera décrit. Enfin, la dernière partie portera sur l'étude des propriétés morphologiques et structurales des défauts FIB dans HOPG en fonction de la dose d'ions par point.

## 2.1 Interaction ion-matière

### 2.1.1 Pouvoir d'arrêt

Le passage des particules chargées (*des ions*) dans la matière s'accompagne généralement de *collisions élastiques ou inélastiques* avec les noyaux ou le cortège électronique des atomes du milieu rencontré, respectivement. Ceci conduit à un

phénomène de ralentissement. Ces ions vont alors perdre leur énergie par ces deux types d'interaction avec la cible. La grandeur physique définissant la perte moyenne d'énergie lors de l'interaction entre l'ion incident et la matière le long du trajet de l'ion est appelée *pouvoir d'arrêt* ( $-\frac{dE}{dx}$ ). Ce dernier se décompose en la somme du pouvoir d'arrêt nucléaire  $-\frac{dE}{dx}|_n$  et du pouvoir d'arrêt électronique  $-\frac{dE}{dx}|_e$  (*les deux processus étant considérés comme indépendants*):

$$-\frac{dE}{dx} = -\frac{dE}{dx}|_n - \frac{dE}{dx}|_e = S_n + S_e \quad (2.1)$$

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

### Pouvoir d'arrêt nucléaire

Dans le cas de collisions élastiques (*collisions nucléaires*) intervenant dans un potentiel coulombien, le pouvoir d'arrêt nucléaire est donné par [94]:

$$S_n = -\frac{dE}{dx}|_n = 4\pi N \frac{Z_2^2 Z_1^2 e^4}{M_2 v_1^2} \ln\left(\frac{E_{max}}{E_{min}}\right) \quad (2.2)$$

où:

- $E_{max}$  est l'énergie maximale transférable lors de la collision et  $E_{min}$  l'énergie minimale;
- $Z_1$  est le numéro atomique de l'ion incident et  $v_1$  sa vitesse;
- $M_2$  est la masse de l'atome cible et  $Z_2$  son numéro atomique.

Pour des ions pénétrants à faible énergie (*à faible vitesse*), le ralentissement se fait principalement par des collisions nucléaires avec les noyaux des atomes cibles. *Le pouvoir d'arrêt nucléaire, inversement proportionnel au carré de la vitesse des ions incidents (équation 2.2), domine.* Ainsi, l'énergie transférée permettra à ces noyaux d'interagir avec d'autres noyaux en les délocalisant de leurs sites originels. Les atomes déplacés peuvent à leur tour entrer en collision avec d'autres atomes cibles. Ce processus de cascade conduit alors à la création de défauts dans la cible irradiée. De plus, si le faisceau ionique est suffisamment intense, des atomes superficiels seront éjectés, *c'est le phénomène de pulvérisation*. Le taux de pulvérisation est défini comme étant le nombre d'atomes cibles éjectés par un ion incident. Il dépend de la masse et de l'énergie des ions incidents, de la masse et de l'énergie de liaison des atomes cibles et de l'angle entre les particules incidentes et la normale à la surface irradiée.

### Pouvoir d'arrêt électronique

En revanche, pour des ions de forte énergie, les collisions élastiques avec les noyaux des atomes cibles sont négligeables et le ralentissement des ions s'effectue essentiellement par des interactions électroniques inélastiques au cours desquelles les atomes du milieu sont ionisés. Dans ce cas, le pouvoir d'arrêt, dominé par le pouvoir d'arrêt électronique, est donné par la formule de Bethe [95]:

$$S_e = -\frac{dE}{dx} \Big|_e = 4\pi \frac{(Z_1 e^2)^2}{m_0 v_1^2} (N Z_2) \ln\left(\frac{2m_0 v_1^2}{\langle I \rangle}\right) \quad (2.3)$$

où :

- $\langle I \rangle$  est le potentiel moyen d'ionisation du milieu;
- $N Z_2$  est la densité électronique de la cible;
- $Z_1$  est le numéro atomique de l'ion incident et  $v_1$  sa vitesse;
- $m_0$  est la masse de l'électron ( $m_0 \sim 9,1.10^{-31}$  Kg).

Il est à noter que cette formule n'est valable que pour des énergies importantes ( $> 1 GeV$ ).

Les équations 2.2 et 2.3 mettent en évidence que les ions présentent un fort pouvoir d'arrêt (*une très faible diffusion*) du fait de leur masse considérable et de leur forte section efficace d'interaction, ce qui n'est pas le cas des électrons. La pénétration des ions est donc très réduite et se produit dans une région bien définie et ce d'autant plus que les ions sont lourds [96]. *Cette faible diffusion dans le cas des ions fait de la nanolithographie FIB une technique capable de réaliser des nanostructures avec une résolution pouvant aller jusqu'à la taille de la sonde.*

### 2.1.2 Transformations structurales induites par bombardement ionique

L'implantation ionique dans la matière peut modifier la composition superficielle des matériaux. La dose d'implantation (*fluence*) correspond au nombre total d'ions implantés par unité de surface, c'est-à-dire par taille de sonde.

$$\phi = I.t/q.A \quad (2.4)$$

I étant le courant de faisceau, t le temps d'implantation, q la charge de l'ion et A la surface d'implantation.

L'endommagement est fortement lié au transfert d'énergie des ions vers la cible. Les deux processus d'interaction ion-matière pouvant conduire à la création de défauts sont :

#### Endommagement par chocs élastiques

À chaque interaction nucléaire, l'énergie T transférée à un atome cible peut être suffisante pour provoquer son éjection hors site et générer une *paire de Frenkel lacune/interstitiel*. La condition d'apparition du phénomène est  $T > E_d$ , où  $E_d$  est l'énergie dite de déplacement de l'espèce hôte (*typiquement entre 5 et 50 eV suivant les matériaux*). Un atome déplacé, dont l'énergie cinétique est supérieure à  $E_d$ , peut à son tour mettre en mouvement d'autres atomes, et par conséquent induire une cascade de déplacements. Le modèle de Kinchin et Peace [97] permet d'estimer grossièrement le taux d'endommagement moyen  $\alpha$  de la cible irradiée :



$$\alpha = \frac{E\phi}{2E_dNR_p} \quad (2.5)$$

où  $E$  est l'énergie incidente (eV),  $\phi$  la dose d'irradiation ( $cm^{-2}$ ),  $R_p$  le parcours moyen des ions (cm) et  $N$  la densité atomique de la cible ( $cm^{-3}$ ). Il est à noter que cet endommagement par chocs élastiques se produit dans tous les matériaux et peut conduire à l'amorphisation ( $\alpha \geq 1$ ) si la température n'est pas trop élevée (*taux de création de défaut > taux de recombinaison lacune/interstitiel*).

### Endommagement par excitation électronique

Dans ce cas, l'énergie nécessaire à la création de défauts est fournie par la perturbation du cortège électronique de la cible. Un ion de grande énergie, pénétrant dans la matière, éjecte des électrons et crée ainsi un cylindre constitué d'ions positifs le long de son trajet. Cette accumulation de charge (*forte densité d'énergie*) entraîne une forte répulsion coulombienne entre les ions. La relaxation de cette forte densité d'énergie déposée se traduit par la création de défauts stables dits *traces latentes* [98]. Ces dernières sont constituées d'un cylindre de matière transformée (amorphisation, transformation de phase...) encadrant la majeure partie du trajet quasi-rectiligne de l'ion incident. Il est à noter que cet endommagement par processus électroniques se produit essentiellement dans les cibles isolantes (polymères, certaines céramiques).

### Notre cas : ions $Ga^+$ dans HOPG

Dans notre cas, nous le verrons par la suite, un substrat de graphite HOPG sera irradié (*fonctionnalisé*) par un faisceau d'ions  $Ga^+$  focalisés d'énergie égale à 30 keV. À l'image de la figure 2.1, pour une énergie des ions  $Ga^+$  inférieure à 500 keV, la section efficace de ralentissement nucléaire des ions  $Ga^+$  dans le graphite HOPG (*le pouvoir d'arrêt nucléaire*) est prépondérant. Ainsi, comme mentionné précédemment, la création de défauts dans le graphite HOPG va être gouvernée par des chocs élastiques nucléaires (*déplacements en cascade, pulvérisation en surface*).

### Conclusion

Compte tenu de leur forte section efficace de ralentissement nucléaire, *les ions lourds de basse énergie* peuvent être utilisés pour la réalisation de nanostructures, le micro-usinage, le dopage... La lithographie par faisceau d'ions focalisés FIB se révèle ainsi comme une technique pouvant répondre au défi de la fabrication à l'échelle nanométrique. Depuis la mise en oeuvre de cette instrumentation dans le domaine de la nanotechnologie dans les années 70 [99], l'intérêt porté à la machine FIB ne cesse de croître. En effet, de nombreux efforts ont été déployés afin de pousser la résolution du système à sa limite.

Dans cette partie, nous nous attacherons dans un premier temps à décrire brièvement le principe de base de la machine FIB conventionnelle et ses différents domaines

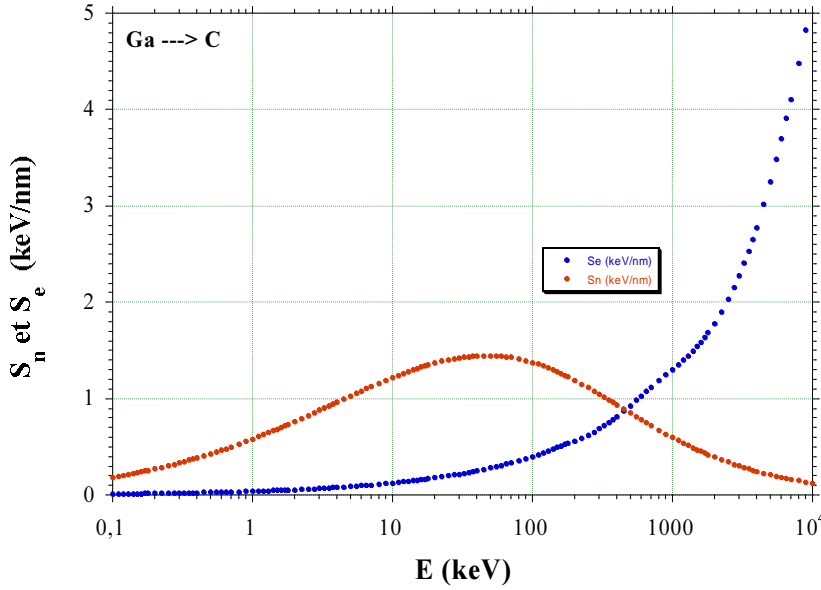


FIG. 2.1 – Simulation TRIM des pouvoirs d'arrêt (nucléaire  $S_n$  et électronique  $S_e$ ) des ions  $Ga^+$  dans le graphite HOPG.

d'applications, ainsi que ses avantages et ses inconvénients. Dans un deuxième temps, nous mettrons en exergue les points forts de l'instrument nano-FIB qui a été utilisé pour fonctionnaliser nos substrats.

### 2.1.3 Lithographie par faisceau d'ions focalisés- Généralités

C'est un processus de nanostructuration faisant appel à un faisceau d'ions focalisés. Une source d'ions à métal liquide LMIS (le gallium est le métal largement utilisé pour ce type de source) délivre un faisceau d'ions (courant  $\sim 200$  pA, taille de sonde  $\sim 50$  nm, émittance  $\sim 20$   $\mu A/sr$  [100]) qui, après passage dans le système d'accélération et dans la colonne optique, vient balayer la surface à fonctionnaliser (Figure 2.2).

Le faisceau d'ions focalisés *FIB* peut également être utilisé pour la lithographie ionique de projection IPL (*Ion Lithography Projection*). Dans ce cas, le masque et le substrat sont séparés d'une distance importante et une optique électrostatique est insérée pour focaliser l'image du masque sur la surface de l'échantillon. L'érosion du masque, qui est un sérieux handicap à la lithographie *IPL*, est limitée par l'utilisation d'ions légers tel que l'hélium. Expérimentalement, cette technique a permis d'atteindre des résolutions de l'ordre de 70 nm [101] (Figure 2.3(a)).

Les applications de la lithographie par faisceau d'ions focalisés sont nombreuses [103]. Ses capacités de micro-usinage localisé (Figure 2.3(b)) peuvent être utilisées pour amincir localement un échantillon afin de faire des observations en microscopie électronique à transmission (*TEM*) sur une zone bien définie, ainsi que pour réaliser des nanosystèmes tels que les magnétomètres à SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) [104], les nanosondes de Hall [105], les microleviers

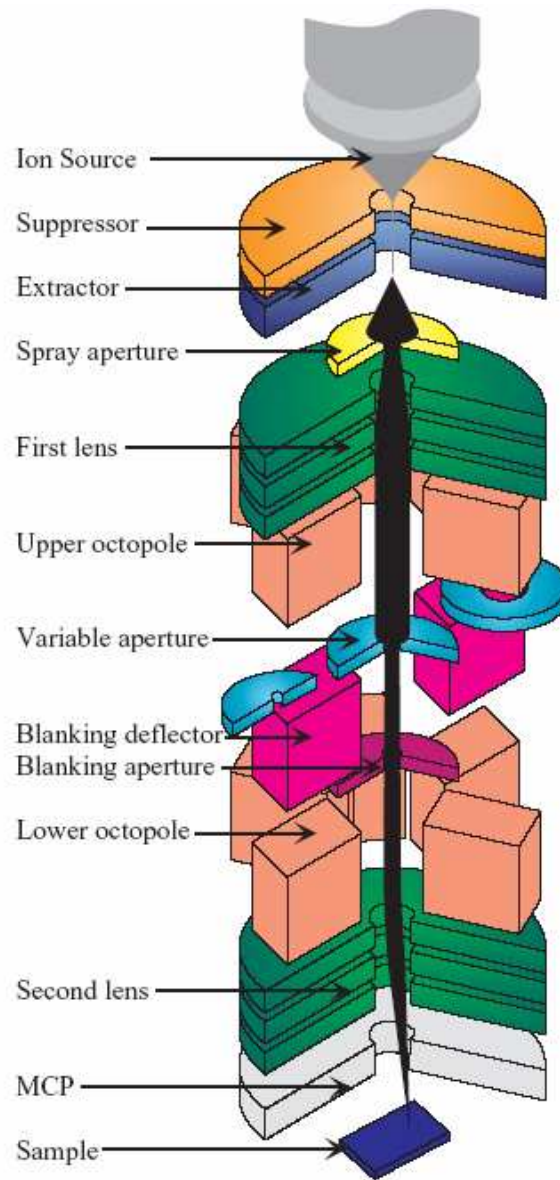


FIG. 2.2 – Représentation schématique de la colonne FIB conventionnelle

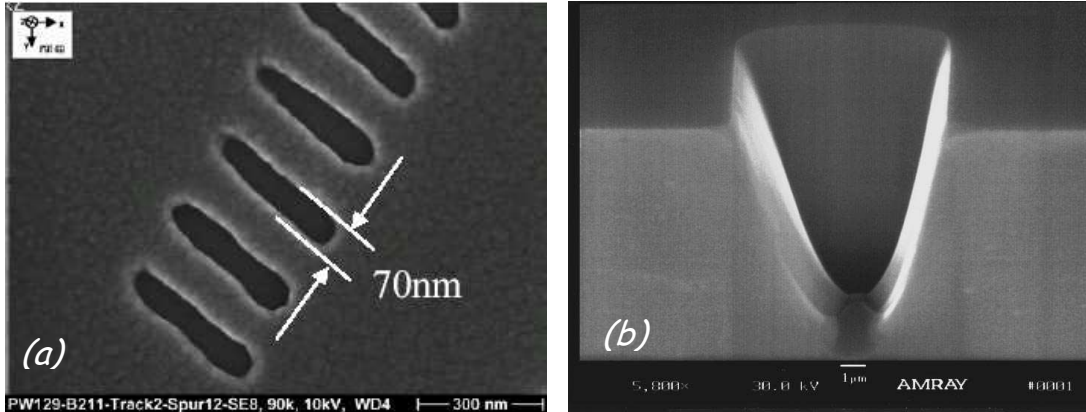


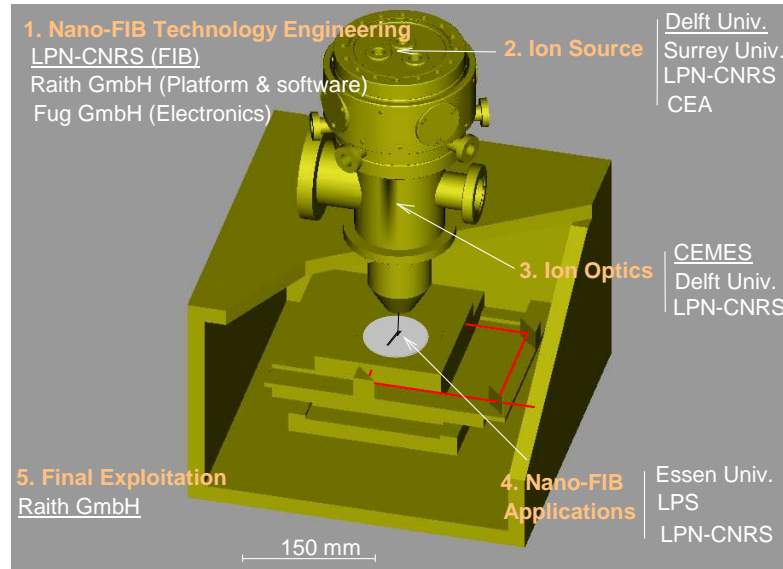
FIG. 2.3 – Images MEB de nanostructures obtenues par lithographie ionique FIB : (a) Réseau de nano-fentes de 70 nm de largeur élaboré par lithographie ionique de projection (IPL) sur une résine CARL (développée par le groupe Infineon) de 50 nm d'épaisseur, H. Loeschner et al. [98]; (b) Vue en perspective d'une structure parabolique réalisée par micro-usinage FIB sur un substrat de Si(001), M.J. Vasile et al. [102].

pour la microscopie à force atomique (*AFM*) [106] et les ouvertures nanométriques en extrémité de fibres pour la microscopie optique à champ proche (*SNOM*) [107]. En outre, le dépôt chimique, assisté par faisceau d'ions focalisés (FIB-CVD), a été introduit dans les machines commerciales. Cette technique consiste à dissocier les molécules d'un gaz adsorbé sur une surface sous le faisceau d'ions et de déposer localement le métal [108, 109]. Par ailleurs, l'ajout d'une colonne électronique permet d'obtenir une cartographie de la surface de l'échantillon en collectant les électrons secondaires émis pendant le processus de balayage ionique [110]. Le point fort de ce procédé est reconnu pour son écriture directe. Cependant, les dommages résiduels induits par la gravure (implantation possible des ions) et l'exigence des coûts supplémentaires importants sont les inconvénients majeurs de la lithographie par faisceau d'ions focalisés.

Comme susmentionné, le FIB conventionnel est plutôt utilisé pour le micro-usinage. De façon plus précise, il s'agit d'obtenir un faisceau d'ions focalisés très intense (*fort courant*) afin d'arracher de la matière.

Pour répondre aux exigences de la nanofabrication, de nombreuses améliorations doivent être réalisées sur la colonne FIB conventionnelle, en particulier la diminution de la taille de sonde (*amélioration de la résolution*) et la stabilité du faisceau d'ions délivré par la source LMIS.

(a)



(b)

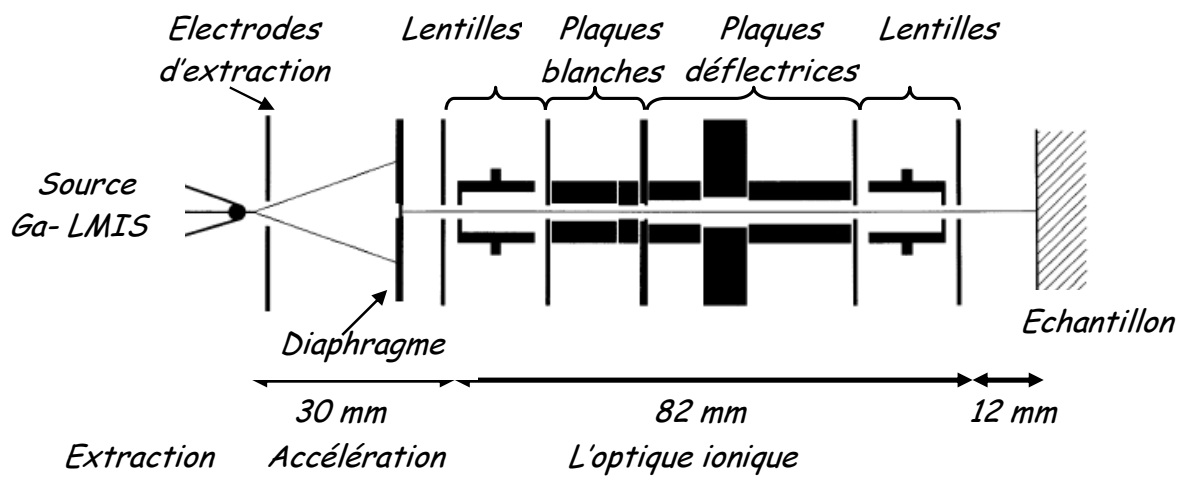


FIG. 2.4 – (a) L'instrument FIB utilisé pour réaliser en surface du substrat de graphite HOPG un réseau de défauts artificiels ordonnés. (b) Sa coupe schématique.

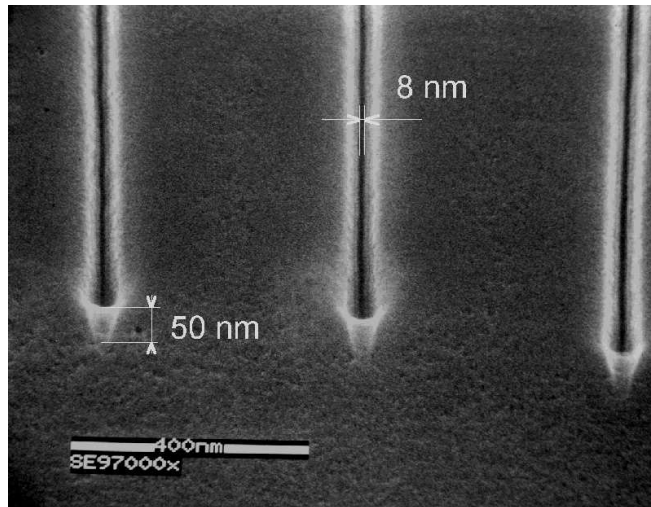


FIG. 2.5 – Image MEB d'un réseau de lignes de largeur égale à 8 nm, réalisé par nano-FIB sur une couche de  $AlF_3$  (50 nm)/GaAs, J. Gierak et al. [99].

## 2.2 L'instrument nano-FIB

La haute résolution de cet équipement, réalisé par J. Gierak au laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN-CNRS) à Marcoussis [93], est assistée par la mise en forme, le transport et la focalisation d'un faisceau de particules dans un système optique électrostatique (Figure 2.4). Le faisceau de particules est généré à partir d'une source d'ions à métal liquide Gallium optimisée (LMIS). Son énergie peut aller jusqu'à 40 keV. Dans notre cas, nous avons travaillé avec une énergie de 30 keV. Le diamètre du spot (faisceau gaussien) obtenu dans ces conditions est de 8 nm à mi-hauteur (Figure 2.5) [111]. Le système délivre un courant d'ions de 5 à 8 pA. Un générateur fonctionnant à 10 MHz permet la réalisation de réseaux de défauts de motif et période variables avec un temps de déplacement (*le temps que met la sonde pour aller d'un défaut au défaut suivant*) de l'ordre de 0.1  $\mu$ s. La vitesse de réalisation des défauts peut être très élevée suivant la sensibilité de la surface choisie au bombardement ionique.

### 2.2.1 La source LMIS (*Liquid Metal Ion Source*)

Elle met en oeuvre le mouillage sous vide secondaire ( $\sim 10^{-6}$  Torr) d'une pointe de tungstène, taillée électrolytiquement (rayon de courbure à l'extrémité pouvant aller de 10 nm à 2  $\mu$ m), par la diffusion de surface d'un métal liquide gallium à température ambiante. L'application d'une tension négative entre la pointe et une électrode d'extraction crée un champ électrique à l'apex de la pointe. Ce dernier déforme la pointe en une zone très fine qui émet des ions (Figure 2.6). *Il est important de noter ici la faible dimension de la zone d'émission (donc de la source) et la grande*

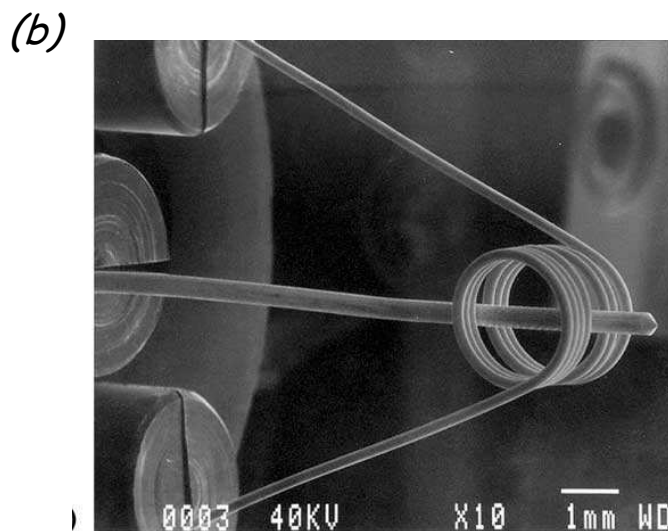
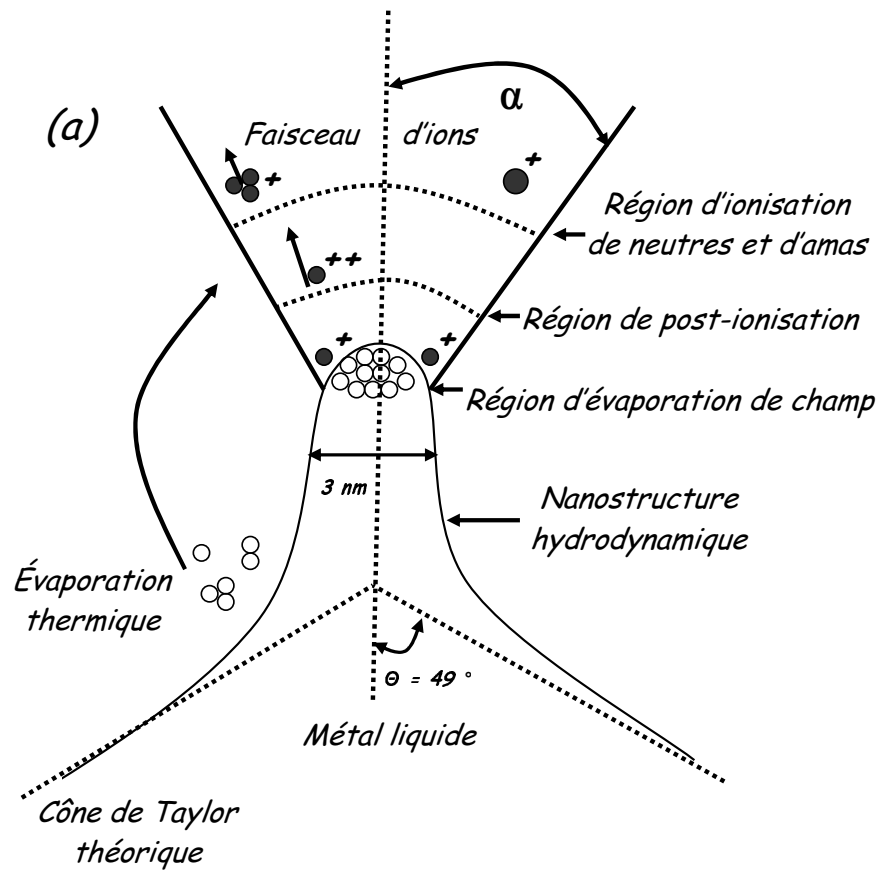


FIG. 2.6 – La source d'ions à métal liquide (LMIS) : (a) Représentation schématique; (b) Image MEB.

stabilité de la position de cette dernière à l'échelle nanométrique durant le processus de nanostructuration, ce qui n'est pas le cas des sources LMIS conventionnelles.

Après passage dans le système d'accélération et dans la colonne optique, le faisceau d'ions (énergie pouvant aller jusqu'à 40 keV avec une dispersion de l'ordre de 5 eV) est focalisé sur la cible sous forme d'un spot gaussien dont le courant  $I_P$  est proportionnel à la demi-ouverture angulaire  $\alpha$  et à l'émittance  $dI/d\Omega$  (A/sr) :

$$I_P \propto \pi\alpha^2 \frac{dI}{d\Omega} \quad (2.6)$$

avec  $\frac{dI}{d\Omega} = 80 \mu\text{A/sr}$  (au lieu de  $20 \mu\text{A/sr}$  pour les sources conventionnelles). Contrairement aux sources LMIS conventionnelles, pour cette source, l'extraction et l'accélération des ions sont deux étapes totalement indépendantes.

Le métal utilisé pour la sources LMIS est le gallium compte tenu de sa faible température de fusion ( $\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ), de sa faible dispersion thermique (source quasi-ponctuelle), de son importante durée de vie ( $\sim 1000$  heures) et de sa faible pression de vapeur (avantage de travailler sous vide secondaire, voire ultra-vide).

Par ailleurs, l'inconvénient notable des sources LMIS réside dans leur dispersion énergétique qui rend les aberrations chromatiques prépondérantes et limite ainsi les performances de l'optique ionique. Cette optique fait appel à des lentilles électrostatiques où les particules sont déviées par un champ électrique plutôt qu'électromagnétiques où la déviation est due à un champ magnétique. En effet, les lentilles électromagnétiques s'avèrent peu efficaces pour les particules lourdes de par la dépendance de leur distance focale  $f$  du rapport  $q/M$  :

$$\frac{1}{f} = \frac{q}{8MU} \int_z B_z dz \quad (2.7)$$

où :

- $q$  est la charge de la particule et  $M$  sa masse;
- $U$  est le potentiel d'accélération des particules;
- $B_z$  est la composante suivant l'axe  $z$  du champ magnétique.

Quant aux lentilles électrostatiques, le point focal est indépendant de la masse. Dans le cas du nano-FIB, ce dernier est situé à 12 mm pour un faisceau d'ions  $Ga^+$  d'énergie égale à 30 keV.

Pour un faisceau d'ions  $Ga^+$  (énergie  $E_0 = 40$  keV, dispersion  $\Delta E = 5$  eV) délivré par une source LMIS (taille  $\delta = 30$  nm) avec une demi-ouverture angulaire  $\alpha = 0.1$  mrad, les améliorations apportées à la colonne optique afin de diminuer l'effet des aberrations qui contribuent à la distorsion de l'image du spot sont les suivantes :

### Les aberrations sphériques

Elles sont dues à la répartition du champ électrique, qui est à l'origine de la focalisation du faisceau, autour de l'axe de la lentille. Dans ce cas, le champ électrique



est plus intense aux bords d'une lentille que sur son axe. Les rayons non paraxiaux convergent alors plus vite que les rayons paraxiaux.

Le diamètre de l'image du spot est donné par :

$$d_s = \frac{1}{2} C_s \alpha^3 = 0.03 \text{ nm} \quad (2.8)$$

où  $C_s$  est le coefficient d'aberration sphérique et  $\alpha$  la demi-ouverture angulaire.

### Les aberrations chromatiques

Elles trouvent leur origine dans la dispersion énergétique des ions. En effet, pour un faisceau d'ions non monoénergétiques ayant même inclinaison de leur trajectoire sur l'axe optique, les ions de forte énergie convergent plus loin sur l'axe que les ions de faible énergie. Le diamètre, représentant la contribution à la déformation de l'image du spot, est :

$$d_c = 2C_s \frac{\Delta E}{E_0} \alpha = 2.93 \text{ nm} \quad (2.9)$$

où  $C_s$  est le coefficient d'aberration chromatique,  $\Delta E$  la dispersion énergétique et  $E_0$  l'énergie de la particule lors de la traversée de la lentille.

Le diamètre final du spot ionique, résultant des différentes distorsions, est donné par :

$$d^2 = d_s^2 + d_c^2 + d_g^2 \quad (2.10)$$

où  $d_g$  est la distorsion due à la distribution des vitesses transversales dans le plan de l'échantillon. Cette dernière s'exprime de la façon suivante :

$$d_g = M\delta = 3.58 \text{ nm} \quad (2.11)$$

où  $M$  est le grandissement de la source.

Ainsi, le diamètre final du spot gaussien est d'environ 5 nm à mi-hauteur (*résolution théorique*).

Les progrès, qui ont permis d'atteindre *une résolution expérimentale de l'ordre de 8 nm* (Figure 2.5), ont ouvert un nouvel horizon pour la modification locale des surfaces à l'échelle nanométrique par exemple. En travaillant avec des doses très faibles, le *nano-FIB* a été utilisé pour détruire localement le magnétisme d'une couche ferromagnétique, ce qui a permis de séparer deux domaines magnétiques sans aucune modification de propriétés morphologiques [112]. Il a été également utilisé pour créer des nanostructures quantiques (puits ou plots quantiques) sur la surface des substrats semiconducteurs de type III-V [113].

Ainsi, compte tenu de ces caractéristiques, cet appareil nous a été d'une grande utilité pour fonctionnaliser le graphite HOPG.

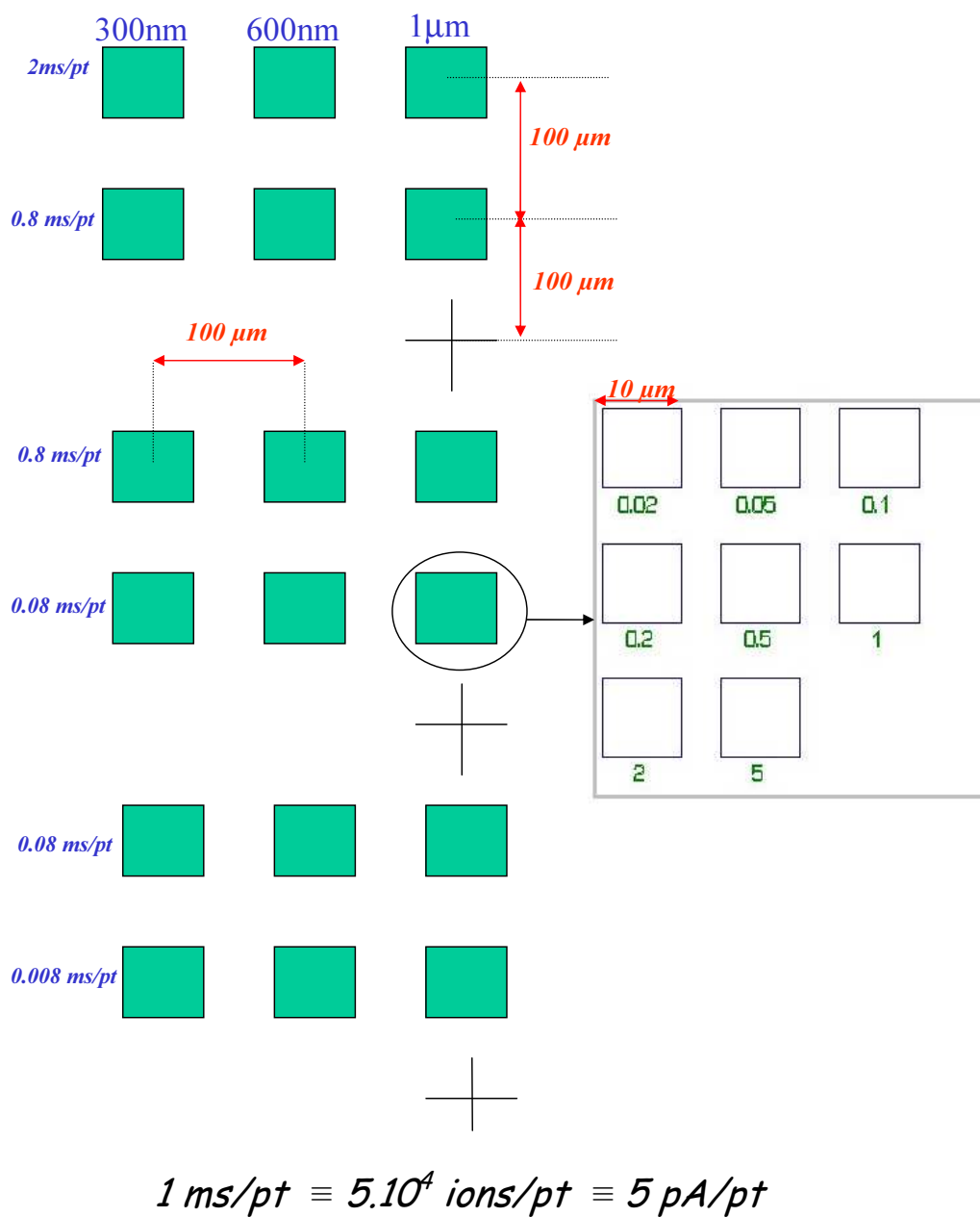


FIG. 2.7 – Ordonnement des zones fonctionnalisées sur la surface du substrat de graphite HOPG.

## 2.3 Fonctionnalisation du graphite *HOPG*

Le substrat de graphite présente l'avantage de posséder des terrasses dépourvues de défauts sur plusieurs microns carrés. Ainsi, on pourra s'affranchir du rôle des marches de clivage qui peuvent perturber la nucléation et la croissance des agrégats déposés en limitant leur diffusion (Figure 1.15).

D'autre part, compte tenu de sa structure lamellaire, le graphite est généralement clivé à l'air. Après avoir subi un traitement thermique durant 5h à 770 K dans une chambre où règne un vide de l'ordre de  $10^{-8}$  Torr pour dégazer ses impuretés, le substrat de graphite est transporté sous vide primaire (*pour éviter les problèmes de contamination*) vers son lieu de fonctionnalisation (LPN, Marcoussis). La nanostructuration a été accomplie par l'instrument nano-FIB. La figure 2.7 montre un exemple d'ordonnement de motifs sur la surface du substrat. Chaque motif fait  $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$  et est constitué de zones fonctionnalisées par nano-FIB dont les dimensions sont de  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ . La période des réseaux organisés de défauts artificiels (constituant chaque zone) varie de 300 nm à 1000 nm. Pour chaque période, la dose d'ions, utilisée pour nanostructurer une zone donnée, peut aller de quelques ions par point (dose nominale) à  $10^6$  ions/pt. Par ailleurs, le repérage des zones s'est présenté comme une tâche très délicate. Dans le cas présenté sur la figure 2.7, après réflexion et de nombreux essais, nous avons décidé de réaliser des croix et d'inscrire des chiffres, correspondant aux facteurs de dose, en-dessous des zones afin de faciliter le repérage des différents motifs par la microscopie à champ proche.

La sensibilité du graphite *HOPG* au bombardement ionique permet de réaliser des réseaux de défauts ordonnés dont la morphologie est fortement dépendante de la dose d'ions envoyés sur la surface à fonctionnaliser. Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'impact d'ions sur la surface conduit à d'importantes modifications structurales (création de défaut, amorphisation, pulvérisation...). Une meilleure compréhension des différents processus mis en jeu, requiert la comparaison des résultats expérimentaux avec les informations quantitatives issues des simulations. Dans ce contexte, nous allons commencer par une exposition des prédictions des simulations type Monte-Carlo, effectuées par J. Gierak et ses collaborateurs [114]. Ces dernières ont été réalisées dans le cadre d'un modèle TRIM pour mettre en évidence la sensibilité du graphite aux ions  $Ga^+$ .

Le programme TRIM, inclus dans le logiciel Stopping and Range of Ion in Matter (*SRIM2003*), permet de simuler la trajectoire d'un ion dans un solide ainsi que celle des atomes de recul (*atomes mis en mouvement lors d'une collision avec l'ion projectile*) [115].

Le processus commence par la génération d'une fonction de distribution gaussienne à deux variables  $x$  et  $y$  ( $f(x,y)$ ) représentant le profil du faisceau d'ions  $Ga^+$  délivré par l'instrument nano-FIB :

$$f(x,y) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp -[(x - \mu_x)^2 + (y - \mu_y)^2]/2\sigma^2 \quad (2.12)$$

où  $\sigma_x = \sigma_y = \sigma$  est la déviation standard.

Ensuite, un fichier contenant les variables  $x$  et  $y$  pour un nombre d'événements

$N$  (*nombre de collisions qui peuvent avoir lieu sur la surface définie par  $\Delta x \Delta y$* ) est créé. Enfin, ce fichier est inséré dans le logiciel SRIM2003, tout en précisant que les ions incidents vont heurter la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence de  $90^\circ$ .

En commençant par des simulations TRIM standards (*non modifiées*), les résultats obtenus ont montré que le libre parcours moyen (*profondeur de pénétration*) des ions  $Ga^+$  d'énergie égale à 30 keV dans le graphite HOPG est de l'ordre de  $22.7\text{ nm}$  avec une extension latérale d'environ  $3.2\text{ nm}$ . D'autre part, après une modification qui a tenu compte de l'aspect aléatoire de l'irradiation, de la taille de la sonde et de l'épaisseur de l'échantillon irradiée, les simulations TRIM ont mis en exergue que l'impact d'un faisceau focalisé d'ions  $Ga^+$  d'énergie 30 keV et d'un diamètre du spot de 8 nm sur un échantillon de graphite de 50 nm d'épaisseur induit des modifications structurales qui sont fortement liées à la dose d'ions par point (*par défaut*):

- **Pour une dose d'ions faible ( $\sim 5000\text{ ions/pt}$ )**, une demi-monocouche de carbone est éjectée et l'extension latérale des défauts créés est de l'ordre de 20 nm (Figure 2.8(a)).
- **Pour une dose d'ions relativement élevée ( $\sim 50000\text{ ions/pt}$ )**, un taux de pulvérisation de 1,4 atome/ion a été obtenu. En d'autres termes, chaque ion incident éjecte environ un atome de carbone et la distribution des atomes éjectés est similaire à celle du spot initial. Dans ce cas, plusieurs couches de carbone sont pulvérisées et les trous peuvent atteindre une profondeur de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Le diamètre des défauts obtenus est d'environ 40 nm (Figure 2.8(b)).

Au vu de ces résultats, les simulations TRIM montrent clairement que l'extension des défauts doit dépendre de la dose d'ions par point (*diminution avec la dose*). Soulignons que le modèle TRIM ignore la relaxation de la zone irradiée, ainsi que le redépôt des atomes pulvérisés autour des défauts et donc ne permet pas de simuler les morphologies exactes des défauts. Ces morphologies seront obtenues par la suite par la microscopie à force atomique en mode tapping TMAFM décrite en annexe A.

### 2.3.1 Morphologie des défauts : étude TMAFM

Les réseaux de défauts présentés dans ce paragraphe sont réalisés à température ambiante par un faisceau d'ions  $Ga^+$  focalisés d'énergie 30 keV.

Les caractéristiques de la nanogravure par FIB se résument dans la fluence d'ions c'est-à-dire la dose d'ions  $Ga^+$  par défaut qui est à l'origine des principales morphologies observables par la microscopie à force atomique en *mode tapping*. Dans notre cas, nous nous limiterons à une période du réseau de défauts de 300 nm. Par ailleurs, nous verrons que le diamètre des défauts FIB est très supérieur au rayon de courbure de la pointe AFM ( $\sim 10\text{ nm}$ ). Ceci exclut tout problème de convolution pointe-défaut qui peut entraîner une surestimation du diamètre de ce dernier (voir annexe A).

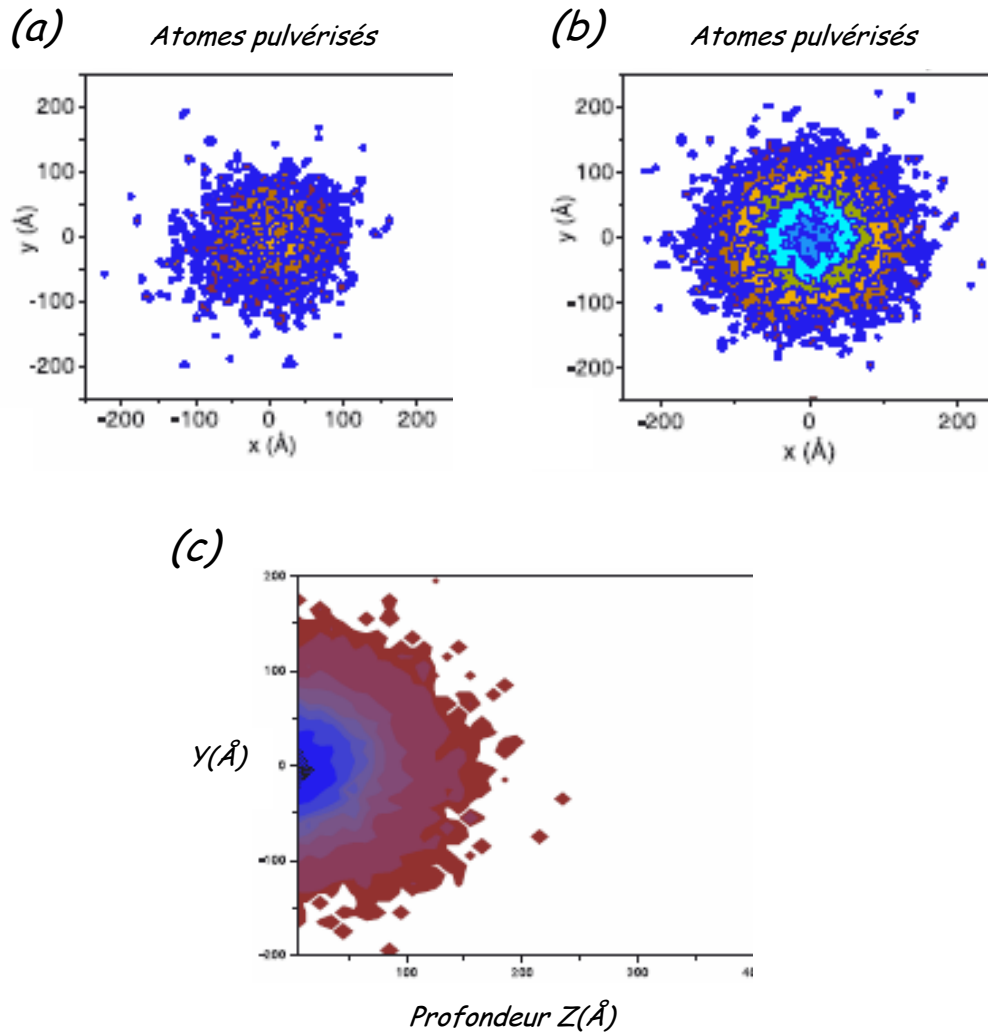


FIG. 2.8 – Simulations Monte-Carlo, réalisées dans le cadre d'un modèle TRIM (Transport Range of Ion in Matter), montrant la distribution latérale des atomes de carbone pulvérisés après bombardement aléatoire d'un substrat de graphite HOPG de 50 nm d'épaisseur par un faisceau d'ions  $\text{Ga}^+$  (30 keV) dont le diamètre du spot est de 8 nm à mi-hauteur: (a) 5000 ions/pt; (b) 50000 ions/pt; (c) Distribution longitudinale de défauts créés par une dose de 37200 ions/pt.

### Pour les très faibles doses ( $10 < I_D < 100$ ions/pt)

Dans la limite de résolution de l'AFM, les images TMAFM obtenues montrent une surface plane, identique à celle du graphite HOPG sans défauts artificiels. Nous verrons un peu plus loin, grâce aux analyses micro-Raman, que ces zones présentent de petits défauts dont la hauteur peut être estimée à quelques Angstroms.

### Pour les faibles doses ( $I_D < 10^4$ ions/pt)

La nature des défauts créés est de type protusion dont le diamètre moyen  $D_{prot}^{FWHM}$  (*extension latérale à mi-hauteur des protusions*) et la hauteur  $h_{prot}$  augmentent avec la dose d'ions. En effet, pour  $I_D = 5.10^3$  ions/pt, la hauteur et le diamètre moyen des protusions réalisées sont respectivement de l'ordre de 3 nm et de 50 nm, alors qu'ils sont de 3,5 nm et de 60 nm pour une dose  $I_D = 10^4$  ions/pt (Figure 2.9). Dans ce cas, les effets d'irradiation se traduisent par une augmentation locale du volume (*diminution de la densité de la zone irradiée*), résultant d'une transformation de phase au cours de laquelle le graphite passe d'un état cristallin à un état amorphe, suivie d'un phénomène de relaxation de la surface. *Bien entendu, cette hypothèse reste à confirmer.*

### Pour les doses intermédiaires ( $2.10^4$ à $2.10^5$ ions/pt)

La morphologie observée est en forme de cratère : des trous sont formés dans l'échantillon et l'on observe un redépôt d'une certaine quantité d'atomes de carbone pulvérisés autour de ces trous. Le défaut présente alors un diamètre moyen  $D_{trou}^{FWHM}$  (*extension latérale à mi-hauteur des trous*), une profondeur  $p$  induite par la pénétration des ions dans la matière et un relief de hauteur  $h_{rel}$  plus élevé de la surface (*redépôt d'atomes éjectés*). La figure 2.10 montre que ces deux grandeurs augmentent avec la dose d'ions. La hauteur des reliefs et la profondeur des trous passent respectivement de 1.6 nm et 1.7 nm pour une dose  $I_D = 2.10^4$  ions/pt à 3 nm et 3.7 nm pour  $I_D = 5.10^4$  ions/pt. Quant au diamètre moyen des trous, la variation est frappante. Il est de 65 nm pour  $I_D = 2.10^4$  ions/pt et d'environ 75 nm pour  $I_D = 5.10^4$  ions/pt .

### Si la dose augmente

Pour la période considérée (300 nm), la hauteur, la profondeur et l'extension spatiale des défauts augmentent, et par conséquent les défauts se chevauchent. Ce chevauchement est une conséquence directe de la forte dose d'ions envoyés sur la surface ( $2.10^5$  ions/pt) qui a induit des cratères *d'extension à mi-hauteur* d'environ 120 nm (Figure 2.11).

La diminution de la taille latérale des défauts et leur variation morphologique en fonction de la dose sont tout à fait visibles sur la figure 2.12. Leurs caractéristiques morphologiques sont reportées dans le tableau 2.1. En effet, en diminuant la dose, l'extension latérale des défauts FIB diminue, ce qui corrobore les résultats prédits par les simulations TRIM. Pour les faibles doses, la morphologie des défauts, mise en

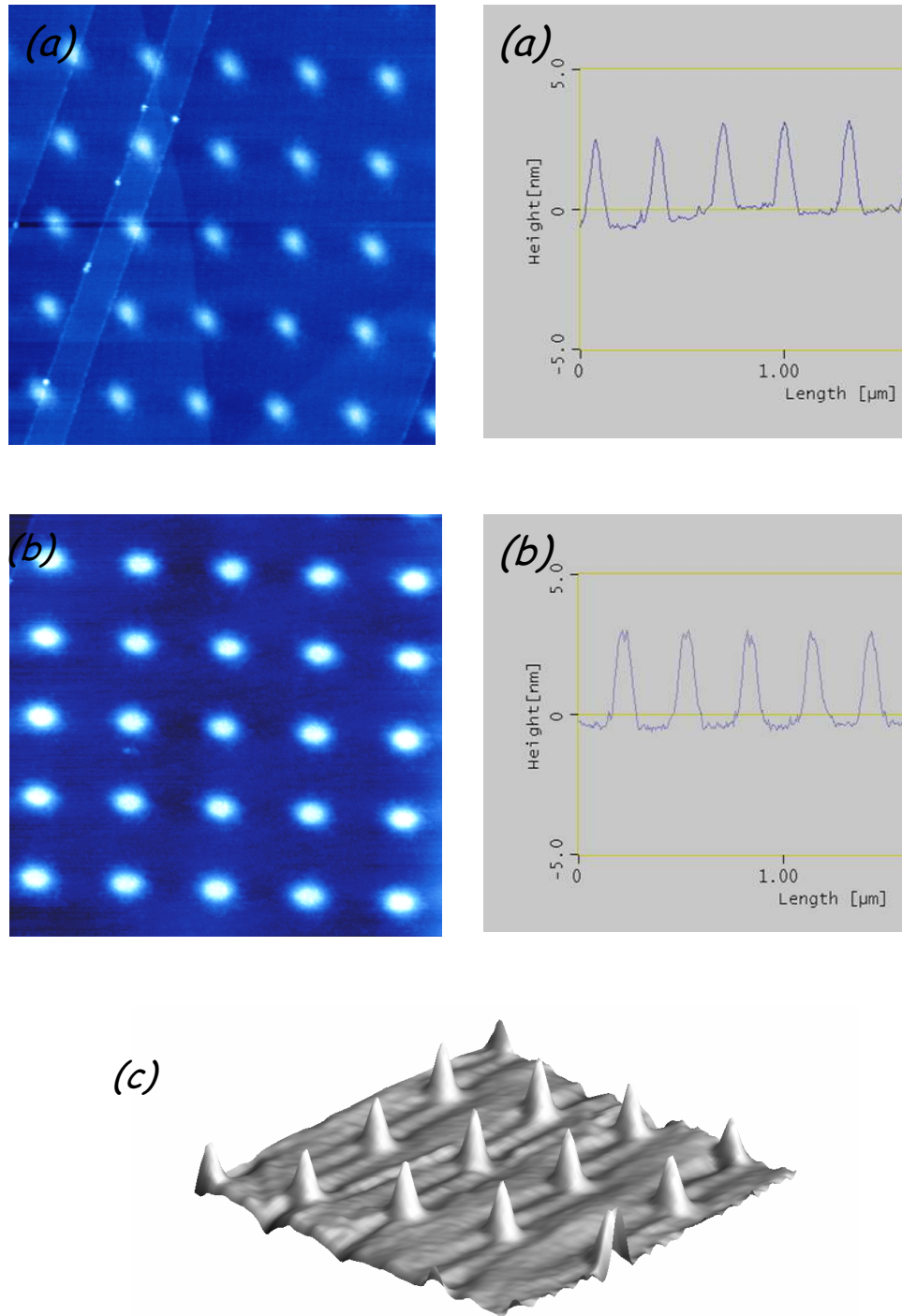


FIG. 2.9 – Images TMAFM ( $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$ ) et profils lignes correspondants des réseaux de défauts de période 300 nm, réalisés sur substrat de graphite HOPG par faisceau d'ions  $\text{Ga}^+$  focalisés d'énergie 30 keV avec différentes doses  $I_D$  : (a)  $I_D = 5 \cdot 10^3$  ions/pt,  $D_{\text{prot}}^{\text{FWHM}} = 50$  nm,  $h_{\text{prot}} = 3$  nm; (b)  $I_D = 10^4$  ions/pt,  $D_{\text{prot}}^{\text{FWHM}} = 60$  nm,  $h_{\text{prot}} = 3.5$  nm; (c) Zoom 3D (STM-UHV) correspondant à l'image (a).

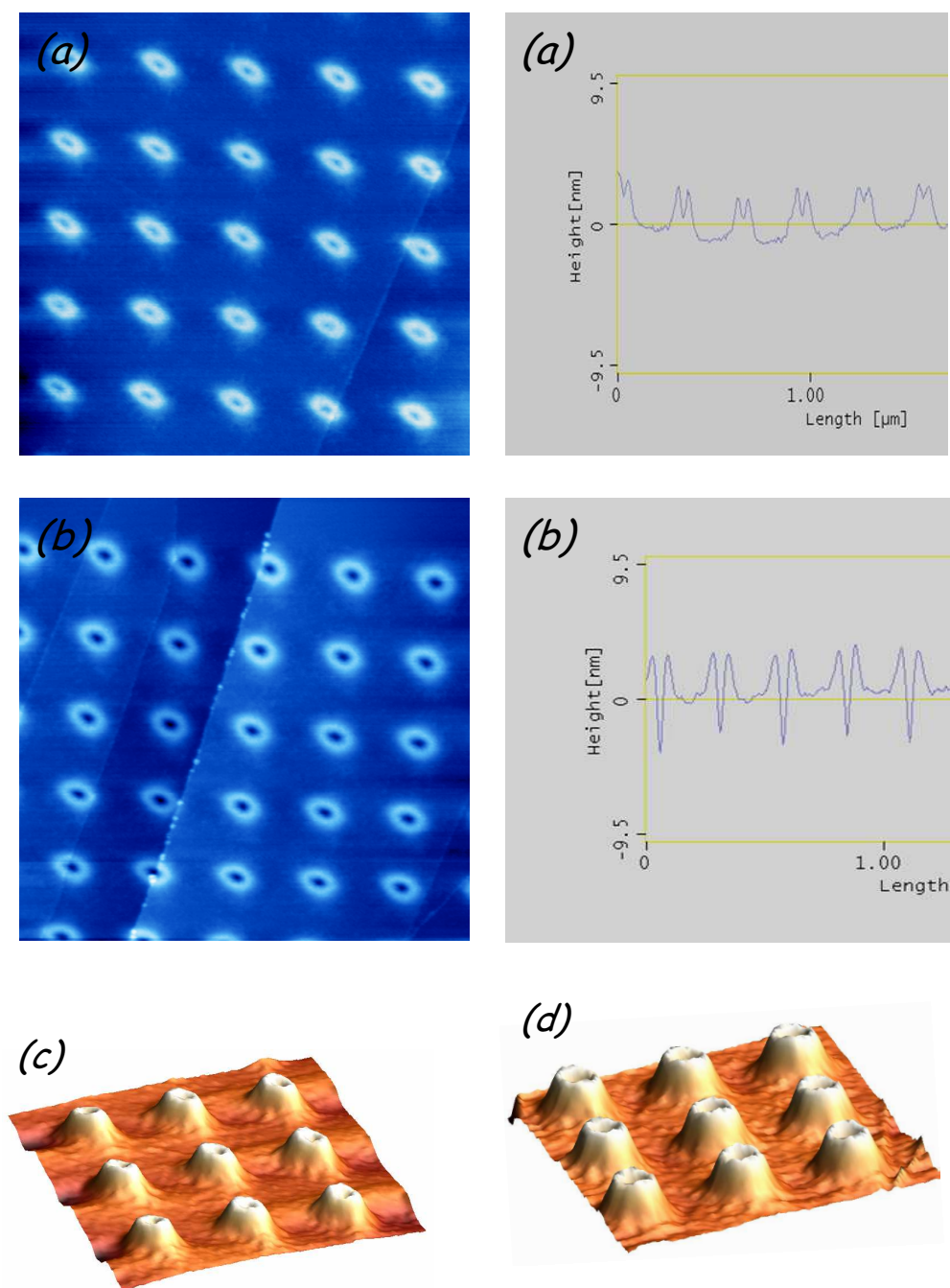


FIG. 2.10 – Images TMAFM ( $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$ ) et profils ligne correspondants des réseaux de défauts de période  $300 \text{ nm}$ , réalisés sur substrat de graphite HOPG par faisceau d'ions  $\text{Ga}^+$  focalisés d'énergie  $30 \text{ keV}$  avec différentes doses  $I_D$  : (a)  $I_D = 2 \cdot 10^4 \text{ ions/pt}$ ,  $D_{\text{trou}}^{\text{FWHM}} = 65 \text{ nm}$ ,  $h_{\text{rel}} = 1.6 \text{ nm}$ ,  $p = 1.7 \text{ nm}$ ; (b)  $I_D = 5 \cdot 10^4 \text{ ions/pt}$ ,  $D_{\text{trou}}^{\text{FWHM}} = 75 \text{ nm}$ ,  $h_{\text{rel}} = 3 \text{ nm}$ ,  $p = 3.7 \text{ nm}$ ; (c) et (d) Zooms 3D correspondant aux images (a) et (b), respectivement.



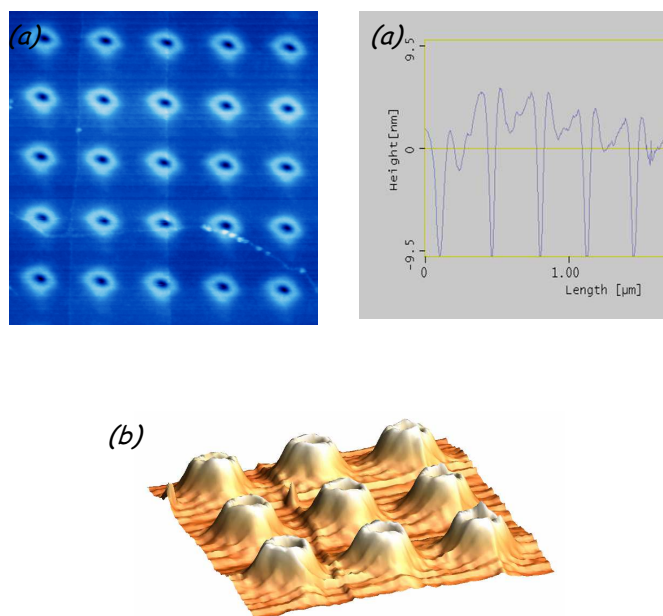


FIG. 2.11 – Image TMAFM ( $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$ ) et profil ligne correspondant d'un réseau de défauts de période  $300 \text{ nm}$ , réalisés sur un substrat de graphite HOPG par un faisceau d'ions  $\text{Ga}^+$  d'énergie  $30 \text{ keV}$  avec une dose  $I_D = 2 \cdot 10^5 \text{ ions/pt}$ ;  $D_{\text{trou}}^{\text{FWHM}} = 120 \text{ nm}$ ,  $h_{\text{rel}} = 3 \text{ nm}$ ,  $p = 8.8 \text{ nm}$ ; (b) Zoom 3D obtenu sur une zone de l'image.

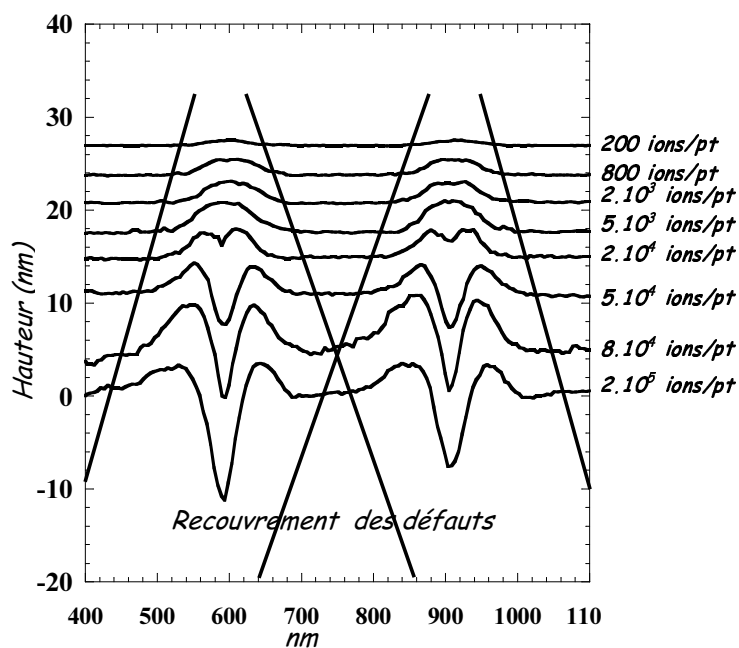


FIG. 2.12 – Évolution morphologique des défauts (hauteur, extension latérale et profondeur) en fonction de la dose d'ions par point.

Dose (ions/pt)	$D_{prot}^{FWHM}$ (nm)	$h_{prot}$ (nm)	$h_{rel}$ (nm)	p(nm)	$D_{trou}^{FWHM}$ (nm)
$5.10^3$	$\sim 50$	$\sim 3$	-	-	-
$10^4$	$\sim 60$	$\sim 3.5$	-	-	-
$2.10^4$	-	-	$\sim 1.6$	$\sim 1.7$	$\sim 65$
$5.10^4$	-	-	$\sim 3$	$\sim 3.7$	$\sim 75$
$10^5$	-	-	$\sim 3$	$\sim 8.8$	$\sim 120$

TAB. 2.1 – *Caractéristiques morphologiques (diamètre à mi-hauteur des protusions  $D_{prot}^{FWHM}$  et des trous  $D_{trou}^{FWHM}$ , hauteur des protusions  $h_{prot}$  et des reliefs correspondant aux trous  $h_{rel}$ , profondeur des trous p) des défauts FIB en fonction de la dose d'ions par point.*

évidence par TMAFM, est en forme de protusion. Les simulations TRIM montrent, quant à elles, qu'une demi monocouche de carbone est éjectée. Dans ce cas, on assiste à une amorphisation de la surface et une variation locale du volume correspondant à une restructuration de la surface irradiée due à des contraintes locales. *Ceci reste à confirmer (voir analyse micro-Raman).*

Pour les fortes doses, on observe une morphologie en forme de cratère qui a pour origine la pulvérisation des atomes de carbone (création de trous) suivi de redépôt de certains atomes de carbone éjectés autour de ces trous. Ce phénomène est confirmé par les simulations TRIM qui ont montré que chaque ion incident éjecte un atome de carbone et que la distribution des atomes éjectés est similaire à celle du spot initial.

Ainsi, la technique *nano-FIB* offre la possibilité de réaliser de petits défauts topographiques sur la surface de graphite HOPG, requis pour l'organisation des agrégats sur des surface par notre approche, avec une vitesse d'exécution très importante (forte sensibilité du graphite au bombardement ionique). À titre d'exemple, un défaut de 200 ions/pt se fait en 4  $\mu$ s.

Par ailleurs, la possibilité de contrôler de façon précise la nature des défauts créés en changeant les doses d'ions par point permettra d'explorer différents types d'interaction entre défauts et agrégats et de là d'étudier expérimentalement la sensibilité des agrégats aux faibles défauts présentant un intérêt tout à fait particulier pour notre approche.

Après avoir mis en évidence les principales caractéristiques de la morphologie des défauts FIB, nous avons fait appel à la *spectroscopie micro-Raman* pour essayer de conclure sur la structure de ces derniers en fonction de la dose.

### 2.3.2 Structure des défauts : étude par spectroscopie micro-Raman

Cette section est dédiée à l'analyse des spectres *micro-Raman* du substrat de graphite HOPG présentant en surface un réseau organisé bidimensionnel de défauts réalisé par *nano-FIB*. Dans ce cas, la spectroscopie micro-Raman est amenée à

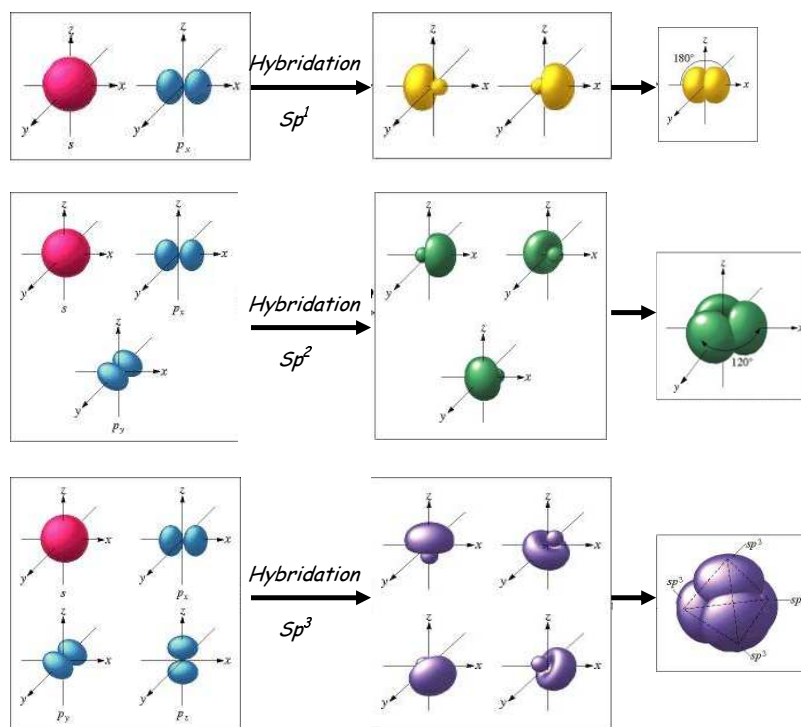


FIG. 2.13 – Représentation schématique des différentes hybridations possibles des atomes de carbone.

répondre à la question suivante : *est ce possible de mettre en évidence l'évolution de la structure du graphite HOPG irradié, en particulier par des faibles doses?*

Pour commencer, une présentation générale des structures cristallines des matériaux carbonés connus, ainsi qu'un bref aperçu théorique de *l'effet Raman* s'avèrent importants.

### Les différentes formes du carbone

L'atome de carbone possède quatre électrons de valence (*configuration électronique*  $1s^2 2s^2 2p^2$ ), ce qui lui permet d'adopter plusieurs hybridations, comme l'illustre la figure 2.13. Ces différentes hybridations peuvent donner naissance à des structures linéaires (carbynes, chaînes polymériques...), planaires (graphite, benzène...) ou tridimensionnelles (diamant, fullerènes...) (Figure 2.14).

La structure des matériaux carbonés est déterminée par des liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  entre atomes. En effet, dans le cas d'une hybridation  $sp^1$  (*acétylène*  $C_2H_2$  par exemple) ou  $sp^2$  (*graphite HOPG* par exemple), les liaisons  $\sigma$  s'établissent respectivement par hybridation des orbitales  $2s$  et  $2p_z$  et par hybridation des orbitales  $2s$  et  $2p_{x,y}$ . Quant aux orbitales restantes,  $2p_x$  et  $2p_y$  dans le premier cas, ou  $2p_z$  dans le second cas, elles forment des liaisons  $\pi$  orthogonales aux liaisons  $\sigma$ . Pour une hybridation  $sp^3$  (*diamant* par exemple), les liaisons entre atomes de carbone et ses quatre voisins sont toutes de type  $\sigma$  résultant de l'hybridation des orbitales  $2s$  et  $2p_{x,y,z}$ .

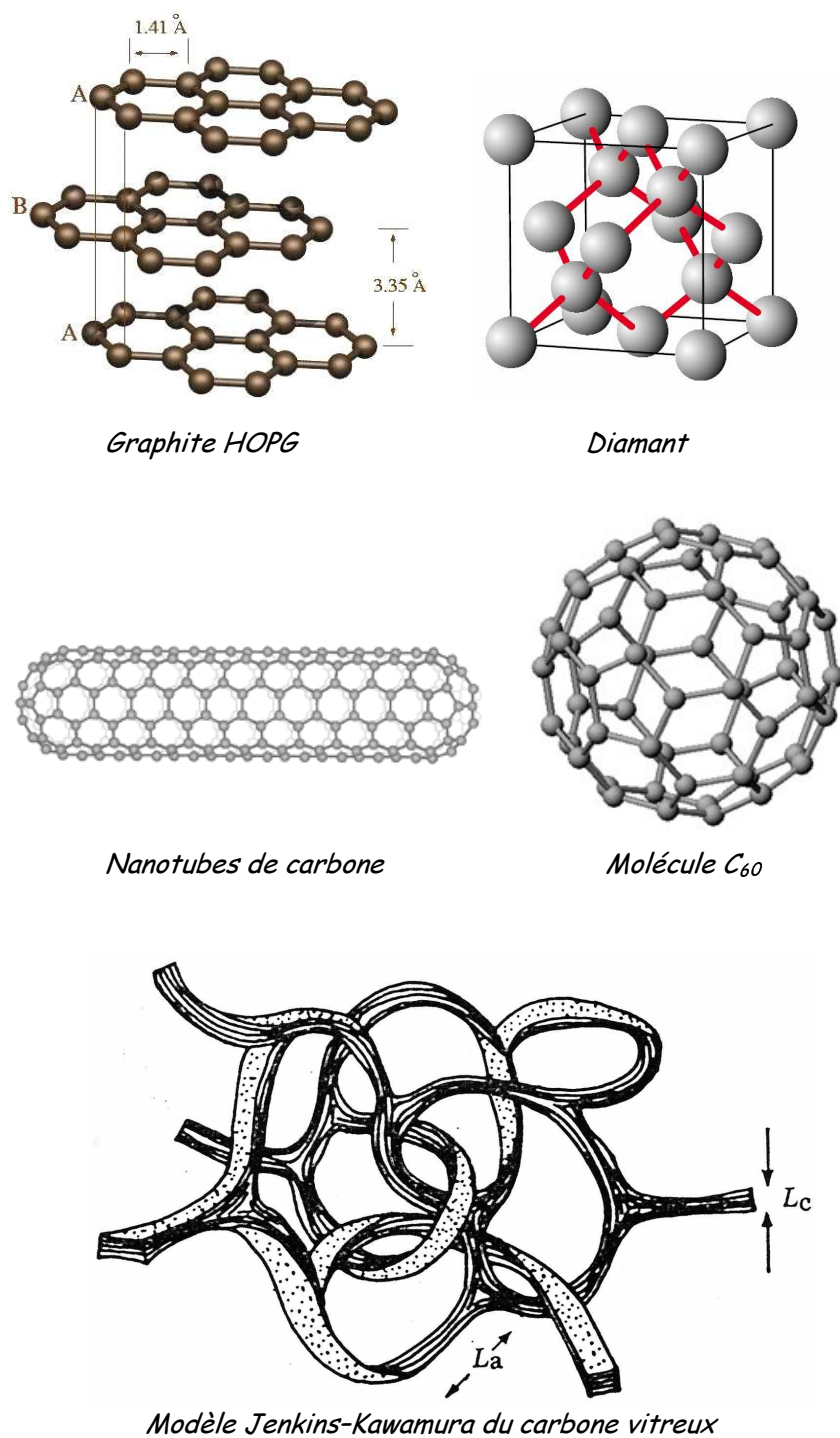


FIG. 2.14 – Structures cristallographiques des différents matériaux carbonés.

Par ailleurs, les liaisons entre atomes de carbone ne sont pas toujours complètement  $sp$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ . Il existe des états intermédiaires qui peuvent être vus soit comme des défauts induisant du désordre tel que l'introduction d'hybridations  $sp^3$  dans un réseau graphitique et qui conduit à la formation du carbone *adamantin* (forme amorphe du diamant), soit comme une nouvelle hybridation qui peut se traduire par la création de structures aux propriétés particulières, comme par exemple des fullerènes pour lesquels l'hybridation est entre  $sp^2$  et  $sp^3$  ou le carbone vitreux [116] qui présente une très faible densité ( $1,4 \text{ g/cm}^3$ ). Dans ce domaine, des chercheurs ont montré la possibilité d'introduire des lignes de défauts  $sp^3$  au sein d'un plan de graphène d'hybridation  $sp^2$  [117].

### Aspects théoriques de la diffusion Raman : approche classique

L'effet Raman est basé sur le phénomène de diffusion inélastique de la lumière [118]. Lorsqu'un solide est irradié par une onde électromagnétique de fréquence  $\omega_0$ , les électrons suivent les variations du champ électrique associé à l'onde excitatrice. La grandeur physique qui caractérise l'aptitude d'un nuage électronique à se polariser sous l'effet d'un champ électrique est appelée *polarisabilité*. Au niveau d'un atome  $i$ , la polarisabilité  $\alpha$  est définie par :

$$\vec{p}_i = \alpha \vec{E}(r) \quad (2.13)$$

où  $\vec{p}_i$  est le moment dipolaire et  $\vec{E}(r) = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)$  le champ électrique associé à l'onde lumineuse.

Dans le cas d'une molécule diatomique,  $\alpha$  peut être écrite sous la forme d'un développement en série en fonction du déplacement atomique  $u$  :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 u + \alpha_2 u^2 + \dots \quad (2.14)$$

Or, les vibrations internes de la molécule à la fréquence  $\Omega$  entraînent  $u(t) = u_0 \cos(\Omega t)$ , où  $u_0$  est l'amplitude d'équilibre. En se limitant aux deux premiers termes du développement, nous obtenons :

$$p_i = E_0(\alpha_0 + \alpha_1 u) \cos(\omega_0 t) = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + u_0 E_0 \cos(\Omega t) \cos(\omega_0 t) \quad (2.15)$$

D'où:

$$p_i = \underbrace{\alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t)}_I + \underbrace{\frac{1}{2} u_0 E_0 \cos(\omega_0 + \Omega)t + \frac{1}{2} u_0 E_0 \cos(\omega_0 - \Omega)t}_{II} \quad (2.16)$$

Le premier terme  $I$  représente un dipôle oscillant à la fréquence de photon incident (*diffusion Rayleigh*). Le deuxième terme  $II$  représente un dipôle oscillant correspondant à l'émission de photons de fréquences égales à  $\omega_0 + \Omega$  et  $\omega_0 - \Omega$  par création ou absorption (par analogie avec l'approche quantique) d'un phonon de fréquence  $\Omega$ . Ainsi, le photon de fréquence  $\omega_0 - \Omega$  traduit la diffusion *Raman-Stokes* et celui de fréquence  $\omega_0 + \Omega$  la diffusion *Raman anti-Stokes* (Figure 2.15).

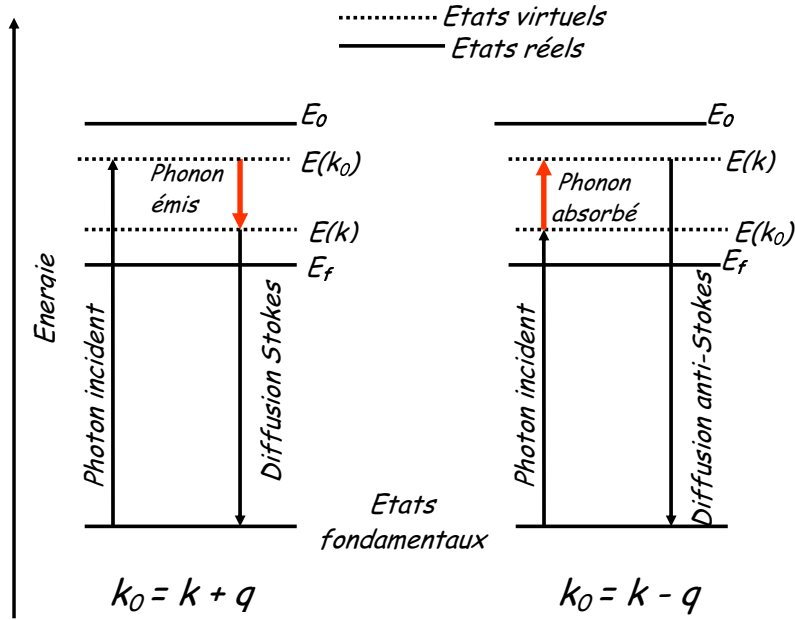


FIG. 2.15 – Diffusion d'un photon avec émission ou absorption d'un phonon.

### Règles de sélection

La diffusion Raman est régie par des règles de sélection imposées par les lois de conservation (*énergie et quantité de mouvement*) et la symétrie cristalline du système diffusant. Elles se traduisent par les relations suivantes :

$$\begin{cases} \hbar\omega_0 = \hbar\omega \pm \hbar\Omega \text{ soit } \omega_0 = \omega \pm \Omega \\ \vec{k} = \vec{k}_0 \pm \vec{q} \text{ soit } \vec{q} = \pm(\vec{k} - \vec{k}_0) \end{cases} \quad (2.17)$$

où :

- ◇  $\omega$  est la fréquence du photon diffusé et  $\vec{k}$  son vecteur d'onde;
- ◇  $\vec{k}_0$  est le vecteur d'onde du photon incident;
- ◇  $\vec{q}$  est le vecteur d'onde du phonon (émis ou absorbé).

En général, les longueurs d'onde des rayonnements utilisés pour la spectroscopie Raman se situent dans le domaine de la lumière visible (4000 Å- 8000 Å). Prenons par exemple  $k_0 = \frac{2\pi}{4000}$  et  $k = \frac{2\pi}{8000}$ , il en résulte que les vecteurs d'onde des phonons diffusants sont de l'ordre de  $8 \cdot 10^{-4}$  Å. Ces vecteurs d'onde sont très petits devant les dimensions de la zone de Brillouin ( $\sim \frac{\pi}{a}$  où  $a$  est la dimension d'une maille cristallographique). Ainsi, seuls les phonons de vecteur d'onde *quasi-nul* sont détectés par diffusion Raman. La condition

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{q} \simeq \vec{0} \quad (2.18)$$

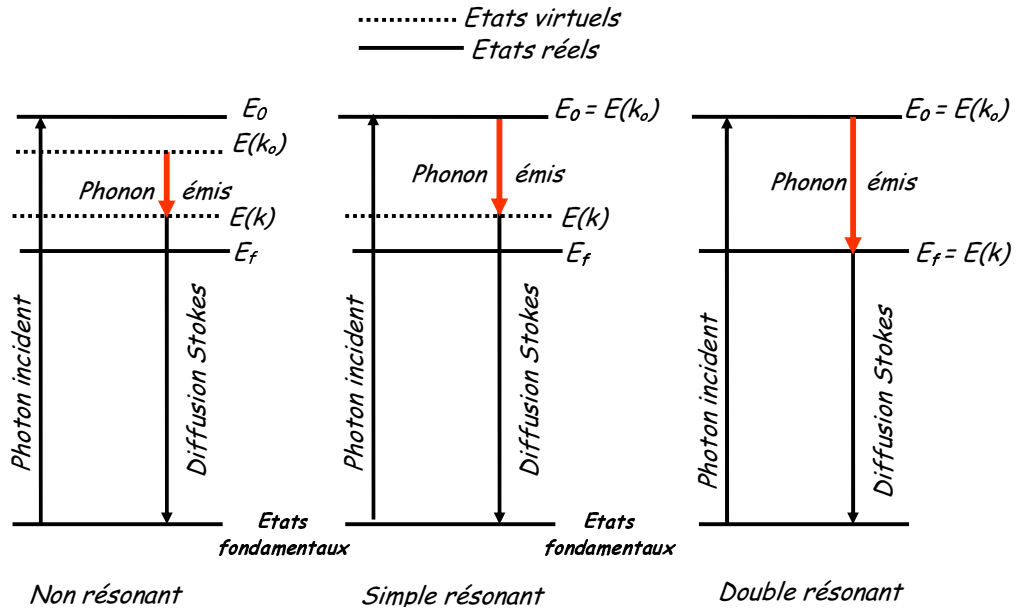


FIG. 2.16 – Représentation de la diffusion Raman-Stokes résonante et non résonante.

est appelée *règle de sélection*.

Dans le cas des amorphes, il est nécessaire de rendre compte de la localisation des vibrations par le désordre structural. Pour ce faire, R. Shuker et al. [119] ont introduit la notion de longueur de corrélation  $L$ , sur laquelle la cohérence d'un mode est conservée. La localisation ainsi introduite implique que les vibrations localisées ne peuvent plus être assimilées à des ondes planes caractérisées par un seul vecteur d'onde comme dans le cas d'un *crystal infini*. Ainsi, tous les modes de vibration deviennent actifs; on dit que la règle de sélection  $q \simeq 0$  est *relaxée*. De ce fait, les phonons de vecteur d'onde  $\Delta q \simeq \frac{2\pi}{L}$  vont être excités. Nous y reviendrons dans le cas du graphite HOPG fonctionnalisé par nano-FIB.

### Les effets de résonance

L'effet Raman est un processus diffusif qui passe par une transition d'un état vibrationnel à un autre état *via* un état virtuel. Comme nous pouvons le remarquer sur la figure 2.16, un photon incident d'énergie  $E_0 = \hbar\omega_0$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_0$  donne par absorption une paire électron-trou dans l'état virtuel d'énergie  $E(\vec{k}_0)$ . Cette étape est suivie d'une diffusion d'un électron par un phonon d'énergie  $\hbar\Omega$  et de vecteur d'onde  $\vec{q}$  amenant la paire électron-trou dans un autre état virtuel d'énergie  $E(\vec{k})$ . Enfin, la troisième transition correspond à une recombinaison de la paire électron-trou accompagnée de l'émission d'un photon d'énergie  $E_f$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Le solide regagne ainsi son état fondamental. Dans ce contexte, des effets de résonance peuvent se manifester :

- Dans le cas où l'état virtuel d'énergie  $E(\vec{k}_0)$  est un état électronique réel ( $E(\vec{k}_0) = E_0$ ), la diffusion Raman est dite **simplement résonante**.

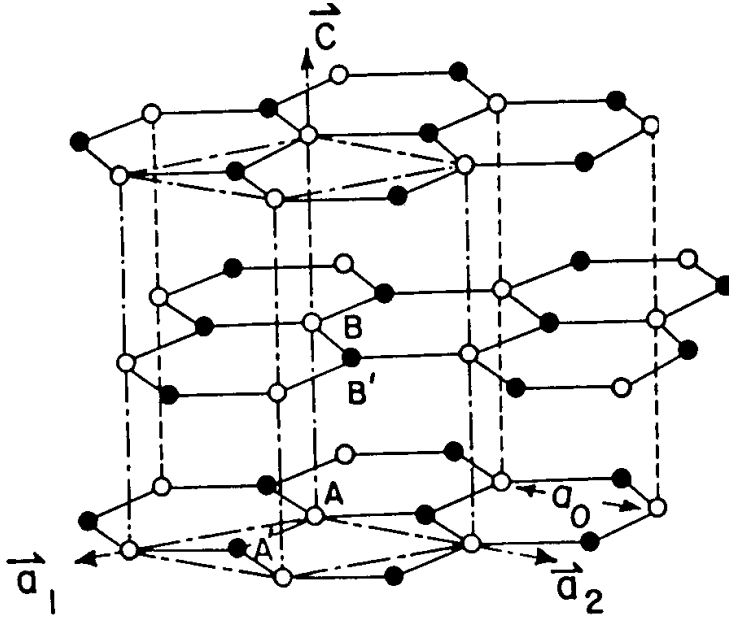


FIG. 2.17 – Structure cristalline du graphite hexagonal: on distingue deux types d'atomes (A et B) qui diffèrent par leur environnement.

- Lorsque les deux états virtuels d'énergies  $E(\vec{k}_0)$  et  $E(\vec{k})$  se comportent comme des états électroniques réels ( $E(\vec{k}_0) = E_0$ ) et  $E(\vec{k}) = E_f$ ), la diffusion Raman est alors **doublement résonante**.

### Spectroscopie Raman du graphite HOPG - Généralités

Le graphite HOPG possède deux structures cristallines: l'une *rhomboédrique* et l'autre *hexagonale*. Cette dernière (la plus courante) consiste à un empilement de plans atomiques composés d'hexagones de carbone. Comme le montre la figure 2.17, il existe deux types d'atomes dans un même plan. Les atomes A qui présentent un voisin dans le plan immédiatement au-dessus (ou en dessous) et les atomes B qui ne présentent pas ce type de voisin. Le réseau hexagonal est décrit grâce à la maille élémentaire suivante:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = (a, 0, 0) \\ \vec{a}_2 = (\frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{2}, 0) \\ \vec{a}_3 = (0, 0, c) \end{cases} \quad (2.19)$$

avec  $a = 2.46 \text{ \AA}$  et  $c = 6.71 \text{ \AA}$

Les liaisons entre atomes de carbone sont d'hybridation  $sp^2$ . En effet, les plans de graphène (feuillet de graphite) sont constitués de liaisons covalentes  $\sigma$  (C-C = 1.42 Å) et reliés entre eux par des interactions de type Van-der-Waals (distance interfeuillets = 3.35 Å). Compte tenu de sa structure hexagonale, le graphite présente un axe de symétrie d'ordre 6 (*groupe d'espace*  $D_4^{6h}$  ou  $P63/mmc$ ). Les courbes de dispersion et de structure de bande électronique du graphène, calculées pour un



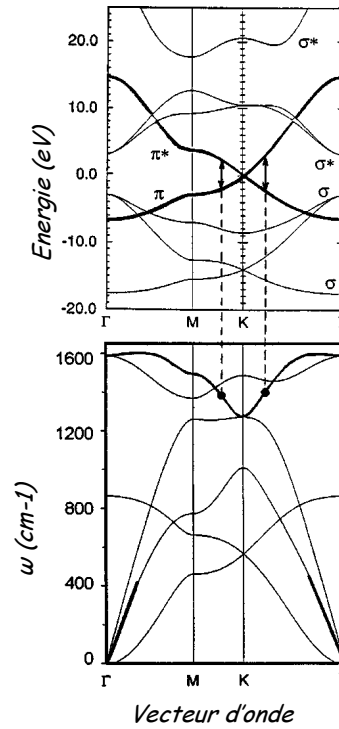


FIG. 2.18 – Courbes de dispersion et de structure de bande électronique du graphène.

crystal à deux dimensions, sont présentées sur la figure 2.18 [120]. De par le faible couplage entre les plans, le passage à trois dimensions ne conduit qu'à de faibles changements de ces courbes.

La spectroscopie Raman est une technique de premier choix pour la caractérisation structurale du graphite HOPG. Elle permet d'accéder aux renseignements sur la nature et l'environnement des atomes, les distances interatomiques, la symétrie... En effet, Le spectre Raman est une empreinte vibrationnelle du composé analysé. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans le cristal et dont l'observation est permise par les règles de sélection. Les vibrations au centre de la zone de Brillouin (Figure 2.19) peuvent être décomposées en six modes dont deux sont actifs en Raman compte tenu de la symétrie du graphite cristallin qui peut être vu comme un cristal infini (*la règle de sélection se traduit par  $q \simeq 0$* ) [121] (Figure 2.20) :

$$\Gamma = A_{2u} + B_{1g_1} + B_{1g_2} + E_{1u} + E_{2g_1} + E_{2g_2} \quad (2.20)$$

La spectroscopie Raman du graphite HOPG vierge (*sans défaut*) met en évidence le mode *non dispersif*  $E_{2g_2}$  à  $1582 \text{ cm}^{-1}$  baptisé G [122]. Ce pic correspond au mode radial caractérisé par l'étiement de la liaison C-C. La raie Raman associée à ce mode est la plus intense du spectre Raman du graphite HOPG. Quant au mode  $E_{2g_1}$  à  $42 \text{ cm}^{-1}$ , difficile à détecter, il trouve son origine dans les translations en opposition de phase de deux plans consécutifs.

Par ailleurs, le graphite *HOPG désordonné (avec défaut)* se présente comme une

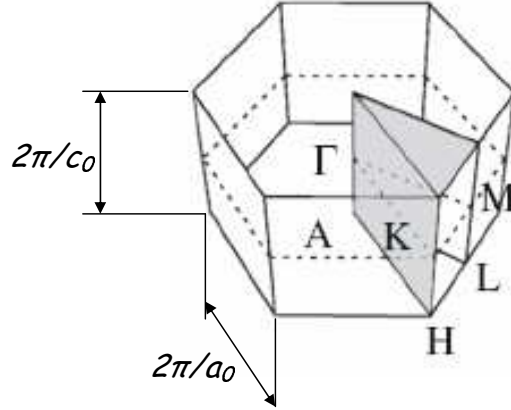


FIG. 2.19 – Représentation schématique de la première zone de Brillouin du graphite HOPG.

structure graphitique partiellement cristallisée. Cette dernière peut être vue comme un ensemble de clusters graphitiques (*cristallites*)  $sp^2$  reliés entre eux par des zones désordonnées. Le degré de cristallinité de ces composés est fortement lié à la taille  $L_a$  des cristallites, équivalente à la longueur de corrélation  $L$ . Le désordre, introduit dans le graphite cristallin, conduit à la brisure de la symétrie de ce dernier. Par conséquent, la règle de sélection  $q \simeq 0$  se relaxe en  $\Delta q \simeq \frac{2\pi}{L_a}$ . Autrement dit, on commence à s'éloigner du centre de zone de Brillouin ( $\Gamma$ ). De cette manière et en fonction du taux du désordre, on peut détecter les différents modes de vibration présents sur la courbe de dispersion (Figure 2.18). Ainsi, l'augmentation du désordre (*diminution de la taille des cristallites  $L_a$* ) va s'accompagner d'apparition de nouvelles bandes sur les spectres Raman. Ces dernières correspondent aux maxima de la densité d'états localisés en des points où les courbes de dispersion sont plates et horizontales (Figure 2.18), en particulier au voisinage de  $1350 \text{ cm}^{-1}$  et de  $1620 \text{ cm}^{-1}$ . Les pics correspondants sont dénommés D et  $D'$ , respectivement.

Le pic D est une empreinte des points de symétrie élevée K et M en bord de la zone de Brillouin. Le pic  $D'$  n'apparaît que sous forme d'un épaulement de la raie  $1582 \text{ cm}^{-1}$  et est attribué au maximum de la plus haute branche optique du graphite.

Contrairement au mode G, le mode D est un mode *dispersif* dont la position dépend de l'énergie de la lumière excitatrice (*la valeur  $1350 \text{ cm}^{-1}$  est obtenue à  $2.41 \text{ eV}$  ( $514.5 \text{ nm}$ )*). Cette dépendance est due à des effets de résonance liés aux transitions  $\pi - \pi^*$  pour différents vecteurs d'onde de la zone de Brillouin situés autour des points K et M (Figure 2.17). D'autre part, le taux de désordre dépend des intensités des pics D et G. Dans ce contexte, Tuinstra et Koenig [123] ont montré que le rapport  $\frac{I_D}{I_G}$  est inversement proportionnel à la taille moyenne des cristallites

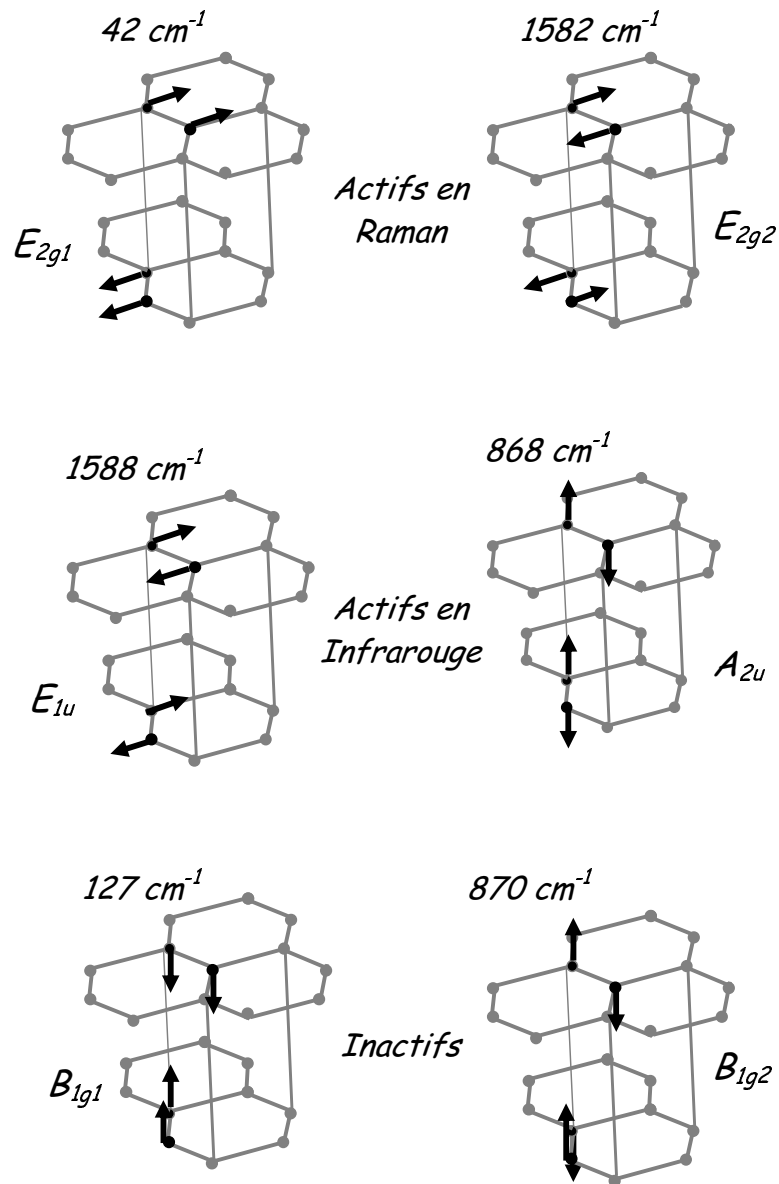


FIG. 2.20 – Représentation des six modes de vibration du graphite en centre de zone de Brillouin.

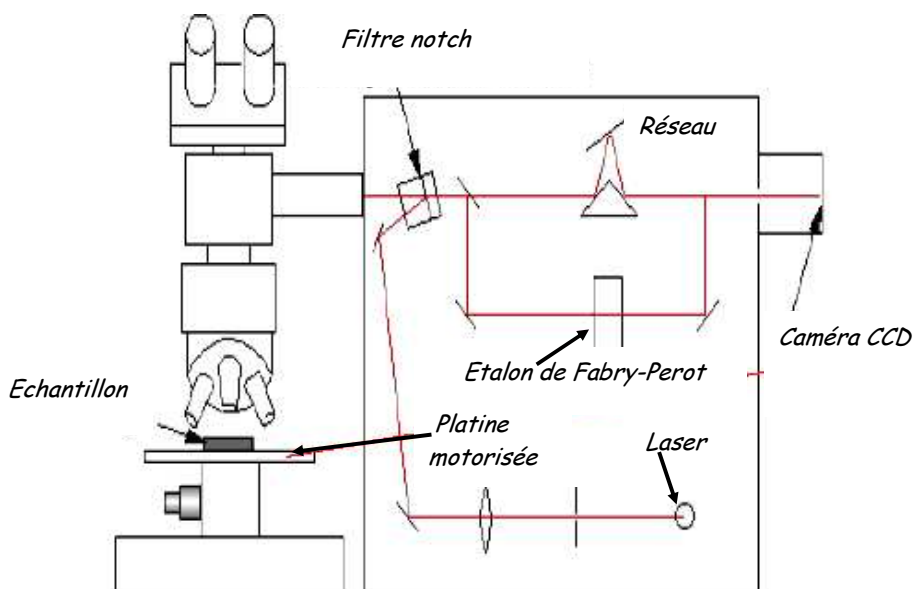


FIG. 2.21 – Schéma du spectromètre micro-Raman Renishaw RM1000.

$L_a$  ( $L_a > 2$  nm) :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \text{ avec } C(514.5\text{nm}) = 4.4 \text{ nm} \quad (2.21)$$

Ce rapport est d'autant plus grand que la taille des cristallites  $L_a$  diminue.

### Dispositif expérimental

Il s'agit d'un spectromètre micro-Raman Renishaw RM1000 composé de trois parties : un dispositif optique de focalisation du faisceau, un spectrographe à réseaux et la chaîne d'acquisition (Figure 2.21). Il est équipé d'un microscope associé à une optique confocale qui permet des mesures sur des échantillons de faible dimension avec une résolution spatiale dans le plan pouvant atteindre  $1 \mu\text{m}$ . Le laser utilisé est un laser à gaz ionisé d'Argon ( $\lambda = 514.5$  nm,  $E = 2.41$  eV). Les densités d'énergie considérables, obtenues par simple focalisation du faisceau sur l'échantillon, permettent d'analyser de très faibles quantités de matière ( $\sim \text{mm}^3$ ). Au cours de cette expérience, nous avons été amenés à travailler à faible puissance ( $\sim 50$  mW) afin d'éviter tout phénomène d'amorphisation ou de relaxation de la zone ciblée sous l'effet du faisceau laser [124]. Dans le cas de l'utilisation d'un simple monochromateur, l'élimination de la raie Rayleigh du signal diffusé nécessite un filtre coupe bande centré à la longueur d'onde excitatrice (*filtre notch*). La lumière diffusée par l'échantillon est analysée par un système à réseaux. Enfin une caméra CCD vient recueillir la lumière sortante et l'envoie à un système d'acquisition informatique.

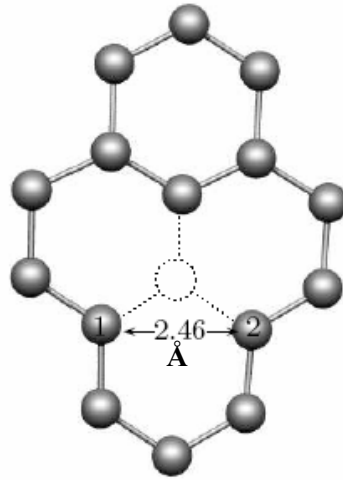


FIG. 2.22 – Défaut sous forme d'un site vacant de symétrie  $D_3^h$  créé dans un réseau graphitique.

### Résultats obtenus sur HOPG fonctionnalisé par nano-FIB

Des réseaux ordonnés bidimensionnels de défauts avec différentes périodes (300, 600 et 1000 nm) ont été réalisés en surface des substrats de graphite HOPG par la technique nano-FIB décrite précédemment. Comme nous l'avons souligné, la morphologie des défauts est fonction de la dose d'ions envoyés sur la surface.

Des études, menées par plusieurs chercheurs sur l'effet de l'irradiation sur la structure du graphite HOPG, ont montré que les ions de faible dose provoquent des distorsions locales sans création de sites vacants. Au contraire, l'augmentation de la dose introduit des défauts dans les feuillets de graphène. Les collisions atomiques avec les ions incidents entraînent le déplacement des atomes de leurs sites originels. Ainsi, le désordre topologique, dit paires de Frenkel (*atome interstitiel/lacune*), s'installe [125]. Dans certains cas, un processus de recombinaison peut se produire, conduisant ainsi à la disparition de la paire *atome interstitiel/lacune*. Compte tenu du caractère covalent de la liaison carbone-carbone, la relaxation de la zone irradiée initie les atomes interstitiels à établir une liaison entre deux plans de graphène. Cette dernière provoque une réduction de la distance interfeuillets, ce qui crée une courbure locale négative. De ce fait, des structures graphitiques de symétrie  $D_4^{6h}$  se retrouvent reliées à d'autres structures de symétrie différente (Figure 2.22). D'autre part, la coalescence de deux sites vacants peut conduire à la formation de défauts planaires (*deux pentagones reliés par un octagone par exemple*) [126]. Par ailleurs, des défauts non planaires type *pentagone/heptagone* peuvent être obtenus. Il s'agit de petites protubérances créés par des atomes de carbone se retrouvant hors plan suite à un phénomène de relaxation de la zone endommagée.

De façon générale, l'intensité Raman diffusée *au premier ordre* est définie par :

$$I(\omega) = \frac{n(\omega) + 1}{\omega} \sum_{q,i} C(q, \omega_i(q)) |F(q)|^2 \frac{\Gamma}{2\pi[\omega - \omega_i(q)]^2 + \pi\Gamma^2/2} \quad (2.22)$$

où:

◇  $\omega$  est la fréquence du photon incident et  $\omega_i$  la fréquence du mode de vibration  $i$ ;

◇  $C(q, \omega_i(q))$  est le coefficient de couplage lumière-vibration;

◇  $F(q)$  est le facteur de structure;

◇  $n(\omega)$  est le facteur de Bose-Einstein ( $n(\omega) = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1}$ );

◇  $\Gamma$  est la largeur à mi-hauteur (*FWHM*) de la raie Raman correspondant au phonon de vecteur d'onde  $q$ .

Au vu des figures 2.23 et 2.24, le spectre micro-Raman du graphite HOPG vierge (*sans défauts FIB*) peut être décomposé en deux pics : la raie M à  $1750 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma \approx 50 \text{ cm}^{-1}$ ) et la raie dominante G à  $1581 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma \approx 13 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette dernière, dont l'observation est permise par la règle de sélection  $q \approx 0$ , traduit les mouvements d'élongation de la liaison carbone-carbone dans le plan de graphène. Son intensité est donnée par :

$$I(\omega) = I_G = \frac{n(\omega) + 1}{\omega} \frac{\Gamma C(\omega_0)}{2\pi(\omega - \omega_0)^2 + \pi\Gamma^2/2} \quad (2.23)$$

Généralement, le pic G du graphite vierge est reproduit par la fonction de *Breitz-Wigner-Fano (BWF)* dont l'allure est très proche de celle de la fonction de Lorentz [136] :

$$I(\omega) = \frac{I_0[1 + 2(\omega - \omega_0)/Q\Gamma]^2}{1 + 2(\omega - \omega_0)/\Gamma^2} \quad (2.24)$$

où  $I_0$  est l'intensité du pic et  $Q^{-1}$  le coefficient de couplage de BWF.

Compte tenu de la présence de zones plus ou moins ordonnées dans le graphite HOPG analysé, le coefficient  $Q^{-1}$  peut être négligé. En effet, les différents pics présents sur les spectres micro-Raman, qui feront l'objet de cette section, ont été reproduits à l'aide de la fonction de Lorentz.

La présence du pic M (Figure 2.25), mis en évidence après soustraction du pic G du spectre micro-Raman du graphite HOPG vierge, représenté sur la figure 2.24, est variable suivant la zone analysée. Ce dernier, *présent sur certaines zones et absent sur d'autres zones*, est attribué aux phonons situés au centre de la zone de Brillouin. Ces derniers participent à l'harmonique du mode  $A_{2u}$  ( $868 \text{ cm}^{-1}$ ) actif en Infrarouge [130]. Par ailleurs, la présence de ce pic sur les spectres micro-Raman est probablement liée aux marches naturellement présentes à la surface du substrat de graphite HOPG (Figure 2.9(b)), ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans la littérature [131].

En revanche, les spectres micro-Raman du graphite HOPG fonctionnalisé (*avec défauts FIB*) sont caractérisés par l'apparition de nouvelles bandes qui ont pour origine la participation de phonons de vecteur d'onde  $\Delta q \approx \frac{2\pi}{L_a}$  où  $L_a$  est la taille des cristallites. Dans ce cas, le désordre, induit par le bombardement ionique, conduit à la relaxation de la règle de sélection  $q \approx 0$ .

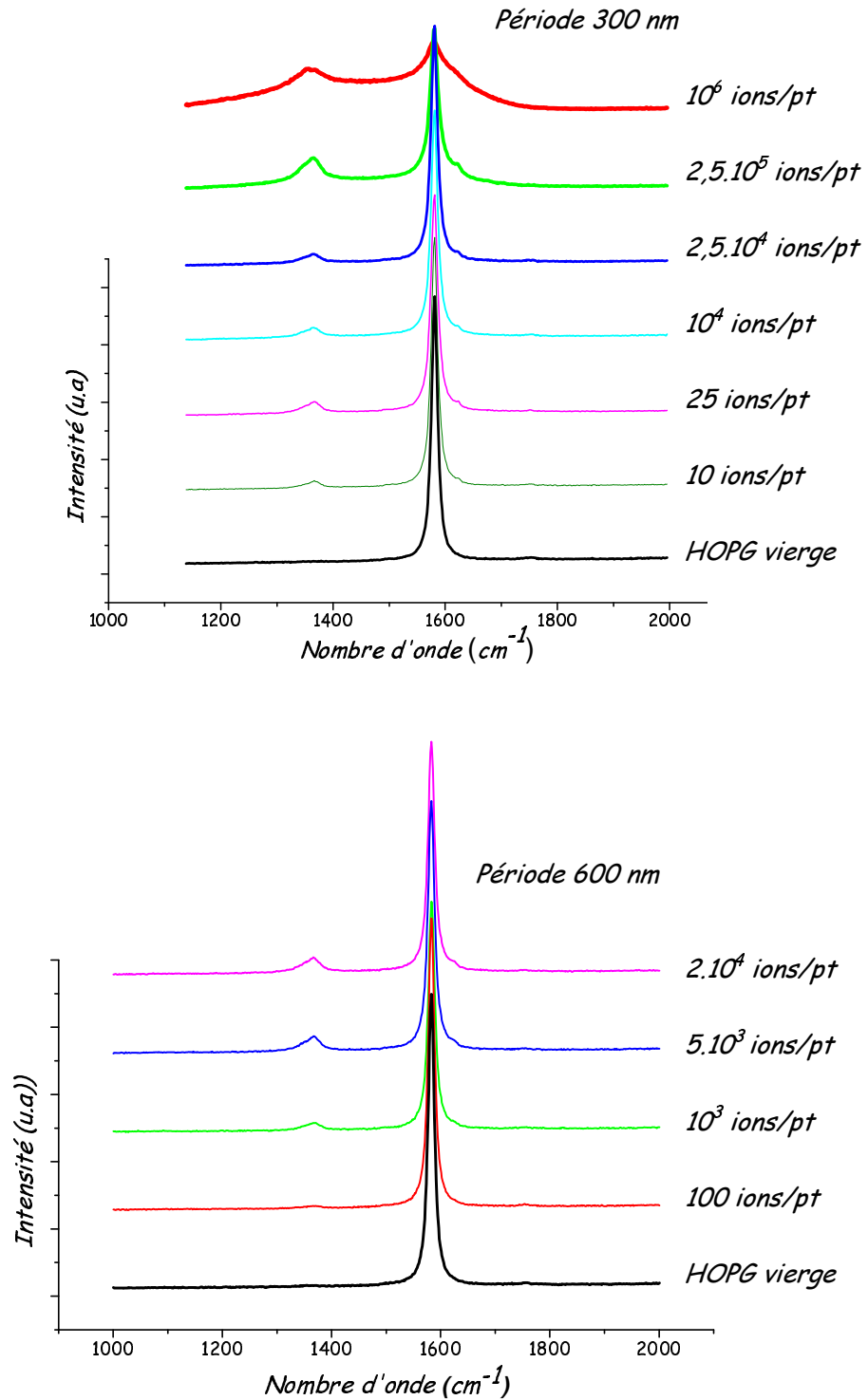


FIG. 2.23 – Spectres micro-Raman au premier ordre obtenus sur deux substrats de graphite HOPG présentant à leurs surfaces des réseaux de défauts de période 300 nm et 600 nm, réalisés par technique nano-FIB.

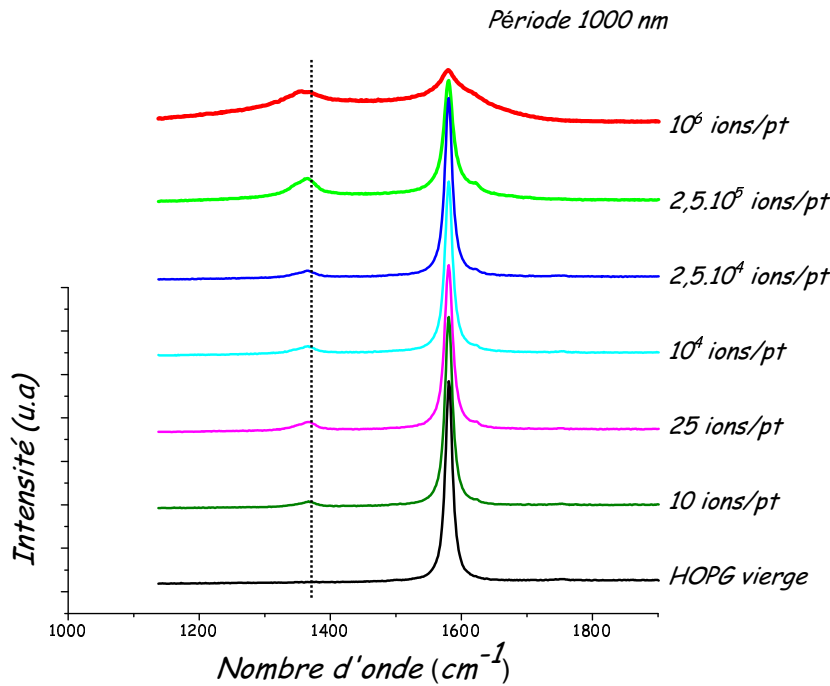


FIG. 2.24 – Spectre micro-Raman au premier ordre obtenu sur un substrat de graphite HOPG présentant à sa surface des réseaux de défauts de période 1000 nm, réalisés par technique nano-FIB. Le trait en pointillés montre un léger décalage du pic D vers les basses fréquences ( $\sim 1355 \text{ cm}^{-1}$ ) quand la dose d'ions par point augmente.

Pour analyser les spectres, nous allons nous limiter aux réseaux de défauts dont la période est de l'ordre de 1000 nm. Le choix de cette période nous permettra de sonder quelques défauts, voire un seul défaut compte tenu de la taille de sonde qui peut aller jusqu'à  $1 \mu\text{m}^2$  avec un objectif x100 en configuration confocale.

Intéressons nous dans un premier temps au spectre micro-Raman correspondant à **la zone (I) irradiée avec une dose très faible ( $< \text{à } 100 \text{ ions/pt}$ )**. Pour cette gamme de doses, les images en microscopie à champ proche (AFM-STM) ont montré une surface plane dépourvue de tout défaut de type protusion (*défaut non planaire*). Dans ce domaine, des études, effectuées sur graphite HOPG irradié par des ions de très faibles doses, ont montré la présence de défauts structuraux de très faible hauteur. Grâce à une molécule  $C_{60}$  adsorbée à l'apex d'une pointe métallique STM, Kelly et al. [127] ont obtenu une image d'une protusion dont la hauteur est de l'ordre de quelques angstroms. En effet, cette fonctionnalisation moléculaire modifie de façon considérable la densité locale d'états électroniques de la pointe STM au voisinage du *niveau de Fermi*, ce qui la rend fortement sensible aux petites variations de la densité d'états électroniques de la surface balayée. De tels défauts ont été directement observés par la microscopie électronique à transmission en mode haute résolution HRTEM [128].

Dans notre cas, l'observation des défauts réalisés par nano-FIB sur la surface du graphite HOPG doit passer par collage sur la surface de l'échantillon d'une grille de microscopie suivi d'arrachement qui permettra de prélever quelques feuillets de



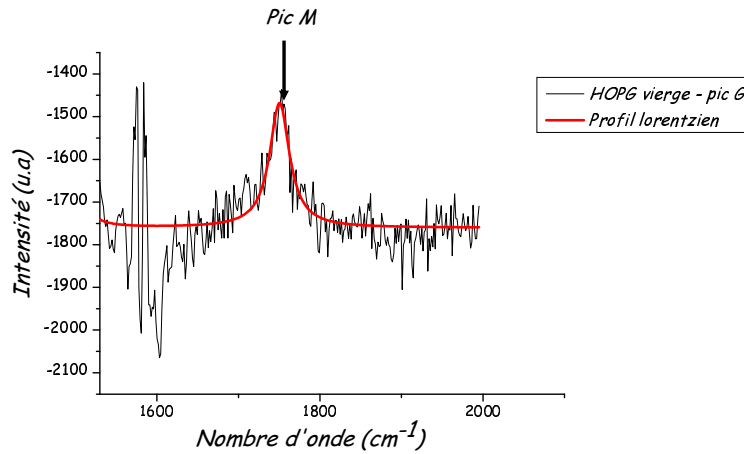


FIG. 2.25 – Spectre micro-Raman au premier ordre du graphite HOPG vierge obtenu après soustraction du pic G. On y voit la présence du pic M à  $1750\text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma \approx 30\text{ cm}^{-1}$ ).

graphite avec les zones fonctionnalisées. Ce processus est ainsi une tâche compliquée et minutieuse compte tenu de l'ordonnancement des zones sur la surface de l'échantillon.

Cependant, nous pouvons avoir recours au comportement des agrégats sur ces zones pour essayer de mettre en évidence la présence de petits défauts que l'on peut qualifier de défauts *quasi-planaires* (voir chapitre 3).

Nous pouvons observer sur la figure 2.24 trois pics : D à  $1365\text{ cm}^{-1}$ , G à  $1581\text{ cm}^{-1}$  et  $D'$  à  $1622\text{ cm}^{-1}$ . Ce dernier apparaît sous forme d'épaule du pic G. Leurs différentes caractéristiques sont regroupées dans le tableau 2.2. L'apparition de bandes D et  $D'$  peut être attribuée à une faible perturbation traduite par la brisure de symétrie locale du réseau graphitique. En effet, le faible taux de désordre est confirmé par le faible rapport  $\frac{I_D}{I_G}$  dont la valeur est *quasi nulle*. Vu la faible densité de défauts FIB présents sur la zone analysée (période = 1000 nm, objectif 50), on s'est attendu à ce que l'intensité du pic D soit très faible. Or, sur le spectre 2.26, ce dernier présente une très forte intensité. *Ceci confirme que le pic D est doublement résonant.*

Comparé à celui du graphite HOPG vierge, le pic G du graphite HOPG fonctionnalisé par nano-FIB ne révèle aucun changement drastique au niveau de la position et de la largeur à mi-hauteur  $\Gamma$ . Les valeurs de ces deux paramètres sont tout à fait identiques à celles du pic G du graphite HOPG sans défauts. Toutefois, son intensité a subi une légère diminution due au faible désordre introduit dans la structure graphitique ordonnée. D'autre part, la mise en évidence de la signature des défauts passe par la soustraction du pic G qui n'est rien d'autre que la contribution des structures graphitiques ordonnées. En effet, la figure 2.26 permet de distinguer de nouvelles bandes attribuables aux modifications structurales induites par l'irradiation. Ces dernières se résument dans des distorsions locales entraînant la relaxation

Zone sondée	Pic	Position ( $cm^{-1}$ )	$\Gamma$	$I = \frac{I_{pic}}{I_G}$
HOPG vierge	G	1581	13	1
HOPG(I)	G	1581	13	1
HOPG(I)	D	1365	29	$\sim 3.10^{-2}$
HOPG(I)	$D'$	1622	8	$\sim 10^{-2}$
HOPG(I)	M	1750	42	$\sim 7.10^{-3}$
HOPG(I)	F	1500	60	$\sim 2.10^{-3}$

TAB. 2.2 – La position, la largeur à mi-hauteur ( $\Gamma$ ) et l'intensité  $I = \frac{I_{pic}}{I_G}$  pour chaque raie du spectre micro-Raman obtenu sur la zone (I) irradiée avec une dose de 10 ions/pt.

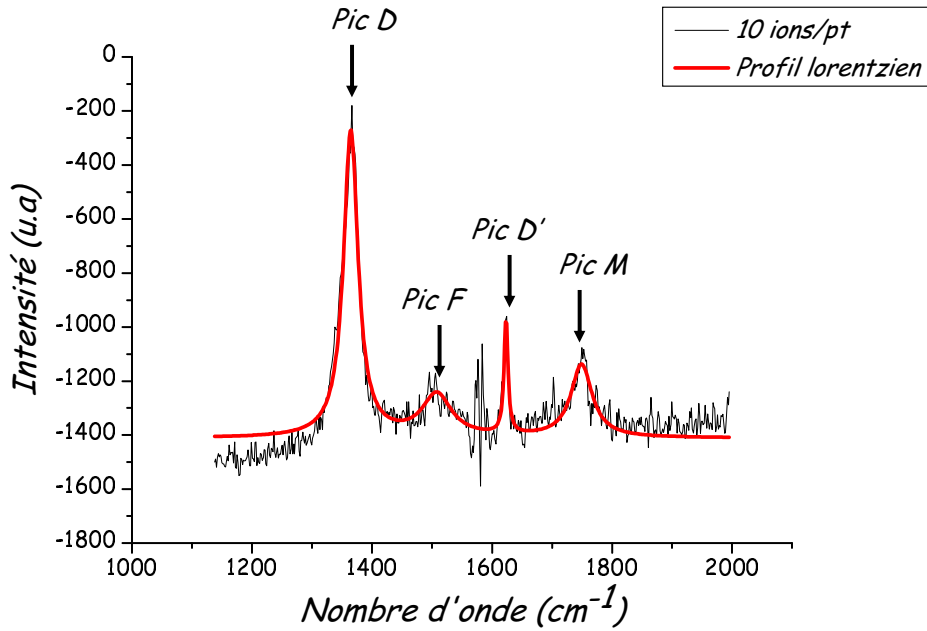


FIG. 2.26 – Spectre micro-Raman au premier ordre du graphite HOPG fonctionnalisé par nano-FIB (Période = 1000 nm, Dose = 10 ions/pt), obtenu après soustraction du pic G. On y observe la présence de quatre pics : D à  $1365\text{ cm}^{-1}$ , F à  $1500\text{ cm}^{-1}$ ,  $D'$  à  $1622\text{ cm}^{-1}$  et M à  $1750\text{ cm}^{-1}$ .

de la règle de sélection.

L'épaulement  $D'$  à  $1622\text{ cm}^{-1}$  se présente comme un pic bien défini. En effet, la courbe lorentzienne a parfaitement reproduit son profil. Le pic M à  $1750\text{ cm}^{-1}$  est clairement observable sur le spectre. Son intensité et sa largeur à mi-hauteur ont légèrement diminué.

La région correspondant aux basses fréquences est caractérisée par l'apparition du pic D à  $1365\text{ cm}^{-1}$ . Comme le montre la figure 2.27, ce pic peut être vu comme la superposition de deux pics :  $D_1$  à  $1350\text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma \approx 9\text{ cm}^{-1}$ ) et  $D_2$  à  $1367\text{ cm}^{-1}$

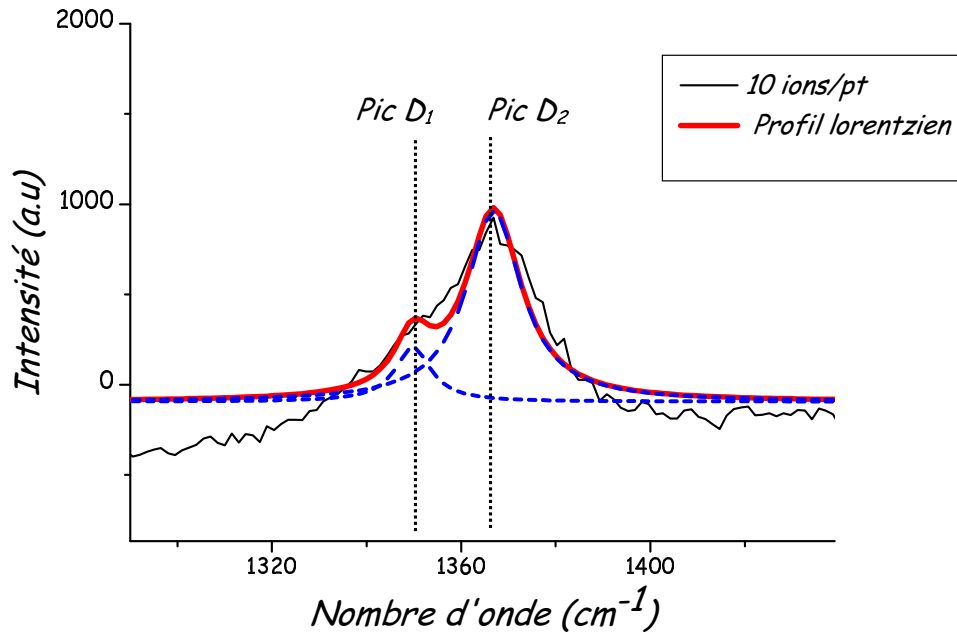


FIG. 2.27 – Déconvolution du pic D de la zone (I), irradiée avec une dose de 10 ions/pt, par l'insertion de deux courbes lorentziennes. Il se présente comme une superposition de deux pics :  $D_1$  à  $1350\text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma \approx 9\text{ cm}^{-1}$ ) et  $D_2$  à  $1367\text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma \approx 14\text{ cm}^{-1}$ ).

( $\Gamma \approx 14\text{ cm}^{-1}$ ). La déconvolution de ces deux pics ne s'ajuste correctement à leur profil qu'à partir de l'insertion de deux courbes lorentziennes. Ils proviennent de la contribution des points K (pic  $D_1$ ) et M (pic  $D_2$ ) du bord de la zone de Brillouin [133]. Par ailleurs, Thomsen et Reich [132] ont attribué le pic  $D_1$  au phénomène de double résonance que nous avons décrit précédemment.

De plus, une nouvelle bande apparaît dans la plage de fréquences  $1450 - 1550\text{ cm}^{-1}$ , il s'agit du pic F situé à  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas du carbone amorphe, ce pic est généralement noyé dans les bandes D et G. Il peut être attribué aux défauts de type pentagone/heptagone [134]. Par ailleurs, la spectroscopie Raman de la molécule  $C_{60}$  (symétrie icosaédrique  $I_h$ ) est marquée par une raie à  $1470\text{ cm}^{-1}$  attribuée au mode de vibration  $A_g$  [135]. De ce fait, on peut parler d'une éventuelle présence de structures dont la symétrie locale est très proche de celle observée pour des atomes appartenant à une molécule  $C_{60}$ .

### Pour les doses intermédiaires (200 - $10^4$ ions/pt)

La morphologie en forme de protusion, dont la hauteur et l'extension latérale évoluent avec la dose, a pour origine les défauts de type atome interstitiel/lacune créés par collisions atomiques. Ces défauts peuvent se traduire par la présence de liaisons pendantes sur la surface endommagée.

Comme nous l'avons susmentionné, l'établissement de la liaison covalente entre

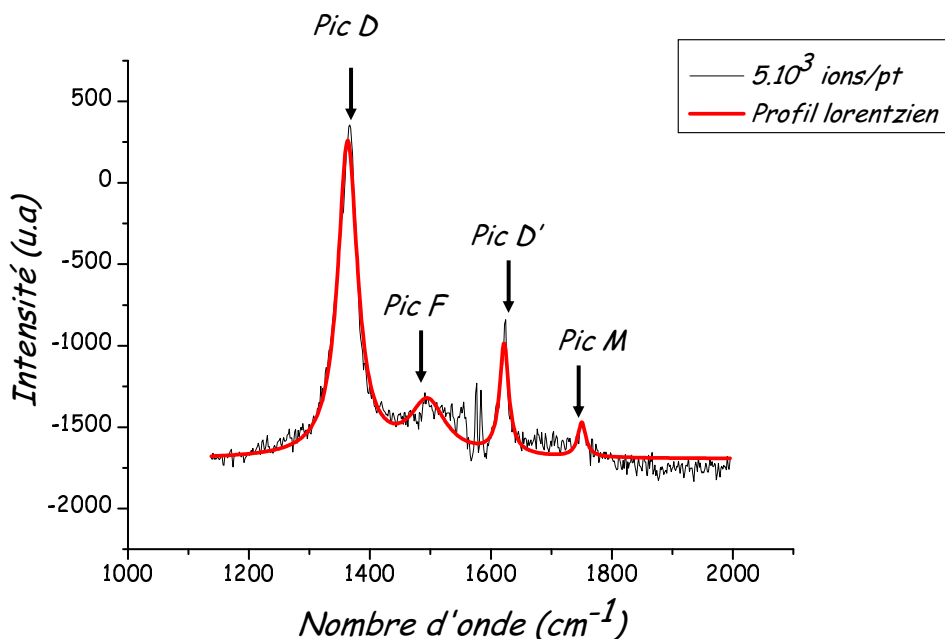


FIG. 2.28 – Spectre micro-Raman au premier ordre du graphite HOPG fonctionnalisé par nano-FIB (Période = 1000 nm, Dose =  $5.10^3$  ions/pt), obtenu après soustraction du pic G. On y observe quatre pics : D à  $1361\text{ cm}^{-1}$ , F à  $1500\text{ cm}^{-1}$ , D' à  $1622\text{ cm}^{-1}$  et M à  $1750\text{ cm}^{-1}$ .

deux atomes de carbone, occupant des sites interstitiels, réduit la distance séparant deux feuillets de graphène. Dans ce cas, le processus de relaxation se traduit par la formation de structures partiellement ordonnées de densité inférieure à celle du graphite HOPG parfaitement cristallisé.

Le spectre micro-Raman obtenu sur la zone (II) (dose =  $5.10^3$  ions/pt) après soustraction du pic G (Figure 2.28) est relativement proche de celui de la zone (I) représentant de très faibles défauts topographiques (Figure 2.27). Les valeurs de différents paramètres, identifiant les pics présents sur le spectre, sont reportées dans le tableau 2.3.

Pour la gamme des faibles doses ( $< 10^4$  ions/pt), cette similitude entre les deux spectres met en cause l'analyse des spectres micro-Raman qui se montre incapable de dévoiler *sans ambiguïté* l'évolution de la structure du graphite HOPG en fonction de la dose d'ions envoyés sur la surface (*réponse à la question que l'on a posée au début de ce paragraphe*). En d'autres termes, plusieurs configurations de défauts peuvent donner naissance à des spectres micro-Raman voisins (*défaut intrinsèque et défaut lié à la rupture de symétrie du cristal en "bord" de défaut*). Pour conclure sur la structure des zones fonctionnalisées, il va falloir attendre le dépôt d'agrégats préformés en phase gazeuse sur ces dernières afin d'étudier les différents types d'interaction entre agrégats et défauts FIB en fonction de la dose d'ions.

En augmentant la dose, les pics F à  $1500\text{ cm}^{-1}$  et M à  $1750\text{ cm}^{-1}$  voient leurs intensités et leurs largeurs à mi-hauteur diminuer. Leur tendance à la disparition est tout à fait observable sur la figure 2.28. À l'opposé, l'intensité et la largeur à

Zone sondée	Pic	Position ( $cm^{-1}$ )	$\Gamma$	$I = \frac{I_{pic}}{I_G}$
HOPG vierge	G	1581	13	1
HOPG(II)	G	1581	13	1
HOPG(II)	D	1361	39	$\sim 5.10^{-2}$
HOPG(II)	$D'$	1622	18	$\sim 2.10^{-2}$
HOPG(II)	M	1750	16	$\sim 4.10^{-3}$
HOPG(II)	F	1500	50	$2.10^{-3}$

TAB. 2.3 – La position, la largeur à mi-hauteur ( $\Gamma$ ) et l'intensité  $I = \frac{I_{pic}}{I_G}$  pour chaque raie du spectre micro-Raman obtenu sur la zone (II) irradiée avec une dose de  $5.10^3$  ions/pt.

mi-hauteur du pic  $D'$  situé à  $1622\text{ cm}^{-1}$  ont augmenté avec la dose.

Quant au pic D à  $1361\text{ cm}^{-1}$ , trois caractéristiques ont été affectées suite à l'augmentation de la dose : sa position, son intensité et sa largeur à mi-hauteur. En effet, son intensité a considérablement augmenté. D'autre part, il existe un léger décalage vers les basses fréquences entre le pic de la zone (I) représentant les faibles doses et le pic de la zone (II) correspondant aux doses moyennes. De plus, la largeur à mi-hauteur est d'environ  $39\text{ cm}^{-1}$ , ce qui est plus important que la zone (I) représentant les faibles doses ( $\approx 29\text{ cm}^{-1}$ ). Il est également déconvolué en 2 pics :  $D_1$  à  $1350\text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma \approx 20\text{ cm}^{-1}$ ) et  $D_2$  à  $1367\text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma \approx 16\text{ cm}^{-1}$ ) (Figure 2.29).

Dans ce cas, la zone sondée peut être vue comme une structure graphitique partiellement cristallisée. Elle est constituée d'un ensemble de clusters graphitiques  $sp^2$  séparés par des zones désordonnées. La diminution de la taille de ces îlots (*augmentation du rapport  $\frac{I_D}{I_G}$* ) confirme la présence d'un désordre considérable dans les zones irradiées.

### Pour les fortes doses ( $> 10^4$ ions/pt)

La morphologie des défauts en forme de cratère (*trou avec rebord*) est due au redépôt des atomes éjectés à l'impact des ions sur la surface du substrat.

Le spectre micro-Raman au premier ordre, présenté sur la figure 2.30, montre la présence des pics D à  $1355\text{ cm}^{-1}$  et  $D'$  à  $1622\text{ cm}^{-1}$  et la disparition complète des pics F à  $1500\text{ cm}^{-1}$  et M à  $1750\text{ cm}^{-1}$ . L'absence de ces deux derniers pics associée au décalage notable du pic D vers  $1355\text{ cm}^{-1}$  (Figure 2.31), qui n'est rien d'autre que celle-ci observée dans le spectre Raman du *carbone vitreux* [136], est une conséquence directe de l'introduction de lignes de défauts  $sp^3$  au sein des plans de graphène d'hybridation  $sp^2$ . Ce désordre conduit alors à une courbure et donc au repliement du feuillet graphitique.

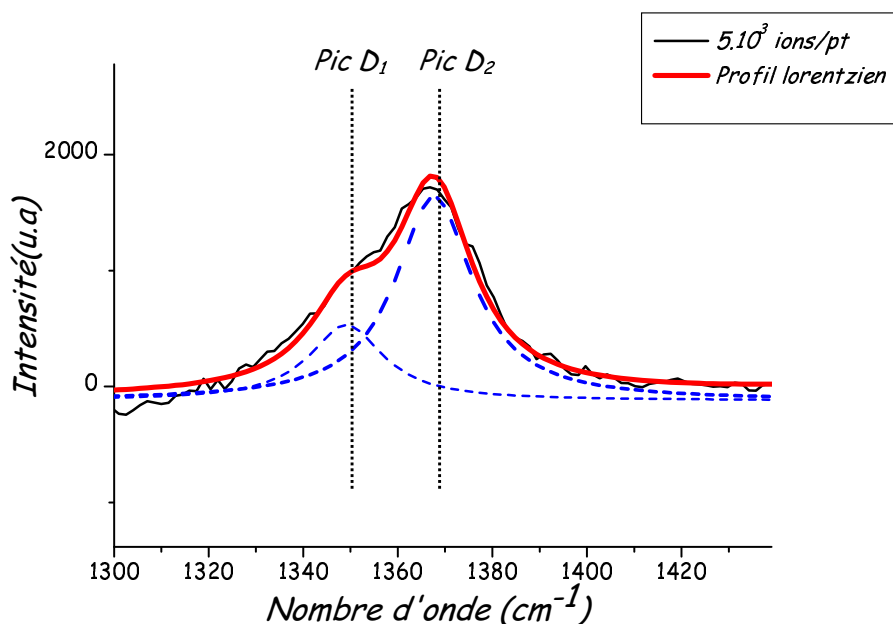


FIG. 2.29 – Déconvolution du pic D de la zone (II), irradiée avec une dose de  $5.10^3$  ions/pt, par l'insertion de deux courbes lorentziennes. Il se décompose en deux pics :  $D_1$  à  $1350\text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma \approx 20\text{ cm}^{-1}$ ) et  $D_2$  à  $1367\text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma \approx 16\text{ cm}^{-1}$ ).

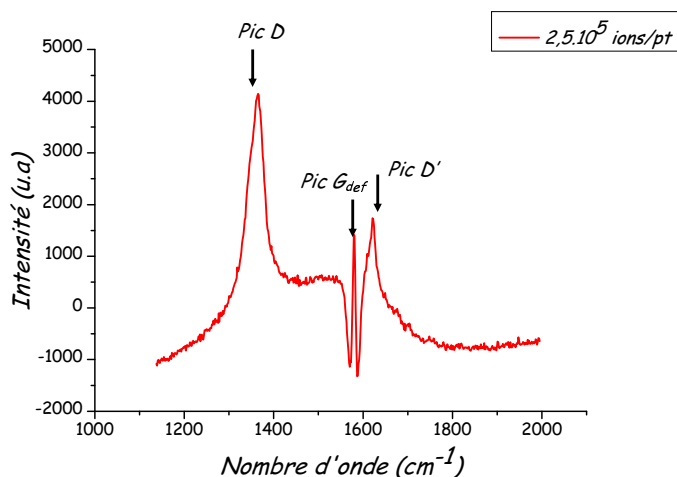


FIG. 2.30 – Spectre micro-Raman au premier ordre du graphite HOPG fonctionnalisé par nano-FIB (Période = 1000 nm, Dose =  $2,5.10^5$  ions/pt), obtenu après soustraction du pic G. On voit clairement la disparition des pics F à  $1500\text{ cm}^{-1}$  et M à  $1750\text{ cm}^{-1}$  et l'apparition de la contribution du pic  $G_{def}$ , due à l'élargissement de la bande G soustraite (i.e diminution de la taille des cristallites  $L_a$ )

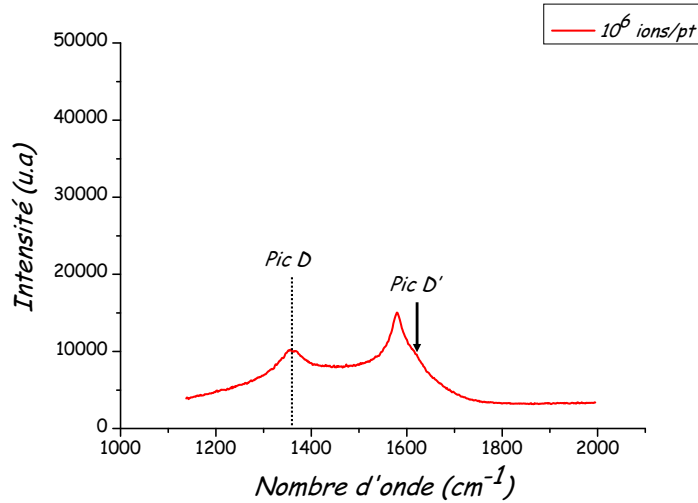


FIG. 2.31 – Spectre micro-Raman au premier ordre du graphite HOPG structuré par nano-FIB (Période = 1000 nm, Dose =  $10^6$  ions/pt). Le décalage du pic D vers la position  $1355\text{ cm}^{-1}$  met en évidence l'évolution de la structure du graphite HOPG irradié vers celle du carbone vitreux pour les fortes doses.

### Pour les doses très élevées ( $> 10^6$ ions/pt)

Comme nous pouvons le remarquer sur la figure 2.31, l'allure du spectre micro-Raman obtenu commence à s'approcher de celle du spectre obtenu habituellement sur carbone amorphe. Cette structure sera mise en évidence par étude du comportement des agrégats déposés sur ce type de surface (voir chapitre 3).

## 2.4 Conclusion

Compte tenu de la forte sensibilité du graphite HOPG au bombardement ionique, la technique de fonctionnalisation par faisceaux d'ions focalisés (*nano-FIB*) se montre comme une technique ultra rapide (*un défaut de 200 ions/pt se fait en 4  $\mu$ s*) pour la réalisation des réseaux bidimensionnels de défauts de périodicités parfaitement contrôlables et dont les propriétés morphologiques et structurales sont fortement liées à la dose d'ions par point (*par défaut*). D'autre part, vu la diminution de l'extension latérale des défauts avec la dose d'ions par point, le nano-FIB nous a permis de réaliser sur la surface du graphite HOPG de faibles défauts topographiques qui présentent une des conditions clés de notre approche.

Pour la gamme des faibles doses (200 -  $10^4$  ions/pt), la microscopie à champ proche (TMAFM-STM), qui corrobore les prédictions des simulations Monte-Carlo (KMC) réalisées dans le cadre du modèle TRIM, a mis en évidence une morphologie en forme de protusion due aux collisions atomiques suivies d'une variation locale du volume correspondant à une restructuration de la surface irradiée suite à des contraintes locales. En augmentant la dose, la pulvérisation des atomes de carbone crée des trous sur la surface de l'échantillon. Ensuite, le redépôt d'une certaine

quantité d'atomes de carbone éjectés autour des trous créés conduit à une morphologie en forme de cratère. D'autre part, la spectroscopie micro-Raman a montré que pour les faibles doses ( $< 200$  ions/pt), les transformations structurales provoquées par l'irradiation se traduisent par une faible perturbation (*brisure de la symétrie locale du réseau graphitique*). Quant aux doses comprises entre 200 ions/pt et  $10^4$  ions/pt, les ions créent un désordre topologique (*atome interstitiel/lacune*) pour donner naissance à *des liaisons pendantes* sur la surface. Des liaisons covalentes peuvent alors s'établir entre atomes de carbone. De ce fait, des lignes de défauts  $sp^3$  peuvent être introduits dans les plans de graphène d'hybridation  $sp^2$ , entraînant ainsi au repliement du feuillet graphitique (*évolution vers une structure type "carbone vitreux"*). Pour les doses très élevées, la structure des défauts tend vers celle du carbone amorphe.

Par ailleurs, la spectroscopie micro-Raman ne permet pas de conclure sur la structure des défauts pour les très faibles doses. Nous verrons dans le chapitre suivant que des conclusions pourront être apportées par étude de l'interaction entre agrégats et défauts FIB.

L'organisation des agrégats préformés en phase gazeuse sur surfaces de graphite HOPG fonctionnalisées par la technique nano-FIB est conditionnée par la diffusion des agrégats déposés et leur sensibilité aux défauts FIB disposés de façon périodique sur la surface du substrat. En guise de test, nous avons commencé par un dépôt d'agrégats d'or afin de mettre en évidence la possibilité d'obtenir des assemblées d'agrégats organisées en réseaux, par notre approche.



# Chapitre 3

## Réseaux organisés bidimensionnels d'amas d'agrégats d'or

### Sommaire

---

<b>3.1 Synthèse et dépôt d'agrégats</b> . . . . .	<b>89</b>
<b>3.2 Microscopie à force atomique</b> . . . . .	<b>92</b>
<b>3.3 Préparation des dépôts</b> . . . . .	<b>92</b>
<b>3.4 Organisation d'agrégats sur des surfaces</b> . . . . .	<b>92</b>
<b>3.5 Conclusion</b> . . . . .	<b>107</b>

---

Les simulations numériques KMC-DDA, qui ont fait l'objet de la dernière partie du premier chapitre, ont prédit qu'il est *a priori* possible d'organiser des nanoparticules sur des surfaces en combinant les deux approches de nanofabrication *Top-down* (réalisation de réseaux organisés de défauts ponctuels sur la surface des substrats) et *Bottom-up* (synthèse et dépôt de nanoparticules par voie physique).

D'un point de vue expérimental, la première étape "*Top-down*", étudiée dans le deuxième chapitre, a consisté en la création de réseaux organisés bidimensionnels de petits défauts de faible extension latérale sur substrats de graphite HOPG par nanolithographie assistée par faisceau d'ions focalisés (nano-FIB). La deuxième étape "*Bottom-up*", quant à elle, fera l'objet de ce chapitre dans lequel nous allons essayer de savoir si les défauts créés seront suffisamment *ponctuels* pour permettre l'organisation des agrégats. Nous présenterons ainsi l'architecture des réseaux organisés bidimensionnels de nanostructures, synthétisés par dépôt d'agrégats d'or sur substrat de graphite HOPG fonctionnalisé par la technique nano-FIB. Au cours de leur diffusion, les agrégats d'or déposés en régime *LECBD* vont pouvoir être plus au moins sensibles aux défauts préinscrits à la surface du substrat, pour conduire enfin à un réseau organisé d'amas d'agrégats dont l'organisation est étroitement liée à la dose d'ions par point et donc à la morphologie des défauts.

Dans une première partie, la source à vaporisation laser et condensation par gaz inerte utilisée pour la synthèse d'agrégats en phase gazeuse sera décrite.

La deuxième partie sera consacrée au dépôt d'agrégats d'or sur substrat de graphite HOPG fonctionnalisé par nano-FIB et à l'étude de leur sensibilité aux défauts suivant la nature de ces derniers. Ensuite, nous mettrons en évidence l'apport de l'interaction agrégat-défaut à la spectroscopie micro-Raman concernant la structure des défauts FIB correspondant aux faibles doses.

Enfin, nous discuterons de l'effet du post-recuit sur l'organisation et sur les propriétés morphologiques des amas d'agrégats organisés en réseaux.

### 3.1 Synthèse et dépôt d'agrégats

Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, la technique LECBD [137] se montre prometteuse de par la voie qu'elle ouvre pour la synthèse de nanostructures et de matériaux nanostructurés nouveaux, aux propriétés prédéterminées à partir de la phase gazeuse (*effet mémoire*).

Par cette technique, les agrégats de faible énergie cinétique sont synthétisés en phase gazeuse dans une chambre de nucléation. Ensuite, ils se propagent sous vide et se déposent en *douceur* (*énergie cinétique par atome de l'agrégat très inférieure à 1 eV*), ce qui évite ainsi tout *phénomène de fragmentation* à l'impact sur le substrat.

Le dispositif expérimental, présenté dans son ensemble sur la figure 3.1, comprend trois parties distinctes maintenues sous vide poussé. La source à vaporisation laser et condensation par gaz inerte permet la production des agrégats ionisés (*en faible quantité 1/10*) et des agrégats neutres qui peuvent être photoionisés. Les agrégats ionisés peuvent être analysés en phase libre grâce au spectromètre de masse à temps de vol. Les agrégats neutres, quant à eux, sont déposés sur un substrat dans la chambre de dépôt maintenue sous ultra-vide.

La source que nous avons employée pour synthétiser les agrégats est identique à celle développée en 1990 par P. Milani et W.A. De Heer [138]. Elle permet de produire des agrégats de tout type, y compris des matériaux réfractaires ou encore des agrégats mixtes à partir d'un barreau d'alliage. Le nombre d'atomes, constituant les nanoparticules préparées, peut varier de *quelques dizaines à quelques milliers d'atomes*, soit une taille variant de 1 à quelques nanomètres. La figure 3.2 donne le principe de fonctionnement d'une source à vaporisation laser à flux continu de gaz : un faisceau laser pulsé (laser YAG, doublé en fréquence), de longueur d'onde  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , est focalisé sur un barreau de l'élément à évaporer. Ce barreau, maintenu dans un fourreau en inox, est situé dans une enceinte : le bloc-source. L'ensemble est placé dans une chambre sous vide secondaire ( $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  Torr). Le barreau est entraîné par un moteur dans un mouvement hélicoïdal, ce qui évite de former un cratère à sa surface qui provoquerait une chute rapide de la vitesse d'évaporation des atomes, donc une instabilité de la production. L'énergie fournie au barreau par le faisceau laser engendre la formation d'un plasma atomique. Une vanne injecte de façon continue une quantité de gaz rare (*hélium dans notre cas*) sous faible pression (*quelques dizaines de mbars*). Les collisions entre les atomes du plasma créent des regroupements d'atomes sous formes d'agrégats (*germes de nucléation*), et l'ensemble est refroidi par collisions avec les atomes du gaz porteur. Ensuite, le

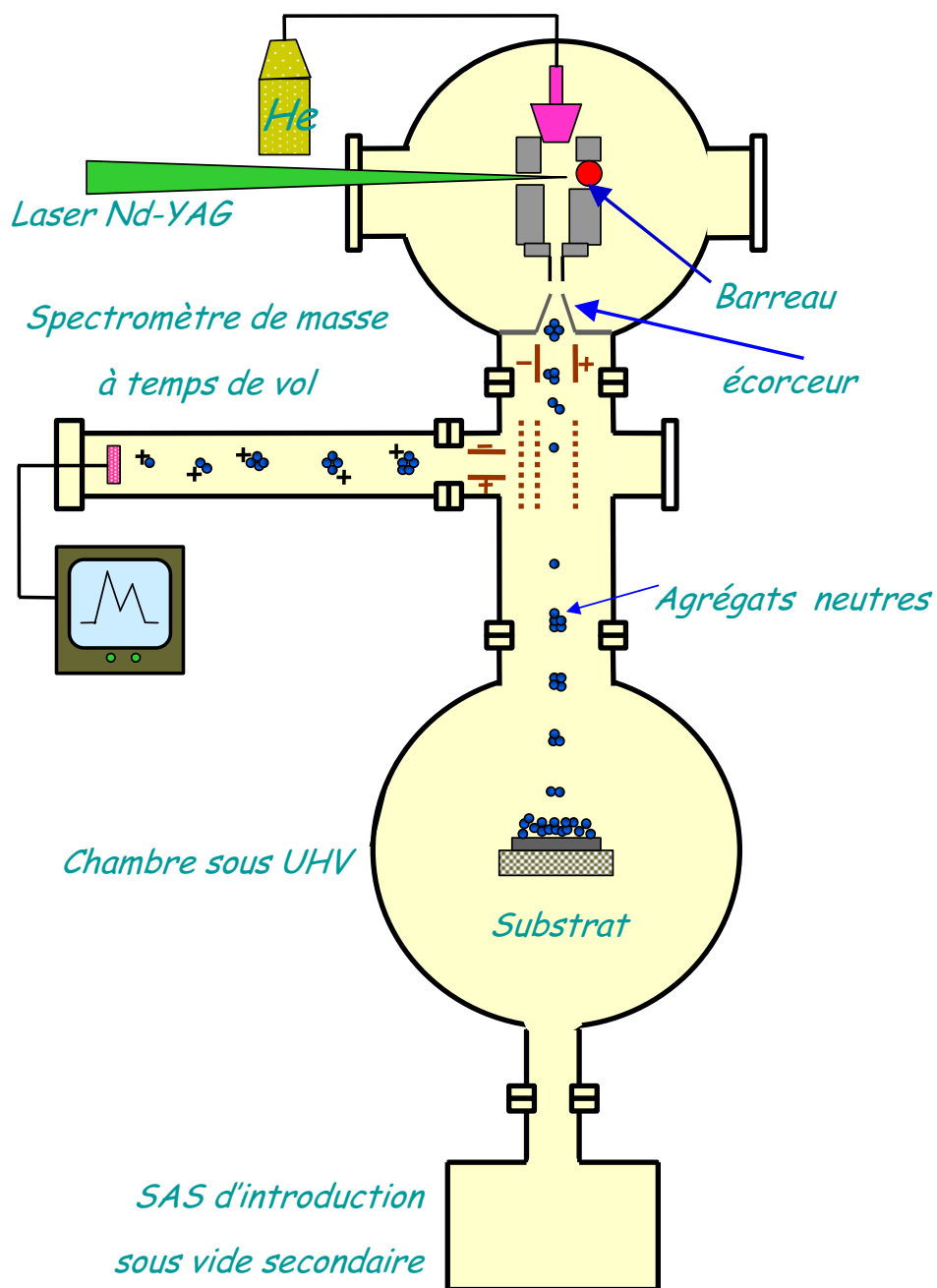


FIG. 3.1 – Schéma général du dispositif expérimental utilisé pour la synthèse de films minces d'agrégats.

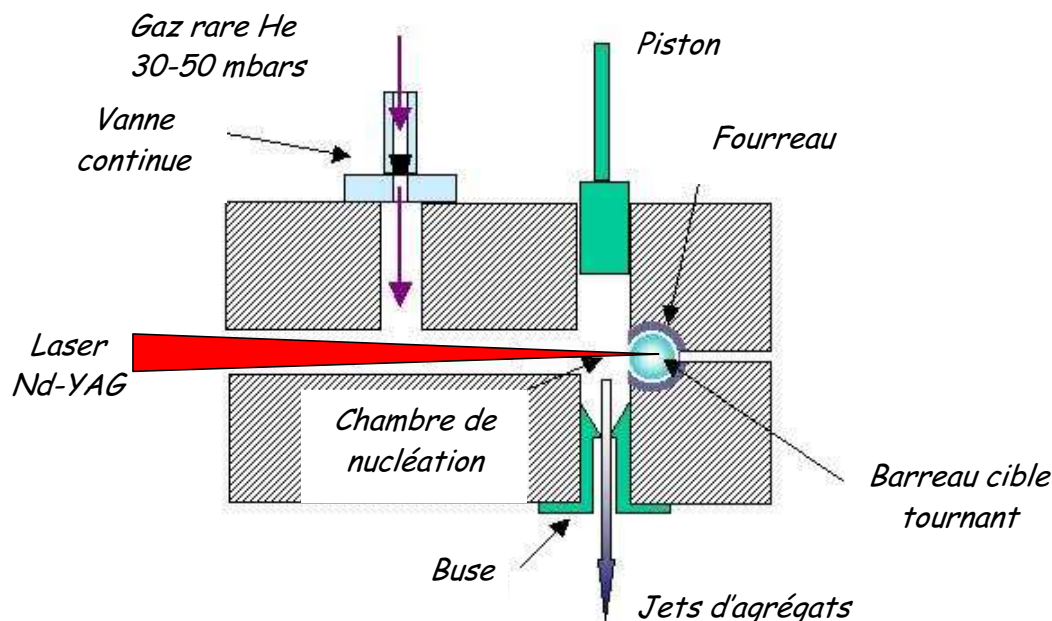


FIG. 3.2 – Coupe schématique de la source à vaporisation laser et condensation par gaz inerte utilisée au cours de ce travail.

mélange d'agrégats et de gaz porteur subit une détente supersonique dans le vide à travers une buse, permettant ainsi une trempe du jet d'agrégats avec une vitesse de l'ordre de  $10^{10}$  K/s. Enfin, le jet est collimaté par un écorceur (ou *Skimmer*) et est dirigé vers la chambre de dépôt. Les agrégats synthétisés peuvent être enrobés dans différents types de matrice (*codépôt*) grâce à un canon à électrons maintenu sous vide secondaire.

Le contrôle de la quantité de matière évaporée est assuré par une balance à quartz. Dans notre cas, nous raisonnerons en épaisseur équivalente ( $e$ ), qui correspond au nombre d'agrégats incidents par unité de surface. Dans le cas des agrégats d'or ( $Au_{750}$ ) par exemple, une épaisseur équivalente  $e = 1$  nm correspond à  $5,6 \cdot 10^{12}$  agrégats/cm<sup>2</sup>. Ainsi, le flux incident sera donné par  $F = e/t$ ;  $t$  étant la durée du dépôt.

Par ailleurs, de nombreux paramètres influent sur le taux de production et la taille des agrégats. Dans la source, la pression de gaz, sa nature et la géométrie de la buse utilisée sont déterminantes. Le type du laser et sa puissance sont également critiques. Ainsi, la source à vaporisation laser à flux continu de gaz détient des avantages que l'on peut résumer dans la production de tout type d'agrégats de taille ajustable, y compris les plus réfractaires ou les agrégats mixtes, le contrôle de taux de dépôt et la formation des agrégats qui se fait dans des conditions hors équilibre thermodynamique (*agrégats avec des structures et propriétés originales*).

## 3.2 Microscopie à force atomique

Au cours de ce travail de thèse, nous avons effectué les observations en microscopie à force atomique en mode tapping TMAFM à l'aide d'un *Nanoscope III Multimode de Digital instrument* au centre de microscopie de l'institut de recherche sur la catalyse IRC et au laboratoire après l'acquisition d'un AFM présentant les mêmes caractéristiques que celui de l'IRC. Son principe de fonctionnement est décrit en annexe A. Le choix du mode tapping est dicté par sa meilleure résolution et l'avantage d'éviter tout déplacement des agrégats qui sont faiblement liés à la surface du substrat. Contrairement aux défauts FIB dont le diamètre est très supérieur au rayon de courbure de la pointe AFM, le problème de convolution pour les agrégats est prépondérant. Dans ce cas, le rayon de courbure de la pointe devient comparable, voire supérieur aux dimensions des agrégats observés (*voir annexe A*). De cette manière, cette technique ne permet pas d'accéder directement au diamètre réel des agrégats, mais donne de très bonnes informations sur leur hauteur.

## 3.3 Préparation des dépôts

L'élaboration des échantillons passe tout d'abord par plusieurs choix : le couple métal/substrat, la possibilité d'un pré-recuit du substrat avant le dépôt, la température du substrat pendant le dépôt et le flux d'agrégats incidents.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, compte tenu de la diffusion rapide des agrégats d'or sur graphite HOPG, de la sensibilité des agrégats aux défauts réalisés sur la surface du substrat et de la maîtrise de la taille et la densité des amas d'agrégats supportés, le couple *agrégats d'or/surface de graphite HOPG* a été choisi comme cas d'école pour tester notre approche.

## 3.4 Organisation d'agrégats sur des surfaces

### 3.4.1 Faisabilité expérimentale de notre approche

Dans le but de confirmer les résultats théoriques obtenus à l'aide des simulations Monte Carlo réalisées dans le cadre du modèle Dépôt-Diffusion-Agrégation (KMC-DDA) (*voir chapitre 1*), nous avons entrepris de déposer des agrégats d'or sur substrats de graphite HOPG fonctionnalisés par nano-FIB. Ces études préliminaires ont été effectuées pour différentes doses et différentes périodes. Bien entendu, les motivations de ce travail n'ont pas été uniquement de vérifier les résultats théoriques, mais aussi d'étudier respectivement l'organisation et la sensibilité des agrégats en fonction de la période des défauts et de la dose d'ions par point.

Des agrégats d'or de distribution de taille centrée sur 750 atomes (*diamètre moyen  $\sim 2.9$  nm*) sont synthétisés par la source à vaporisation laser et condensation par gaz inerte décrite précédemment. La figure 3.3 présente l'histogramme de taille de ces agrégats, obtenu à partir des images de microscopie électronique

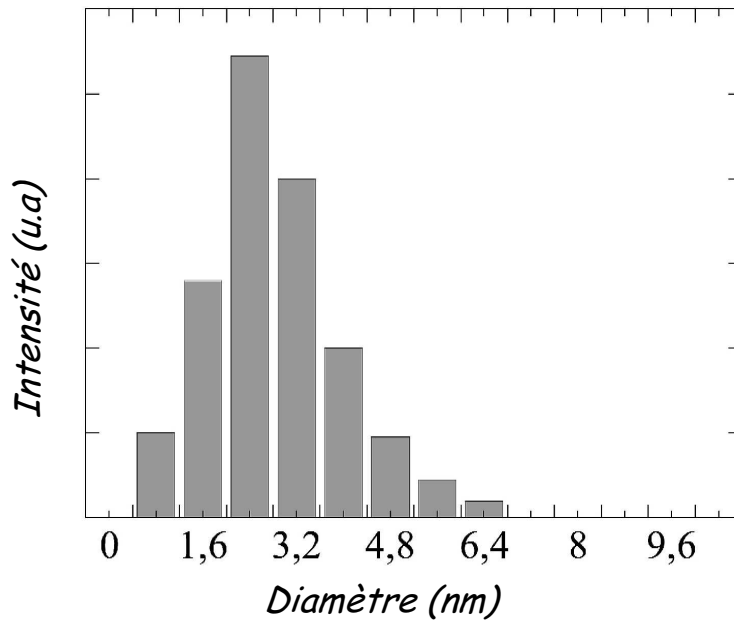


FIG. 3.3 – Distribution de taille des agrégats d’or enrobés dans une matrice d’alumine. Le diamètre moyen des agrégats est de l’ordre de 2.9 nm, soit 750 atomes par agrégat.

en transmission d’un *co-dépôt* des agrégats et d’une matrice d’alumine (concentration volumique 2%) sur une grille de cuivre recouverte d’une couche de carbone amorphe. En effet, la matrice d’alumine, évaporée par un canon à électrons, enrobe les agrégats, ce qui permet d’éviter tout phénomène de coalescence entre agrégats. Ainsi, la taille des agrégats déposés n’est rien d’autre que celle des *agrégats en vol*. Les agrégats d’or sont ensuite déposés en régime à faible énergie ( $\ll eV$  par atome), sous ultra-vide ( $\sim 2 \cdot 10^{-10}$  Torr) à 400 K, sur un substrat de graphite HOPG fonctionnalisé.

Comme nous l’avons mentionné dans le premier chapitre, le dépôt à chaud (400 K dans notre cas) favorise la diffusion des agrégats, ce qui diminue la densité d’îlots ( $N_{ilots}$ ) qui peuvent être présents sur la surface du substrat de graphite HOPG sans défauts artificiels. Cette minimisation de  $N_{ilots}$  permet de satisfaire la condition clé prédite par les simulations KMC-DDA pour avoir une organisation parfaite d’amas d’agrégats ( $N_{ilots}/N_{def} < 1$  avec  $N_{def}$  la densité de défauts artificiels réalisés sur la surface du substrat).

La vitesse de dépôt et l’épaisseur équivalente sont respectivement  $10^{-3}$  nm/s et  $e = 0.03$  nm. Ceci nous permet de nous placer dans la condition  $e > e_c \sim 10^{-3}$  nm pour une période de 300 nm. Notons que l’épaisseur critique est calculée grâce au résultat obtenu par les simulations KMC-DDA (voir chapitre 1) concernant le nombre moyen d’agrégats par amas, nécessaire pour que chaque défaut soit rempli par au moins un agrégat incident. De ce fait, l’épaisseur  $e_c$  correspond à une densité d’agrégats envoyés cinq fois plus grande que celle de défauts FIB créés sur la surface

du substrat.

Comparé aux agrégats d'or déposés sur HOPG vierge, les agrégats d'or déposés sur HOPG fonctionnalisé par nano-FIB présentent une morphologie, une densité et une distribution spatiale tout à fait différentes. Ceci met en évidence la diffusion des agrégats et leur sensibilité aux défauts FIB disposés de façon ordonnée sur la surface du substrat. Comme vu précédemment, l'extension latérale des défauts diminue avec la dose. Sur les figures 3.4(a) et (c), on voit clairement que la meilleure organisation d'agrégats d'or en réseaux 2D est obtenue pour des défauts de faible extension latérale (*défauts correspondant aux faibles doses*).

En ce qui concerne l'évolution de l'organisation en fonction de la périodicité des défauts, pour une période de 300 nm (Figure 3.4(a)), les agrégats déposés sont localisés autour des défauts. Dans le cas d'une période de 500 nm (Figure 3.4(b)), des amas sont créés entre défauts. Ceci a conduit à la dégradation de l'organisation

Dans le but de clarifier les différents phénomènes, qui sont à l'origine de cette évolution, nous allons essayer de comparer les résultats expérimentaux et ceux obtenus par simulations KMC basée sur le modèle DDA, modifié par l'introduction d'un réseau organisé 2D de défauts ponctuels.

La présence de défauts artificiels FIB, agissant comme des sites de nucléation pour les agrégats incidents, a considérablement modifié les processus microscopiques de nucléation et croissance.

Pour une période de 300 nm, piégés par les défauts (cratères ou protusions), les agrégats diffusant sont amenés à subir une nucléation hétérogène sur défauts, traduite par l'absence quasi-complète d'agrégats et/ou d'amas d'agrégats entre défauts FIB (Figures 3.4(a) et (c)).

Comparé aux simulations numériques *KMC-DDA* (*partie gauche de la figure 3.5*), ce cas de figure correspond au régime où :

$$\begin{cases} N_{ilotsdef}/N_{def} = 1 \\ N_{ilots}/N_{def} \simeq 0,3 < 1 \quad (L_{ilots} > L_{def}) \end{cases} \quad (3.1)$$

avec :

- $N_{def}$  est la densité de défauts artificiels ( $N_{def} = 1/L_{def}^2 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ );
- $N_{ilots}$  est la densité d'îlots sur surface sans défauts ( $N_{ilots} \sim 3.10^8 \text{ cm}^{-2}$ );
- $N_{ilotsdef}$  est la densité d'îlots sur surface fonctionnalisée;
- $L_{def}$  est la distance entre défauts artificiels (*période du réseau*);
- $L_{ilots} = \ell$  est la distance entre îlots sur surface sans défauts. Cette dernière est reliée à la densité  $N_{ilots}$  par la relation suivante :

$$N_{ilots} = \frac{1}{L_{ilots}^2} = \left(\frac{F}{D}\right)^x \propto \left(\frac{F}{D_0}\right)^x \exp\left(\chi \frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

À l'opposé, en augmentant la période du réseau (*500 nm par exemple*), on assiste à l'apparition des phénomènes de nucléation et croissance d'amas d'agrégats entre

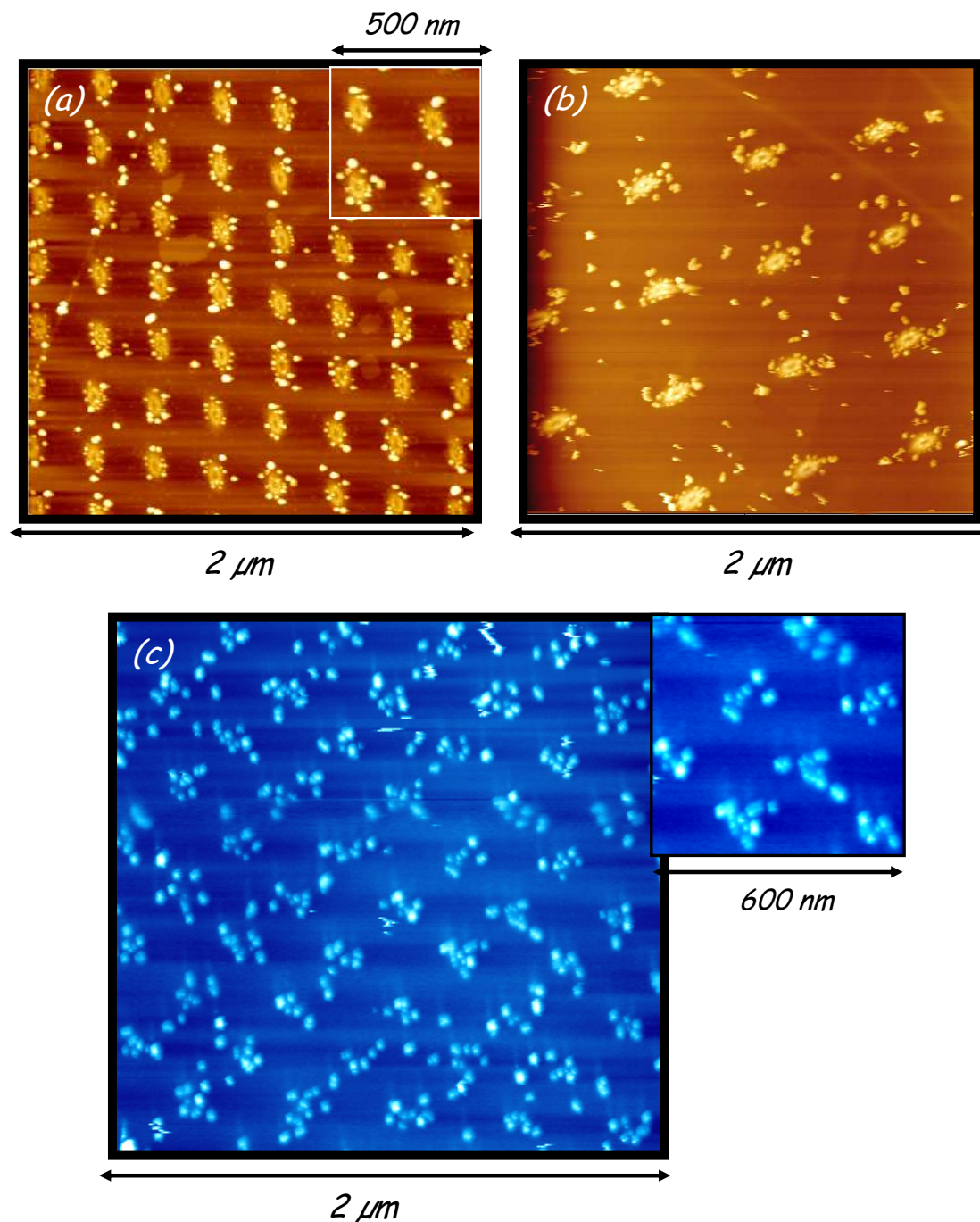


FIG. 3.4 – Images TMAFM ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) d'une couche de  $0.03 \text{ nm}$  d'agrégats d'or déposés sur substrats de graphite HOPG fonctionnalisés par nano-FIB pour différentes doses d'ions ( $I_D$ ) et différentes périodes : (a)  $I_D \sim 4.10^4$  ions/pt, période de  $300 \text{ nm}$ ; (b)  $I_D \sim 4.10^4$  ions/pt, période de  $500 \text{ nm}$ ; (c)  $I_D \sim 4.10^3$  ions/pt, période de  $300 \text{ nm}$ . Les inserts montrent l'organisation des agrégats autour des défauts. Pour une période de  $500 \text{ nm}$ , on assiste à la nucléation et à la croissance d'amas entre défauts.



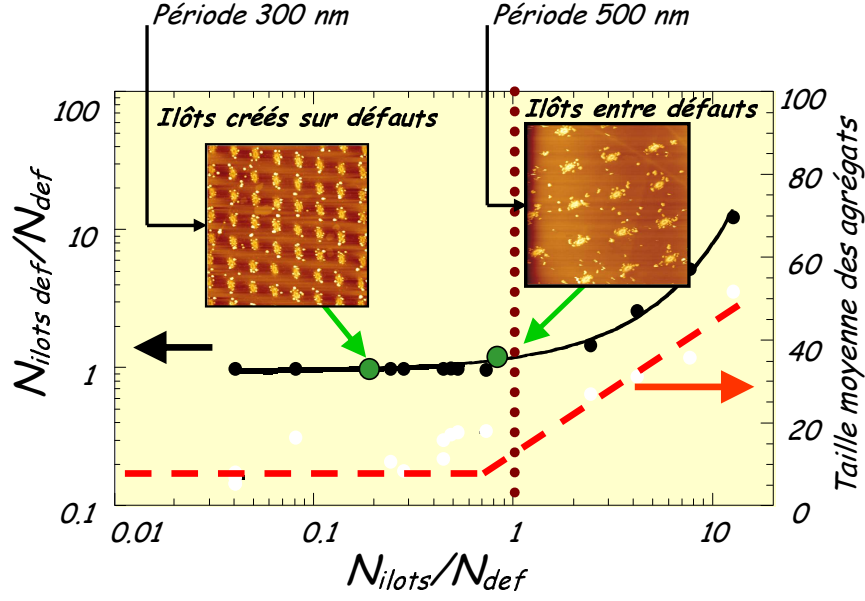


FIG. 3.5 – Prédiction des simulations type Monte Carlo pour l'évolution de  $N_{ilotsdef}/N_{def}$  (trait continu) et la taille moyenne des îlots (trait pointillé) en fonction de  $N_{ilots}/N_{def}$ . On y voit le parfait accord avec les résultats expérimentaux, obtenus après dépôt d'agrégats d'or sur substrats de graphite HOPG présentant en surface des réseaux de défauts FIB avec deux périodes différentes (300 et 500 nm).

défauts, ce qui entraîne la dégradation de l'organisation des agrégats (Figure 3.4(b)). Ce scénario est en parfait accord avec le régime représenté sur la partie droite de la figure 3.5 et dont les deux caractéristiques principales sont :

$$\begin{cases} N_{ilotsdef}/N_{def} \geq 1 \\ N_{ilots}/N_{def} \sim 0.75 \simeq 1 \quad (L_{ilots} \leq L_{def}) \end{cases} \quad (3.3)$$

où

- $N_{ilots} \sim 3.10^8 \text{ cm}^{-2}$ ;
- $N_{def} \sim 4.10^8 \text{ cm}^{-2}$ .

Ces résultats peuvent être interprétés en terme de compétition entre deux processus cinétiques : piégeage des agrégats incidents par les défauts FIB (*nucléation hétérogène sur défauts*) et croissance d'amas entre défauts (*nucléation homogène hors défauts*). Ceci revient à raisonner sur deux longueurs caractéristiques  $L_{ilots}$  et  $L_{def}$ . En effet, la première longueur ( $L_{ilots}$ ) traduit le processus d'agrégation agrégat-agrégat. La relation 3.3 permet de quantifier ce paramètre :

$$L_{ilots} = \frac{1}{N_{ilots}^{0,5}} = \left(\frac{F}{D}\right)^{-\frac{\chi}{2}} \propto \left(\frac{F}{D_0}\right)^{-\frac{\chi}{2}} \exp\left(-\frac{\chi}{2} \frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.4)$$

où  $\chi \sim 1/3$ .

La deuxième longueur ( $L_{def}$ ) caractérise le temps  $\tau$  que met un agrégat pour rencontrer un défaut FIB. Il peut être estimé à partir de la relation suivante :

$$\tau \sim \frac{L_{def}^2}{D} \quad (3.5)$$

De ce fait, dans le cas du HOPG, présentant en surface un réseau organisé de défauts FIB dont la période ( $L_{def}$ ) est très inférieure à la distance entre îlots sur HOPG vierge ( $L_{ilots}$ ), les agrégats déposés vont être piégés par les défauts FIB avant de se rencontrer pour former des îlots ramifiés. Ainsi, les défauts se remplissent d'agrégats suivant une loi de Poisson, qui donne le nombre moyen d'agrégats incidents ( $N_{moy}$ ) requis pour que 99% par exemple de défauts FIB soient occupés :

$$P_{Poisson}(0 \text{ agrégats par défaut}, N_{moy}) = \exp(-N_{moy}) = 0.01 \Rightarrow N_{moy} \simeq 5 \quad (3.6)$$

Ceci est en accord avec le résultat obtenu sur la figure 3.4(a).

En augmentant la période des défauts ( $L_{ilots} < L_{def}$ ), la diffusion des agrégats augmente (*i.e le temps  $\tau$  augmente*) et la création d'amas entre défauts par nucléation homogène commence à se produire. D'où la dégradation de l'organisation : c'est le cas représenté sur la partie droite de la figure 3.5.

Par ailleurs, la figure 3.6 montre une illustration expérimentale de la possibilité de maîtriser la taille des amas d'agrégats (*contrôle de  $N_{moy}$* ) organisés en réseaux en contrôlant l'épaisseur déposée, ce qui confirme ce qui a été prédit théoriquement par les simulations numériques KMC-DDA.

En conclusion, la présente approche permet de contrôler la nucléation et la croissance des agrégats sur les défauts FIB. En effet, en contrôlant le coefficient de diffusion  $D$  des agrégats déposés sur HOPG vierge (*en ajustant la température du substrat*), nous pouvons maîtriser la densité d'amas  $N_{ilots}$ , et par conséquent la valeur du rapport  $N_{ilots}/N_{def}$  quelle que soit la période des défauts choisie. De cette manière, les agrégats vont être amenés à subir une nucléation hétérogène sur défauts FIB, permettant ainsi d'obtenir une meilleure organisation. Ces études mettent en évidence *la possibilité d'organiser des agrégats d'or préformés en phase gazeuse sur surfaces de graphite HOPG fonctionnalisées par nano-FIB* et la sensibilité des agrégats incidents aux défauts.

Après l'obtention de ces résultats, qui s'avèrent très encourageants, le premier objectif de mon travail de thèse était d'étudier de façon plus approfondie la sensibilité du graphite au bombardement ionique (*voir chapitre 2*), l'interaction des agrégats avec les défauts en fonction de la morphologie de ces derniers et la relaxation thermique des formes ramifiées vers des formes compactes sous l'effet de la température, en vue d'obtenir un réseau de nano-objets compacts de taille et d'espacement réguliers.

Pour mieux comprendre l'interaction agrégat-défaut, nous allons nous limiter intentionnellement à une période de 300 nm, et nous ferons une analyse systématique des morphologies obtenues en fonction des doses d'ions utilisées (*nature des défauts*).

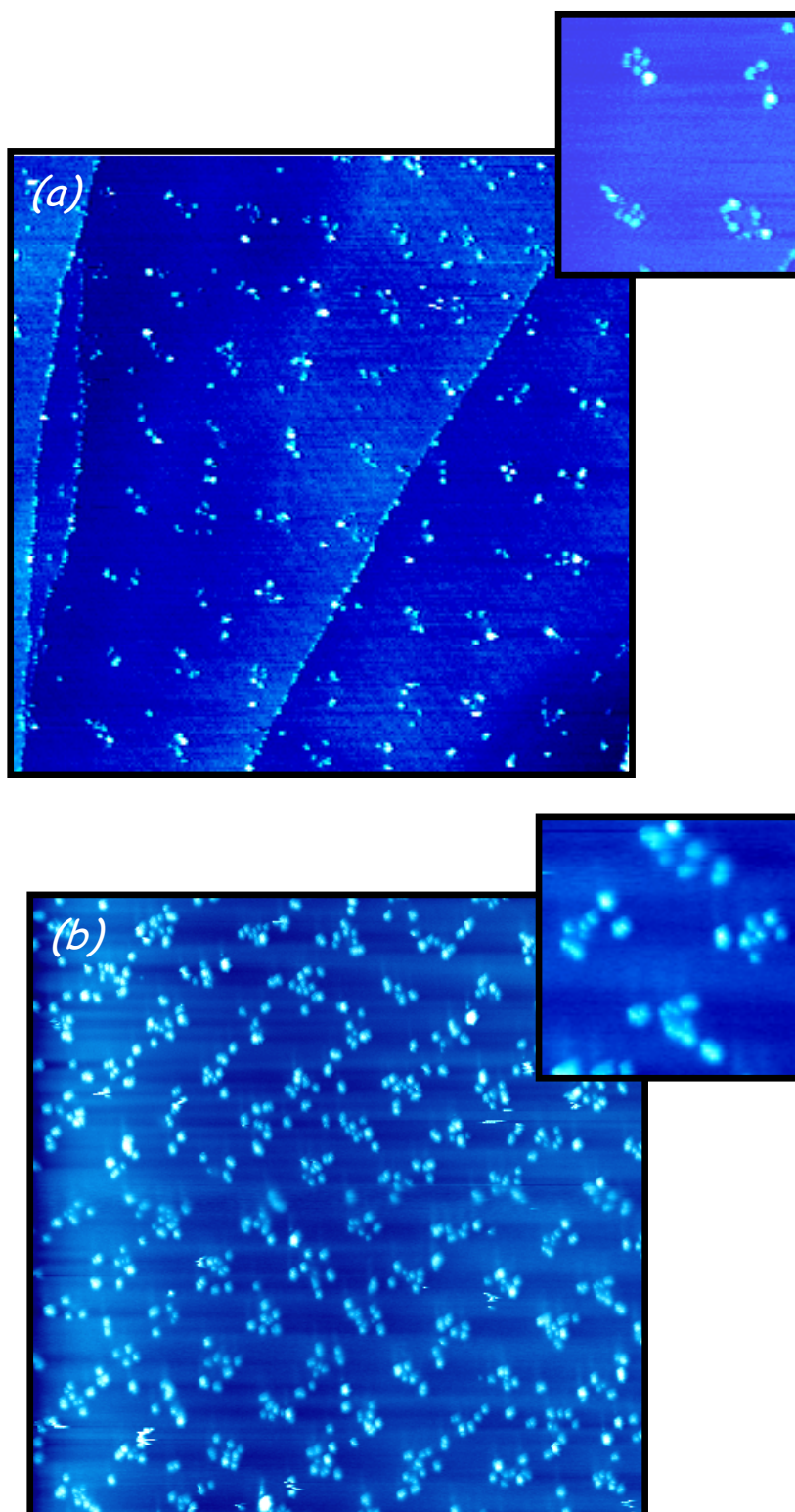


FIG. 3.6 – Images TMAFM ( $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ ) d'agrégats d'or déposés à  $400 \text{ K}$ , sur substrat de graphite HOPG fonctionnalisé par nano-FIB (période de  $300 \text{ nm}$ ): (a)  $I_D \sim 200 \text{ ions/pt}$ ,  $e = 0.01 \text{ nm}$ ; (b)  $I_D \sim 4.10^3 \text{ ions/pt}$ ,  $e = 0.03 \text{ nm}$ . Elles montrent clairement l'évolution de la taille des amas en fonction de l'épaisseur déposée.

### 3.4.2 Étude de l'organisation d'agrégats d'or déposés en fonction de la nature des défauts

Pour ce faire, nous avons déposé en ultra-vide ( $\sim 2.10^{-10}$  Torr ) des agrégats d'or de diamètre moyen d'environ 2.9 nm ( $\sim 750$  atomes), à 780 K (*afin de se placer dans des conditions favorables pour l'organisation : activation de la diffusion pour diminuer la densité d'îlots  $N_{\text{îlots}}$* ) sur un substrat de graphite HOPG fonctionnalisé, dans des conditions contrôlées : la vitesse de dépôt et l'épaisseur équivalente sont respectivement  $10^{-3}$  nm/s et  $e = 0.01$  nm.

Les résultats expérimentaux obtenus sont les suivants :

#### Pour les très faibles doses ( $I_D < 200$ ions/pt)

Comme nous l'avons vu précédemment, avant dépôt des agrégats, la microscopie AFM ne permet pas de détecter la présence de ces défauts. Après dépôt d'agrégats, la distribution aléatoire des îlots sur la surface irradiée est prépondérante (Figure 3.7(a)). La comparaison entre la densité de particules sur cette surface ( $\sim 5.10^9$   $cm^{-2}$ ) et sur une surface de graphite HOPG vierge ( $\sim 4.10^8$   $cm^{-2}$ ) montre que les agrégats sont sensibles à ces défauts. Toutefois, l'énergie d'interaction entre les agrégats et les défauts, dont la hauteur est inférieure à 0.5 nm (Figure 2.12), s'avère insuffisante pour piéger de façon irréversible les agrégats qui diffusent. Ces derniers peuvent s'échapper des pièges, mais après un certain temps de résidence. Dans ce cas, des phénomènes de nucléation hors défauts peuvent apparaître, entraînant ainsi cette distribution aléatoire des îlots observée sur la surface irradiée. En effet, lorsqu'un agrégat incident rencontre un défaut FIB (*puits de potentiel*) dont la barrière d'énergie est supérieure à l'énergie nécessaire à sa diffusion, il est stoppé pendant un temps de résidence que l'on peut définir comme étant le temps que met l'agrégat pour franchir la barrière énergétique imposée par le défaut. Ce temps dépend de l'énergie du défaut, de la taille de l'agrégat et donc de son coefficient de diffusion.

La situation observée sur la figure 3.7(a) peut être expliquée en terme de compétition entre le temps de résidence sur le défaut et l'intervalle de temps entre l'arrivée de deux agrégats sur le même défaut. En fait, elle correspond au cas où le temps de résidence sur le défaut est inférieur à l'intervalle de temps entre l'arrivée de deux agrégats sur le même défaut. Autrement dit, l'agrégat, piégé par le défaut, arrive à s'en échapper avant de rencontrer un second agrégat incident sur le même défaut. Ceci donne naissance à un phénomène de nucléation hors défaut, et par conséquent à des petits amas disposés de façon aléatoire sur la zone nanostructurée.

#### Pour les faibles doses ( $200 < I_D < 10^4$ ions/pt)

Les défauts de type protusion piègent irréversiblement les agrégats d'or qui diffusent sur la surface du substrat de graphite HOPG. Une fois piégés par les défauts, les agrégats ne peuvent plus s'en échapper, ce qui évite ainsi toute nucléation homogène qui peut avoir lieu entre défauts. Ainsi, la forte sensibilité des agrégats aux

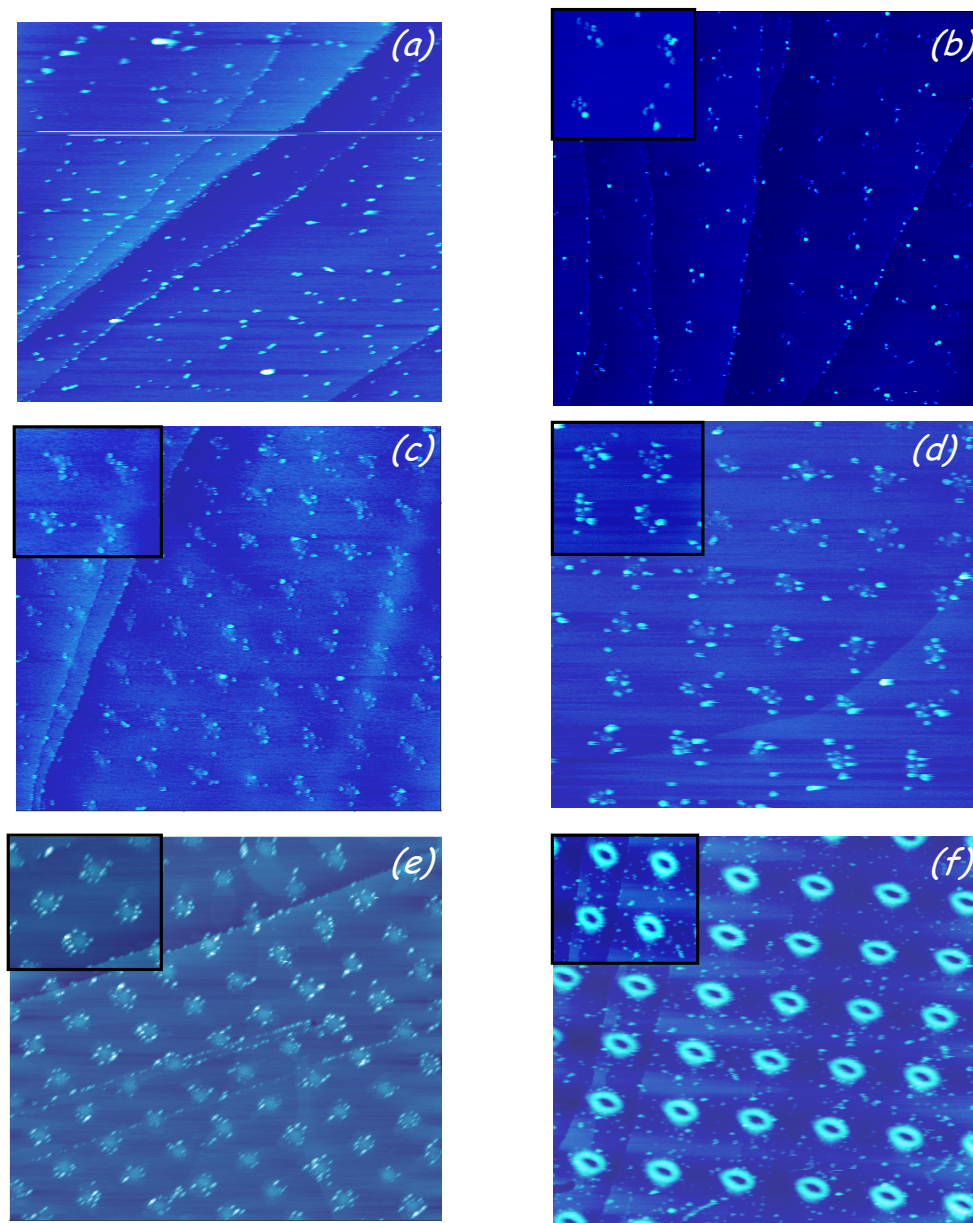


FIG. 3.7 – Images TMAFM ( $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ ) d'un dépôt en régime LEBCD d'agrégats d'or  $\text{Au}_{750}$  ( $e = 0.01\text{nm}$ ) sur un substrat de graphite HOPG présentant en surface des réseaux de défauts artificiels ordonnés de période  $300 \text{ nm}$ , réalisés par un faisceau focalisé d'ions  $\text{Ga}^+$  d'énergie  $30 \text{ keV}$  pour différentes doses : (a)  $I_D \sim 80 \text{ ions/pt}$ ; (b)  $I_D \sim 200 \text{ ions/pt}$ ; (c)  $I_D \sim 2 \cdot 10^3 \text{ ions/pt}$ ; (d)  $I_D \sim 5 \cdot 10^3 \text{ ions/pt}$ ; (e)  $I_D \sim 10^4 \text{ ions/pt}$ ; (f)  $I_D \sim 8 \cdot 10^4 \text{ ions/pt}$ . Les images en insert montrent le piégeage des agrégats en bordure des défauts.

protubérances, présentes sur la surface, permet d'obtenir des réseaux 2D avec une organisation remarquable (Figure 3.7(b), (c) et (d)). Dans ce cas, les défauts disposent d'une énergie largement suffisante pour piéger les agrégats diffusant avec un coefficient de collage égal à 1. Contrairement aux très faibles doses, la nucléation se fait presque exclusivement sur les défauts FIB. Il en ressort une organisation remarquable sans amas entre défauts. On retrouve ainsi :

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{ilotsdef}/N_{def} = 1 \\ N_{ilots}/N_{def} \simeq 0,1 < 1 \quad (L_{ilots} > L_{def}) \end{array} \right. \quad (3.7)$$

avec :

- $N_{def} = 1/L_{def}^2 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ;
- $N_{ilots} \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ .

#### **Pour les doses intermédiaires ( $10^4$ à $5 \cdot 10^4$ ions/pt)**

Un réseau 2D d'amas d'agrégats d'or ordonnés est représenté sur la figure 3.7(e). Compte tenu de la morphologie des défauts qui est de type nanocratère, la majorité des agrégats sont piégés en bordure, sauf certains qui doivent tomber directement sur les défauts. Ce piégeage est une conséquence directe de la sensibilité des agrégats incidents aux protusions qui constituent *la bordure des nanocratères*. Parallèlement au cas des faibles doses, le régime, caractérisant les doses intermédiaires, est marqué par la nucléation hétérogène des agrégats déposés sur les défauts FIB.

#### **Pour les fortes doses ( $I_D > 5 \cdot 10^4$ ions/pt)**

Un grand nombre d'agrégats et/ou d'amas d'agrégats, aléatoirement répartis sur la zone nanostructurée, est observé (Figure 3.7(f)). En effet, dans le cas de la période choisie, l'augmentation de l'extension latérale des défauts conduit à leur chevauchement et confère ainsi à la surface de graphite un comportement similaire à celui de la surface de carbone amorphe. De ce fait, les agrégats, tombant sur la surface, n'arrivent pas à diffuser et vont être piégés directement par les défauts préexistants sur cette dernière.

Par ailleurs, pour la gamme de doses ( $200 < I_D < 5 \cdot 10^4$  ions/pt), l'étude de l'interaction agrégat-défaut présente l'avantage de mesurer de façon précise l'extension latérale des amas d'agrégats localisés autour des défauts FIB et dès lors accéder au vrai diamètre de ces derniers. À titre d'exemple, sur la figure 3.8, le profil ligne TMAFAM permet de mesurer un diamètre à mi-hauteur de l'ordre de 50 nm. Après dépôt d'agrégats, les amas localisés au sein des défauts présentent une extension latérale d'environ 110 nm. Cette dernière mesure est la vraie valeur du diamètre des défauts. La différence entre les deux mesures est essentiellement due au problème de résolution de l'AFM sur le bord des défauts (Figure 3.8(c)).

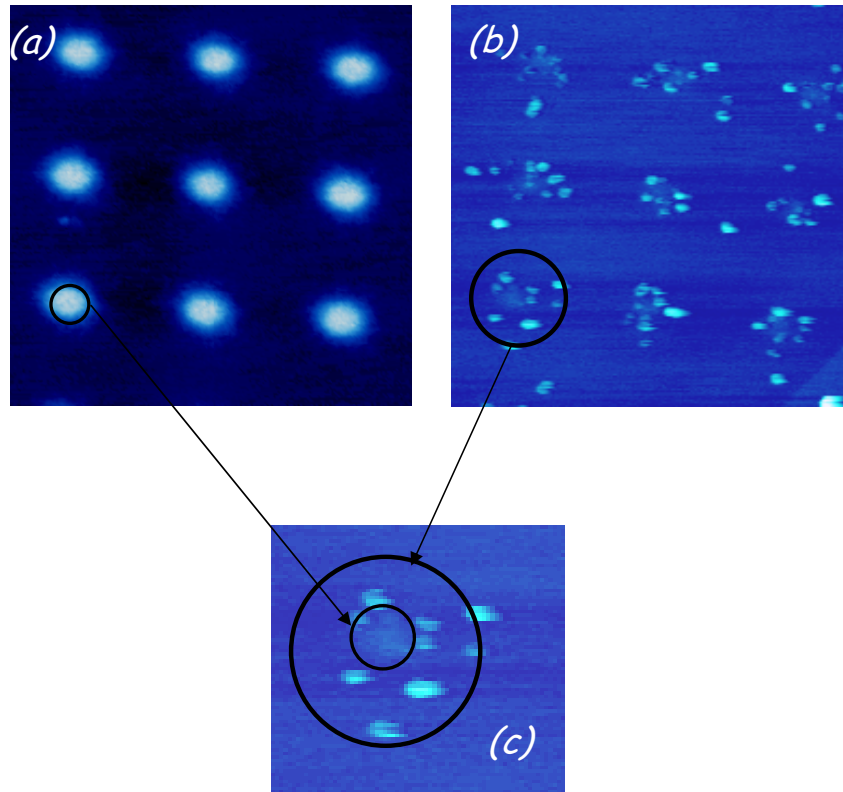


FIG. 3.8 – Images TMAFM ( $1,2 \mu\text{m} \times 1,2 \mu\text{m}$ ) d'une zone HOPG, présentant en surface des réseaux de défauts artificiels ordonnés de période  $300 \text{ nm}$ , réalisés par nano-FIB ( $I_D = 5.10^3 \text{ ions/pt}$ ): (a) Avant dépôt; (b) Après dépôt d'agrégats d'or ( $e = 0.01 \text{ nm}$ ). Le dépôt d'agrégats a mis en évidence la différence entre le diamètre des défauts mesuré par le profil TMAFM ( $\sim 50 \text{ nm}$ ) et celui (équivalent à l'extension latérale des amas localisés autour des défauts) estimé ( $\sim 110 \text{ nm}$ ) après dépôt d'agrégats. (c) Zoom sur un amas d'agrégats montrant la vraie extension latérale du défaut FIB correspondant.

## Conclusion

Les résultats théoriques, prédits par les simulations numériques KMC-DDA, sont confirmés par le dépôt d'agrégats d'or sur substrats de graphite HOPG fonctionnalisés par nano-FIB, qui a été privilégié comme cas d'école pour tester la faisabilité expérimentale de notre approche. En effet, cette étude a mis en évidence :

- Une meilleure organisation pour les faibles doses ( $200 < I_D < 10^4$  ions/pt). Ceci semble logique compte tenu de la diminution de l'extension latérale des défauts avec la dose (*voir chapitre 2*). La forte sensibilité des agrégats à de faibles défauts topographiques confirme alors que le nano-FIB est un instrument ultra rapide adapté à la fonctionnalisation de nos substrats (*un défaut de 200 ions peut être réalisé en 4  $\mu$ s*).
- La possibilité de contrôler la taille des amas (*le nombre moyen des agrégats par défaut*) en jouant sur l'épaisseur déposée.
- La possibilité de contrôler la période du réseau et sa morphologie.

### 3.4.3 Apport de l'interaction agrégat-défaut à la spectroscopie micro-Raman

Comme nous l'avons vu dans le deuxième chapitre, l'analyse des spectres micro-Raman, obtenus sur substrat de graphite HOPG présentant en surface des réseaux de défauts artificiels, a mis en évidence la présence de désordre structural au sein des feuillets de graphène. En augmentant la dose d'ions par point, le désordre augmente et la structure des zones irradiées tend vers celle du carbone vitreux. Toutefois, pour les faibles et les très faibles doses, la spectroscopie micro-Raman n'a pas donné de différence notable entre les différents spectres et n'a pas permis de conclure sur une éventuelle variation structurale entre les défauts correspondants.

À la lumière des résultats obtenus sur l'interaction agrégat-défaut en fonction de la dose de ces derniers, qui a mis en évidence la possibilité de révéler des défauts ou des petits défauts FIB non observables en AFM, nous pouvons accéder de façon un peu plus précise aux propriétés structurales des défauts réalisés par *des faibles doses* sur la surface du substrat.

#### Pour les très faibles doses ( $I_D < 200$ ions/pt)

Dans le domaine de résolution de l'AFM, les images TMAFM ont montré une surface plane (*absence de tout défaut non planaire*). Par ailleurs, les agrégats déposés montrent un comportement (Figure 3.7(a)) tout à fait différent de celui adopté sur des surfaces HOPG sans défauts (Figure 1.15). On assiste ainsi à une très forte densité d'agrégats sur la surface sans aucune organisation.

En effet, sur une surface vierge, les agrégats incidents diffusent et se rencontrent pour donner naissance à des amas de forme ramifiée. Au contraire, comme nous l'avons expliqué précédemment, la diffusion sur une surface fonctionnalisée est limitée par la présence de défauts artificiels. Dans ce cas, après leur diffusion sur la



surface du substrat, les agrégats se retrouvent piégés par les défauts pendant un temps de résidence, nécessaire pour franchir la barrière d'énergie correspondant au puits de potentiel représenté par le défaut. En d'autres termes, les agrégats, piégés de façon réversible, réussissent à échapper du piège et à subir une nucléation homogène hors défauts. De cette manière, on peut parler de *défauts quasi-planaires* dont la hauteur se montre insuffisante pour piéger les agrégats avec un coefficient de collage égal à 1. Des calculs *ab initio*, effectués par P. Jensen et X. Blase [139] sur la diffusion de petits agrégats d'or sur un substrat de graphite HOPG présentant en surface des marches atomiques distantes de quelques microns, ont montré que les agrégats d'or diffusent facilement (*barrière de diffusion*  $\sim 0.15$  eV) pour être piégés par des marches naturellement présentes sur la surface du substrat (*liaisons pendantes*). Ceci a été confirmé expérimentalement par L. Bardotti et ses collaborateurs [140].

### Pour les doses intermédiaires ( $200 < I_D < 5.10^4$ ions/pt)

D'une part, les images TMAFM ont montré des défauts de morphologie en forme de protusion dont l'extension et la hauteur augmente avec la dose. D'autre part, le dépôt d'agrégats sur ces zones a dévoilé une forte interaction agrégat-défaut. En conséquence, les défauts piègent les agrégats de façon irréversible pour conduire à une meilleure organisation (Figures 3.7(b), (c), (d) et (e)).

Dans ce cas, les collisions atomiques avec les ions entraînent le déplacement des atomes de leurs sites, ce qui crée des liaisons pendantes (*paires atome interstitiel/lacune*) sur la surface. Ces dernières minimisent l'énergie due à l'augmentation de la densité locale d'états électroniques au voisinage du niveau de Fermi en piégeant les agrégats. Il s'agit par exemple de défauts non planaires de type *pentagone-heptagone (5-7)* ou *pentagone-octagone-pentagone (5-8-5)* dont le comportement en terme de piégeage est identique à celui des marches atomiques de graphite .

### Conclusion

L'étude de l'interaction entre les agrégats et les défauts FIB en fonction de la nature de ces derniers a permis de compléter la spectroscopie micro-Raman en apportant des conclusions plus précises sur la structure des défauts, notamment pour la gamme des faibles doses. En effet, pour ce type de doses, les spectres micro-Raman ne présentent aucune différence, et par conséquent ne permettent pas de trancher sur l'évolution de la structure des défauts. Quant aux résultats obtenus par l'étude de l'interaction agrégat-défaut, ils ont mis en évidence des défauts de faible hauteur (*défauts quasi-planaires*) pour les très faibles doses. Dans le cas des faibles doses, les défauts FIB créés sur la surface sont des défauts non planaires de type pentagone-heptagone ou pentagone-octagone-pentagone dont le comportement vis-à-vis des agrégats diffusant est similaire à celui des marches atomiques de hauteur importante. D'autre part, l'analyse des propriétés morphologiques des amas d'agrégats localisés autour des défauts FIB (*en particulier le diamètre*) permet une meilleure mesure de l'extension latérale de ces derniers.

Nous avons vu que le dépôt d'agrégats d'or sur graphite HOPG fonctionnalisé par nano-FIB conduit à la formation de réseaux organisés bidimensionnels d'amas d'agrégats, constitués de la juxtaposition de nanoparticules individuelles.

D'un point de vue application, il est *à priori* préférable d'avoir des amas compacts plutôt que ramifiés. Ainsi, Compte tenu des résultats théoriques obtenus par N. Combe et P. Jensen [141], la cinétique de restructuration de ces assemblées d'agrégats supportés vers une forme d'équilibre (*forme compacte*) pourra être activée sous l'effet de la température du substrat. Nous avons procédé alors au recuit de l'échantillon afin d'améliorer l'organisation (faire disparaître les petits amas présents entre défauts) et d'obtenir des amas de forme compacte organisés en réseaux.

### 3.4.4 Effet du recuit sur la morphologie des réseaux

#### Résultats expérimentaux

Nous avons mené une expérience sous vide poussé ( $\sim 10^{-8}$  Torr) avec une température de recuit fixée à 1000 K (temps de recuit  $\sim 2$ h) afin d'étudier l'effet de la température sur l'organisation et les propriétés morphologiques des amas d'agrégats localisés autour des défauts FIB. Intéressons nous à la gamme de doses pour laquelle les agrégats sont organisés en réseaux.

La figure 3.9 montre la disparition de petits amas d'agrégats situés entre défauts. De plus, la morphologie des amas, constitués de la juxtaposition de nanoparticules individuelles piégées par les défauts, a subi un changement spectaculaire. En effet, l'organisation s'est nettement améliorée et la forme ramifiée des amas organisés en réseaux a considérablement évolué vers une forme plus compacte.

Pour expliquer de telles évolutions, deux hypothèses peuvent être envisagées. En fait, les petits amas d'agrégats localisés entre défauts peuvent diffuser et : (i) être capturés par les gros amas organisés en réseaux (coalescence dynamique). Ce processus peut entraîner des modifications au niveau de la morphologie des amas, à savoir l'augmentation de leur extension latérale; (ii) se ré-évaporer avant leur arrivée sur la zone de capture entourant chacun des amas localisés au sein des défauts. Compte tenu des changements morphologiques apportés par le recuit, en particulier l'obtention d'amas constitués de la juxtaposition de nanoparticules de taille importante, la première hypothèse (*diffusion+capture*) se présente comme la meilleure explication de l'effet du recuit.

Par ailleurs, la limitation de la diffusion des agrégats piégés par les défauts nous permet de confirmer que la transition des formes ramifiées vers des formes compactes (formes d'équilibre) a pour origine la coalescence entre agrégats adjacents *via la diffusion périphérique* des atomes constitutifs. Ce résultat a été prédit théoriquement par N. Combe [144] pour un régime à haute température, ce qui est le cas de notre expérience (*nous y reviendrons dans le dernier chapitre de ce mémoire*). En effet, la figure 3.9(a) montre que les nanoparticules observées après recuit apparaissent de taille plus importante.

En conclusion, le recuit post-dépôt a amélioré l'organisation en provoquant la diffusion des agrégats et/ou de petits amas d'agrégats formés entre défauts. De

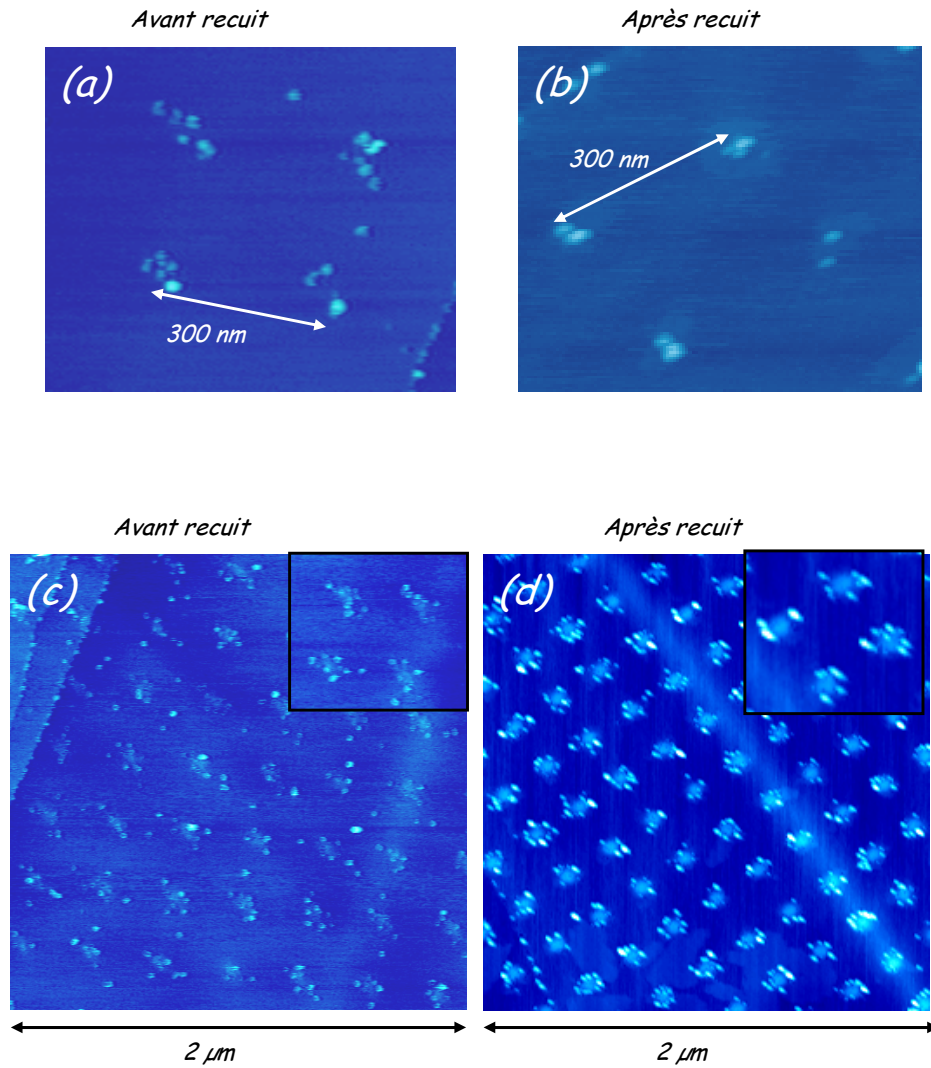


FIG. 3.9 – Observations en TMAFM d'un dépôt d'agrégats d'or ( $T_{\text{dep}} = 780 \text{ K}$ ,  $e = 0.01 \text{ nm}$ , diamètre  $\sim 2.9 \text{ nm}$ ) sur graphite HOPG fonctionnalisé par nano-FIB (période =  $300 \text{ nm}$ ) pour deux doses différentes :  $I_D \sim 200 \text{ ions/pt}$  [(a) avant recuit, (b) après recuit à  $1000 \text{ K}$ ];  $I_D \sim 5.10^3 \text{ ions/pt}$  [(c) avant recuit, (d) après recuit à  $1000 \text{ K}$ ]. On y voit clairement l'amélioration de l'organisation accompagnée de la transition de formes ramifiées vers des formes compactes des îlots localisés autour des défauts.

plus, la capture de ces entités diffusantes par les gros amas localisés autour des défauts FIB a permis d'obtenir des amas (*plus ou moins compacts*) constitués de la juxtaposition d'agrégats nanométriques de taille importante. Cette restructuration est due au phénomène de coalescence entre agrégats adjacents.

### 3.5 Conclusion

La technique (*LEBCD-FIB*), qui consiste à déposer des agrégats préformés en phase gazeuse sur des surfaces fonctionnalisées, est une méthode originale ouvrant un nouvel horizon pour l'organisation de nanoparticules sur des surfaces à l'échelle du nanomètre. Cette approche inédite vise la fabrication des nanocomposants par la synthèse des réseaux ordonnés d'amas d'agrégats individuels (*dépôt des nanoparticules fonctionnalisées sur un substrat, lui-même préalablement fonctionnalisé*). De cette manière, on peut parler de la voie "*bottom-up*" pour décrire la formation d'un agrégat fonctionnalisé à partir de ces composants élémentaires, par opposition à la voie "*top-down*", qui part des systèmes macroscopiques pour aboutir par réduction (*nano-FIB dans notre cas*) à un nano-objet fonctionnel.

Toutefois, la compatibilité des propriétés structurales et morphologiques d'un plot individuel aux exigences de la miniaturisation dans l'industrie électronique reste un défi éternel pour les techniques de nanofabrication usuelles. Dans ce contexte, la technique développée au sein du groupe "*Agrégats en Nanostructures*" présente des avantages qui se résument dans la possibilité de contrôler les paramètres de maille et les géométries d'assemblées organisées de nanoparticules.

Dans notre cas, nous avons déposé en régime à faible énergie des agrégats d'or, synthétisés dans des conditions hors équilibre thermodynamique par vaporisation laser et condensation par gaz inerte, sur un substrat de graphite HOPG nanostructuré par la technique de nanogravure par faisceaux d'ions focalisés (nano-FIB). La diffusion aisée des agrégats d'or déposés sur le substrat de graphite HOPG et leur sensibilité aux défauts artificiels réalisés en surface de ce dernier facilitent le piégeage des agrégats par ces défauts. Cependant, la qualité de l'organisation des réseaux obtenus est fortement dépendante de la nature des défauts qui agissent comme sites de nucléation préférentiels pour les agrégats qui diffusent.

Cette étude a mis en évidence l'extrême sensibilité des agrégats à de faibles défauts topographiques et place ainsi le FIB comme une technique rapide de fonctionnalisation (*un défaut pour une dose de 200 ions/pt est effectué en quelques  $\mu$ s*).

Les réseaux 2D réalisés sont constitués d'îlots de formes ramifiées (*juxtaposition de nanoparticules individuelles*). Un recuit sous vide poussé a permis d'obtenir une meilleure organisation, tout en initiant le retour à l'équilibre des formes ramifiées (transition vers des formes compactes).

Au vu de ces résultats, l'élaboration de réseaux organisés d'assemblées d'agrégats par notre approche nécessite des conditions fondamentales que l'on peut résumer dans la diffusion des agrégats déposés et leur sensibilité aux défauts FIB réalisés sur la surface des substrats. Reste maintenant à savoir si cette approche est généralisable à d'autres surfaces et à d'autres agrégats.

### Utilisation d'autres surfaces

Comme nous l'avons remarqué sur la figure 1.15 (*chapitre 1*), la formation d'amas sur HOPG vierge s'explique par la diffusion des agrégats incidents qui sont en faible interaction avec la surface du substrat. De ce fait, notre approche pourra s'étendre à d'autres substrats, à condition que le désaccord de maille entre l'agrégat déposé et la surface du substrat soit très important. Ceci permettra aux agrégats de diffuser sur la surface en s'affranchissant de la croissance épitaxiale (*voir chapitre 1*). À l'opposé, dans le cas où l'agrégat déposé et le substrat sont en accord de maille (*agrégats d'or sur substrat d'or par exemple*), on peut espérer faire diffuser les agrégats sur la surface en chauffant le substrat à des températures très élevées. Ceci est tout à fait justifié compte tenu de l'activation thermique du processus de diffusion.

### Utilisation d'autres agrégats

Dans le cas du substrat de graphite HOPG, des amas de forme ramifiée sont souvent observés après dépôt de différents types d'agrégats métalliques (*Sb, Au, Co, Pt, Ag, CoAg...*) (Figure 3.10). En effet, le comportement de ces agrégats sur HOPG (formation d'amas) est peu dépendant de leur nature. Toutefois, pour la même épaisseur déposée, la densité d'amas, présents sur la surface, varie d'un matériau à l'autre. Cette variation est essentiellement due à la différence de coefficient de diffusion des agrégats déposés. Dans le cas des agrégats de cobalt par exemple, la densité d'amas est très importante comparée à celle des autres agrégats. De plus, la différence dans la taille des agrégats constituant les amas trouve son origine dans le phénomène de coalescence qui dépend fortement des propriétés physiques des agrégats, en particulier la température de fusion.

Ainsi, nous pouvons espérer étendre notre approche à d'autres agrégats représentant un intérêt considérable pour les applications nanotechnologiques, en particulier la réalisation de nouveaux supports d'enregistrement magnétique et magnéto-optique à ultra-haute densité ( $\sim \text{Tbit}/\text{in}^2$ ). Vu les thèmes de recherche du groupe "Agrégats et Nanostructures", notre étude s'est naturellement orientée vers les agrégats magnétiques de CoPt compte tenu de leur forte anisotropie magnétique (*phase  $L1_0$* ) qui peut induire des températures de blocage assez élevées ( $\geq 300 \text{ K}$ ), compatibles avec les applications.

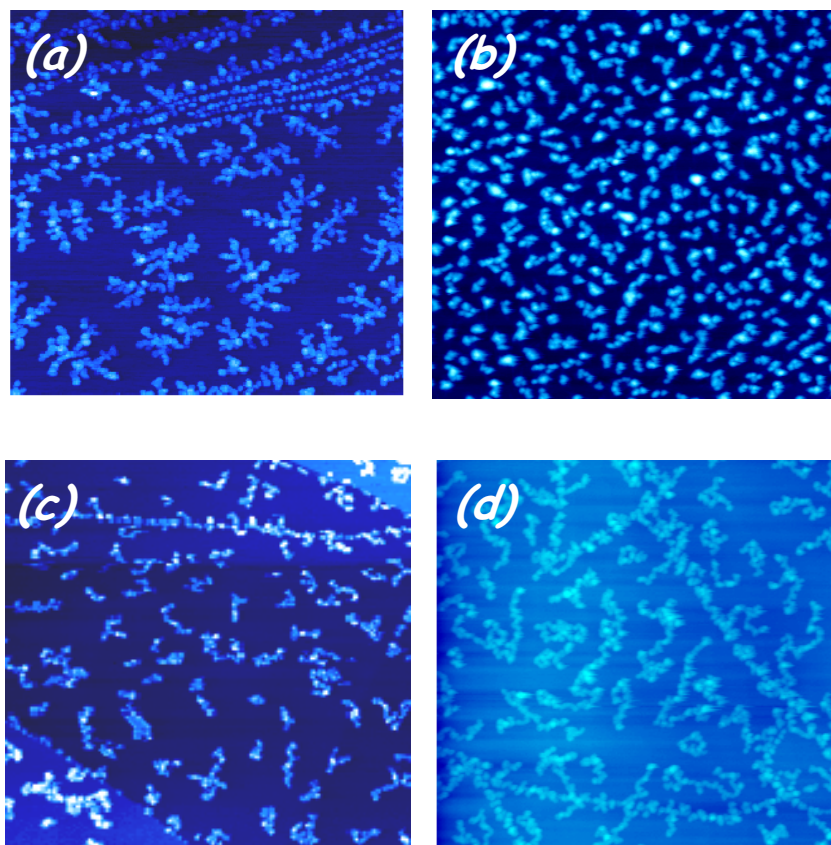


FIG. 3.10 – Images UHV-STM ( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ) des morphologies de films minces ( $e = 0,2 \text{ nm}$ ) obtenus par dépôt de différents types d'agrégats sur HOPG à température ambiante : (a) Agrégats d'Ag; (b) Agrégats de Co; (c) Agrégats de CoAg; (d) Agrégats de Pt.

# Chapitre 4

## Organisation bidimensionnelle d'agrégats mixtes CoPt : morphologie et structure

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Intérêts technologiques des alliages <math>Co_{50}Pt_{50}</math></b>	<b>110</b>
<b>4.2</b>	<b>Morphologie, composition atomique et structure cristalline des agrégats <math>Co_{50}Pt_{50}</math></b>	<b>116</b>
<b>4.3</b>	<b>Réseaux organisés bidimensionnels d'agrégats <math>Co_{50}Pt_{50}</math></b>	<b>133</b>

---

Le but de la première partie de ce chapitre est de présenter tout d'abord les intérêts technologiques des nanoparticules  $Co_{50}Pt_{50}$  cristallisées dans la phase tétragonale  $L1_0$ , puis une revue non exhaustive des études menées pour synthétiser et caractériser ces nanostructures.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude de la morphologie, de la composition atomique et de la structure cristalline des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  préformés en phase gazeuse par la source à vaporisation laser et condensation par gaz inerte décrite précédemment, ainsi que l'effet de la température sur leur structure cristalline.

Dans la troisième partie, nous nous attacherons dans un premier temps à mettre en évidence la morphologie de ces agrégats après leur dépôt sur substrat de graphite HOPG fonctionnalisé par nano-FIB. Dans un deuxième temps, nous étudierons l'effet de la température sur l'organisation des amas d'agrégats et sur la structure des agrégats localisés autour des défauts FIB.

### 4.1 Intérêts technologiques des alliages $Co_{50}Pt_{50}$

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction générale de ce mémoire, l'augmentation de la densité de stockage dans les médias d'enregistrement magnétique actuels passe par la diminution de la taille des nanoparticules disposées de

façon aléatoire sur la surface des supports (*réduction de la taille du domaine magnétique représentant un bit d'information*  $\sim 100$  à  $1000$  nanograins). Or, l'énergie d'anisotropie  $KV$  ( $K$  étant la constante d'anisotropie du matériau constituant le domaine magnétique et  $V$  son volume) diminue avec le volume du domaine. Par conséquent, pour les particules de taille nanométrique et au-dessus de la température de blocage  $T_B$ , cette énergie se montre insuffisante pour maintenir l'aimantation d'un bit d'information dans la direction de l'axe de facile aimantation face aux perturbations dues aux fluctuations thermiques  $k_B T$  ( $k_B$  étant la constante de Boltzmann et  $T$  la température). Ce phénomène est connu sous le nom de *la limite superparamagnétique*. À l'échelle nanométrique, pour un domaine magnétique sphérique de diamètre  $d \sim 10$  nm ( $V \sim d^3 = 10^{-18}$  cm<sup>3</sup>), les fluctuations thermiques deviennent prépondérantes. Ainsi, le moment magnétique du domaine oscille entre ces axes de facile aimantation avec une fréquence de relaxation  $f$  (*inversement proportionnelle au temps de relaxation*  $\tau$ ) pouvant s'exprimer de la façon suivante [145] :

$$f = \frac{1}{\tau} = f_0 \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

où:

- $f_0 \sim 10^9$  Hz;
- $E_B \simeq KV$  est l'énergie d'anisotropie magnétique (*barrière d'énergie à franchir par les fluctuations thermiques pour provoquer la relaxation du moment magnétique du domaine le long de son axe de facile aimantation*);
- $T$  est la température.

Généralement, le temps de relaxation des domaines magnétiques dans les supports d'enregistrement doit être supérieur à 10 ans, soit:

$$KV/k_B T > 40 \quad (4.2)$$

À titre d'exemple, pour les supports d'enregistrement magnétique à base de grains de cobalt ( $K \sim 2.10^6$  erg/cm<sup>3</sup>), la diminution de la taille du domaine magnétique ( $d < 10$  nm) ne satisfait pas l'équation 4.2 à température ambiante, ce qui entraîne une perte d'information magnétique. D'où la nécessité d'explorer d'autres matériaux avec une très forte anisotropie magnétique uniaxiale. En outre, l'organisation des domaines magnétiques en réseaux est un atout permettant d'améliorer le rapport signal/bruit en limitant les interactions magnétiques entre domaines et de répondre aux exigences de l'enregistrement d'information en terme d'adressage.

Parmi les systèmes les plus prometteurs pour lever ce verrou technologique, on trouve les alliages  $Co_{50}Pt_{50}$  qui peuvent, sous l'effet de la température, cristalliser dans une structure de type  $L1_0$  (*alternance de plans purs de cobalt et de platine dans la direction [001]*). Cette dernière se démarque par une très forte anisotropie magnétocristalline perpendiculaire du fait de sa stabilité chimique et du couplage spin-orbite qui est très élevé dans les composés équiatomiques  $Co_{50}Pt_{50}$  ( $K \sim 5.10^7$  erg/cm<sup>3</sup>) [146], une très grande résistance à la corrosion et à l'oxydation [147] et une très forte rotation Kerr à faible longueur d'onde [148] . Dans ce cas, à température



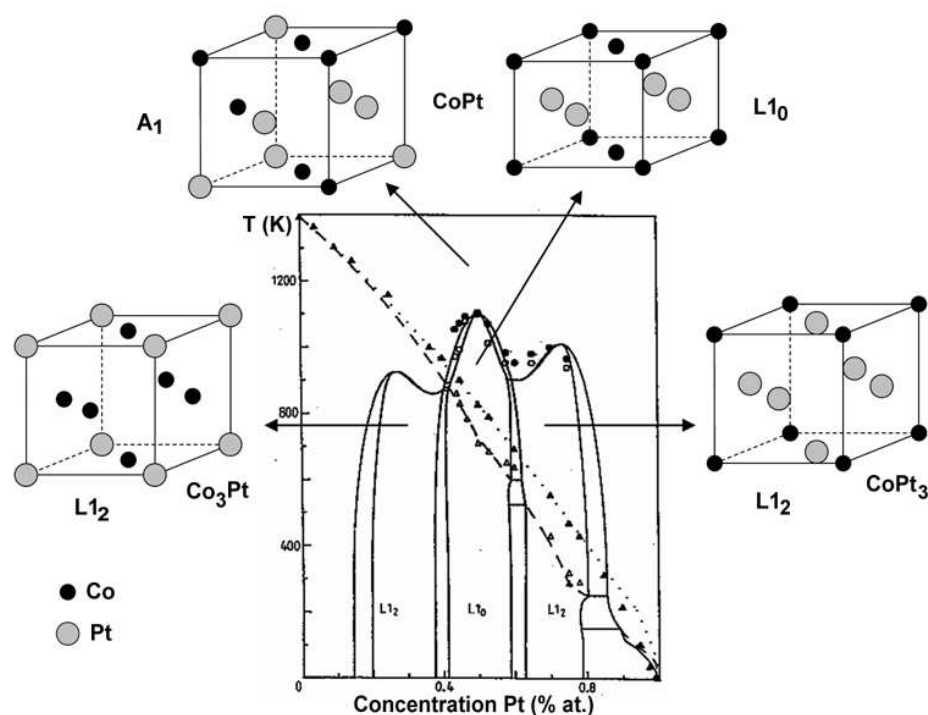


FIG. 4.1 – Diagramme de phase Cobalt-Platine calculé par Sanchez et al. [149]. Les cercles et les disques correspondent respectivement aux observations expérimentales d'une phase chimiquement ordonnée ou désordonnée.

ambiante, l'équation 4.2 peut être satisfaite pour un domaine magnétique dont le diamètre est de l'ordre de 4 nm.

Le diagramme de phases du système CoPt massif, représenté sur la figure 4.1, présente à hautes températures ( $T > 1100$  °C) une phase cubique à faces centrées (cfc) chimiquement désordonnée de paramètre de maille  $a = b = c = 3,835$  Å [150]. Cette phase (notée généralement  $A_1$ ), caractérisée par une répartition aléatoire des atomes de cobalt et de platine sur le réseau cristallin, s'étend sur toutes les concentrations. D'un point de vue magnétique, elle est synonyme d'une faible anisotropie magnétocristalline compte tenu de son désordre chimique et de sa symétrie cubique. À plus basses températures ( $T < 800$  °C), le diagramme de phases mentionne l'existence de deux phases cfc ordonnées  $L_{12}$  autour des compositions  $Co_3Pt$  et  $CoPt_3$  et une phase ordonnée tétragonale  $L_{10}$  autour de la composition équiatomique  $Co_{50}Pt_{50}$ .

La phase d'équilibre des alliages  $Co_{50}Pt_{50}$  massif à température ambiante est de type  $L_{10}$ . Il s'agit d'une structure tétragonale ( $a = b = 3,804$  Å,  $c = 3,7$  Å [151]) pouvant être vue comme un empilement de plans atomiques de cobalt pur et de platine pur possédant trois variants d'orientation selon que l'axe quadratique est orienté le long d'une direction  $[100]$ ,  $[010]$  ou  $[001]$  (Figure 4.2). Un moyen d'obtenir des monocristaux ne présentant qu'un seul variant est de recuire des structures désordonnées  $A_1$  sous un champ magnétique extérieur [146].

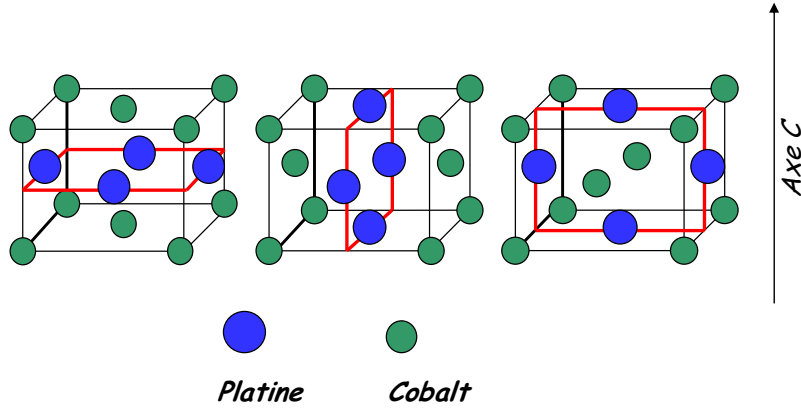


FIG. 4.2 – Représentation schématique des trois variants de la phase tétragonale  $L1_0$  dans les alliages massifs  $Co_{50}Pt_{50}$ .

Dans le cas des propriétés magnétiques, le paramètre pertinent est l'ordre à courte distance, responsable de l'anisotropie magnétocristalline. Sa mesure quantitative est extrêmement délicate. Il peut être calculé à l'aide des probabilités  $P_{plan}^{Co/Co}$  et  $P_{hors}^{Co/Co}$ , qui correspondent aux probabilités pour un atome de cobalt d'avoir un premier voisin cobalt soit dans le plan perpendiculaire à la direction  $[001]$ , soit hors du plan (dans la direction  $[101]$ ). On aura donc :

- $P_{plan}^{Co/Co} = P_{hors}^{Co/Co} = 0,5$  pour un alliage  $Co_{50}Pt_{50}$  désordonné.
- $P_{plan}^{Co/Co} = 1$  et  $P_{hors}^{Co/Co} = 0$  pour un alliage  $Co_{50}Pt_{50}$  parfaitement ordonné.

Par ailleurs, l'ordre à grande distance, noté généralement  $S$ , peut être quantifié grâce à la relation suivante :

$$S = \tau_{Co/Co} - \tau_{Pt/Co} \quad (4.3)$$

où  $\tau_{Co/Co}$  (ou  $\tau_{Pt/Co}$ ) est le taux d'occupation d'atomes de cobalt du sous-réseau de cobalt (ou de platine). Le paramètre  $S$  varie de 0 pour un alliage  $Co_{50}Pt_{50}$  désordonné à 1 pour un alliage  $Co_{50}Pt_{50}$  parfaitement ordonné.

La mesure expérimentale de ce paramètre pourrait être effectuée grâce à un microscope électronique en transmission équipé d'un détecteur de faisceaux diffractés aux grands angles HAADF (*High Angle Annular Dark Field*). Cette technique, démontrée pour la première fois par Crewe [152], permet de faire des images à résolution atomique, ainsi que de l'analyse chimique [153]. Cette étude s'effectue dans le cadre d'une thèse qui vient d'être entamée au laboratoire par Nils Blanc (Octobre 2006).

Expérimentalement, l'obtention de la phase  $L1_0$  est gérée par la température qui joue un rôle très important dans la promotion des effets d'ordre à grande distance (par exemple la diffusion de surface préférentielle et la tendance à la ségrégation des atomes de platine à la surface [154, 155]). Étant donné la quasi-égalité des tensions de surface du cobalt et du platine (2475 mJ/m<sup>2</sup> pour le platine et 2550 mJ/m<sup>2</sup> pour le cobalt [156]), ces effets de ségrégation ne peuvent être attribués qu'aux contraintes

élastiques ou géométriques qui peuvent avoir comme origine la différence de volume entre atomes de platine (rayon = 1,3 Å) et ceux de cobalt (rayon = 1,16 Å).

Dans ce domaine, les premiers travaux sur les couches minces de  $Co_{50}Pt_{50}$ , élaborées par dépôt atomique, ont été effectués par Lairson et al. [157] : des multicouches équiatomiques de Co et de Pt ont été déposées par pulvérisation cathodique sur des monocristaux MgO(001) sur lesquels une couche de molybdène (pour favoriser l'épitaxie de Pt) suivie d'une couche tampon de Pt(001) ont été préalablement déposées. Ces multicouches ont été ensuite recuites à différentes températures (475 et 675 °C) pendant 14h afin de favoriser la phase tétragonale  $L1_0$ . Dans ce cas, une constante d'anisotropie magnétocristalline de l'ordre de  $1,7 \cdot 10^7$  erg/cm<sup>3</sup> a été obtenue.

Par ailleurs, des phases stables ordonnées  $L1_0$  de  $Co_{50}Pt_{50}$  à un seul variant ont été réalisées par Épitaxie par Jets Moléculaires [158]. Mentionnons que les effets de mise en ordre, obtenus dans les alliages  $Co_{50}Pt_{50}$ , ont été aussi observés dans les alliages  $Fe_{50}Pd_{50}$  [159] et  $Fe_{50}Pt_{50}$  [160].

Récemment, de nombreux chercheurs se sont penchés sur l'étude de la structure  $L1_0$  dans des films nanostructurés de  $Co_{50}Pt_{50}$  obtenus par dépôt de particules de taille nanométrique. Dans le cas des nanoparticules de  $Co_{50}Pt_{50}$  préformées en phase gazeuse, les premiers travaux sont ceux de Stavroyiannis et al. [161]. Des couches minces, constituées de nanoparticules de  $Co_{50}Pt_{50}$  enrobées dans une matrice M (M = Ag, C), ont été synthétisées par co-dépôt de  $Co_{50}Pt_{50}$  et de la matrice M sur des substrats de Si(100) recouverts d'une couche de  $SiN_x$  de 75 nm d'épaisseur. Après recuit à différentes températures (entre 500 et 700 °C), l'apparition de la phase tétragonale  $L1_0$  a permis aux nanoparticules de  $Co_{50}Pt_{50}$  (*diamètre compris entre 5 et 60 nm*) de développer un champ coercitif très important ( $\sim 15$  kOe pour  $Co_{50}Pt_{50}$  enrobées dans la matrice C). D'autres travaux ont montré que la phase  $L1_0$  s'est manifestée après post-recuit à une température de l'ordre de 650 °C [162, 163]. Quant aux nanoparticules préparées par voie chimique, les travaux de Andrew et al. [164], qui consistaient en la synthèse des nanoparticules de  $Co_{34}Pt_{66}$  (*diamètre entre 2 et 5 nm*) par la technique des micelles inverses, ont mis en évidence, après recuit à 550 °C pendant 4h, la phase  $L1_0$  associée à un champ coercitif de l'ordre de 5,5 kOe. Dans ce contexte, d'autres études ont révélé que la structure  $L1_0$  fait son apparition après post-recuit à une température avoisinant 550 °C [165, 166] ou 750 °C [167]. Par ailleurs, Stappert et al. [168] ont pu synthétiser des nanoparticules  $Fe_{50}Pt_{50}$  de structure cristalline  $L1_0$  en les recuisant en vol (recuit avant dépôt).

Ainsi, à la lumière de ces travaux, les alliages  $Co_{50}Pt_{50}$ , synthétisés à température ambiante par voie physique ou par voie chimique, possèdent une structure cristalline de type  $A_1$ . Des recuits à des températures allant de 500 °C à 700 °C semblent nécessaires pour obtenir la phase tétragonale  $L1_0$ .

Concernant la caractérisation expérimentale, la mise en ordre chimique, accompagnant l'apparition de la phase  $L1_0$ , est généralement mise en évidence par la diffraction X ou grâce à la haute résolution HRTEM.

En diffraction X, la phase  $L1_0$  est représentée sur les spectres par un pic de surstructure (001). Ce dernier est absent sur les spectres correspondant à la phase désordonnée  $A_1$ . Dans le cas de la microscopie électronique en transmission en mode

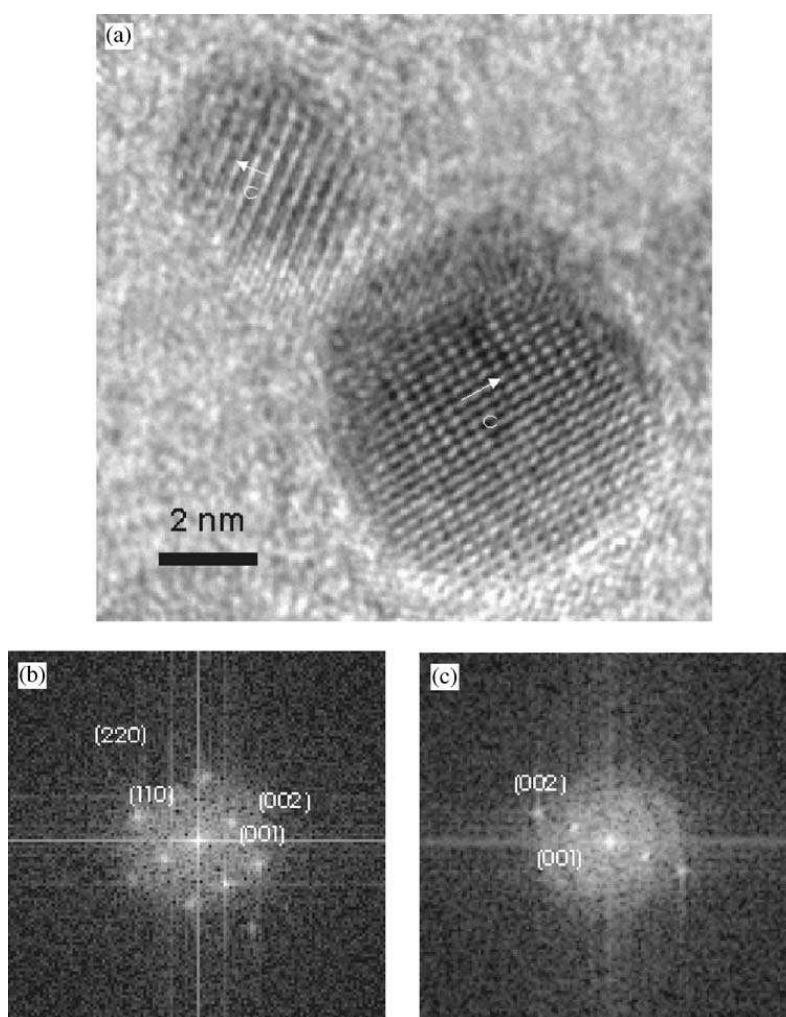


FIG. 4.3 – (a) Micrographie HRTEM de nanoparticules  $Fe_{50}Pt_{50}$  montrant les plans (001) alternativement sombres et brillants. (b) et (c) Transformées de Fourier mettant en évidence l'apparition de la tache correspondant aux plans atomiques (001). M. Tanase et al. [169]

haute résolution (HRTEM), la signature de la phase  $L1_0$  se traduit sur les transformées de Fourier par la présence des taches correspondant aux plans atomiques (110) et/ou (001). Dans ce dernier cas, l'empilement de plans purs de cobalt et de platine suivant la direction [001] se traduit sur les micrographies HRTEM par l'apparition de colonnes atomiques alternativement sombres et brillantes. *Jusqu'ici, ce phénomène, observé pour les agrégats  $Fe_{50}Pt_{50}$  [168, 169] (Figure 4.3), n'avait été jamais mis en évidence dans le cas des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$ .*

Il est important de noter ici que dans le cas du  $Co_{50}Pt_{50}$ , il est difficile, voire impossible de confirmer l'existence de la phase  $L1_0$  en s'appuyant sur les valeurs des distances inter-réticulaires des plans fondamentaux communs aux deux structures ( $L1_0$  et  $A_1$ ) compte tenu des faibles écarts entre ces distances (Tableau 4.1).

$d_{hkl}(\text{Å})$		
Plans	phase $A_1$	phase $L1_0$
(111)	2,214	2,176
(200)	1,918	1,908
(220)	1,356	1,345
(311)	1,156	1,144

TAB. 4.1 – Distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  communes aux structures cristallines  $A_1$  et  $L1_0$  du  $Co_{50}Pt_{50}$  massif.

Pression du gaz rare (He)	27 mbar
Puissance du laser (Nd-YAG)	0.35 W
Vitesse de dépôt	$10^{-2}$ Å/s
Température de dépôt	300 K
Pression de la chambre de dépôt	$\sim 10^{-9}$ Torr

TAB. 4.2 – Conditions de synthèse et de dépôt des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$ .

Nous allons maintenant étudier les propriétés morphologiques, la composition atomique moyenne et la structure cristallographique de nos agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  préformés en phase en gazeuse.

## 4.2 Morphologie, composition atomique et structure cristalline des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$

Nous essayerons dans cette section de mettre en évidence les propriétés morphologiques, la composition atomique et la structure cristallographique des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  synthétisés et déposés dans les conditions reportées dans le tableau 4.2. Pour ce faire, nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission (*mode conventionnel et mode haute résolution*) et les logiciels de traitement d'images qui permettent d'accéder aux informations structurales et morphologiques des agrégats. Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique en transmission TEM et une description rapide du logiciel de traitement d'image ImageJ [170] sont brièvement présentés en annexe B.

### 4.2.1 Morphologie des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ préformés en phase gazeuse

Les expériences de microscopie électronique, présentées dans ce travail, ont été effectuées au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures par E. Bernstein, sur un microscope électronique TOPCON 002B. Les tensions

accélérateurs utilisées dans ce travail sont 120 kV pour les images conventionnelles (grossissement 110000) et 200 kV à Haute Résolution (grossissement pouvant aller jusqu'à 380000). La résolution théorique de l'instrument est de 1,8 Å. Une série d'expériences HRTEM a également été réalisée par F. Tournus en collaboration avec T. Epicier du Groupe d'Étude de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux de l'INSA de Lyon, sur le microscope JEOL 2010 F à émission de champ du CLYME<sup>1</sup>. Les grilles utilisées sont des grilles de cuivre, recouvertes d'une fine couche de carbone amorphe dont l'épaisseur est située entre 1 et 2 nm. Dans le cas des expériences HRTEM, les grilles à trous offrent la possibilité d'obtenir des images très contrastées des agrégats déposés sur *les trous (recouverts d'une très fine couche de carbone amorphe)* compte tenu de la faible épaisseur traversée par le faisceau d'électrons.

#### 4.2.2 Distribution de taille des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$

Une couche de 0.5 Å d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  est déposée sous ultra-vide, sur une grille de cuivre carbonée classique. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'épaisseur déposée permet d'obtenir des particules isolées. De plus, le carbone amorphe limite la diffusion des agrégats incidents, ce qui exclut tout phénomène de coalescence entre ces derniers. De ce fait, par une telle procédure, on peut remonter à la taille des agrégats incidents. Pour déterminer la distribution de taille, l'échantillon a été observé au TEM (*microscope TOPCON 002B du laboratoire*). Les images obtenues sont ensuite traitées grâce au logiciel de traitement d'image *ImageJ* (voir annexe B).

La distribution de taille, obtenue après traitement de l'image obtenue par microscopie électronique en transmission (Figure 4.4), peut être ajustée grâce à une fonction log-normale  $f(D)$  en utilisant la méthode des moindres carrés :

$$f(D) = \frac{1}{D\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{D}{D_m}\right)}{2\sigma^2}\right) \quad (4.4)$$

où  $D$  est le diamètre des particules,  $D_m$  leur diamètre médian et  $\sigma$  la dispersion. Notons ici que les différents traitements d'image affectent la mesure finale. En effet, l'incertitude sur le diamètre peut être estimée à 5%.

La figure 4.5 représente la distribution de taille des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$ . Le diamètre médian  $D_m$  est de 2,5 nm pour une dispersion de 0.25. Par ailleurs, la source utilisée offre la possibilité de contrôler la taille des agrégats en jouant sur la pression du gaz et la puissance du laser [171]. Ceci n'a pas été abordé dans ce travail.

---

1. Consortium Lyonnais de Microscopie Électronique

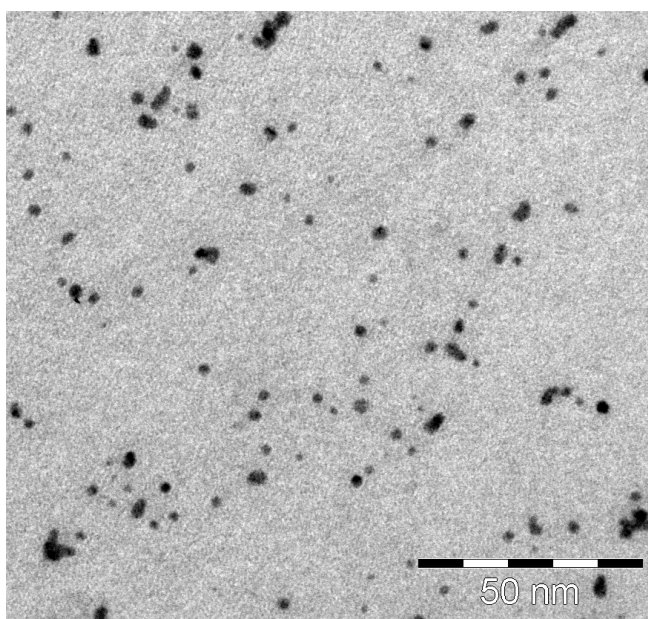


FIG. 4.4 – Image en microscopie électronique en transmission d'agrégats  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  ( $e = 0,5 \text{ \AA}$ ) déposés sur une grille de cuivre carbonée.

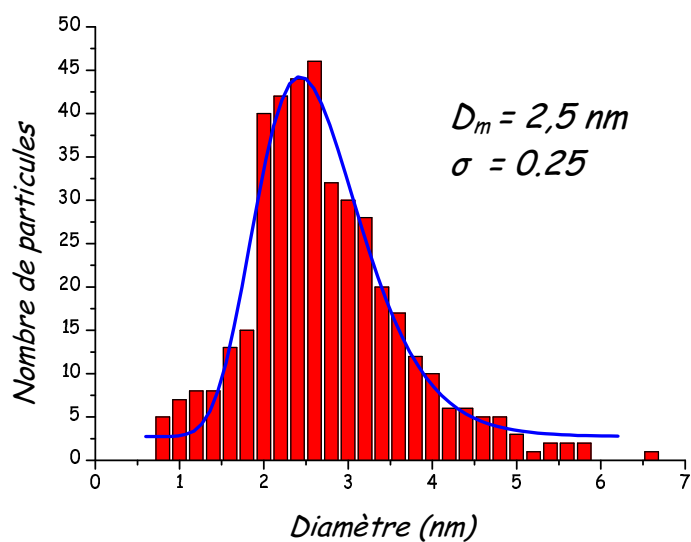


FIG. 4.5 – Distribution de taille des agrégats  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  obtenue à partir des images TEM traitées par ImageJ.

### 4.2.3 Composition atomique des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ par rétrodiffusion Rutherford

#### Principe de l'analyse RBS (Rutherford Back Scattering)

Il s'agit d'une technique d'analyse par faisceau d'ions basée sur l'interaction coulombienne électrostatique entre l'ion incident et l'atome cible avec conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement du système projectile-cible [172] (voir annexe C). Notre expérience consiste à détecter l'énergie des particules  $\alpha$  (noyaux d'Hélium, de 1,5 MeV d'énergie, délivrés par un accélérateur de type Van der Graaf) rétrodiffusées par les noyaux des atomes  $Co_{50}Pt_{50}$  (immobiles) constituant l'échantillon à analyser.

Pour remonter à la composition atomique moyenne de nos agrégats, nous avons fait appel au logiciel RUMP [173] qui permet de simuler le spectre RBS en fonction des caractéristiques de l'échantillon. Il faut noter ici que le logiciel néglige les diffusions multiples des particules  $\alpha$  dans l'échantillon et ne fait pas intervenir l'influence du cortège électronique dans l'expression de la section efficace utilisée. Ces défauts peuvent altérer les mesures pour la simulation aux basses énergies.

#### Composition atomique moyenne des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$

Le spectre RBS, obtenu sur une couche de 6 nm d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  ( $\sim 10^{17}$  atomes/ $cm^2$ ) déposés sur substrat de silicium lui-même recouvert d'une couche d'oxyde natif, est représenté sur la figure 4.6. On y voit plusieurs pics correspondant aux différents éléments présents dans l'échantillon, ainsi que le signal du substrat de silicium.

Les résultats sur la composition atomique moyenne des agrégats sont 44% pour le platine et 56% pour le cobalt. Soulignons que cette composition atomique, très proche de celle du barreau, est en accord avec celle obtenue par L. Favre à l'aide des analyses RBS et EDX [174].

### 4.2.4 Structures cristallographiques des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$

Pour minimiser leur énergie de surface, les agrégats cristallisés, constitués d'assemblages plus ou moins ordonnés d'atomes assimilés à des sphères, tendent à former un polyèdre caractérisé par des facettes. En effet, les plans cristallins, représentant les différentes facettes, n'ont pas la même tension de surface. Ainsi, la forme la plus stable d'un agrégat sera dictée par l'énergie de cohésion des atomes constitutifs.

#### Énergie de cohésion par atome dans un agrégat

Dans le modèle de la goutte sphérique, l'énergie de cohésion d'un agrégat, isotrope et constitué de N atomes identiques, est donnée par :

$$E_{\text{agregat}} = E_{\text{solide}} - S\gamma \quad (4.5)$$



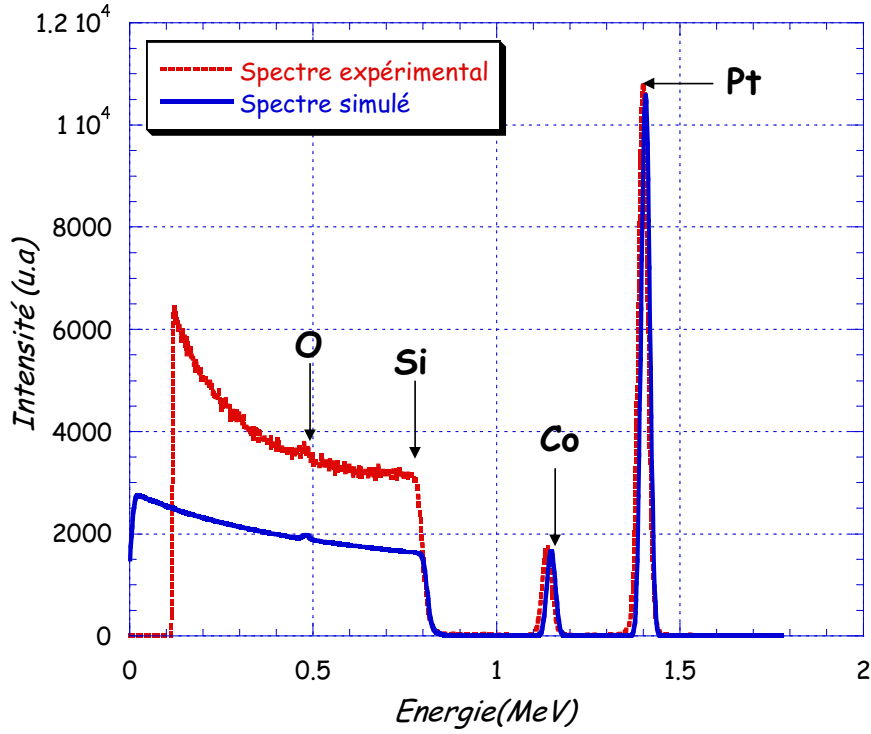


FIG. 4.6 – Spectre d'analyse RBS d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  (trait en pointillés) et simulation par logiciel RUMP (trait continu).

où  $E_{solide}$  est l'énergie de cohésion totale du solide massif,  $S$  la surface de l'agrégat (assimilé à une sphère de rayon  $R$ ) et  $\gamma$  sa tension de surface.

La surface  $S$  de l'agrégat est liée au nombre d'atomes  $N$  et au rayon de Wigner-Seitz  $r_a$  par la relation suivante :

$$S = N^{2/3} 4\pi r_a^2 \quad (4.6)$$

Ainsi, l'énergie de cohésion par atome dans l'agrégat devient :

$$E_{agregat}/N = E_{coh} - \frac{4\pi r_a^2}{N^{1/3}} \gamma \quad (4.7)$$

où  $E_{coh} = E_{solide}/N$  est l'énergie de cohésion par atome dans le solide massif.

Or, le nombre d'atomes  $N$  constituant l'agrégat peut s'écrire sous la forme :

$$N = \left(\frac{R}{r_a}\right)^3 \quad (4.8)$$

Il en résulte :

$$E_{agregat}/N = E_{coh} - \frac{3v_0}{R} \gamma \quad (4.9)$$

où  $v_0 = 4/3 \pi r_a^3$  est le volume d'un atome.

L'énergie de cohésion par atome dans un agrégat évolue donc en  $1/R$ . Cette évolution reste valable pour un certain nombre de grandeurs thermodynamiques (pression, température de fusion...).

Pour atteindre sa forme d'équilibre, la particule va minimiser son énergie de cohésion par atome (*chaque atome va chercher à s'entourer d'un maximum de voisins*) en respectant le critère de construction de Wulff [175] qui se traduit par la relation :

$$\frac{\gamma_{hkl}}{R_{hkl}} = \text{constante} \quad (4.10)$$

où  $R_{hkl}$  est la distance entre la face (hkl) et le centre du polyèdre; (hkl) étant les indices de Miller.

Dans le cas d'un système isotrope (*ce qui n'est plus valable lorsque la particule possède un réseau cristallin ordonné*) :

$$\frac{\gamma}{R} = \text{constante} \quad (4.11)$$

On retrouve le modèle de la goutte sphérique.

## Formes d'équilibre

Pour un réseau cubique à faces centrées qui sera rencontré dans ce chapitre, les deux formes d'équilibre (*polyèdres de Wulff*), respectant le critère de construction de Wulff, sont principalement composées des faces les plus denses (111) et (100). D'un point de vue géométrique, ces polyèdres sont obtenus par troncature d'un octaèdre régulier. La nature du polyèdre va dépendre du rapport  $\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}}$ , au même titre que la troncature (Figure 4.7). En effet, si cette troncature se fait dans le plan médian d'une arête, on obtient un cuboctaèdre à faces triangulaires. Au contraire, pour une troncature passant par le tiers d'une arête, on obtient un cuboctaèdre à faces hexagonales (octaèdre tronqué).

En appliquant le critère de Wulff, les structures stables sont les suivantes :

- si  $\frac{\gamma_{110}}{\gamma_{111}} \geq \sqrt{\frac{3}{2}}$  et  $\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} > \frac{\sqrt{3}}{2}$ , la forme stable est le cuboctaèdre à faces hexagonales (octaèdre tronqué).
- si  $\frac{\gamma_{110}}{\gamma_{111}} \geq \sqrt{\frac{3}{2}}$  et  $\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} = \frac{\sqrt{3}}{2}$ , la forme stable est le cuboctaèdre à faces triangulaires.

De ce fait, pour le cobalt [176] ( $\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} = 1.03 > \frac{\sqrt{3}}{2} \simeq 0,866$ ) et le platine [177] ( $\frac{\gamma_{110}}{\gamma_{111}} = 1,231 > \sqrt{\frac{3}{2}} \simeq 1,225$  et  $\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} = 1,194 > \frac{\sqrt{3}}{2} \simeq 0.866$ ), la phase la plus stable est l'octaèdre tronqué.

Par ailleurs, les petites particules, cristallisées dans une structure cfc, peuvent adopter d'autres formes d'équilibre qui ne sont pas prévues par Wulff (relation 4.11) : l'icosaèdre ou le décaèdre (Figure 4.8). Ces structures présentent une symétrie d'ordre 5 (*caractéristique des quasi-cristaux*) interdite dans les structures cristallines usuelles.

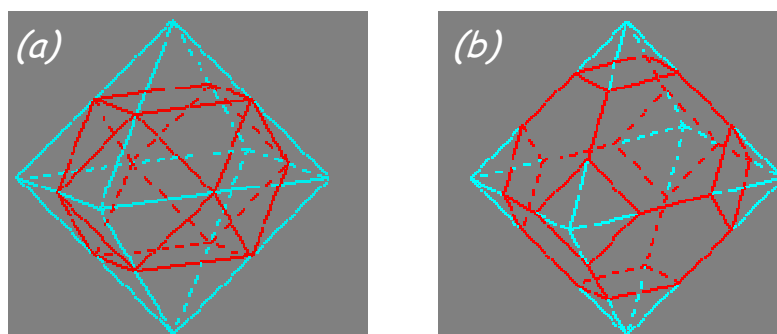


FIG. 4.7 – Représentation des formes d'équilibre (polyèdres de Wulff) correspondant aux agrégats de structure *cfc*: (a) Cuboctaèdre à faces triangulaires obtenu par troncature d'un octaèdre régulier en passant par les milieux des arêtes; (b) Cuboctaèdre à faces hexagonales (octaèdre tronqué) obtenu par troncature d'un octaèdre régulier en passant par le tiers des arêtes.

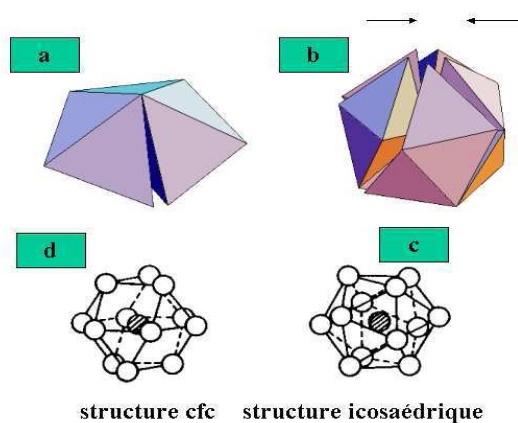


FIG. 4.8 – Représentation des formes d'équilibre adoptées par de petits agrégats de structure *cfc*: (a) Décaèdre construit à partir de 5 tétraèdres; (b) Icosaèdre construit à partir de 20 tétraèdres; (c) Icosaèdre de 13 atomes (le plus petit) et (d) Structure *cfc* pour le même agrégat.

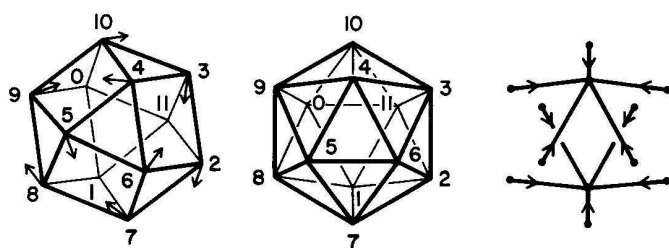


FIG. 4.9 – Représentation de l'icosaèdre et du cuboctaèdre à faces triangulaires et transformation topologique associée montrant qu'une déformation continue permet de passer d'une structure à l'autre.

L'icosaèdre et le décaèdre sont composés respectivement de 20 et 5 tétraèdres. Ainsi, de telles structures peuvent être formées à partir d'un agrégat cfc en introduisant des mâcles joignant les différents tétraèdres : 30 pour un icosaèdre et 5 pour un décaèdre. Ces mâcles apportent à l'agrégat une énergie supplémentaire (*énergie en excès*). Pour faire disparaître les défauts de fermeture (*coins entrants au niveau des mâcles énergétiquement défavorables*), l'agrégat va se déformer en ajoutant une énergie élastique. Par ailleurs, comme nous pouvons le remarquer sur la figure 4.9, une transformation topologique simple de l'icosaèdre peut donner naissance à un cuboctaèdre à faces triangulaires.

Dans le cas des agrégats de petite taille, la forme la plus stable est l'icosaèdre. Quand la taille augmente, l'énergie élastique devient importante et l'agrégat va chercher à réduire le nombre de mâcles en se relaxant en décaèdre. Pour des tailles plus importantes, l'agrégat va minimiser son énergie de surface (*énergie dominante*) en respectant le critère de construction de Wulff.

Après ce petit rappel de différentes formes d'équilibre pouvant être adoptées par des agrégats nanométriques, nous allons nous attacher à mettre en évidence la forme la plus stable et la structure cristallographique des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  préformés en phase gazeuse. Pour ce faire, nous avons fait appel à la microscopie électronique en transmission en mode haute résolution et en mode diffraction électronique.

### Microscopie électronique en transmission à haute résolution

Dans ce mode, le réseau cristallin d'un agrégat peut être observé. Les images obtenues sont traitées grâce au logiciel *DigitalMicrograph*. En particulier, nous avons effectué des transformations de Fourier numériques des clichés pour obtenir les distances inter-réticulaires. La figure 4.10 présente les images HRTEM (*réalisées sur un microscope JEOL 2010 F de l'INSA*) de 4 agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  et les transformées de Fourier correspondantes. Les distances inter-réticulaires obtenues sont résumées dans le tableau 4.3. Les incertitudes totales prennent en compte les incertitudes liées aux mesures des distances inter-réticulaires et celles dues au microscope élec-

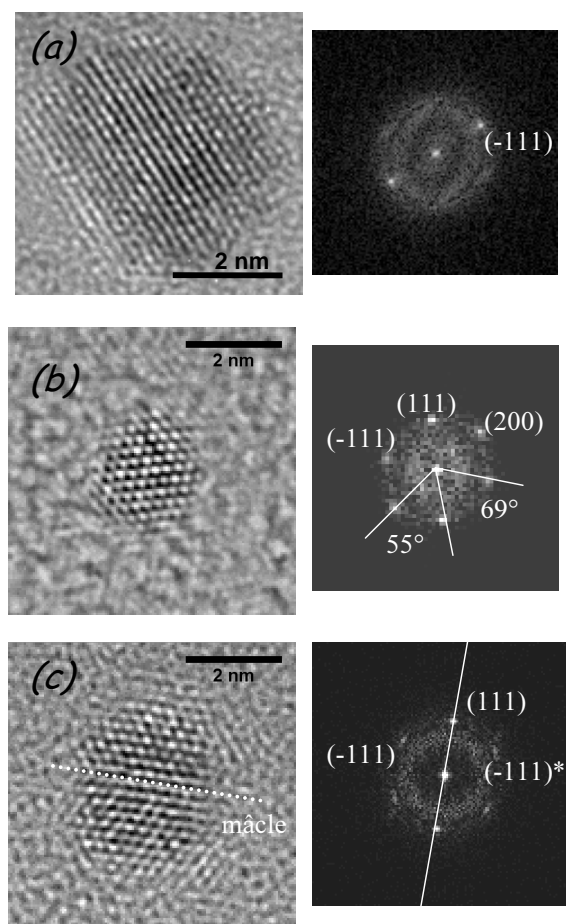


FIG. 4.10 – Images à haute résolution (HRTEM) d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  et transformées de Fourier correspondantes. L'agrégat (b) est facetté sous forme d'un octaèdre tronqué. Sur l'image (c) on voit clairement la présence d'une mâcle suivant le plan atomique (111).

tronique.

L'image 4.10(a) présente une vue suivant la direction cristallographique [110] de l'agrégat. Seuls les plans (-111) sont visibles. La transformée de Fourier donne la distance entre plans atomiques :  $d_{-111} = 2,26 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . Sur l'image 4.10(b), l'agrégat est caractérisé par un facettage proche de celui prévu par Wulff pour un octaèdre tronqué. Ce dernier est observé suivant une direction proche de [0-11] et on distingue clairement les plans (111), (200) et (-111) du  $Co_{50}Pt_{50}$  de structure cristalline  $A_1$ . Les distances inter-réticulaires obtenues à partir de la transformée de Fourier sont :  $d_{111} = 2,26 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $d_{-111} = 2,26 \pm 0,05 \text{ \AA}$  et  $d_{200} = 1,96 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . Quant aux angles entre plans, ils sont de l'ordre de  $55^\circ$  entre plans (200) et (111) et de  $69^\circ$  entre (111) et (-111). Ces valeurs sont très proches de celles correspondant à l'état massif.

L'agrégat c présente une mâcle suivant le plan atomique (111) (Figure 4.10(c)). Son observation suivant une direction proche de [01-1] met en évidence deux familles de plans atomiques symétriques : (-111) (appartenant à un monocristal) et (-111)\*

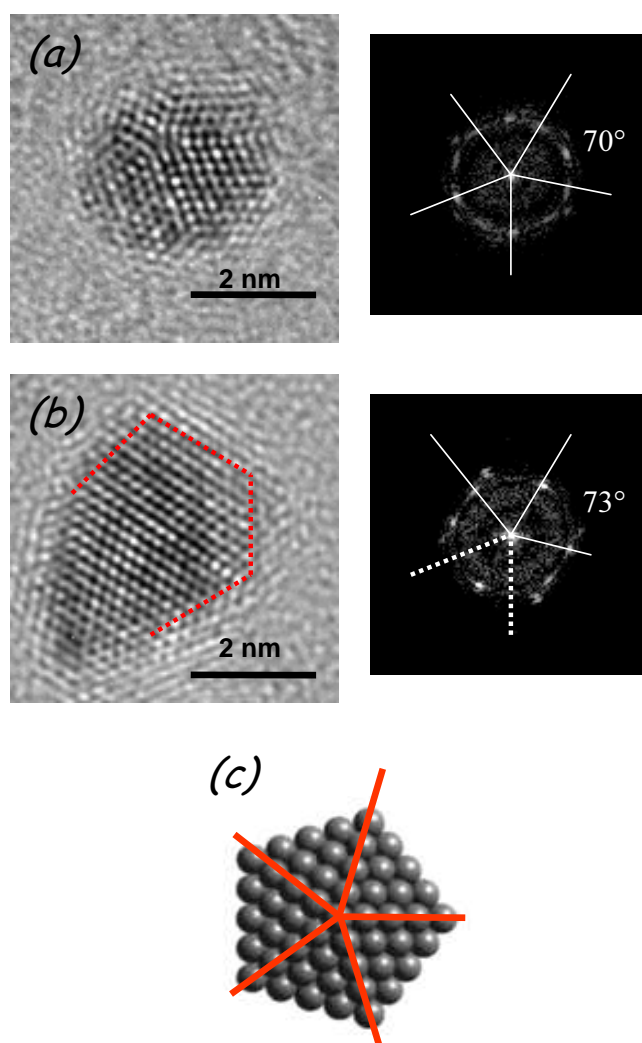


FIG. 4.11 – *Micrographies HRTEM de deux décaèdres  $Co_{50}Pt_{50}$  vus de dessus et transformées de Fourier correspondantes. L'agrégat (a) présente un décaèdre de forme pentagonale complète. L'image (b) met en évidence le début d'une relaxation vers une forme d'octaèdre tronqué (les deux mâcles disparues sont représentées sur la transformée de Fourier par des traits en pointillés). (c) Représentation schématique du décaèdre observé sur l'image (a).*

(appartenant à l'autre). La transformée de Fourier donne:  $d_{111} = 2,25 \pm 0,05 \text{ \AA}$  et  $d_{-111} = 2,27 \pm 0,05 \text{ \AA}$ .

Sur la figure 4.11(a), on distingue nettement un décaèdre vu de dessus. Il est constitué de 5 tétraèdres. Les distances inter-réticulaires obtenues par la transformée de Fourier correspondent aux plans atomiques (111) et (200).

Pour des tailles importantes, le décaèdre peut avoir une forme pentagonale in-

$d_{hkl}(\text{Å})$				
Plans	phase $A_1$	agrégat a	agrégat b	agrégat c
(111)	2,214	$2,26 \pm 0.05$	$2,26 \pm 0.05$	$2,25 \pm 0.05$
(200)	1,918	-	$1,96 \pm 0.05$	-
(-111)	2,214	-	$2,26 \pm 0.05$	$2,27 \pm 0.05$

TAB. 4.3 – Distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  obtenues à partir de la diffraction électronique.

complète. Dans ce cas, l'agrégat cherche à minimiser son énergie en diminuant le nombre de mâcles. Comme nous pouvons le remarquer sur la figure 4.11(b), ce phénomène est caractérisé par le début d'une relaxation pour adopter une forme d'octaèdre tronqué [174]. Dans ce contexte, une relaxation d'une forme icosaédrique vers une forme décaédrique a été observée pour des particules FePt [178].

En conclusion, compte tenu des incertitudes, la microscopie électronique en mode haute résolution (HRTEM) ne permet pas de trancher sur la structure cristalline des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  du fait des faibles écarts entre distances inter-réticulaires correspondant aux structures  $A_1$  et  $L1_0$ . Par ailleurs, à la lumière des résultats obtenus par plusieurs groupes sur des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  préparés par voie physique ou par voie chimique (*voir la partie introductive de ce chapitre*), nous pouvons pencher pour la structure cfc chimiquement désordonnée  $A_1$ . Pour confirmer cette phase, nous avons fait appel à la diffraction électronique.

### Diffraction électronique

Elle a été réalisée sur une couche de 6 nm d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  déposés sur une grille de cuivre carbonée dans les mêmes conditions que celles de l'échantillon utilisé pour HRTEM. Le cliché de diffraction obtenu (Figure 4.12) se présente sous forme d'un ensemble d'anneaux correspondant aux familles de plans atomiques dont les distances inter-réticulaires sont reportées dans le tableau 4.4. Les valeurs trouvées sont très proches de celles de la phase cfc chimiquement désordonnée ( $A_1$ ) de paramètre de maille  $a = 3.835 \text{ Å}$  [150]. En outre, dans le cas des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  de structure cristalline  $L1_0$ , on devrait voir les anneaux correspondant aux plans atomiques surstructuraux (001) et (110) compte tenu de l'observation simultanée de toutes les orientations possibles de diffraction. Or, ces plans atomiques sont absents sur le cliché de diffraction. Ceci nous permet de confirmer que les agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  possèdent une structure de type  $A_1$ . Comme nous pouvons le remarquer sur la figure, les anneaux obtenus sont assez larges du fait de la petite taille des agrégats déposés. D'autre part, l'anneau (200) est confondu avec l'anneau le plus intense (111). Ceci rend la détermination précise de sa position (*comprise entre 1,9 et 2,1 Å*) très délicate.

Ainsi, la microscopie électronique en transmission a mis en évidence que les agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$ , préformés en phase gazeuse et déposés à température ambiante, pos-

Distances inter-réticulaires (Å)		
Plans atomiques	phase $A_1$	mesure
(111)	2,214	$2,25 \pm 0.05$
(200)	1.918	$1,96 \pm 0.05$
(220)	1.356	$1,39 \pm 0.05$
(311)	1.156	$1.2 \pm 0.05$
(420)	0.855	$0.89 \pm 0.05$

TAB. 4.4 – Distances inter-réticulaires des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  extraites des anneaux de diffraction électronique.

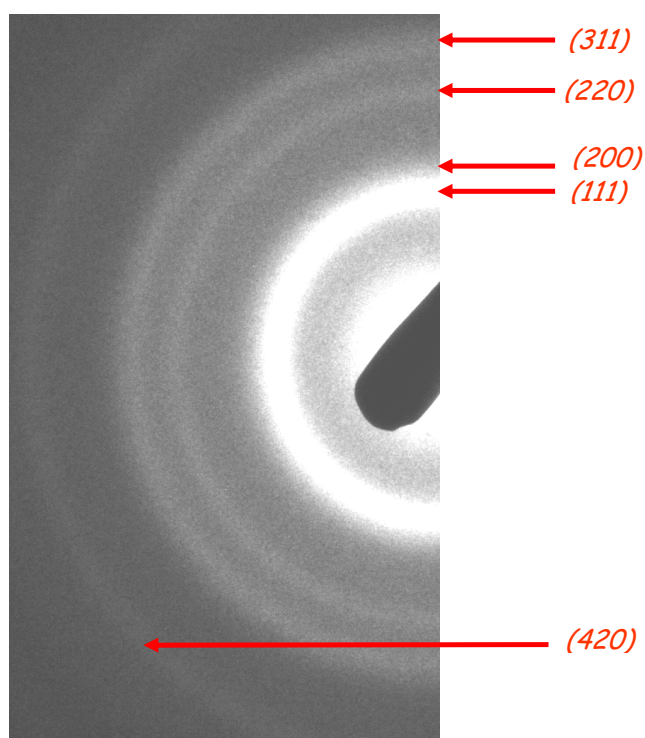


FIG. 4.12 – Diffraction électronique sur des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$ .



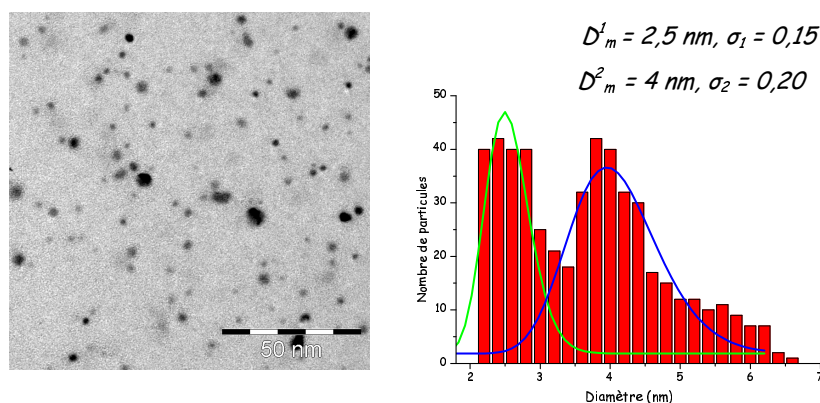


FIG. 4.13 – Image en microscopie électronique en transmission d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  déposés sur une grille de cuivre carbonée, puis recuits à  $650^\circ C$  pendant 2 heures et distribution de taille correspondante.

sèdent une structure cfc chimiquement désordonnée ( $A_1$ ) dans laquelle les atomes de cobalt et de platine sont disposés de façon aléatoire sur les sites du réseau cristallin. Les nanoparticules  $Co_{50}Pt_{50}$  préparées par voie chimique sont également cristallisées dans une structure de type  $A_1$  [179-182].

#### 4.2.5 Effet du recuit sur la structure cristallographique des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ : apparition de la phase $L1_0$

Les agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$ , observés en HRTEM, sont déposés ( $e = 0.5 \text{ \AA}$ ) sous ultra-vide sur une grille de cuivre carbonée dans des conditions identiques à celles de la grille qui a servi d'échantillon pour étudier la structure cristallographique des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  déposés à température ambiante. Avant d'être mis à l'air, les agrégats ont subi un recuit *in situ* ( $\sim 10^{-8} \text{ Torr}$ ) à une température de  $650^\circ C$  pendant 2 heures, permettant ainsi d'éviter toute contamination avant recuit. La température de recuit a été dictée par les résultats provenant de la littérature, cités dans l'introduction de ce chapitre. De plus, le recuit de l'échantillon après dépôt plutôt qu'au cours du dépôt (*dépôt à chaud*) présente l'avantage de limiter la diffusion des agrégats incidents et de là le phénomène de coalescence.

Malgré ceci, la microscopie électronique en transmission montre qu'un phénomène de coalescence entre agrégats adjacents s'est produit après recuit. Au vu de la figure 4.4, ce phénomène semble justifié compte tenu de la présence d'agrégats qui se touchent ou qui sont très proches les uns des autres. Ceci a donné naissance à une distribution de taille bimodale, avec deux diamètres médians ( $2,5 \text{ nm}$  et  $4 \text{ nm}$ ) (Figure 4.13).

Pour identifier la structure cristalline des agrégats, nous allons analyser les images obtenues en HRTEM. Sur la figure 4.14, les agrégats sont facettés et présentent différentes familles de plans atomiques. Les distances inter-réticulaires obtenues à partir des transformées de Fourier correspondantes ne permettent pas de

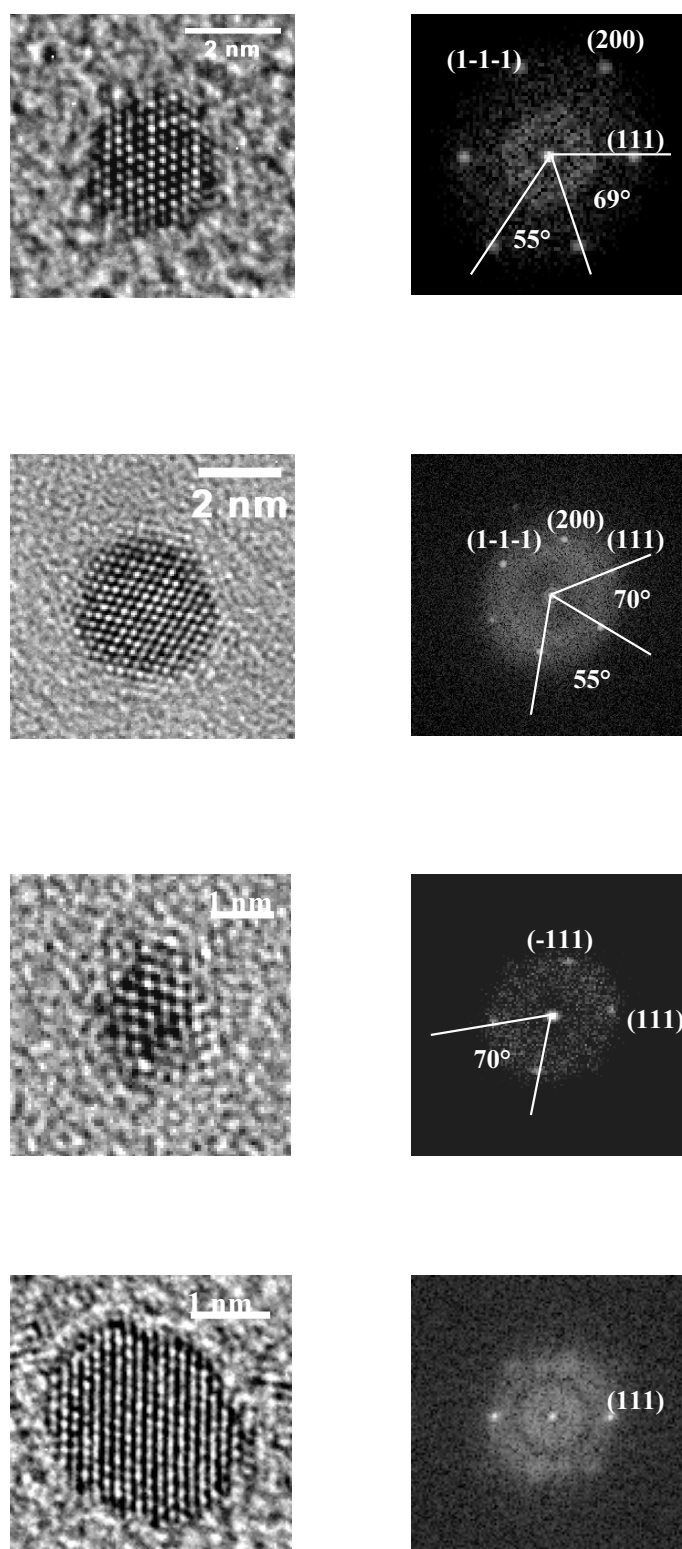


FIG. 4.14 – Images HRTEM d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  recuits à  $650^{\circ}C$  pendant 2 heures et transformées de Fourier correspondantes. Les agrégats, observés suivant la direction  $[01-1]$ , sont facettés sous forme d'octaèdres tronqués.

$d_{hkl}(\text{Å})$			
Plans	Phase $L1_0$	Mesure	incertitude
(001)	3,701	3,75	0.05
(110)	2,691	2,75	0.05
(111)	2,176	2,24	0.05
(200)	1,908	1,96	0.05
(002)	1,848	1,89	0.05
(201)	1,692	1,74	0.05
(202)	1,325	1,38	0.05
Angles entre plans			
(111)-(200)	55°	(200)-(201)	28°
(200)-(001)	89°	(201)-(001)	61°
(200)-(202)	46°	(001)-(202)	44°
(201)-(202)	17°	-	-

TAB. 4.5 – Distances inter-réticulaires et angles entre plans obtenus par transformées de Fourier des images HRTEM d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$ .

confirmer la mise en ordre chimique des agrégats après recuit (*évolution vers la phase  $L1_0$* ). En effet, les valeurs expérimentales des distances inter-réticulaires correspondant aux plans atomiques *fondamentaux* (111) et (200) ne coïncident pas avec les valeurs théoriques de celles de la phase tétragonale  $L1_0$  (Tableau 4.5). Comme mentionné précédemment, ce désaccord trouve son origine dans les incertitudes de mesures qui sont de l'ordre de 0.05 Å.

Par ailleurs, l'apparition de la tache (*spot lumineux*), correspondant aux familles de plans atomiques *surstructuraux* (110) sur la figure 4.15(a), met en évidence l'existence de la phase  $L1_0$  dans l'agrégat observé suivant la direction cristallographique [001]. En outre, sur les figures 4.15 et 4.16, nous pouvons remarquer que les colonnes atomiques n'ont pas toutes le même contraste. Observés suivant la direction [110], les agrégats présentent des familles de plans atomiques (001) qui sont *alternativement brillantes et sombres*. Comme précisé précédemment, l'origine de ces différences de contraste est liée à la nature chimique des atomes bombardés par le faisceau électronique incident. Autrement dit, en HRTEM, le contraste d'une colonne atomique dépend du carré du numéro atomique  $Z$  du matériau qui la constitue. Dans notre cas, l'alternance de contraste clair et foncé résulte d'une très grande différence entre le numéro atomique du cobalt ( $Z = 27$ ) et celui du platine ( $Z = 78$ ). Ainsi, la différence de contraste observée est une conséquence de la mise en ordre chimique  $L1_0$  des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$ , *phénomène observé pour la première fois sur ce système*.

Un décaèdre de forme pentagonale incomplète (*relaxation en octaèdre tronqué*) est représenté sur la figure 4.17(a). L'agrégat essaye de minimiser son énergie en diminuant le nombre de mâcles, responsables des défauts de fermeture qui sont énergétiquement défavorables. Comme nous pouvons le remarquer sur les figures

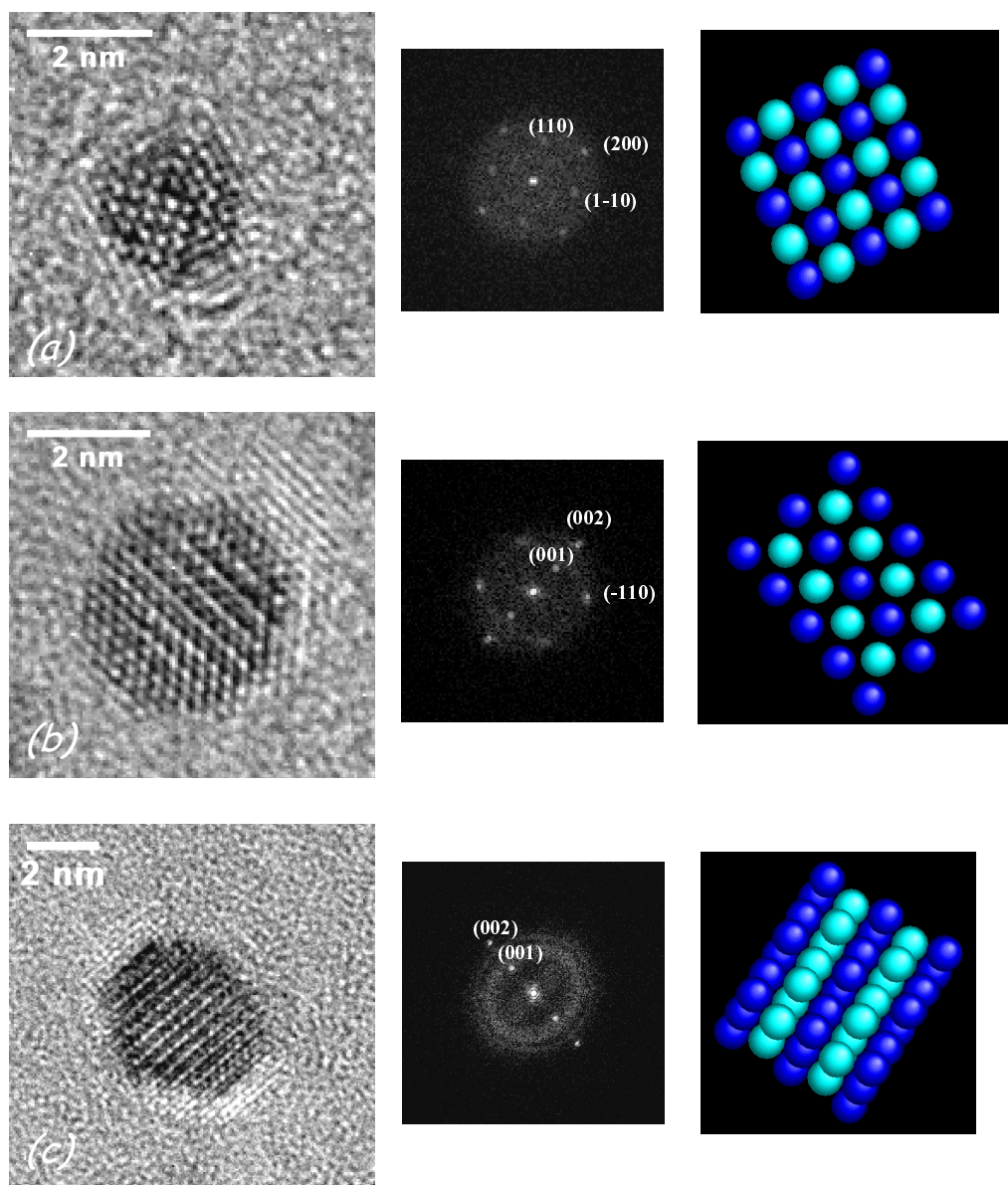


FIG. 4.15 – Images HRTEM d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  recuits sous UHV à  $650^{\circ}C$  pendant 2 heures et transformées de Fourier correspondantes : (a) Agrégat vu suivant  $[001]$ ; (b) et (c) Agrégats vus suivant  $[110]$ . Les trois schémas reproduisent l'arrangement des atomes de cobalt et de platine au sein des agrégats observés.

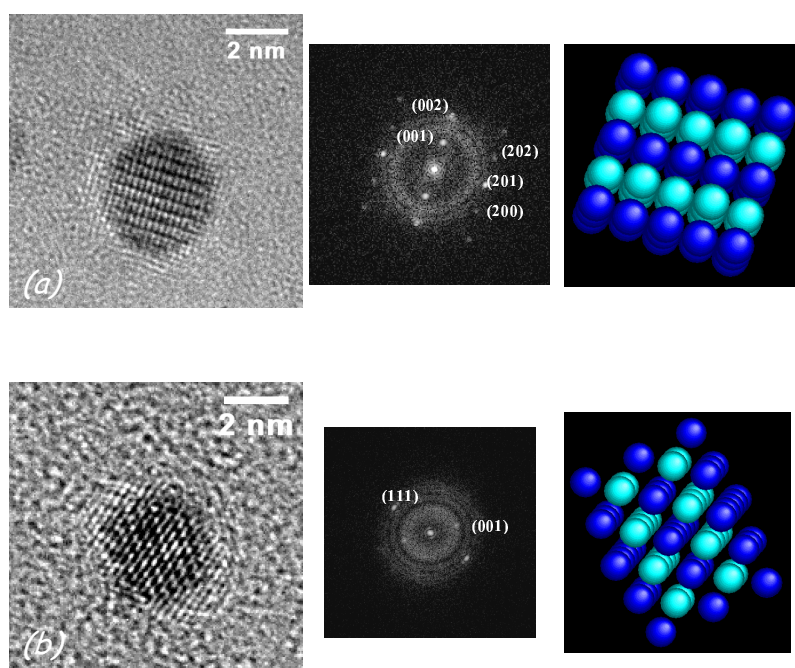


FIG. 4.16 – Images HRTEM de deux agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  recuits sous UHV à  $650^{\circ}C$  pendant 2 heures et transformées de Fourier correspondantes : les deux agrégats (a) et (b) sont observés suivant  $[010]$  et  $[-110]$ , respectivement. Les deux schémas représentent l'alternance de plans purs de cobalt et de platine dans la direction  $[001]$ .

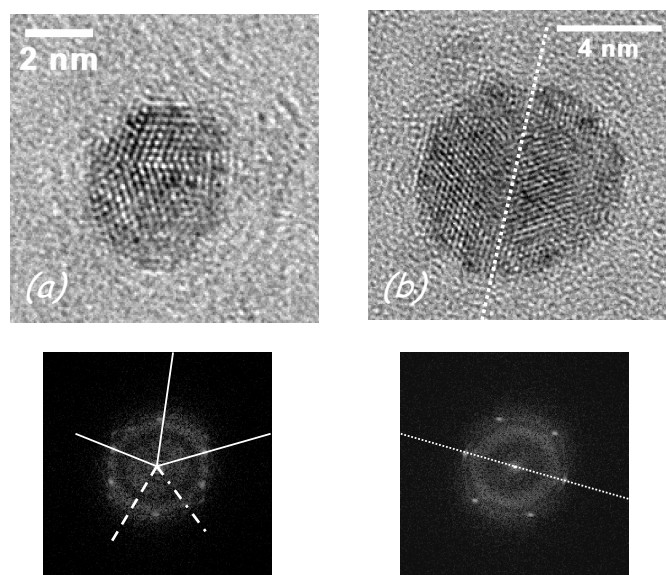


FIG. 4.17 – Images HRTEM de deux agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  recuits sous UHV à  $650^{\circ}C$  pendant 2 heures et transformées de Fourier correspondantes. Sur l'image (a), on distingue un décaèdre de forme pentagonale incomplète (les mâcles manquantes sont représentées sur la transformée de Fourier par des traits en pointillés). L'agrégat (b) est mâclé : le plan de symétrie (trait en pointillés) est suivant le plan atomique (111).

4.15 et 4.16, la taille des agrégats, cristallisés dans la phase tétragonale  $L1_0$  après recuit à 650 °C, s'étend sur une plage allant de 2 à 4 nm. De ce fait, pour les agrégats de petite taille, on peut espérer obtenir la phase  $L1_0$  après recuit à une température en-dessous de 650 °C compte tenu de la ségrégation de surface qui va être favorisée davantage par réduction de volume (*i.e augmentation du rapport surface/volume*). Par ailleurs, le dépôt des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  triés en masse (source récemment opérationnelle au laboratoire) devrait permettre de lever le problème de la distribution de taille. Dans ce contexte, une étude de la transition de phase  $A_1 \implies L1_0$  en fonction de la température mettra en évidence la température seuil à partir de laquelle la phase  $L1_0$  fait son apparition. Cette étude fera partie du travail de thèse de Nils Blanc.

## Conclusion

Nous avons étudié la composition atomique moyenne et les propriétés morphologiques et structurales des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  préformés en phase gazeuse. L'analyse par rétrodiffusion Rutherford (RBS) a montré que la composition des agrégats est très proche de celle du barreau cible (Co: 56%, Pt: 44%). La microscopie électronique en transmission, quant à elle, a permis de mettre en exergue la taille, la structure cristalline et la forme d'équilibre des agrégats avant et après recuit. Ainsi, les agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  déposés à température ambiante (*diamètre médian de 2,5 nm*) cristallisent dans une structure cfc chimiquement désordonnée ( $A_1$ ). À l'équilibre, ils sont facettés sous forme d'octaèdre tronqué. Après recuit à 650 °C pendant 2 heures, la coalescence des agrégats voisins conduit à une distribution de taille bimodale centrée autour de 2,5 et 4 nm. D'autre part, la structure cristalline des agrégats a évolué vers la phase tétragonale  $L1_0$  caractérisée par une mise en ordre chimique qui se traduit par un empilement de plans purs de cobalt et de platine dans la direction [001]. De plus, les agrégats sont facettés en adoptant une forme d'équilibre proche de l'octaèdre tronqué.

Après cette première étape de fonctionnalisation des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  (*approche Bottom-up*), nous allons nous pencher sur la deuxième étape qui consiste à les organiser sur des surfaces en les déposant sur substrat de graphite HOPG fonctionnalisé par nanolithographie par faisceau d'ions focalisés (nano-FIB).

## 4.3 Réseaux organisés bidimensionnels d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$

Dans les deux chapitres précédents, nous avons étudié l'organisation d'agrégats d'or sur substrats de graphite HOPG fonctionnalisés par nano-FIB. Les résultats principaux, obtenus à l'issue de cette étude, sont les suivants :

1. La nature et l'extension latérale des défauts FIB sont fortement liées à la dose d'ions par point : nanocratères pour les fortes doses ( $I_D > 5.10^4$  ions/pt),

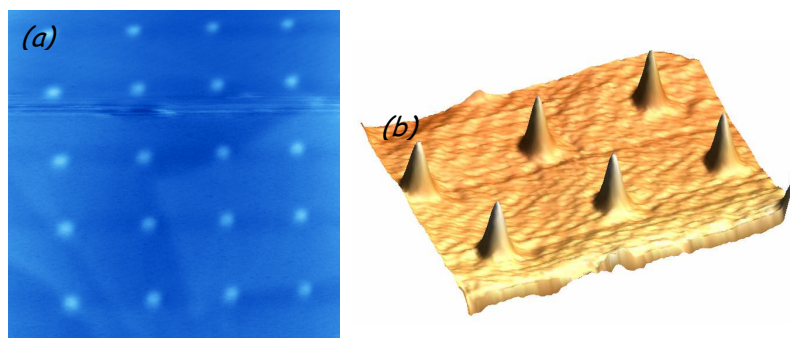


FIG. 4.18 – (a) Image UHV-STM ( $1,2 \mu\text{m} \times 1,2 \mu\text{m}$ ) de la morphologie d'un réseau de défauts créés par nano-FIB sur substrat de graphite HOPG :  $I_D = 10^4$  ions/pt,  $L_{def} = 300$  nm . (b) Zoom 3D montrant la régularité des protusions réalisées (extension latérale  $\sim 45$  nm et hauteur  $\sim 1,2$  nm).

- nanotrous pour les doses intermédiaires ( $10^4$  ions/pt  $< I_D < 5 \cdot 10^4$  ions/pt) et nanoprotusions pour les faibles doses ( $I_D < 10^4$  ions/pt);
2. Les agrégats incidents sont fortement sensibles à de petits défauts FIB ( $400 < I_D < 10^4$  ions/pt), conduisant ainsi à une meilleure organisation;
  3. En ajustant les paramètres expérimentaux mis en jeu (*flux d'agrégats incidents, taux de couverture de la surface du graphite HOPG, température du substrat pendant le dépôt, dose d'ions par point...*), nous pouvons contrôler la périodicité et la géométrie des réseaux de nanoparticules, ainsi que la taille et la morphologie d'amas d'agrégats.

À la lumière de ces résultats, la dose d'ions et la période des défauts choisies pour fonctionnaliser la surface du graphite HOPG sont respectivement fixées à  $10^4$  ions/pt et 300 nm pour la suite.

### 4.3.1 Fonctionnalisation du substrat de graphite HOPG

La figure 4.18 présente une image STM-UHV d'une zone ( $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ ) nanostructurée à température ambiante avec une dose d'ions de l'ordre de  $10^4$  ions/pt. La période des défauts  $L_{def}$  étant fixée à 300 nm.

Comme nous l'avons expliqué dans le deuxième chapitre de ce mémoire, la morphologie en forme de protusion des défauts FIB résulte de la création des paires de Frenkel (atome interstitiel/lacune) suivie de formation de liaisons  $sp^3$  entre atomes interstitiels appartenant à deux plans de graphène successifs. Ce phénomène entraîne un repliement du feuillet graphitique, conduisant ainsi à une expansion du volume de la zone endommagée. Sur l'image STM-UHV en 3D (Figure 4.18(b)), Les protusions sont d'une régularité remarquable et ont une extension latérale de 45 nm avec une hauteur d'environ 1,2 nm. Des progrès significatifs, effectués sur le nano-FIB (*en particulier la diminution de la taille de la sonde*), ont permis d'obtenir des défauts dont la qualité est nettement meilleure que celle des défauts réalisés

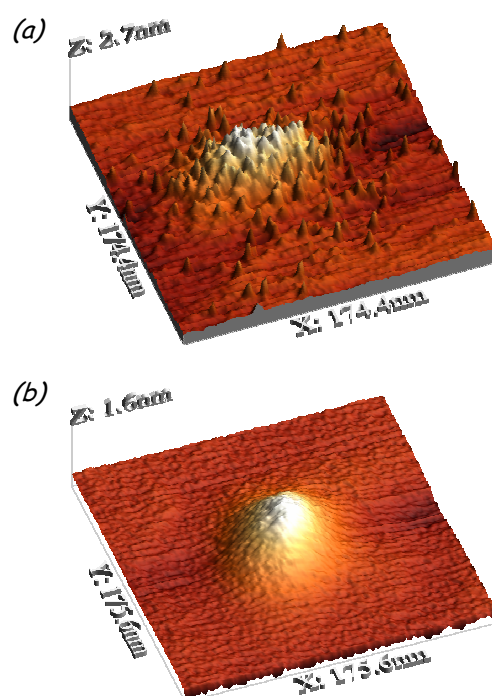


FIG. 4.19 – Zooms 3D sur un défaut FIB réalisé sur HOPG : (a) Avant amélioration du nano-FIB; (b) Après amélioration du nano-FIB.

sur la surface des échantillons présentés dans le deuxième chapitre. En effet, la comparaison des deux images de la figure 4.19 met en évidence l'absence de petites protubérances aux alentours des défauts FIB après les améliorations.

### 4.3.2 Organisation bidimensionnelle d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$

#### Vérification des conditions de notre approche

Comme dans le cas d'agrégats d'or, étudié dans le chapitre précédent, l'obtention de réseaux organisés bidimensionnels d'amas d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  par notre approche (*dépôt d'agrégats préformés en phase gazeuse sur substrats de graphite HOPG fonctionnalisés par nano-FIB*) est régie par les deux conditions suivantes : la diffusion des agrégats sur la surface du substrat et leur sensibilité aux défauts FIB.

Dans le but d'explorer ces deux comportements, nous avons déposé une submonocouche d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  ( $e = 0,2$  nm, flux  $F = 3,33 \cdot 10^{-3}$  nm/s) sur substrats de graphite HOPG vierges à deux températures différentes (300 K et 573 K). Dans ces conditions, on distingue nettement sur la figure 4.20, la formation d'amas ramifiés à base d'agrégats incidents. La présence de ces amas a pour origine la diffusion aisée des agrégats et/ou de petits amas d'agrégats dont l'interaction avec le substrat est suffisamment faible. D'autre part, la comparaison des deux dépôts montre clairement que la densité d'amas, présents sur la surface, a diminué de façon spectaculaire en augmentant la température de dépôt. Ceci confirme que la diffusion



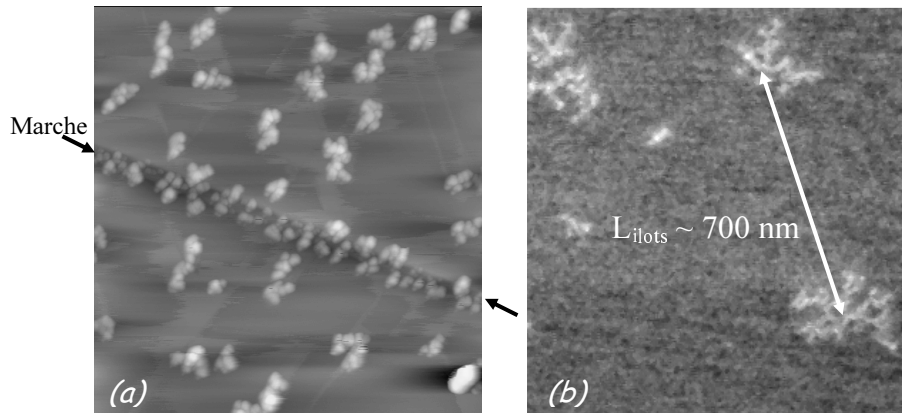


FIG. 4.20 – Images ( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ) de la morphologie de  $0,2 \text{ nm}$  d'agrégats  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  déposés à différentes températures, sur substrats HOPG : (a) Image TMAFM,  $T_{\text{dep}} = 300 \text{ K}$ ; (b) Image MEB,  $T_{\text{dep}} = 573 \text{ K}$ . La diffusion des agrégats s'est traduite par la formation d'amas. Notons aussi qu'en augmentant la température de dépôt, la densité d'amas a diminué. La distance entre îlots est représentée par une flèche sur l'image (b).

d'amas d'agrégats est un processus thermiquement activé. La sensibilité des agrégats  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  aux défauts FIB, agissant vis-à-vis des agrégats incidents de façon identique à celle des marches atomiques (*piégeage des agrégats diffusants*), est mise en évidence par l'alignement des agrégats le long d'une marche naturelle présente sur la surface du substrat de graphite HOPG utilisé (Figure 4.20(a)).

Après avoir vérifié les deux conditions clés de notre approche concernant les agrégats  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ , ces derniers vont être déposés sur un substrat HOPG fonctionnalisé par nano-FIB.

### Dépôt d'agrégats $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ sur HOPG fonctionnalisé

Les conditions de dépôt sont précisées sur le tableau 4.6. La figure 4.21(a) présente une image TMAFM d'une épaisseur de  $0,2 \text{ nm}$  d'agrégats  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  déposés à  $573 \text{ K}$ , sur substrat de graphite HOPG fonctionnalisé par nano-FIB avec une dose d'ions de  $10^4$  ions /point. Les réseaux organisés de défauts réalisés sur la surface du substrat ont une période de  $300 \text{ nm}$ .

La diffusion des agrégats déposés associée à une forte sensibilité aux petits défauts FIB, dont la morphologie est en forme de protusions nanométriques, ont permis de remplir tous les défauts d'agrégats et d'obtenir ainsi une organisation bidimensionnelle d'amas d'agrégats  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ . Néanmoins, des événements de nucléation homogène, qui ont eu lieu hors défauts FIB, ont entraîné la formation de petits amas d'agrégats entre défauts. On assiste alors à une dégradation de l'organisation des nanoparticules. Il est important de noter ici que le choix des paramètres expérimentaux optimaux, permettant d'obtenir une meilleure organisation pour une

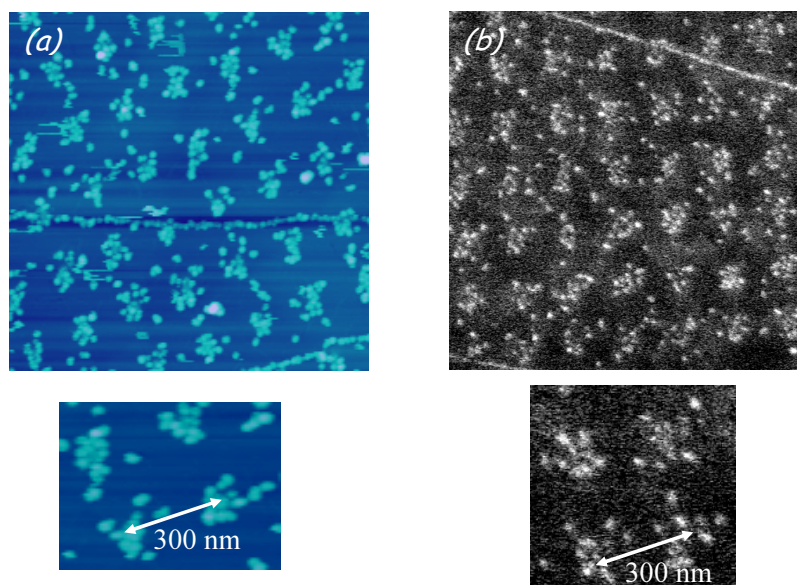


FIG. 4.21 – Images ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) de la morphologie du dépôt d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  ( $e = 0,2 \text{ nm}$ ) à  $573 \text{ K}$ , sur HOPG fonctionnalisé par nano-FIB ( $I_D = 10^4 \text{ ions/pt}$ ,  $L_{def} = 300 \text{ nm}$ ): (a) Image TMAFM, diamètre moyen des agrégats avoisinant  $15 \text{ nm}$ ; (b) Image MEB, diamètre moyen des agrégats est d'environ  $5 \text{ nm}$ . La surestimation du diamètre moyen dans le cas de l'image TMAFM est due au problème de convolution pointe-agrégat.

Pression du gaz rare (He)	35 mbar
Puissance du laser (Nd-YAG)	0,8 W
Vitesse de dépôt	$3,33 \cdot 10^{-2} \text{ \AA/s}$
Température de dépôt	573 K
Pression de la chambre de dépôt	$\sim 10^{-9} \text{ Torr}$

TAB. 4.6 – Conditions de synthèse et de dépôt des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  sur HOPG fonctionnalisé par nano-FIB.

période de défauts de 300 nm, a été fait sur la base des résultats obtenus dans le cas d'agrégats d'or traité dans le troisième chapitre. En effet, la distance entre îlots, estimée à partir de la figure 4.20(b), est très supérieure à la période des défauts ( $L_{ilots} \sim 700 \text{ nm} > L_{def} = 300 \text{ nm}$ ). De ce fait, la présence de petits amas entre défauts FIB ne peut être attribuée qu'à l'état de surface du substrat de graphite HOPG utilisé. La densité moyenne de défauts, naturellement présents sur la surface d'un substrat de bonne qualité (*provenant de la compagnie Carbone Lorraine dans notre cas*), peut être estimée à  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Au vu de la figure 4.21, la densité d'agrégats et/ou de petits amas présents entre défauts FIB, équivalente à la densité de défauts naturels, doit être de l'ordre de  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Une technique pour mettre en évidence ces défauts est de recuire le graphite HOPG à l'air, ce qui permet de créer des nanotrous sur sa surface par oxidation [183].

Par ailleurs, les amas organisés en réseaux sont constitués de la juxtaposition d'agrégats individuels dont la hauteur moyenne, obtenue par analyses TMAFM, est de l'ordre de 5 nm. Leur diamètre moyen est d'environ 15 nm. Bien entendu, cette valeur, dite *diamètre apparent*, est surestimée compte tenu du phénomène de convolution pointe-particule, problème inhérent dans le cas de la microscopie à force atomique (*voir annexe A*). Ainsi, les analyses TMAFM ont été utilisées pour mesurer la hauteur des nanoparticules. Quant à l'extension latérale, elle a été calculée grâce aux mesures MEB et/ou TEM. L'image MEB (Figure 4.21(b)) permet d'estimer le diamètre moyen réel des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  au sein des amas. Il est de l'ordre de 5 nm. Cette valeur représente la limite de résolution du MEB utilisé. En conséquence, le diamètre moyen et la hauteur moyenne obtenus confirment que les agrégats déposés possèdent une forme sphérique.

Comme nous pouvons le remarquer sur la figure 4.21, la qualité de l'organisation d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  sur HOPG fonctionnalisé par nano-FIB est altérée par la présence de petits amas localisés entre défauts FIB. Ainsi, pour améliorer l'organisation, il faut faire disparaître ces petits amas. Pour ce faire, nous avons procédé à une série de recuits successifs afin d'obtenir une meilleure organisation. De plus, ce traitement thermique peut présenter un avantage tout à fait considérable. Il s'agit de favoriser l'évolution des amas d'une forme ramifiée vers une forme plus ou moins compacte et d'initier la transition de phase des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$ , constituant les amas localisés autour des défauts FIB, d'une structure cfc chimiquement désordonnée ( $A_1$ ) à une structure tétragonale chimiquement ordonnée ( $L1_0$ ) compte tenu des résultats obtenus dans la première partie de ce chapitre.

L'échantillon a été recuit sous vide poussé ( $\sim 10^{-8}$  Torr) à différentes températures (773 et 973 K) pendant 2 heures. Nous allons nous pencher sur l'étude de l'effet de ce post-recuit sur la morphologie des réseaux d'amas d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$ , ainsi que sur la structure cristallographique des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  piégés par les défauts FIB.

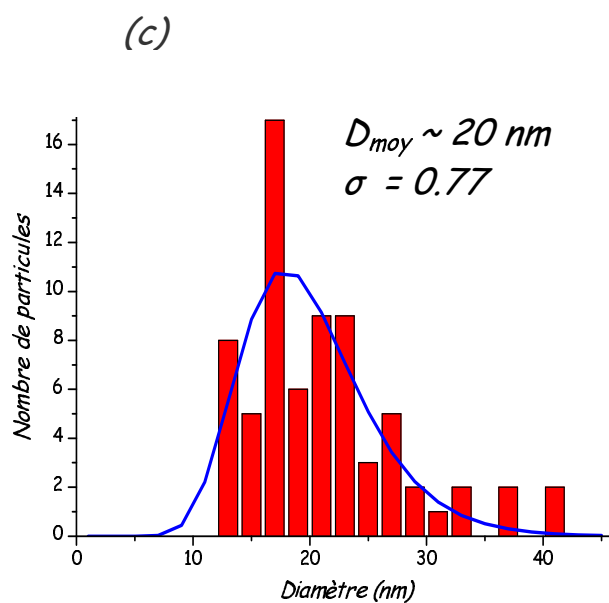
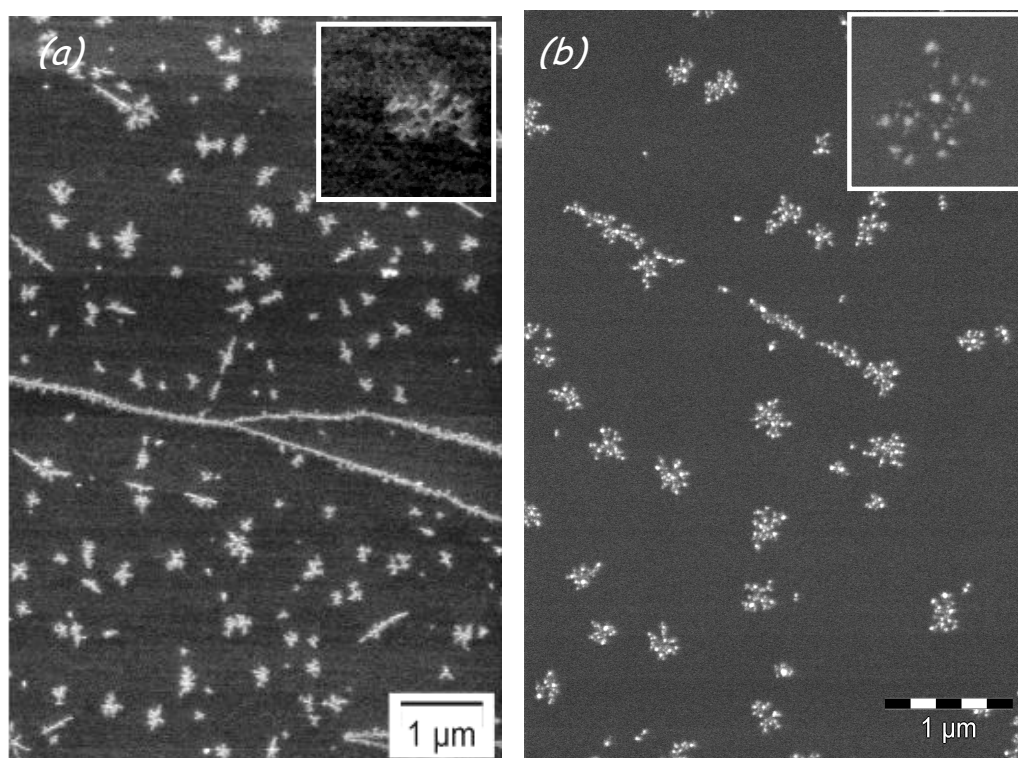


FIG. 4.22 – Images MEB de la morphologie de dépôt d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  ( $e = 0,2$  nm) à 573 K, sur HOPG vierge : (a) Avant recuit. (b) Après recuit à 973 K pendant 2 heures. (c) Histogramme de taille correspondant à l'image (b).

## Effet du post-recuit sur la morphologie de l'organisation 2D d'amas d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$

Dans le but de mieux comprendre l'effet du post-recuit sur l'organisation, nous avons analysé et ensuite comparé l'évolution de la morphologie des amas ramifiés obtenus sur une zone de graphite HOPG vierge (*sans défauts FIB*) et sur une zone de graphite HOPG fonctionnalisée par nano-FIB. La figure 4.22 présente des images MEB d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  déposés sur une zone HOPG vierge à 573 K et après un processus de recuit sous UHV à 973 K. Avant recuit, de larges amas ramifiés sont observés sur la surface HOPG vierge. Ces derniers sont constitués de la juxtaposition d'agrégats nanométriques de diamètre moyen avoisinant 10 nm. Comme mentionné précédemment, les agrégats incidents diffusent sur la surface et s'agrègent pour donner naissance à des structures de forme ramifiée. Après recuit, la densité d'amas présents sur la surface a diminué de façon significative (Figure 4.22(b)). Cette diminution ne peut être expliquée que par la disparition de petits amas d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$ . À ce stade, deux hypothèses peuvent être envisagées :

1. Les petits amas peuvent diffuser et être capturés par de gros amas rencontrés au cours de leur diffusion sur la surface du substrat (coalescence dynamique). Bien entendu, ce processus doit entraîner des modifications au niveau de la morphologie des amas, en particulier l'augmentation de leur extension latérale.
2. Les petits amas peuvent diffuser et se ré-évaporer avant leur capture par de gros amas [139].

Sur la figure 4.22(b), on voit clairement l'évolution de la morphologie des amas avec la température, notamment l'augmentation de leur extension latérale. En effet, le diamètre moyen des agrégats au sein des amas est passé de 10 nm (avant recuit) à 20 nm (après recuit) (Figure 4.22(c)). Ceci est dû au phénomène de coalescence entre agrégats voisins. Compte tenu de ces évolutions, la première hypothèse (*diffusion + capture*) semble la plus plausible pour expliquer l'absence de petits amas après recuit qui a conduit à la diminution de la densité d'amas.

Par ailleurs, la température a modifié de façon tout à fait observable la structure interne des amas. Après recuit, les amas de forme ramifiée se sont relaxés sous forme de nanoparticules de forme sphérique. Ce processus trouve son origine dans la fragmentation déclenchée par la coalescence entre agrégats adjacents au sein des bras des amas. Même si cette restructuration des amas ramifiés ne constitue pas le centre de notre étude, nous insistons sur le fait que les morphologies obtenues ne sont pas surprenantes compte tenu des études effectuées par C. Bréchnignac et ses collaborateurs [184]. Il s'agit d'une transition vers des formes compactes qui peut être initiée par les mécanismes suivants :

### L'évaporation-condensation

En règle générale, l'évolution au cours du temps de la relaxation par évaporation-condensation entraîne un processus de coalescence suivi de fragmentation des amas ramifiés en un certain nombre d'îlots de plus petites dimensions. Dans ce cas, les

atomes constituant les petits îlots dont la pression de vapeur est assez importante peuvent condenser sur les gros îlots. À l'équilibre, on retrouve des nanostructures de forme circulaire sans mémoire de la forme ramifiée initiale.

### la diffusion périphérique

Elle traduit la mobilité des atomes constituant les amas qui cherchent une position énergétiquement favorable. En effet, dans ce cas, un atome à la surface d'un îlot ayant peu de voisins a la possibilité de briser certaines liaisons pour atteindre un site voisin où il en recrée plus. La restructuration d'un amas ramifié est régie par la diffusion sur sa surface des atomes qui le constituent : c'est la *diffusion périphérique*. Cette dernière peut être interprétée par deux modèles théoriques :

- **Modèle microscopique** qui envisage la diffusion périphérique d'un point de vue atomique, avec des probabilités de saut pour un atome de surface d'un site vers un autre site. La probabilité de saut dépend du nombre de liaisons coupées par le saut et du nombre de liaisons reformées après le saut [185].
- **Modèle macroscopique** : il se base sur l'équation de Mullins [142] qui donne le flux d'atomes de surface en fonction du gradient local de courbure de la surface. Ce mécanisme homogénéise le rayon de courbure de manière à rendre la forme finale circulaire, tout en conservant la mémoire de la forme ramifiée initiale.

Pour déterminer le processus dominant, Irisawa et al. [185] ont étudié l'évolution temporelle du rayon de coupure  $\xi$  (largeur des bras des amas) lors de la relaxation thermique des structures fractales bidimensionnelles. Ils ont montré que l'évolution suit la loi d'échelle suivante :

$$\xi \propto t^\alpha \quad (4.12)$$

où  $\alpha$  est un paramètre dont la valeur dépend du mécanisme de relaxation :

- $\alpha = 1/2$  pour l'évaporation condensation
- $\alpha = 1/4$  pour la diffusion périphérique

Au cours des simulations et dans le cas de la diffusion périphérique, les bras des amas grossissent ( $\xi$  augmente) puis se cassent en un certain nombre de fragments en fonction de leur rayon de courbure. À l'équilibre, une série de nanostructures de forme circulaire est obtenue.

Dans notre cas, l'analyse et la comparaison des deux zones représentées sur les images 4.22(a) et (b) mettent en évidence la fragmentation des branches des amas et la formation de nanoparticules adoptant la forme d'équilibre la plus stable, à savoir la forme sphérique. En outre, la quantité de matière au sein des amas et la mémoire des structures fractales sont conservées au cours du processus de relaxation thermique. Il en ressort que le mécanisme de relaxation dominant est la diffusion périphérique des atomes de surface constituant les amas. Ce mécanisme a été prédit théoriquement par N. Combe et al. [141]. Dans ce contexte, son travail de thèse [144] a montré qu'à haute température, de nombreux crans (*présents sur le périmètre de*

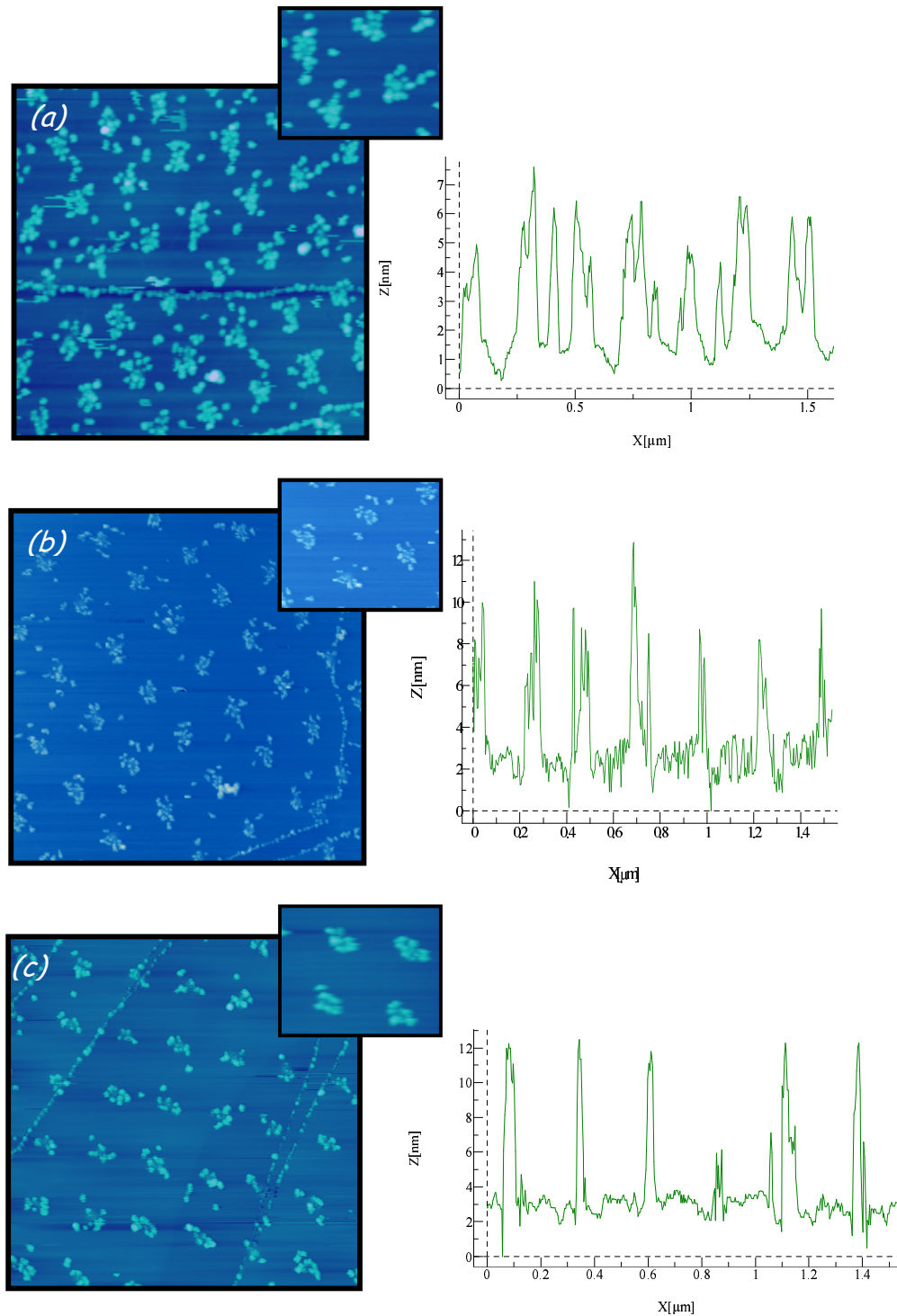


FIG. 4.23 – Images ( $1,8 \mu\text{m} \times 1,8 \mu\text{m}$ ) d'évolution de la morphologie de l'organisation de dépôt d'agrégats  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  ( $e = 0,2 \text{ nm}$ ) à 573 K, sur HOPG fonctionnalisé par nano-FIB et profils lignes correspondants : (a) Image TMAFM avant recuit; (b) Image STM-UHV après recuit à 773 K pendant 2 heures; (c) Image TMAFM après recuit à 973 K pendant 2 heures.

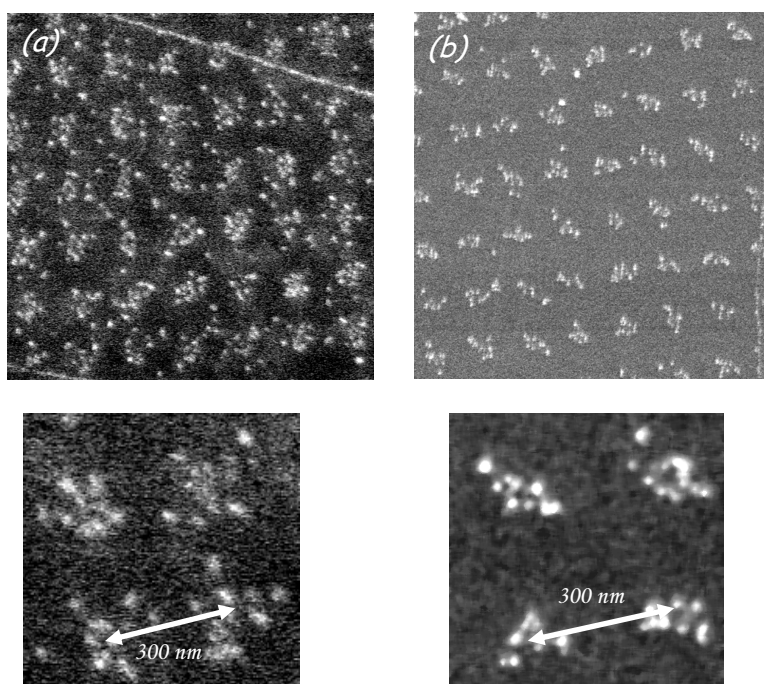


FIG. 4.24 – Images MEB de la morphologie de 0,2 nm d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  déposés à 573 K, sur HOPG fonctionnalisé par nano-FIB : (a) Avant recuit; (b) Après recuit sous UHV à 973 K penadant 2 heures.

*l'agrégat*) forment autant de pièges potentiels pour les atomes, permettant ainsi une diffusion atomique le long du périmètre de l'agrégat. Dans ce cas, la cinématique du processus de coalescence est décrite par l'équation de Mullins. À l'opposé, à basse température, la présence de facettes limite le nombre de pièges et de là l'efficacité de la diffusion atomique.

Concernant l'évolution de la morphologie des réseaux organisés bidimensionnels d'amas d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  sous l'effet du post-recuit, il semble que les mêmes phénomènes, responsables des modifications morphologiques des amas d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  présents sur HOPG vierge, se soient produits. En effet, les images 4.23(b) et (c) montre nettement la disparition de petits amas localisés entre défauts FIB en augmentant la température. Ceci s'est traduit par une amélioration notable de l'organisation. Comme expliqué précédemment, la diffusion de petits amas, créés *a priori* par nucléation homogène entre défauts suivie de leur capture par de gros amas, localisés autour des défauts FIB, se présentent comme une explication raisonnable pour cette évolution. Les amas étant constitués de la juxtaposition de nanoparticules individuelles, les analyses MEB et les profils TMAFM ont mis en exergue que le diamètre moyen et la hauteur moyenne des nanoparticules sont de l'ordre de 5 nm (avant recuit) et 10 nm (après recuit), respectivement (Figures 23 et 24). Cette évolution confirme que la coalescence entre nanoparticules voisines a eu lieu au cours du traitement thermique.

Nous pouvons donc remarquer qu'après recuit, le diamètre moyen des nanoparticules, constituant les amas organisés en réseaux 2D, est d'environ 10 nm alors qu'il



est de l'ordre de 20 nm dans le cas des amas obtenus sur HOPG vierge. Cette différence peut être expliquée en se basant sur la nature des interactions s'instaurant entre les agrégats déposés et la surface du substrat. En effet, dans le cas de HOPG vierge, la liaison  $\pi$  est insuffisante pour piéger les agrégats incidents. De ce fait, les agrégats peuvent diffuser sur la surface, se rencontrer et coalescer pour donner naissance à des amas ramifiés.

Compte tenu de la température du recuit, avoisinant 973 K (*régime haute température*), le processus de coalescence est essentiellement régi par la diffusion de surface des atomes constituant les agrégats adjacents (*diffusion périphérique*).

Dans le cas du graphite HOPG fonctionnalisé par nano-FIB, la faible dose d'ions envoyés sur la surface ( $10^4$  ions/pt) conduit à l'augmentation du volume de la zone irradiée en introduisant des liaisons  $sp^3$  (*voir chapitre 2*), ce qui confère à cette dernière un caractère amorphe (*apparition des liaisons  $\sigma - \pi$  sur la surface*). Ces liaisons agissent comme des pièges pour les agrégats déposés. Ce comportement est similaire à celui du carbone amorphe qui figent les agrégats déposés à leurs points d'impact. Les agrégats incidents sont ainsi immobiles [186]. De cette manière, les agrégats qui tombent directement sur les défauts FIB et ceux qui rencontrent ces derniers au cours de leur diffusion se retrouvent piégés par ces puits de potentiel.

Lors du recuit, les agrégats localisés autour des défauts n'arrivent pas à diffuser ou ne diffusent que très peu. Par conséquent, la coalescence se limite aux agrégats adjacents, ce qui explique la petite taille des nanoparticules formant les amas organisés en réseaux, comparée à la taille de celles constituant les amas créés sur HOPG vierge.

### **Effet du post-recuit sur la structure cristalline des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ piégés par les défauts FIB**

Dans le cas particulier des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$ , le recuit a eu un second effet particulièrement intéressant pour les applications potentielles en terme de stockage magnétique à ultra haute densité. Il s'agit de la transition d'une phase cfc chimiquement désordonnée ( $A_1$ ) à une phase tétragonale chimiquement ordonnée ( $L1_0$ ). Pour mettre en évidence cette structure, nous avons analysé les transformées de Fourier des images HRTEM obtenues sur des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  piégés par les défauts FIB. Au vu des résultats précédents, les agrégats observés sont déposés sur une zone HOPG nanostructurée par nano-FIB dont la structure est quasi-identique à celle du carbone amorphe. Ainsi, on peut s'attendre aux mêmes résultats obtenus dans le cas des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  déposés sur des grilles de cuivre recouvertes d'une fine couche de carbone amorphe. *Soulignons que les observations HRTEM ont été effectuées sur un microscope électronique TOPCON 002B du laboratoire. Quant aux grilles étudiées précédemment, les observations ont été réalisées sur un microscope JEOL 2010 F de l'INSA.*

Pour observer l'échantillon au microscope électronique en transmission, nous avons fait appel à une méthode de préparation basée sur un procédé de collage-arrachement: une grille de cuivre carbonée est légèrement enduite de colle, puis appliquée sur l'échantillon. La grille est ensuite enlevée de la surface de l'échantillon

après un certain temps (*quelques minutes*), nécessaire au durcissement complet de la colle. Ce procédé permet ainsi d'obtenir sur la grille quelques feuillets de graphite avec les zones fonctionnalisées par nano-FIB. L'inconvénient majeur de cette technique est la destruction de l'échantillon. C'est la raison pour laquelle elle a été utilisée dans la dernière étape de recuit.

Sur la figure 4.25, les agrégats, vus suivant la direction [01-1], présentent des familles de plans atomiques (111). La distance inter-réticulaire moyenne, obtenue à partir des transformées de Fourier correspondantes, est  $d_{111} = 2,21 \pm 0.05$  Å. De plus, ils sont facettés sous forme d'octaèdres tronqués.

Par ailleurs, l'apparition de la tache, correspondant aux familles de plans atomiques surstructuraux (001), sur les transformées de Fourier des agrégats de la figure 4.26 révèle l'existence de la phase  $L1_0$ . Observés suivant la direction cristallographique [110], ces trois agrégats présentent des familles de plans atomiques (001) qui sont à peine alternativement claires et foncées. Il semble que l'épaisseur des zones de graphite arrachées n'ait pas permis d'obtenir *une alternance claire et nette de contraste sombre et brillant*, caractéristique de la mise en ordre chimique des atomes de cobalt et de platine.

Les distances inter-réticulaires moyennes, obtenues grâce aux transformées de Fourier, sont :

- ◇  $d_{001} = 3,77 \pm 0.05$  Å;
- ◇  $d_{002} = 1,9 \pm 0.05$  Å.

## Conclusion

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que notre approche pouvait être étendue à d'autres agrégats que les agrégats d'or, en particulier les agrégats magnétiques  $Co_{50}Pt_{50}$  de par leur intérêt technologique.

Dans ce chapitre, nous avons étudié dans un premier temps la morphologie, la composition atomique moyenne et la structure cristallographique de ces agrégats. Ces derniers possèdent un diamètre médian d'environ 2,5 nm, une composition atomique très proche de celle du barreau et en accord avec le résultat obtenu au laboratoire par EDX (Co : 56% et Pt : 44%) et une structure cristalline cfc chimiquement désordonnée ( $A_1$ ). Il est important de noter ici que la technique de synthèse des agrégats en phase gazeuse, utilisée au cours de ce travail, présente l'avantage de conserver la composition atomique, ce qui est beaucoup plus délicat dans le cas des techniques basées sur dépôt atomique. Après recuit sous UHV à 650 °C pendant 2 heures, la microscopie électronique en transmission en mode haute résolution a révélé une transition de la phase  $A_1$  vers la phase tétragonale chimiquement ordonnée ( $L1_0$ ).

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'organisation. En effet, l'approche a permis d'organiser en réseaux bidimensionnels des agrégats magnétiques  $Co_{50}Pt_{50}$  préformés en phase gazeuse sur surfaces de graphite HOPG fonctionnalisées par nano-FIB. Une série de recuits successifs sous UHV a amélioré l'organisation en faisant disparaître les petits amas présents entre défauts FIB. Ces petits amas diffusent pour être capturés par de gros îlots localisés autour des dé-

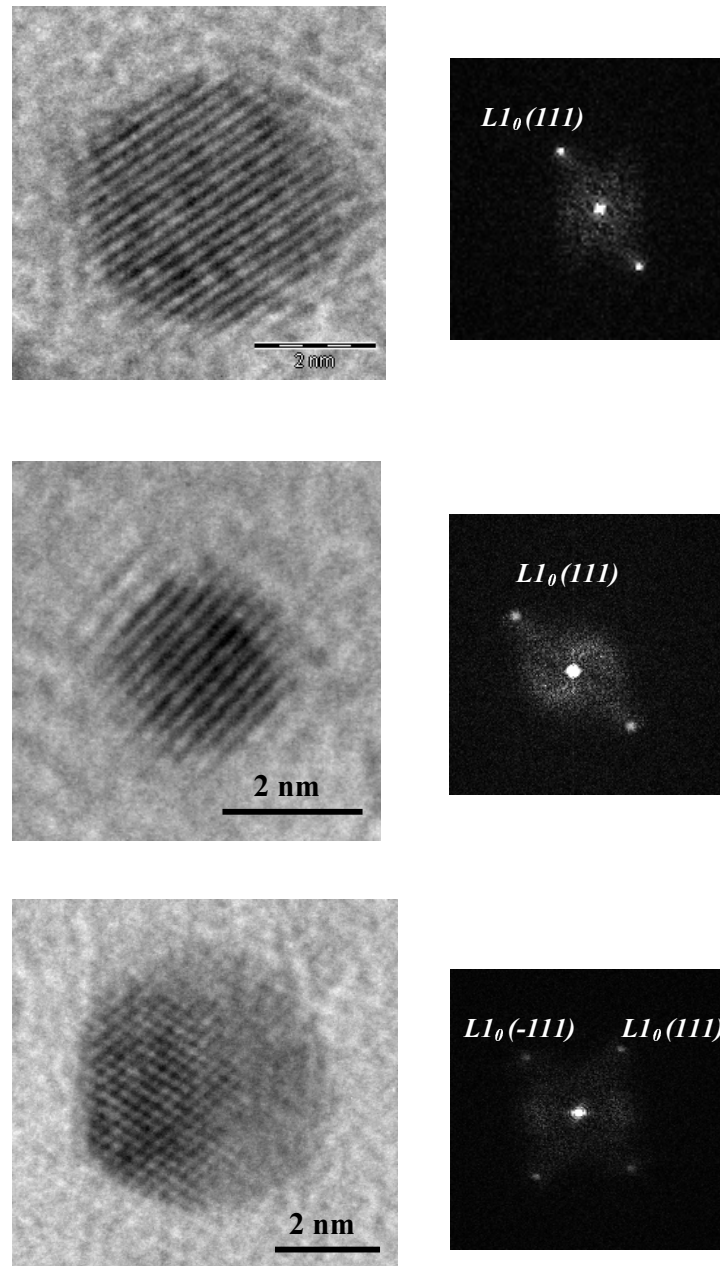


FIG. 4.25 – Images HRTEM d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  piégés par les défauts FIB après recuit à 973 K et transformées de Fourier correspondantes. Les agrégats, observés suivant la direction  $[01-1]$ , sont facettés sous forme d'octaèdres tronqués.

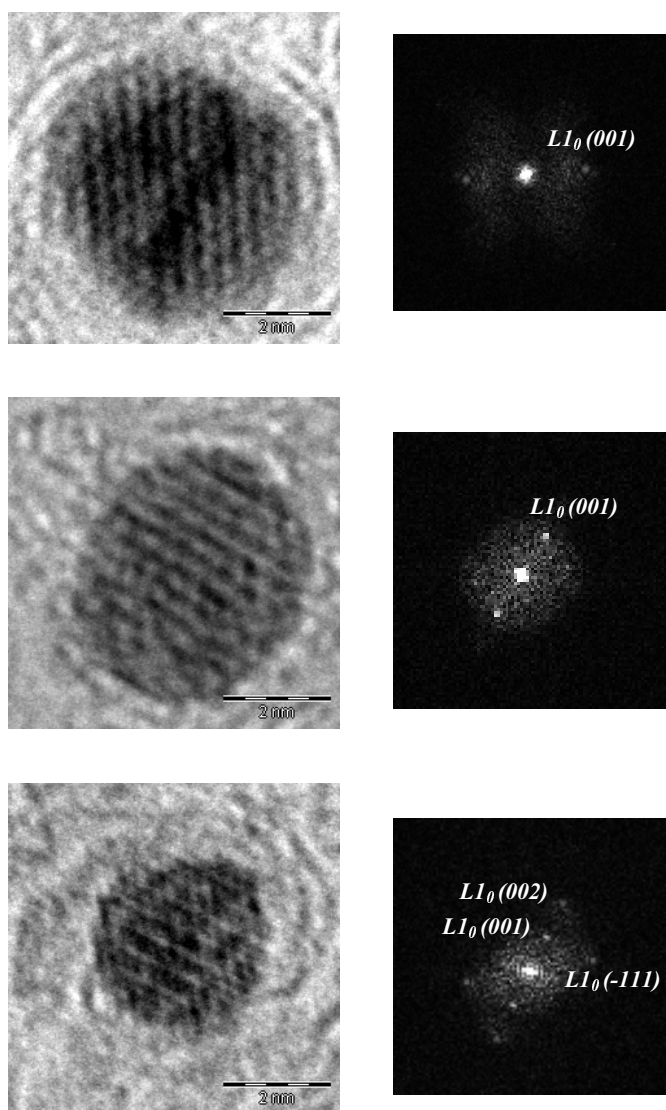


FIG. 4.26 – Images HRTEM d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  piégés par les défauts FIB après recuit à 973 K et transformées de Fourier correspondantes. Observés suivant la direction  $[110]$ , les 3 agrégats présentent des familles de plans atomiques (001), caractéristiques de la phase  $L1_0$ .

fauts. Dans ce cas, le caractère amorphe des défauts FIB limite la diffusion des agrégats piégés, et par conséquent la coalescence entre agrégats adjacents. Quant à HOPG vierge, la diffusion aisée des agrégats a donné naissance à des nanoparticules sphériques de taille importante obtenues après relaxation thermique des amas ramifiés, initiée par fragmentation suite à un phénomène de coalescence au sein des bras des amas. D'autre part, ce post-recuit a favorisé l'évolution de la structure cristalline des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  piégés par les défauts FIB de la phase  $A_1$  vers la phase  $L1_0$ , très souhaitable pour des applications nanotechnologiques.

Toutefois, les recuits ne permettent pas d'obtenir des réseaux de nanoplots compacts, mais plutôt des réseaux d'amas constitués de *la juxtaposition d'agrégats nanométriques*. Ces agrégats sont suffisamment proches au sein des amas pour être couplés magnétiquement (*possibilité d'obtenir un plot monodomaine*). De ce fait, cette morphologie ne sera pas *a priori* un problème pour le développement de cette approche dans le domaine de l'enregistrement magnétique.



## Conclusion générale et perspectives

Pour élaborer des futurs composants magnétiques à ultra haute densité, de nombreux travaux de recherche visent à remplacer les médias conventionnels, composés d'une répartition aléatoire de nanograins ferromagnétiques, par des médias discrets constitués de réseaux ordonnés de plots à base de nanoparticules à forte anisotropie magnétique. L'idée est d'enregistrer l'information sur un plot monodomaine dont les deux sens de l'aimantation permettent un codage binaire (0 ou 1). C'est la motivation sur laquelle s'est reposé ce travail de thèse qui a porté sur l'organisation des nanoparticules sur des surfaces grâce à une approche originale, explorée pour la première fois, et qui peut être vue comme une combinaison d'une approche *Bottom-up* et d'une approche *Top-down*. Elle consiste en dépôt à faible énergie (LECBD) d'agrégats nanométriques aux propriétés originales, préformés en phase gazeuse par une source à vaporisation laser et condensation par gaz inerte (*approche Bottom-up*), sur substrats de graphite HOPG fonctionnalisés par nanogravure par faisceau d'ions focalisés nano-FIB (*approche Top-down*).

L'obtention de réseaux organisés de nanoparticules nécessite ainsi la diffusion des agrégats déposés et leur sensibilité aux défauts FIB disposés de façon ordonnée sur la surface du substrat. Pour vérifier expérimentalement ces deux ingrédients, indispensables pour notre approche, nous avons fait appel au dépôt d'agrégats d'or sur HOPG avec ou sans défauts artificiels. Cette étude a mis en évidence une large diffusion des agrégats associée à une forte sensibilité aux défauts préinscrits à la surface du substrat. De ce fait, le couple agrégats d'or/substrat HOPG a été choisi comme candidat idéal pour tester notre approche.

D'autre part, pour développer cette approche, nous avons d'abord commencé par une étude théorique basée sur simulations Monte-Carlo (KMC) effectuées dans le cadre du modèle DDA (*Dépôt-Diffusion-Agrégation*), modifié par l'introduction de réseaux organisés de *défauts ponctuels*. Cette étude a dévoilé la condition clé pour que la nucléation des agrégats diffusants se fasse exclusivement sur défauts ( $N_{ilots}/N_{def} < 1 \implies$  *absence d'agrégats et/ou de petits amas entre défauts*, où  $N_{ilots}$  est la densité d'ilots sur HOPG vierge et  $N_{def}$  celle des défauts artificiels) et la possibilité de maîtriser la taille des amas organisés en réseaux (*contrôle du nombre moyen d'agrégats par amas*). D'un point de vue expérimental, ceci est envisageable en créant des défauts de faible extension latérale (*défauts nanométriques*) et en jouant sur les paramètres régissant les mécanismes élémentaires de nucléation et de croissance (*le flux d'agrégats incidents, l'épaisseur déposée et la température de dépôt*). Ensuite, la faisabilité expérimentale a été testée avec succès grâce au dépôt d'agrégats d'or sur HOPG fonctionnalisé par nano-FIB.

Compte tenu de sa haute résolution ( $< 8$  nm), l'instrument nano-FIB a répondu au besoin de notre approche en terme de défauts nanométriques. En effet, l'étude des propriétés morphologiques par microscopie à champ proche (TMAFM et STM-UHV), corroborant les prédictions des simulations Monte-Carlo réalisées dans le cadre du modèle TRIM, a mis en exergue la dépendance de la morphologie des défauts de la dose d'ions envoyés sur la surface, la diminution de leur extension latérale avec la dose et la forte sensibilité du graphite au bombardement ionique (*un défaut de 200 ions/pt peut être réalisé en 4  $\mu$ s*). La morphologie est en forme de nanoprotusions pour les faibles doses ( $200 - 10^4$  ions/pt), de nanotrous pour les doses intermédiaires ( $2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$  ions/pt) et de nanocratères pour les fortes doses ( $> 5 \cdot 10^6$ ). Toutefois, la microscopie TMAFM n'a pas permis d'observer les défauts correspondant aux très faibles doses ( $< 200$  ions/pt). La présence de ces derniers a été dévoilée après dépôt d'agrégats.

Quant aux propriétés structurales, elles ont été sondées grâce à la spectroscopie micro-Raman. Les transformations structurales induites par l'irradiation se sont traduites par brisure de la symétrie locale du réseau graphitique pour les très faibles doses ( $< 200$  ions/pt), création de liaisons pendantes et évolution vers une structure de type "carbone vitreux" pour les doses intermédiaires ( $200 - 10^4$  ions/pt) et adoption d'une structure quasi-identique à celle du carbone amorphe pour les fortes doses ( $> 10^5$  ions/pt). Après leur dépôt à chaud (*pour favoriser la diffusion et se placer dans la condition prédite par les simulations numériques KMC-DDA :  $N_{ilos}/N_{def} < 1$* ), les agrégats d'or ont diffusé sur la surface pour être piégés par les défauts FIB, ce qui a donné naissance à des réseaux organisés bidimensionnels d'amas d'agrégats. Cette étude a mis en évidence la sensibilité des agrégats aux défauts FIB quelle que soit leur nature, une meilleure organisation pour les petits défauts et la possibilité de contrôler la taille des amas, la période du réseau et sa géométrie. Ceci confirme ce qui a été prédit par les simulations KMC-DDA. Par ailleurs, l'interaction agrégat-défaut a permis de compléter la spectroscopie micro-Raman et de conclure sur la structure des défauts FIB créés par des faibles doses.

Après l'obtention de ces résultats très encourageants, nous avons décidé d'étendre notre approche aux agrégats magnétiques  $Co_{50}Pt_{50}$  compte tenu de leur potentialité d'adopter la phase  $L1_0$  reconnue pour ses intérêts technologiques. Nous avons étudié dans un premier temps la composition atomique et les propriétés morphologiques et cristallographiques de ces agrégats. Ces derniers ont un diamètre médian de 2,5 nm, une composition atomique (Co : 56% et Pt : 44%) très proche de celle du barreau et une structure cristalline cfc chimiquement désordonnée ( $A_1$ ) confirmée par la diffraction électronique. Après recuit sous UHV à 650 °C pendant 2 heures, la phase  $L1_0$  a fait son apparition. Elle a été mise en évidence grâce à l'alternance de contraste sombre et brillant, *phénomène observé pour la première fois sur ce système*. Ensuite, en se plaçant dans les conditions optimales de la meilleure organisation, le dépôt d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  sur HOPG fonctionnalisé par nano-FIB a permis d'obtenir des réseaux organisés bidimensionnels d'amas d'agrégats. Une série de recuits successifs sous UHV a amélioré l'organisation. Les petits amas, situés entre défauts, diffusent pour être capturés par de gros îlots localisés autour des défauts FIB.



D'autre part, ce post-recuit a favorisé l'évolution de la structure cristalline des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  piégés par les défauts FIB de la phase  $A_1$  vers la phase  $L1_0$ .

Quant aux limites de cette approche, elles peuvent être résumées dans la présence de marches naturelles sur la surface des substrats, ce qui peut limiter de façon considérable la diffusion des agrégats déposés.

Un travail de recherche intéressant reste à effectuer pour quantifier le paramètre d'ordre à grande distance caractérisant le degré de la mise en ordre chimique dans les agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  de structure cristalline  $L1_0$ . Des expériences HAADF et des simulations d'images HRTEM viennent d'être entamées au laboratoire sur ce sujet dans le cadre de la thèse de N. Blanc. De plus, une étude de l'évolution de la structure des agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  triés en masse en fonction de la température permettra de mettre en évidence la température à partir de laquelle la phase  $L1_0$  se manifeste.

Par ailleurs, un gros travail reste également à réaliser pour explorer les propriétés magnétiques microscopiques et macroscopiques des amas d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  organisés en réseaux. Dans ce contexte, pour étudier le comportement magnétique microscopique de ces amas, nous avons mené des expériences préliminaires de microscopie à force magnétique (MFM) en collaboration avec J.P. Bucher de l'institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Dans la limite de résolution du microscope MFM, le signal magnétique détecté était noyé dans le signal topographique.

Concernant les propriétés magnétiques macroscopiques, nous avons collaboré avec E. Bonet du Laboratoire Louis Néel (LLN) à Grenoble pour des expériences de magnétométrie à SQUID. La faible quantité de matière déposée n'a pas permis de détecter de signal magnétique.

Enfin, parallèlement à l'approche développée au cours de cette thèse, une nouvelle technique vient de voir le jour au sein du groupe "Agrégats et Nanostructures". Il s'agit d'organiser des agrégats sur des surfaces en les déposant au travers des membranes SiC suspendues [189]. Ces dernières, constituées de réseaux organisés de trous réalisés par nano-FIB en collaboration avec J. Gierak et E. Bourhis du LPN, servent de masque et ne laissent passer que les agrégats tombant directement dans les trous de la membrane. De cette manière, on peut espérer obtenir un réseau organisé de nanoplots dont chacun est représenté par un agrégat individuel. Il est important de noter ici que dans le cas de cette technique, la diffusion des agrégats, condition nécessaire pour l'approche développée, n'est plus indispensable.



# Annexe A

## Microscope à force atomique

L'intérêt croissant porté à l'étude des surfaces et des interfaces ces dernières années a contribué au développement de nouvelles techniques de microscopies. En fait, le succès du microscope à effet tunnel (STM) a suscité le développement de nombreux microscopes en champ proche tel que le microscope à force atomique (AFM). Ce dernier a été conçu par Binnig et ses collaborateurs en 1986 [187] pour pallier l'impossibilité d'étudier l'état de surface des matériaux isolants à l'aide d'un STM. Les forces pouvant agir sur la pointe en microscopie à force atomique dépendent de la nature de l'échantillon (isolant, conducteur...) et de la distance pointe-échantillon. Il est possible de travailler dans le domaine des forces attractives ou répulsives selon les modes de fonctionnement.

### A.1 Principe de fonctionnement

Une sonde constituée d'une pointe très effilée (Figure A.1), dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau A.1, est montée au bout d'un levier de faible constante de raideur  $k$  (de  $20\text{ N/m}$  à  $80\text{ N/m}$ ). Lorsque la sonde est approchée de la surface, elle interagit avec celle-ci et entraîne un changement mesurable de l'état d'oscillation du levier qu'il est alors possible de mesurer sa déflexion ou la variation de sa fréquence de résonance. La mesure de l'interaction de la pointe avec la surface en chaque point permet de former une image représentative de la topographie de celle-ci. La pointe est un des éléments importants d'un microscope à force atomique. En effet, son choix détermine la résolution du microscope. Pour éviter tout problème de *convolution pointe-échantillon*, il faut toujours choisir dans la mesure du possible une pointe dont le rayon de courbure est plus petit que les caractéristiques de l'échantillon. Plus le rayon de la pointe est petit, meilleure est la résolution. Nous y reviendrons en détail un peu plus loin.

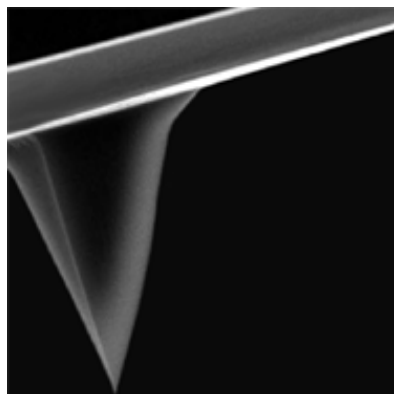


FIG. A.1 – Image MEB de la pointe utilisée pour le microscope à force atomique AFM. (source Veeco).

Constante de raideur	20 - 80 N/m
Fréquence de résonance	200 - 300 kHz
Rayon de courbure de la pointe	< 10 nm
Longueur du levier	115 - 125 $\mu\text{m}$
Longueur de la pointe	15 - 25 $\mu\text{m}$
Configuration du levier	rectangulaire
Forme de la pointe	pyramidale carrée

TAB. A.1 – Les différentes caractéristiques de la pointe AFM.

Comme le montre la figure A.2, la mesure de la flexion du levier est assurée par un système optique : un faisceau laser est envoyé sur la partie supérieure du levier, puis réfléchi vers une photodiode à 4 quadrans qui assure la mesure de la déflexion verticale ainsi que la torsion horizontale. Les déplacements dans les trois dimensions de l'espace sont assurés par des cales piézo-électriques.

## A.2 Modes de fonctionnement

Les forces pouvant agir sur la pointe en microscopie à force atomique sont des forces de type Van-der-Waals. Ces dernières peuvent être décrites à l'aide du potentiel de Lennard-Jones (Figure A.3) :

$$W(r) = 4\varepsilon\left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6}\right) \quad (\text{A.1})$$

où

- $r$  est la distance pointe-échantillon (*i.e* distance interatomique);
- $\varepsilon$  est une constante dite paramètre énergie de Lennard-Jones;

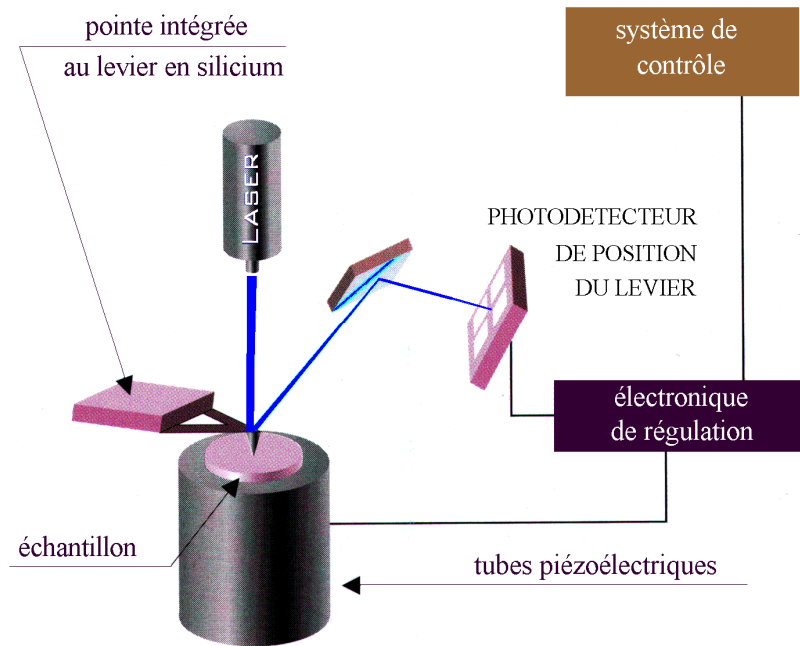


FIG. A.2 – Schéma montrant le principe de fonctionnement du microscope à force atomique AFM.

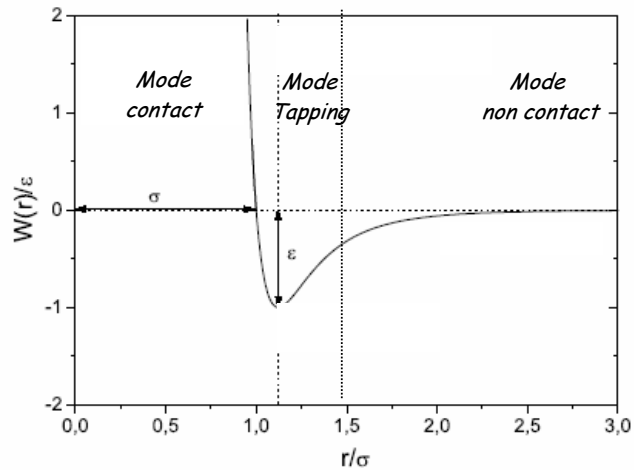


FIG. A.3 – Potentiel de Lennard-Jones en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon.

- $\sigma$  est une constante représentant la distance interatomique à laquelle les forces attractives et répulsives sont égales.

Ainsi, suivant la nature des forces de Van-der-Waals et donc de la distance

pointe-échantillon, nous pouvons distinguer trois modes de fonctionnement:

### A.2.1 Mode statique : Mesure de force

#### Mode contact

Dans ce mode de fonctionnement, où les forces interatomiques entre la pointe et la surface de l'échantillon sont répulsives, la pointe est directement en contact avec la surface à étudier. La force appliquée par la pointe sur la surface est maintenue constante à l'aide d'un asservissement de la déflexion du levier. Le système *pointe + levier* se déplace à déflexion constante grâce à l'extension ou la contraction de la cale piézo-électrique afin de suivre la topographie de l'échantillon. Dans notre cas, ce mode de fonctionnement présente l'inconvénient de déplacer les agrégats supportés qui sont faiblement liés à la surface du substrat. C'est la raison pour laquelle le mode contact n'a pas été utilisé au cours de notre étude.

### A.2.2 Mode dynamique : Mesure de gradient de force

#### Mode non contact

Il correspond à un régime où les forces inter-atomiques entre la pointe et la surface de l'échantillon sont attractives. Pour ce mode, il y a oscillation de la pointe au niveau de la surface. Le levier est soumis à une oscillation forcée et on mesure le changement de sa fréquence de résonance dû à l'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon. Ce mode permet ainsi d'éviter tout endommagement de la surface. Par ailleurs, il présente une résolution que l'on peut qualifier de moyenne. De ce fait, ce mode n'a pas été privilégié pour observer nos échantillons.

Combiné au mode contact ou contact intermittent, ce mode de fonctionnement permet d'explorer des forces magnétiques ou électrostatiques. Il s'agit du *mode lift*: dans un premier temps, la topographie de l'échantillon est imagée lors d'un premier passage grâce à la détection de forces interatomiques à courte portée en mode contact ou tapping. Dans un second temps, la pointe, éloignée de quelques dizaines de nanomètres de la surface, refait le même trajet que celui effectué au cours du premier passage. De cette manière, ce deuxième passage permet de sonder les forces magnétiques ou électrostatiques à longue portée tout en s'affranchissant du signal topographique.

#### Mode contact intermittent

Ce mode, appelé aussi mode "*Tapping*" (*TMAFM*), a été mis au point pour améliorer la résolution spatiale. Il consiste à utiliser des amplitudes de vibration très élevées de façon à ce que la pointe vienne au contact de la surface à chaque oscillation, permettant ainsi d'obtenir une topographie de surface. Le levier est fixé sur un tube piézo-électrique qui le fait osciller à une fréquence  $\omega$  proche de la fréquence de résonance  $\omega_0$ . Une fois la pointe approchée de la surface à imager, les interactions de type Van-der-Waals (*répulsives et attractives*) s'instaurent entre la

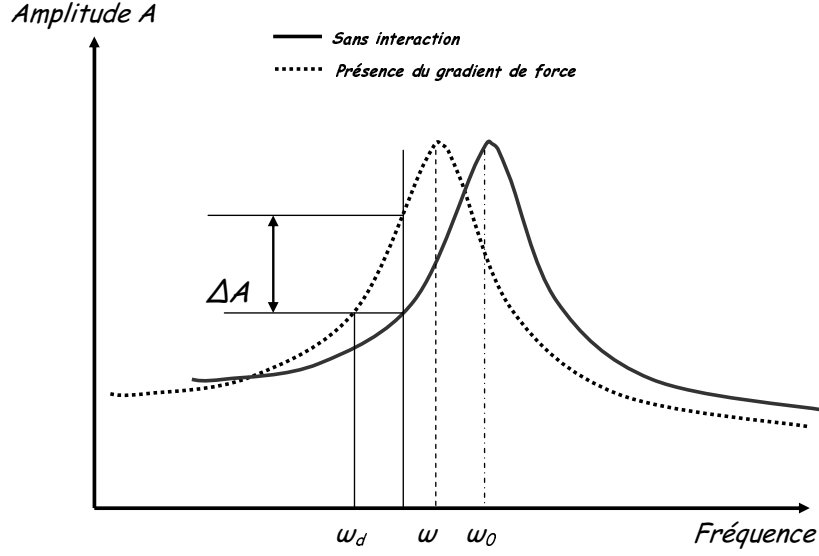


FIG. A.4 – Principe de mesure de la détection de la force en mode contact intermittent à partir des courbes de résonance du levier ( $\omega_0$  et  $\omega$  sont respectivement la fréquence de résonance en absence et la fréquence de résonance en présence du gradient de force  $F$ ).

pointe et la surface. Ainsi, la présence d'un gradient de force conduit au déplacement de la fréquence de résonance du levier qui s'exprime de la façon suivante :

$$\omega = \omega_0 \left( 1 - \frac{1}{2k} \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) \text{ avec } \frac{\partial F}{\partial z} \ll k \quad (\text{A.2})$$

où  $F_z$  est la composante selon l'axe  $z$  de la force due à l'interaction *dipôle-dipôle* qui agit sur la pointe et  $\omega_0$  la fréquence de résonance du levier en l'absence du gradient de force.

Pour  $\frac{\partial F_z}{\partial z} > 0$  (*force attractive*), on a  $\omega < \omega_0$ . On assiste alors à un déplacement de pic de résonance vers les plus faibles fréquences (Figure A.4).

Dans ce cas, à partir des considérations d'un oscillateur harmonique, l'amplitude de vibration du levier s'exprime :

$$A(\omega) = \frac{A_0(\omega/\omega_d)}{\sqrt{(1 + Q^2(\frac{\omega_d}{\omega} - \frac{\omega}{\omega_d})^2)}} \quad (\text{A.3})$$

Où  $A_0$  est l'amplitude de vibration correspondant à  $\omega_d = \omega$  et  $Q$  le facteur de qualité du système.

La variation d'amplitude due à la présence du gradient de force est donnée par :

$$\Delta A = \left( \frac{2A_0Q}{3h\sqrt{3}} \right) \frac{\partial F}{\partial z} \quad (\text{A.4})$$

Dans ce mode, la pointe exerce des forces négligeables de friction et ainsi, les endommagements du matériau sont faibles. Dans notre cas où les agrégats d'or sont

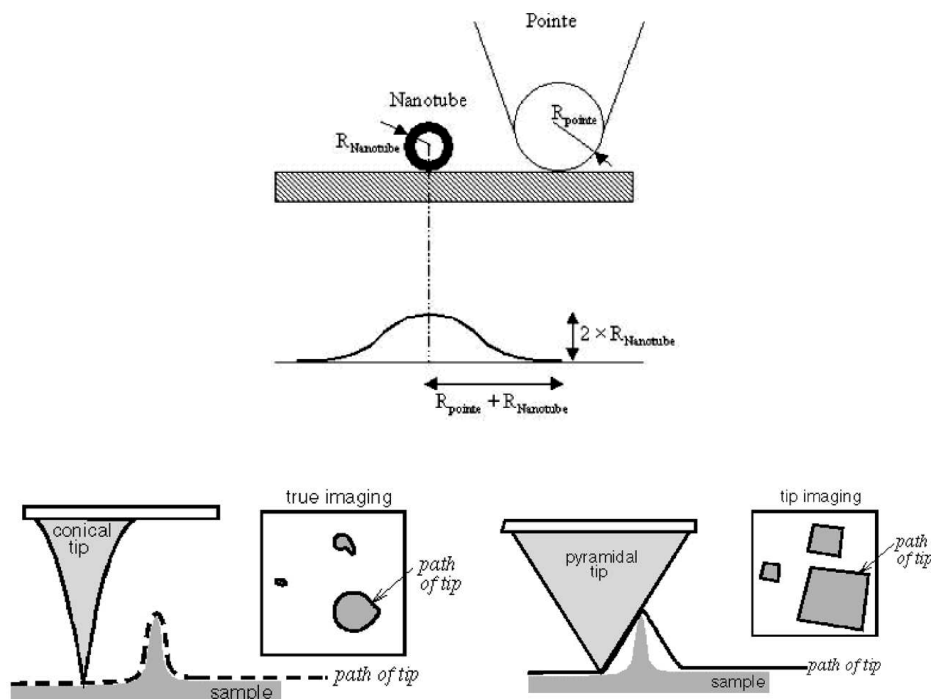


FIG. A.5 – Schéma Représentant le phénomène de convolution pointe-particule dans le cas de l'AFM. En effet, le rayon de courbure de la pointe joue un rôle déterminant dans la résolution de l'appareil.

faiblement liés au substrat de graphite (*faible interaction agrégat-surface*), la technique *TMAFM* s'avère très utile pour l'observation de nos échantillons car elle évite le déplacement des agrégats supportés.

L'un des inconvénients majeurs de la microscopie à force atomique est le problème de convolution pointe-particule. En effet, la résolution de cette technique dépend fortement des caractéristiques géométriques de la pointe utilisée, en particulier son rayon de courbure (*entre 10 et 20 nm*) (Figure A.5). En *TMAFM*, une particule de 5 nm de diamètre réel peut se retrouver avec un diamètre apparent de l'ordre de 20 nm. C'est le cas des agrégats que nous avons observés au cours de ce travail (*chapitres 3 et 4*). Pour mettre en évidence ce phénomène, nous avons comparé des images obtenues par trois techniques d'analyse de surface : *TMAFM*, *STM* et *TEM*.

Comme nous pouvons le remarquer sur la figure A.6, le diamètre des agrégats et celui des défauts *FIB* observés au *TEM* sont identiques à ceux estimés théoriquement (*5 nm pour les agrégats et 50 nm pour les défauts*). En *TMAFM* (ou *STM*), la différence entre le diamètre réel (5 nm) et le diamètre apparent (20 ou 10 nm) des agrégats piégés par les défauts est flagrante. Dans ce cas, le rayon de courbure de la pointe devient comparable, voire supérieur aux dimensions des agrégats observés. Le problème de convolution est plus important en *AFM* (*rayon de courbure entre*



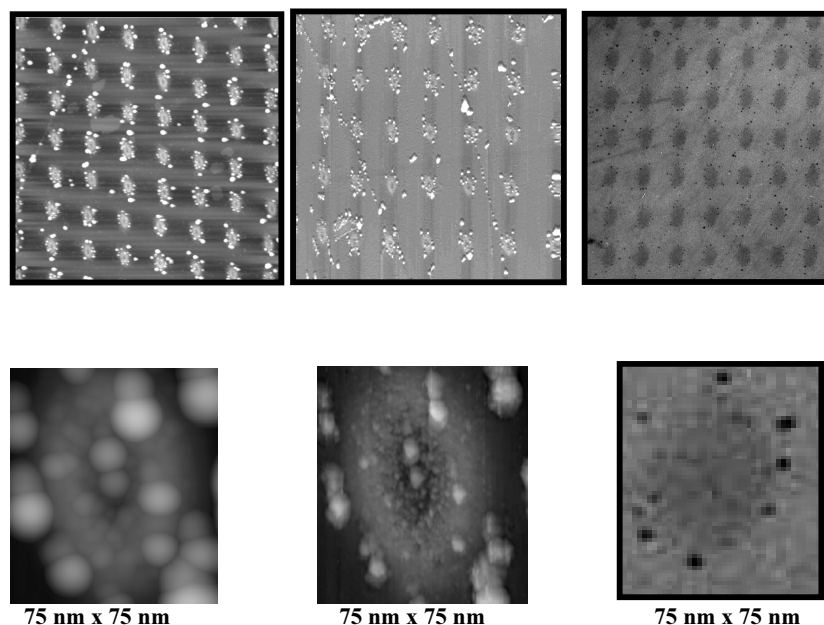


FIG. A.6 – Images ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) d'agrégats d'or déposés sur HOPG fonctionnalisé par nano-FIB: (a) Image TMAFM; (b) Image STM, (c) Image TEM. Zooms ( $75 \text{ nm} \times 75 \text{ nm}$ ) montrant le phénomène de convolution: surestimation du diamètre des agrégats.

10 et 20 nm) qu'en STM (rayon de courbure entre 5 et 10 nm). Quant aux défauts FIB, leur diamètre est très supérieur au rayon de courbure de la pointe que ce soit en AFM ou en STM. En conséquence, le problème de convolution ne peut pas avoir lieu, ce qui explique le parfait accord entre le diamètre théorique et le diamètre mesuré.

Au cours de ce travail, la microscopie AFM a été utilisée pour imager la morphologie des dépôts et pour obtenir des informations sur la hauteur des particules, mais en aucun cas pour mesurer le diamètre des agrégats compte tenu du problème de convolution, étroitement lié aux caractéristiques géométriques de la pointe utilisée. Le diamètre des agrégats observés a été mesuré grâce aux analyses des images en microscopie électronique en transmission (TEM) et à balayage (MEB). Contrairement au MEB, technique non destructive utilisée à différents stades de notre étude, le TEM n'a été utilisé qu'en fin d'étude du fait de son caractère destructif.

Par ailleurs, l'utilisation de l'AFM au lieu du STM (reconnu pour sa meilleure résolution) trouve son origine dans des problèmes purement techniques, à savoir la difficulté à repérer les zones nanostructurées en STM.



## Annexe B

# Microscope électronique en transmission et ImageJ

Dans ce type de microscopie [188], les électrons sont produits par une pointe  $LaB_6$  et accélérés par une tension stabilisée. Ensuite, le faisceau d'électrons est focalisé grâce à un système de condenseurs sur l'objet. De cette manière, une image agrandie de cet objet est obtenue sur un écran fluorescent à l'aide d'un ensemble de lentilles magnétiques. Plusieurs modes d'observation sont généralement utilisés :

### B.1 Mode image

À l'aide d'un diaphragme placé dans le plan focal image de la lentille objectif, on peut travailler en mode image en ne sélectionnant que le faisceau transmis.

### B.2 Mode diffraction

Pour obtenir le diagramme de diffraction de l'échantillon (*mode diffraction*), il faut imager le plan focal image de la lentille objectif où se situent les parties diffractantes. Ainsi, à chaque famille de plans diffractant suivant la condition de Bragg correspond une tache de diffraction d'indice (hkl) dans le plan focal image. Pour les monocristaux, les clichés de diffraction se présentent sous forme de plusieurs taches. Quant aux échantillons polycristallins, ces derniers sont constitués d'un ensemble d'anneaux concentriques compte tenu de l'observation simultanée de toutes les orientations possibles de diffraction.

### B.3 Mode haute résolution : HRTEM

En *mode haute résolution*, un diaphragme suffisamment grand sélectionne le faisceau transmis et au moins un faisceau diffracté, ce qui permet d'observer un contraste de phase lié à la structure du matériau et ayant pour origine l'interférence

des faisceaux diffractés et du faisceau transmis dans le plan focal image de la lentille objectif.

Par ailleurs, le contraste observé est fortement lié à la section efficace différentielle de diffusion des noyaux des atomes bombardés par le faisceau électronique incident. Or, cette dernière est proportionnelle au carré du numéro atomique  $Z$  (*modèle de Rutherford*). Ainsi, le contraste est plus important lorsqu'on étudie des atomes lourds plutôt que des atomes légers.

### B.3.1 Traitement d'image

Pour détecter les particules, le logiciel imageJ procède à une séquence de traitements d'image. Il permet d'avoir une mesure moyenne en travaillant sur un très grand nombre de particules, ce qui diminue l'incertitude statistique.

Pour commencer, la calibration d'image à traiter s'impose (*Analyse*  $\implies$  *Set Scale*). Les dimensions de l'image (la longueur  $L$  et la hauteur  $H$ ) doivent subir une conversion pixel  $\implies$  nanomètre. Ensuite, il faut soustraire le bruit de fond (*Process*  $\implies$  *Substract Background*). Après ces deux premières étapes, nous devons ajuster le contraste de l'image (*Image*  $\implies$  *Adjust*  $\implies$  *Brightness/contrast*) pour faciliter le seuillage (*Image*  $\implies$  *Adjust*  $\implies$  *Threshold*) qui consiste à fixer un seuil dans les nuances de gris afin de distinguer les particules (rouge en dessous du seuil) du fond (gris au-dessus du seuil), en évitant toute modification de la taille des agrégats. Ensuite, les particules doivent apparaître en noir sur fond blanc : il s'agit de binarisation (*Process*  $\implies$  *Binary*  $\implies$  *Threshold*). Pour remplir le vide présent dans les particules sous forme de pixels blancs, les filtres morphologiques (*fermeture morphologique* : *Close*<sup>-</sup>, *ouverture morphologique* : *open*) doivent être appliqués (*Process*  $\implies$  *Binary*  $\implies$  *Open* et *Process*  $\implies$  *Binary*  $\implies$  *Close*<sup>-</sup>). L'image obtenue subit ensuite un procédé d'inversion (*Plugins*  $\implies$  *Demos*  $\implies$  *Inverter*). Après cette inversion, nous devons faire appel au procédé (*Process*  $\implies$  *Binary*  $\implies$  *Outline*) au cours duquel seuls les contours des particules apparaissent sur un fond blanc. Avant d'entamer la détection des particules, une superposition de l'image traitée sur celle qui a servi de référence (*Plugins*  $\implies$  *Color*  $\implies$  *RGB Gray Merge*) est effectuée pour une comparaison particule-particule (Figure B.1). Enfin, pour chaque particule (assimilée à une sphère), le logiciel calcule le diamètre de disque de surface équivalente (*Analyse*  $\implies$  *Analyze Particles*), permettant ainsi de remonter à la taille des agrégats déposés.

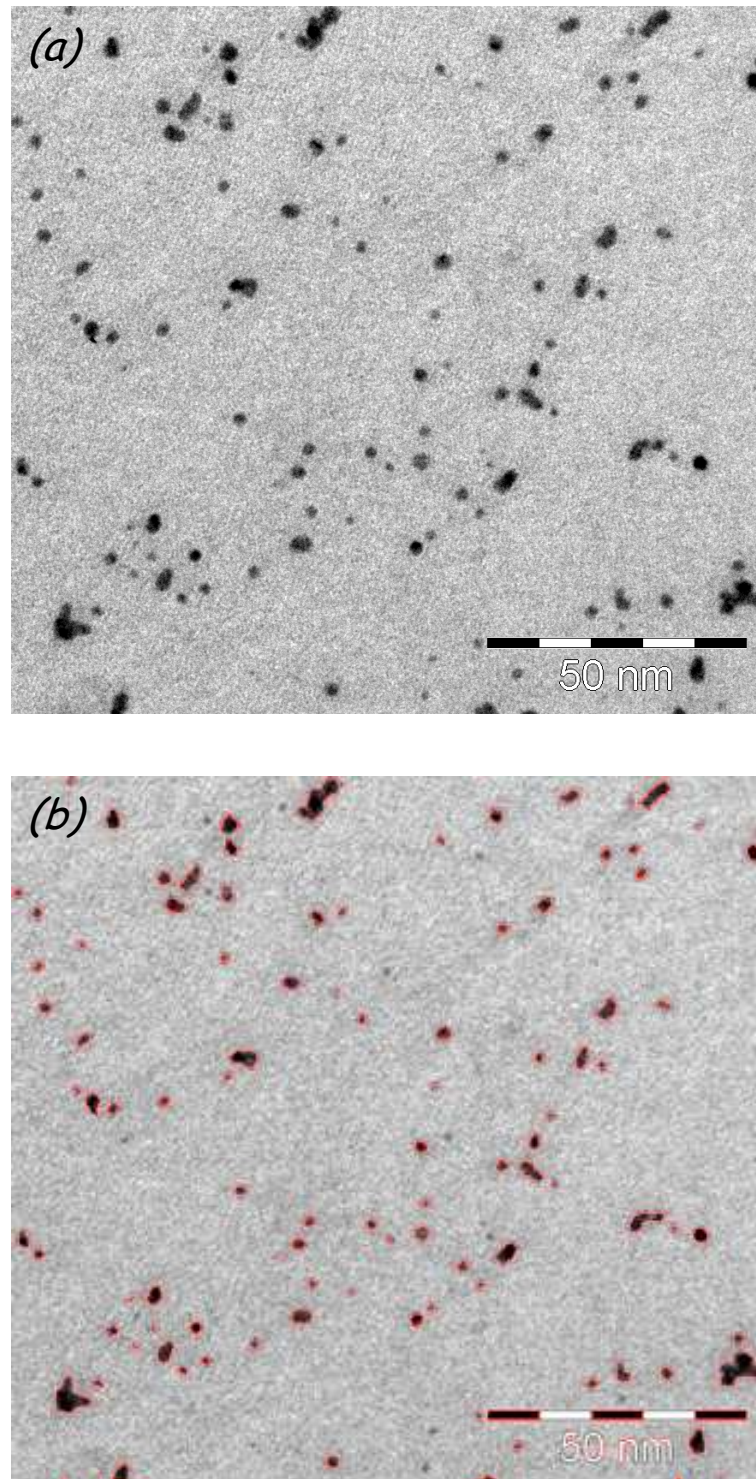


FIG. B.1 – (a) Image en microscopie électronique en transmission d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  ( $e = 0.5 \text{ \AA}$ ) déposés sur une grille de cuivre carbonée. (b) Image après traitement.



## Annexe C

# Principe de l'analyse RBS

L'énergie des particules  $\alpha$  rétrodiffusées  $E$  dépend principalement de la nature de l'atome diffuseur et de sa profondeur par rapport à la surface de l'échantillon. Elle s'exprime de la façon suivante :

$$E = k^2 E_0 \quad \text{avec} \quad k = \frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}}{M_1 + M_2} \quad (\text{C.1})$$

où  $M_1$  et  $M_2$  sont respectivement la masse de la particule incidente et celle de l'atome cible,  $\theta$  l'angle de détection,  $k$  le facteur cinématique et  $E_0$  l'énergie des particules incidentes  $\alpha$ .

Pour un angle de détection  $\theta$  donné, la mesure de  $E$  permet l'identification du noyau diffuseur par la détermination du  $M_2$ . Sur un spectre RBS, chaque élément présent dans la cible va donner lieu à un pic dont la largeur à mi-hauteur est fonction de l'épaisseur de l'échantillon analysé.

Par ailleurs, les particules  $\alpha$  peuvent subir d'autres phénomènes inélastiques lors de leur passage dans l'échantillon. Ces derniers se traduisent par une perte d'énergie  $\Delta E$  :

$$\Delta E = [S] \cdot z \quad (\text{C.2})$$

où  $[S]$  est le facteur de perte d'énergie (*fonction de la densité des matériaux, du pouvoir d'arrêt des particules, du facteur  $k$  et de  $\theta$* ) et  $z$  la profondeur à laquelle l'interaction particule-noyau a eu lieu.

Ainsi, la nature et la quantité des éléments chimiques constituant l'échantillon peuvent être déterminées à l'aide de la formule suivante :

$$\frac{S_E}{h_{sub}} = \frac{N_E/cm^2}{N_{sub}/cm^3} \cdot \frac{\sigma_E}{\sigma_{sub}} [S]_{sub} \quad (\text{C.3})$$

où :

- $S_E$  est l'aire du pic correspondant à l'élément  $E$ ;
- $h_{sub}$  est l'intensité du front de montée dû au substrat;
- $N_E/cm^2$  est le nombre d'atomes  $E$  par centimètre carré;
- $N_{sub}/cm^3$  est le nombre d'atomes du substrat par centimètre cube;

- $\sigma_E$  et  $\sigma_{sub}$  sont les sections efficaces différentielles de l'élément E et du substrat, respectivement;
- $[S]_{sub}$  est le facteur de perte dans le substrat.



# Table des figures

1.1	Image en microscope électronique à balayage (MEB) de nanoparticules cubiques d'argent, Y. Sun et al., <i>Science</i> 298 (2002) 2176. . .	17
1.2	Image en microscope électronique à transmission (TEM: Transmission Electron Microscopy) d'une auto-organisation de nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ monodisperses (diamètre $\sim 11$ nm), préparées par technique de micelles inverses. T. Hyeon et al. [26]. . . . .	18
1.3	Image TEM d'un réseau ordonné 3D de nanoparticules de FePt de diamètre d'environ 4.5 nm avec une dispersion en taille de 3,3%, S. Sun et al. [31]. . . . .	19
1.4	Principe d'auto-assemblage de nanoparticules colloïdales par microscopie à force atomique AFM, J. Haaheim et al., <i>Ultramicroscopy</i> , 103 (2005) 117. . . . .	20
1.5	Les principales étapes de la lithographie par faisceau d'électrons, de photons ou d'ions. . . . .	21
1.6	Image MEB d'un réseau ordonné de nanostructures de CoPt obtenu par lithographie électronique et gravure ionique réactive, T. Aoyama et al. [45]. . . . .	22
1.7	Image MEB d'un réseau organisé de nano-plots de Co obtenu par lithographie aux ultraviolets extrêmes combinée avec le procédé lift-off, Y.S. Huang et al. [52]. . . . .	23
1.8	Image MEB d'un réseau organisé de nano-piliers de Ni obtenu par lithographie interférentielle et croissance électrolytique, M. Farhoud et al. [54]. . . . .	24
1.9	Image MEB de nanostructures de Ti organisées en réseau par lithographie par nanoimpression, S.Y. Chou et al., <i>J. Vac. Sci. Technol. B</i> , 15 (1997) 2897. . . . .	25
1.10	Image MEB d'un réseau de nanoparticules du polyferrocenyldiméthylsilane (PFS) noyées dans la matrice polystyrène (PS), J.Y. Cheng et al., <i>Adv. Mater.</i> , 15 (2003) 1599. . . . .	27
1.11	Image STM de la croissance auto-organisée des plots de cobalt sur une surface d'or vicinale et reconstruite: (a) Substrat Au(788) montrant les marches monoatomiques; (b) la même surface avec 0.2 monocouche de cobalt, V. Repain et al. [77]. . . . .	28

1.12 Corral quantique obtenu par des atomes de fer déplacés par une pointe STM sur une surface de cuivre à basse température, D.M. Eigler et al. [83]. . . . .	30
1.13 Vues en coupe obtenues par simulations en Dynamique Moléculaire de couches d'agrégats de molybdène ( $Mo_{1043}$ , diamètre $\sim 3.5$ nm) déposés à différentes énergies sur la face (001) d'un substrat de molybdène. L'énergie cinétique des agrégats incidents correspond à 0.1 eV par atome, 1 eV par atome et 10 eV par atome, H. Haberland et al. [85]. . . . .	32
1.14 Schéma représentant les principaux processus impliqués dans la nucléation et la croissance des couches minces obtenues par dépôt d'agrégats à partir de la phase vapeur. . . . .	33
1.15 Image STM-UHV d'un dépôt en régime <i>LEBCD</i> de 0.5 nm d'agrégats d'or ( $Au_{250}$ , diamètre $\sim 2$ nm) sur un substrat de graphite HOPG à température ambiante, L. Bardotti et al. [86]. . . . .	34
1.16 Images STM-UHV ( $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ ) de morphologies d'agrégats d'or ( $Au_{750}$ , diamètre $\sim 2.9$ nm) déposés en régime LEBCD, avec différentes épaisseurs équivalentes, sur la face (111) d'un substrat d'or à température ambiante. Les images a, b, c correspondent à des épaisseurs déposées de 0.01 nm, de 0.03 nm et de 3.4 nm, L. Bardotti et al. [86]. . . . .	35
1.17 (a) : Simulations en Dynamique Moléculaire de couches d'agrégats d'or $Au_{750}$ (diamètre $\sim 2.9$ nm) déposés sur la face (111) d'un substrat d'or; (b) : Vue en coupe, L. Bardotti et al. [88]. . . . .	36
1.18 Image STM-UHV ( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ) mettant en évidence l'alignement des agrégats d'or le long des marches atomiques du graphite HOPG. . . . .	39
1.19 Image STM-UHV ( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ) montrant le piégeage des agrégats d'or par des défauts artificiels aléatoires créés sur graphite HOPG par bombardement d'ions $Ar^+$ d'énergie 1.5 keV suivi d'un recuit à l'air : Zoom montrant le piégeage des particules en bordure de deux trous voisins. . . . .	39
1.20 Simulation Monte Carlo de la diffusion d'amas d'agrégats d'or sur un substrat de graphite HOPG présentant en surface un réseau de défauts artificiels pour deux épaisseurs différentes : (a) $e = e_c$ ; (b) $e > e_c$ où $e_c$ est l'épaisseur critique. . . . .	40
1.21 Prédictions des simulations type Monte Carlo pour l'évolution de $N_{ilotsdef}/N_{def}$ (trait continu) et la taille moyenne des îlots (trait pointillé) en fonction de $N_{ilots}/N_{def}$ . . . . .	41
2.1 Simulation TRIM des pouvoirs d'arrêt (nucléaire $S_n$ et électronique $S_e$ ) des ions $Ga^+$ dans le graphite HOPG. . . . .	49
2.2 Représentation schématique de la colonne FIB conventionnelle . . . . .	50

2.3	Images MEB de nanostructures obtenues par lithographie ionique FIB: (a) Réseau de nano-fentes de 70 nm de largeur élaboré par lithographie ionique de projection (IPL) sur une résine <i>CARL</i> (développée par le groupe Infineon) de 50 nm d'épaisseur, H. Loeschner et al. [98]; (b) Vue en perspective d'une structure parabolique réalisée par micro-usinage FIB sur un substrat de Si(001), M.J. Vasile et al. [102]. . . . .	51
2.4	(a) L'instrument FIB utilisé pour réaliser en surface du substrat de graphite HOPG un réseau de défauts artificiels ordonnés. (b) Sa coupe schématique. . . . .	52
2.5	Image MEB d'un réseau de lignes de largeur égale à 8 nm, réalisé par nano-FIB sur une couche de $AlF_3$ (50 nm)/GaAs, J. Gierak et al. [99].	53
2.6	La source d'ions à métal liquide (LMIS): (a) Représentation schématique; (b) Image MEB. . . . .	54
2.7	Ordonnancement des zones fonctionnalisées sur la surface du substrat de graphite HOPG. . . . .	57
2.8	Simulations Monte-Carlo, réalisées dans le cadre d'un modèle TRIM (Transport Range of Ion in Matter), montrant la distribution latérale des atomes de carbone pulvérisés après bombardement aléatoire d'un substrat de graphite HOPG de 50 nm d'épaisseur par un faisceau d'ions $Ga^+$ (30 keV) dont le diamètre du spot est de 8 nm à mi-hauteur: (a) 5000 ions/pt; (b) 50000 ions/pt; (c) Distribution longitudinale de défauts créés par une dose de 37200 ions/pt. . . . .	60
2.9	Images TMAFM ( $2.5 \mu m \times 2.5 \mu m$ ) et profils lignes correspondants des réseaux de défauts de période 300 nm, réalisés sur substrat de graphite HOPG par faisceau d'ions $Ga^+$ focalisés d'énergie 30 keV avec différentes doses $I_D$ : (a) $I_D = 5 \cdot 10^3$ ions/pt, $D_{prot}^{FWHM} = 50$ nm, $h_{prot} = 3$ nm; (b) $I_D = 10^4$ ions/pt, $D_{prot}^{FWHM} = 60$ nm, $h_{prot} = 3.5$ nm; (c) Zoom 3D (STM-UHV) correspondant à l'image (a). . . . .	62
2.10	Images TMAFM ( $2.5 \mu m \times 2.5 \mu m$ ) et profils ligne correspondants des réseaux de défauts de période 300 nm, réalisés sur substrat de graphite HOPG par faisceau d'ions $Ga^+$ focalisés d'énergie 30 keV avec différentes doses $I_D$ : (a) $I_D = 2 \cdot 10^4$ ions/pt, $D_{trou}^{FWHM} = 65$ nm, $h_{rel} = 1.6$ nm, $p = 1.7$ nm; (b) $I_D = 5 \cdot 10^4$ ions/pt, $D_{trou}^{FWHM} = 75$ nm, $h_{rel} = 3$ nm, $p = 3.7$ nm; (c) et (d) Zooms 3D correspondant aux images (a) et (b), respectivement. . . . .	63
2.11	Image TMAFM ( $2.5 \mu m \times 2.5 \mu m$ ) et profil ligne correspondant d'un réseau de défauts de période 300 nm, réalisés sur un substrat de graphite HOPG par un faisceau d'ions $Ga^+$ d'énergie 30 keV avec une dose $I_D = 2 \cdot 10^5$ ions/pt; $D_{trou}^{FWHM} = 120$ nm, $h_{rel} = 3$ nm, $p = 8.8$ nm; (b) Zoom 3D obtenu sur une zone de l'image. . . . .	64
2.12	Évolution morphologique des défauts (hauteur, extension latérale et profondeur) en fonction de la dose d'ions par point. . . . .	64

2.13	Représentation schématique des différentes hybridations possibles des atomes de carbone. . . . .	66
2.14	Structures cristallographiques des différents matériaux carbonés. . .	67
2.15	Diffusion d'un photon avec émission ou absorption d'un phonon. . .	69
2.16	Représentation de la diffusion Raman-Stokes résonante et non résonante. . . . .	70
2.17	Structure cristalline du graphite hexagonal : on distingue deux types d'atomes (A et B) qui diffèrent par leur environnement. . . . .	71
2.18	Courbes de dispersion et de structure de bande électronique du graphène. . . . .	72
2.19	Représentation schématique de la première zone de Brillouin du graphite HOPG. . . . .	73
2.20	Représentation des six modes de vibration du graphite en centre de zone de Brillouin. . . . .	74
2.21	Schéma du spectromètre micro-Raman Renishaw RM1000. . . . .	75
2.22	Défaut sous forme d'un site vacant de symétrie $D_3^h$ créé dans un réseau graphitique. . . . .	76
2.23	Spectres micro-Raman au premier ordre obtenus sur deux substrats de graphite HOPG présentant à leurs surfaces des réseaux de défauts de période 300 nm et 600 nm, réalisés par technique nano-FIB. . . .	78
2.24	Spectre micro-Raman au premier ordre obtenu sur un substrat de graphite HOPG présentant à sa surface des réseaux de défauts de période 1000 nm, réalisés par technique nano-FIB. Le trait en pointillés montre un léger décalage du pic D vers les basses fréquences ( $\sim 1355 \text{ cm}^{-1}$ ) quand la dose d'ions par point augmente. . . . .	79
2.25	Spectre micro-Raman au premier ordre du graphite HOPG vierge obtenu après soustraction du pic G. On y voit la présence du pic M à $1750 \text{ cm}^{-1}$ ( $\Gamma \approx 30 \text{ cm}^{-1}$ ). . . . .	80
2.26	Spectre micro-Raman au premier ordre du graphite HOPG fonctionnalisé par nano-FIB (Période = 1000 nm, Dose = 10 ions/pt), obtenu après soustraction du pic G. On y observe la présence de quatre pics : D à $1365 \text{ cm}^{-1}$ , F à $1500 \text{ cm}^{-1}$ , $D'$ à $1622 \text{ cm}^{-1}$ et M à $1750 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	81
2.27	Déconvolution du pic D de la zone (I), irradiée avec une dose de 10 ions/pt, par l'insertion de deux courbes lorentziennes. Il se présente comme une superposition de deux pics : $D_1$ à $1350 \text{ cm}^{-1}$ ( $\Gamma \approx 9 \text{ cm}^{-1}$ ) et $D_2$ à $1367 \text{ cm}^{-1}$ ( $\Gamma \approx 14 \text{ cm}^{-1}$ ). . . . .	82
2.28	Spectre micro-Raman au premier ordre du graphite HOPG fonctionnalisé par nano-FIB (Période = 1000 nm, Dose = $5 \cdot 10^3$ ions/pt), obtenu après soustraction du pic G. On y observe quatre pics : D à $1361 \text{ cm}^{-1}$ , F à $1500 \text{ cm}^{-1}$ , $D'$ à $1622 \text{ cm}^{-1}$ et M à $1750 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	83
2.29	Déconvolution du pic D de la zone (II), irradiée avec une dose de $5 \cdot 10^3$ ions/pt, par l'insertion de deux courbes lorentziennes. Il se décompose en deux pics : $D_1$ à $1350 \text{ cm}^{-1}$ ( $\Gamma \approx 20 \text{ cm}^{-1}$ ) et $D_2$ à $1367 \text{ cm}^{-1}$ ( $\Gamma \approx 16 \text{ cm}^{-1}$ ). . . . .	85

2.30	Spectre micro-Raman au premier ordre du graphite HOPG fonctionnalisé par nano-FIB (Période = 1000 nm, Dose = $2,5 \cdot 10^5$ ions/pt), obtenu après soustraction du pic G. On voit clairement la disparition des pics F à $1500 \text{ cm}^{-1}$ et M à $1750 \text{ cm}^{-1}$ et l'apparition de la contribution du pic $G_{def}$ , due à l'élargissement de la bande G soustraite (i.e diminution de la taille des cristallites $L_a$ ) . . . . .	85
2.31	Spectre micro-Raman au premier ordre du graphite HOPG structuré par nano-FIB (Période = 1000 nm, Dose = $10^6$ ions/pt). Le décalage du pic D vers la position $1355 \text{ cm}^{-1}$ met en évidence l'évolution de la structure du graphite HOPG irradié vers celle du carbone vitreux pour les fortes doses. . . . .	86
3.1	Schéma général du dispositif expérimental utilisé pour la synthèse de films minces d'agrégats. . . . .	90
3.2	Coupe schématique de la source à vaporisation laser et condensation par gaz inerte utilisée au cours de ce travail. . . . .	91
3.3	Distribution de taille des agrégats d'or enrobés dans une matrice d'alumine. Le diamètre moyen des agrégats est de l'ordre de 2.9 nm, soit 750 atomes par agrégat. . . . .	93
3.4	Images TMAFM ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) d'une couche de 0.03 nm d'agrégats d'or déposés sur substrats de graphite HOPG fonctionnalisés par nano-FIB pour différentes doses d'ions ( $I_D$ ) et différentes périodes: (a) $I_D \sim 4 \cdot 10^4$ ions/pt, période de 300 nm; (b) $I_D \sim 4 \cdot 10^4$ ions/pt, période de 500 nm; (c) $I_D \sim 4 \cdot 10^3$ ions/pt, période de 300 nm. Les inserts montrent l'organisation des agrégats autour des défauts. Pour une période de 500 nm, on assiste à la nucléation et à la croissance d'amas entre défauts. . . . .	95
3.5	Prédictions des simulations type Monte Carlo pour l'évolution de $N_{ilotsdef}/N_{def}$ (trait continu) et la taille moyenne des îlots (trait pointillé) en fonction de $N_{ilots}/N_{def}$ . On y voit le parfait accord avec les résultats expérimentaux, obtenus après dépôt d'agrégats d'or sur substrats de graphite HOPG présentant en surface des réseaux de défauts FIB avec deux périodes différentes (300 et 500 nm). . . . .	96
3.6	Images TMAFM ( $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ ) d'agrégats d'or déposés à 400 K, sur substrat de graphite HOPG fonctionnalisé par nano-FIB (période de 300 nm): (a) $I_D \sim 200$ ions/pt, $e = 0.01$ nm; (b) $I_D \sim 4 \cdot 10^3$ ions/pt, $e = 0.03$ nm. Elles montrent clairement l'évolution de la taille des amas en fonction de l'épaisseur déposée. . . . .	98

3.7	Images TMAFM ( $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ ) d'un dépôt en régime LEBCD d'agrégats d'or $Au_{750}$ ( $e = 0.01\text{nm}$ ) sur un substrat de graphite HOPG présentant en surface des réseaux de défauts artificiels ordonnés de période 300 nm, réalisés par un faisceau focalisé d'ions $Ga^+$ d'énergie 30 keV pour différentes doses: (a) $I_D \sim 80$ ions/pt; (b) $I_D \sim 200$ ions/pt; (c) $I_D \sim 2.10^3$ ions/pt; (d) $I_D \sim 5.10^3$ ions/pt; (e) $I_D \sim 10^4$ ions/pt; (f) $I_D \sim 8.10^4$ ions/pt. Les images en insert montrent le piégeage des agrégats en bordure des défauts. . . . .	100
3.8	Images TMAFM ( $1,2 \mu\text{m} \times 1,2 \mu\text{m}$ ) d'une zone HOPG, présentant en surface des réseaux de défauts artificiels ordonnés de période 300 nm, réalisés par nano-FIB ( $I_D = 5.10^3$ ions/pt): (a) Avant dépôt; (b) Après dépôt d'agrégats d'or ( $e = 0.01$ nm). Le dépôt d'agrégats a mis en évidence la différence entre le diamètre des défauts mesuré par le profil TMAFM ( $\sim 50$ nm) et celui (équivalent à l'extension latérale des amas localisés autour des défauts) estimé ( $\sim 110$ nm) après dépôt d'agrégats. (c) Zoom sur un amas d'agrégats montrant la vraie extension latérale du défaut FIB correspondant. . . . .	102
3.9	Observations en TMAFM d'un dépôt d'agrégats d'or ( $T_{dep} = 780$ K, $e = 0.01$ nm, diamètre $\sim 2.9$ nm) sur graphite HOPG fonctionnalisé par nano-FIB (période = 300 nm) pour deux doses différentes: $I_D \sim 200$ ions/pt [(a) avant recuit, (b) après recuit à 1000 K]; $I_D \sim 5.10^3$ ions/pt [(c) avant recuit, (d) après recuit à 1000 K]. On y voit clairement l'amélioration de l'organisation accompagnée de la transition de formes ramifiées vers des formes compactes des îlots localisés autour des défauts. . . . .	106
3.10	Images UHV-STM ( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ) des morphologies de films minces ( $e = 0,2$ nm) obtenus par dépôt de différents types d'agrégats sur HOPG à température ambiante: (a) Agrégats d'Ag; (b) Agrégats de Co; (c) Agrégats de CoAg; (d) Agrégats de Pt. . . . .	109
4.1	Diagramme de phase Cobalt-Platine calculé par Sanchez et al. [149]. Les cercles et les disques correspondent respectivement aux observations expérimentales d'une phase chimiquement ordonnée ou désordonnée. . . . .	112
4.2	Représentation schématique des trois variants de la phase tétragonale $L1_0$ dans les alliages massifs $Co_{50}Pt_{50}$ . . . . .	113
4.3	(a) Micrographie HRTEM de nanoparticules $Fe_{50}Pt_{50}$ montrant les plans (001) alternativement sombres et brillants. (b) et (c) Transformées de Fourier mettant en évidence l'apparition de la tache correspondant aux plans atomiques (001). M. Tanase et al. [169] . . . . .	115
4.4	Image en microscopie électronique en transmission d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ ( $e = 0,5 \text{ \AA}$ ) déposés sur une grille de cuivre carbonée. . . . .	118
4.5	Distribution de taille des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ obtenue à partir des images TEM traitées par ImageJ. . . . .	118

4.6	Spectre d'analyse RBS d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ (trait en pointillés) et simulation par logiciel RUMP (trait continu). . . . .	120
4.7	Représentation des formes d'équilibre (polyèdres de Wulff) correspondant aux agrégats de structure cfc : (a) Cuboctaèdre à faces triangulaires obtenu par troncature d'un octaèdre régulier en passant par les milieux des arêtes; (b) Cuboctaèdre à faces hexagonales (octaèdre tronqué) obtenu par troncature d'un octaèdre régulier en passant par le tiers des arêtes. . . . .	121
4.8	Représentation des formes d'équilibre adoptées par de petits agrégats de structure cfc : (a) Décaèdre construit à partir de 5 tétraèdres; (b) Icosaèdre construit à partir de 20 tétraèdres; (c) Icosaèdre de 13 atomes (le plus petit) et (d) Structure cfc pour le même agrégat. . .	122
4.9	Représentation de l'icosaèdre et du cuboctaèdre à faces triangulaires et transformation topologique associée montrant qu'une déformation continue permet de passer d'une structure à l'autre. . . . .	123
4.10	Images à haute résolution (HRTEM) d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ et transformées de Fourier correspondantes. L'agrégat (b) est facetté sous forme d'un octaèdre tronqué. Sur l'image (c) on voit clairement la présence d'une macle suivant le plan atomique (111). . . . .	124
4.11	Micrographies HRTEM de deux décaèdres $Co_{50}Pt_{50}$ vus de dessus et transformées de Fourier correspondantes. L'agrégat (a) présente un décaèdre de forme pentagonale complète. L'image (b) met en évidence le début d'une relaxation vers une forme d'octaèdre tronqué (les deux mâcles disparues sont représentées sur la transformée de Fourier par des traits en pointillés). (c) Représentation schématique du décaèdre observé sur l'image (a). . . . .	126
4.12	Diffraction électronique sur des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ . . . . .	127
4.13	Image en microscopie électronique en transmission d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ déposés sur une grille de cuivre carbonée, puis recuits à 650 °C pendant 2 heures et distribution de taille correspondante. . . . .	128
4.14	Images HRTEM d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ recuits à 650 °C pendant 2 heures et transformées de Fourier correspondantes. Les agrégats, observés suivant la direction [01-1], sont facettés sous forme d'octaèdres tronqués. . . . .	129
4.15	Images HRTEM d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ recuits sous UHV à 650 °C pendant 2 heures et transformées de Fourier correspondantes : (a) Agrégat vu suivant [001]; (b) et (c) Agrégats vus suivant [110]. Les trois schémas reproduisent l'arrangement des atomes de cobalt et de platine au sein des agrégats observés. . . . .	131
4.16	Images HRTEM de deux agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ recuits sous UHV à 650 °C pendant 2 heures et transformées de Fourier correspondantes : les deux agrégats (a) et (b) sont observés suivant [010] et [-110], respectivement. Les deux schémas représentent l'alternance de plans purs de cobalt et de platine dans la direction [001]. . . . .	132

4.17	Images HRTEM de deux agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ recuits sous UHV à 650 °C pendant 2 heures et transformées de Fourier correspondantes. Sur l'image (a), on distingue un décaèdre de forme pentagonale incomplète (les mâcles manquantes sont représentées sur la transformée de Fourier par des traits en pointillés). L'agrégat (b) est mâclé : le plan de symétrie (trait en pointillés) est suivant le plan atomique (111). . . . .	132
4.18	(a) Image UHV-STM ( $1,2 \mu\text{m} \times 1,2 \mu\text{m}$ ) de la morphologie d'un réseau de défauts créés par nano-FIB sur substrat de graphite HOPG : $I_D = 10^4$ ions/pt, $L_{def} = 300$ nm . (b) Zoom 3D montrant la régularité des protusions réalisées (extension latérale $\sim 45$ nm et hauteur $\sim 1,2$ nm). . . . .	134
4.19	Zooms 3D sur un défaut FIB réalisé sur HOPG : (a) Avant amélioration du nano-FIB; (b) Après amélioration du nano-FIB. . . . .	135
4.20	Images ( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ) de la morphologie de 0,2 nm d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ déposés à différentes températures, sur substrats HOPG : (a) Image TMAFM, $T_{dep} = 300$ K; (b) Image MEB, $T_{dep} = 573$ K. La diffusion des agrégats s'est traduite par la formation d'amas. Notons aussi qu'en augmentant la température de dépôt, la densité d'amas a diminué. La distance entre îlots est représentée par une flèche sur l'image (b). . . . .	136
4.21	Images ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) de la morphologie du dépôt d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ ( $e = 0,2$ nm) à 573 K, sur HOPG fonctionnalisé par nano-FIB ( $I_D = 10^4$ ions/pt, $L_{def} = 300$ nm) : (a) Image TMAFM, diamètre moyen des agrégats avoisinant 15 nm; (b) Image MEB, diamètre moyen des agrégats est d'environ 5 nm. La surestimation du diamètre moyen dans le cas de l'image TMAFM est due au problème de convolution pointe-agrégat. . . . .	137
4.22	Images MEB de la morphologie de dépôt d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ ( $e = 0,2$ nm) à 573 K, sur HOPG vierge : (a) Avant recuit. (b) Après recuit à 973 K pendant 2 heures. (c) Histogramme de taille correspondant à l'image (b). . . . .	139
4.23	Images ( $1,8 \mu\text{m} \times 1,8 \mu\text{m}$ ) d'évolution de la morphologie de l'organisation de dépôt d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ ( $e = 0,2$ nm) à 573 K, sur HOPG fonctionnalisé par nano-FIB et profils lignes correspondants : (a) Image TMAFM avant recuit; (b) Image STM-UHV après recuit à 773 K pendant 2 heures; (c) Image TMAFM après recuit à 973 K pendant 2 heures. . . . .	142
4.24	Images MEB de la morphologie de 0,2 nm d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ déposés à 573 K, sur HOPG fonctionnalisé par nano-FIB : (a) Avant recuit; (b) Après recuit sous UHV à 973 K pendant 2 heures. . . . .	143
4.25	Images HRTEM d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ piégés par les défauts FIB après recuit à 973 K et transformées de Fourier correspondantes. Les agrégats, observés suivant la direction [01-1], sont facettés sous forme d'octaèdres tronqués. . . . .	146



4.26	Images HRTEM d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ piégés par les défauts FIB après recuit à 973 K et transformées de Fourier correspondantes. Observés suivant la direction [110], les 3 agrégats présentent des familles de plans atomiques (001), caractéristiques de la phase $L1_0$ . . . . .	147
A.1	Image MEB de la pointe utilisée pour le microscope à force atomique AFM. ( <i>source Veeco</i> ). . . . .	155
A.2	Schéma montrant le principe de fonctionnement du microscope à force atomique AFM. . . . .	156
A.3	Potentiel de Lennard-Jones en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon. . . . .	156
A.4	Principe de mesure de la détection de la force en mode contact intermittent à partir des courbes de résonance du levier ( $\omega_0$ et $\omega$ sont respectivement la fréquence de résonance en absence et la fréquence de résonance en présence du gradient de force F). . . . .	158
A.5	Schéma Représentant le phénomène de convolution pointe-particule dans le cas de l'AFM. En effet, le rayon de courbure de la pointe joue un rôle déterminant dans la résolution de l'appareil. . . . .	159
A.6	Images ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) d'agrégats d'or déposés sur HOPG fonctionnalisé par nano-FIB : (a) Image TMAFM; (b) Image STM, (c) Image TEM. Zooms ( $75 \text{ nm} \times 75 \text{ nm}$ ) montrant le phénomène de convolution : surestimation du diamètre des agrégats. . . . .	160
B.1	(a) Image en microscopie électronique en transmission d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ ( $e = 0.5 \text{ \AA}$ ) déposés sur une grille de cuivre carbonée. (b) Image après traitement. . . . .	164



## Liste des tableaux

2.1	Caractéristiques morphologiques (diamètre à mi-hauteur des protusions $D_{prot}^{FWHM}$ et des trous $D_{trou}^{FWHM}$ , hauteur des protusions $h_{prot}$ et des reliefs correspondant aux trous $h_{rel}$ , profondeur des trous p) des défauts FIB en fonction de la dose d'ions par point. . . . .	65
2.2	La position, la largeur à mi-hauteur ( $\Gamma$ ) et l'intensité $I = \frac{I_{pic}}{I_G}$ pour chaque raie du spectre micro-Raman obtenu sur la zone (I) irradiée avec une dose de 10 ions/pt. . . . .	81
2.3	La position, la largeur à mi-hauteur ( $\Gamma$ ) et l'intensité $I = \frac{I_{pic}}{I_G}$ pour chaque raie du spectre micro-Raman obtenu sur la zone (II) irradiée avec une dose de $5.10^3$ ions/pt. . . . .	84
4.1	Distances inter-réticulaires $d_{hkl}$ communes aux structures cristallines $A_1$ et $L1_0$ du $Co_{50}Pt_{50}$ massif. . . . .	116
4.2	Conditions de synthèse et de dépôt des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ . . . . .	116
4.3	Distances inter-réticulaires $d_{hkl}$ des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ obtenues à partir de la diffraction électronique. . . . .	125
4.4	Distances inter-réticulaires des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ extraites des anneaux de diffraction électronique. . . . .	127
4.5	Distances inter-réticulaires et angles entre plans obtenus par transformées de Fourier des images HRTEM d'agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ . . . . .	130
4.6	Conditions de synthèse et de dépôt des agrégats $Co_{50}Pt_{50}$ sur HOPG fonctionnalisé par nano-FIB. . . . .	137
A.1	Les différentes caractéristiques de la pointe AFM. . . . .	155



# Bibliographie

- [1] W.D. King, D.L. Boxall, C.M. Lukehart, *J. Clust. Sci.*, 8 (1997) 267.
- [2] P.L. Lu, S. H. Charap, *IEEE Trans. Magn.*, 31 (1995) 2767.
- [3] J. L. Rousset, A. J. Renouprez, A. M. Cadrot, *Phys. Rev. B*, 4 (1998) 2150.
- [4] J.C. Loder, *Handbook of magnetic materials*, edited by K.H.J. Buschow, Elsevier.
- [5] B. Rellinghauss, S. Stappert, M. Acet, E.F. Wassermann, *J. Magn. Magn. Mater.*, 266 (2003) 142.
- [6] Y. Xu, Z.G. Sun, Y. Qiang, D.J. Sellmyer, *J. Magn. Magn. Mater.*, 266 (2003) 164.
- [7] H. Sharmaa, S.N. Sharmab, G. Singha, S.M. Shivaprasad, *Physica E*, 31 (2006) 180.
- [8] Walt A de Heer, *Reviews of Modern Physics*, 65 (1993) 611.
- [9] J.H. Sinfelt, G.H. Via, F.W. Lytle, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 4832.
- [10] M. Négrier, J. Tuaille, V. Dupuis, C. Tonon, A. Perez, *Nanostructured Materials*, 12 (1999) 303.
- [11] K. Sun, L. M. Wang, *J. Appl. Phys.*, 11 (2004) 6747.
- [12] V.K. Tzitzios, D. Petridis, I. Zafiropoulou, G. Hadjipanayis, D. Niarchos, *J. Magn. Magn. Mater.*, 294 (2005) e95-e98.
- [13] N. Toshima, *Surfactant sciences series*, 92 (2000).
- [14] M.P. Pileni, *Surfactant science series*, 92 (1999).
- [15] H. Hirai, *J. Macro. Sci. Chem. Lett. A*, 13 (1979) 633.
- [16] K. Esumi, A. Suzaki, N. Aihara, K. Usui, K. Torigoe, *Langmuir*, 14 (1998) 3157.
- [17] C. Petit, M.P. Pileni, *J. Magn. Magn. Mater.*, 166 (1997) 82.
- [18] L.D. Rampino, F.F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2745.
- [19] M.T. Reetz, W. Heigig, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 7401.
- [20] F. Fiévet, *Surfactant science series*, 92 (1999).
- [21] A. Henglein, *Chem. Rev.*, 89 (1989) 1861.
- [22] P. Gibot, E. Tronca, C. Chanéac, J.P. Jolivet, D. Fiorani, A.M. Testa, *J. Magn. Magn. Mater.*, 290 (2005) 555.
- [23] W. Wang, J. Huang, Z. Ren, *Langmuir*, 21 (2005) 751.
- [24] C. Petit, A. Taleb, M.P. Pileni, *Adv. Mater.*, 3 (1998) 259.

- [25] K.V. Sarathy, G. Raina, R.T. Yadav, G.U. Kuikarni, C.N. Rao, *J. Phys. Chem. B*, 10 (1997) 1876.
- [26] T. Hyeon, S.S. Lee, J. Park, Y. Chang, H.B. Na, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 12798.
- [27] N. Herron, Y. Wang, M. Eddy, G.D. Stucky, D.E. Cox, K. Moller, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 8706.
- [28] L. Motte, M.P. Pileni, *J. Phys. Chem. B*, 21 (1998) 4104.
- [29] W.A. Lopes, H.M. Jaeger, *Nature*, 414 (2001) 735.
- [30] A. Taleb, C. Petit, M.P. Pileni, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 950.
- [31] S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science*, 287 (2000) 1989.
- [32] J.H. Fendler, F.C. Meldrum, *Adv. Mater.*, 7 (1995) 1989.
- [33] D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C.A. Mirkin, *Science*, 283 (199) 661.
- [34] W. Xu, J. Wong, C.C. Cheng, R. Johnson, A. Scherer, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 13 (1995) 2372.
- [35] D. Streblechenko, M.R. Scheinfein, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998) 1374.
- [36] J.F. Smyth, S. Schultz, D. Kern, H. Schmid, D. Yee, *J. Appl. Phys.*, 63 (1988) 4237.
- [37] B. Khamsehpour, C.D.W. Wilkinson, J.N. Chapman, A.B. Johnston, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14 (1996) 3361
- [38] R.P. Cowburn, *J. Phys. D*, 33 (2000) R1.
- [39] J. Rothman, M. Kläui, L. Lopez-Diaz, C.A.F. Vaz, A. Bleloch, J.A.C. Bland, Z. Cui, R. Speaks, *Phys. Rev. Lett.*, 86 (2001) 1098.
- [40] J.I. Martín, Y. Jaccard, A. Hoffmann, J. Nogués, J.M. George, J.L. Vicent, I.K. Schuller, *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 411.
- [41] P. Vavassori, V. Metlushko, M. Grimsditch, B. Ilic, P. Neuzil, R. Kumar, *Phys. Rev. B* 61, (2000) 5895.
- [42] C. Haginoya, K. Koike, Y. Hirayama, J. Yamamoto, M. Ishibashi, O. Kitakami, Y. Shimada, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999) 3159.
- [43] R.P. Cowburn, D.K. Koltsov, A.O. Adeyeye, M.E. Welland, *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999) 1042.
- [44] M.S. Wei, S.Y. Chou, *J. Appl. Phys.*, 76 (1994) 6679.
- [45] T. Aoyama, S. Okawa, K. Hattori, H. Hatate, Y. Wada, K. Uchiyama, T. Kagotani, H. Nishio, I. Sato, *J. Magn. Magn. Mater.*, 235 (2001) 174.
- [46] M. Farhoud, H.I. Smith, M. Hwang, C.A. Ross, *J. Appl. Phys.*, 87 (2000) 5120.
- [47] S.Y. Chou, M.S. Wei, P.R. Krauss, P.B. Fischer, *J. Appl. Phys.*, 76 (1994) 6673.
- [48] N. Bardou, B. Bartenlian, F. Rousseaux, D. Decanini, F. Carcenac, E. Cambril, M.F. Ravet, C. Chappert, P. Veillet, P. Beauvillain, R. Mégy, W. Geerts, J. Férré, *J. Magn. Magn. Mater.*, 156 (1996) 139.
- [49] C. Miramond, C. Fermon, F. Rousseaux, D. Decanini, F. Carcenac, *J. Magn. Magn. Mater.*, 165 (1997) 500.

- [50] W. Schwarzacher, O.I. Kasyutich, P.R. Evans, M.G. Darbyshire, G. Yi, V.M. Fedosyuk, F. Rousseaux, E. Cambril, D. Decanini, *J. Magn. Magn. Mater.*, 198 (1999) 185.
- [51] Marcel Lahmani, Claire Dupas, Philippe Houdy, *les Nanosciences : Nanotechnologies et nanophysique*, Édition Belin, 2004.
- [52] Y.S. Huang, A.O. Adeyeye, N. Singh, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 17 (2005) 3931.
- [53] A.N. Broers, *Fabrication limits of electron beam lithography and of UV, X-ray and ion beam lithographies*, *Philosophical Transactions : Physical Sciences and Engineering*, 353 (1995) 291.
- [54] M. Farhoud, H.I. Smith, M. Hwang, C.A. Ross, *J. Appl. Phys.*, 87 (2000) 5120.
- [55] T.A. Savas, M. Farhoud, H.I. Smith, M. Hwang, C.A. Ross, *J. Appl. Phys.*, 85 (1999) 6160.
- [56] C.A. Ross, R. Chantrell, M. Hwang, M. Farhoud, T. Savas, Y. Hao, H.J. Smith, F.M. Ross, M. Redjda, F.B. Humphrey, *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 14252.
- [57] S.Y. Chou, R. Peter Krauss, P.J. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.*, 67 (1995) 3114.
- [58] A. Lebib, *thèse de doctorat*, Université de Paris 7 (2001).
- [59] S.Y. Chou, *Proc. IEEE*, 85 (1997) 625.
- [60] Y. Chen, D. Macintyre, E. Boyd, D. Moran, I. Thayne, S. Thoms, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 20 (2002) 2887.
- [61] G.M. McClelland, M.W. Hart, C.T. Rettner, M.E. Best, K.R. Carter, B.D. Terris, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 1483.
- [62] C. Haginoya, M. Ishibashi, K. Koike, *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 2934.
- [63] J. Rybczynski, U. Ebels, M. Giersig, *Colloids and surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 219 (2003) 1.
- [64] F. Keller, M.S. Hunter, D.L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, 100 (1953) 411.
- [65] F. Li, L. Zhang, R.M. Metzger, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 2473.
- [66] R.C. Furneaux, W.R. Rigby, A.P. Davidson, *Nature*, 337 (1989) 147.
- [67] M. Zheng, L. Menon, H. Zeng, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, R.D. Kirby, D.J. Sellmyer, *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 12282.
- [68] K. Liu, J. Nogués, C. Leighton, H. Masuda, K. Nishio, I.V. Roshchin, I.K. Schuller, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 4434.
- [69] T. Thurn-Albercht, J. Schotter, G.A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C.T. Black, M.T. Tuominen, T.P. Russell, *Science*, 290 (2000) 2126.
- [70] J.Y. Cheng, C.A. Ross, V.Z-H. Chan, E.L. Thomas, R.G.H. Lammertink, G.J. Vancso, *Adv. Mater.*, 13 (2001) 1174.
- [71] K. Shin, K.A. Leach, J.T. Goldbach, D.H. Kim, J.Y. Jho, M.T. Tuominen, C.J. Hawker, T.P. Russell, *Nano. Lett.*, 2 (2002) 933.
- [72] M. Park, C. Harrison, P. Chaikin, R.A. Register, D.H. Adamson, *Science*, 276 (1997) 1401.

- [73] H. Takeshita, Y. Suzuki, H. Akinaga, W. Mizutani, K. Tanaka, T. Katayama, A. Itoh, *Appl. Phys. Lett.*, 68 (1996) 3040.
- [74] D.D. Chambliss, R.J. Wilson, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, 66 (1991) 1721.
- [75] D. Martrou, J. Eymery, N. Magnéa, *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999) 2366.
- [76] A. Dallmeyer, C. Carbone, W. Eberhardt, C. Pampuch, O. Rader, W. Gudat, P. Gambarella, K. Kern, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) R5133.
- [77] V. Repain, G. Baudot, H. Ellmer, S. Rousset, *Europhys. Lett.*, 58 (2002) 730.
- [78] C.R.K. Marian, E.A. Dobisz, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 10 (1995) 2877.
- [79] S. Mudsén, M. Müllenborn, K. Birkelund, F. Grey, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 544.
- [80] D.P. Adams, T.M. Mayer, B.S. Swartentruber, *Appl. Phys. Lett.*, 68 (1996) 2210.
- [81] K. Bessho, Y. Iwasaki, S. Hashimoto, *J. Appl. Phys.*, 79 (1996) 5057.
- [82] W. Schindler, D. Hofmann, J. Kirshner, *J. Appl. Phys.*, 87 (2000) 7007.
- [83] M.A. McCord, G. Grinstein, *Phys. Rev. Lett.*, 57 (1990) 2153.
- [84] D.M. Eigler, E.K. Scheitwer, *Nature*, 344 (1990) 524.
- [85] H. Haberland, Z. Insepov, M. Moselev, *Phys. Rev. B*, 51 (1995) 11061.
- [86] P. Jensen, *Rev. Mod. Phys.*, 71 (1999) 1695.
- [87] L. Bardotti, B. Prével, M. Treilleux, P. Mélinon, A. Perez, *App. Surf. Science*, 164 (2000) 52.
- [88] P. Deltour, J.L. Barrat, P. Jensen, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 4597.
- [89] L. Bardotti, B. Prével, P. Mélinon, A. Perez, Q. Hou, M. Hou, *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 2835.
- [90] L. Bardotti, *Mise en évidence et quantification de gros agrégats d'antimoine déposés sur graphite. Expérience et modèle*, thèse de doctorat, Université Lyon 1 (1995).
- [91] J. Villain, A. Pimpineli, L. Tang, D. Wolf, *J. Phys. I France*, 2 (1992) 2107.
- [92] S. Stoyanov, D. Kascheiv, *Current Topics in Mat. Science*, Ed. E. Kaldis (North-Holland), 7 (1981) 69.
- [93] J. Gierak et al. *Nucl. Instr. Methods. Phys. Res. A*, 421 (1999) 915.
- [94] J.P. Biersack, *Zeit. Für. Phys.*, 211 (1968) 495.
- [95] H.A. Bethe, *Handbuch der Physik*, 24 (1933) 491.
- [96] J.F. Ziegler, *The Stopping and Range of Ions in Matter*, Vol. 2-6 (Pergamon Press, 1977-1985).
- [97] G.H. Kinchin, R.S. Pease, *Reports on Progress in Physics*, 18 (1955) 1.
- [98] R.L. Fleisher, P.B. Price, R.M. Walker, *Ann. Rev. Sci.*, 15 (1965) 1.
- [99] R.L. Seliger, W.P. Fleming, *J. Appl. Phys.*, 45 (1974) 1416.
- [100] J. Orloff, *Rev. Sci. Instrum.*, 64 (1993) 1105.
- [101] H. Loeschner et al., *J. Microlithography, Microfabrication and Microsystems*, 2 (2003) 34.



- [102] M.J. Vasile, Z. Niu, R. Nassar, W. Zhang, S. Liu, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 15 (1997) 2356.
- [103] S. Reyntjens, R. Puers, *J. Micromech. Microeng.*, 11 (2001) 287.
- [104] G. Burnell et al., *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 102.
- [105] A. Sandhu, H. Masuda, K. Kurosawa, A. Oral, S.J. Bending, *Electron. Lett.*, 37 (2001) 1335.
- [106] J. McCarthy, Z. Pei, M. Becker, D. Atteridge, *Thin Solid Films*, 385 (2000) 146.
- [107] C. Lehrer, L. Frey, S. Petersen, T. Sulzbach, O. Ohlsson, T. Dziomba, H. U. Danzebrink, H. Ryssel, *Microelectron. Eng.*, 57 (2001) 721.
- [108] S. Matsui, T. Kaito, J. Fujita, M. Komuro, K. Kanda, Y. Haruyama, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18 (2000) 3181.
- [109] J. Fujita, M. Ishida, T. Ichihashi, Y. Ochiai, T. Kaito, S. Matsui, *Nucl. Instr. Meth. B*, 206 (2003) 472.
- [110] A. Lapicki, K. Kang, T. Suzuki, *IEEE Trans. Magn.*, 38 (2002) 2589.
- [111] J. Gierak, A. Septier, C. Vieu, *Nucl. Instr. Meth. A*, 427 (1999) 91.
- [112] J. Gierak, D. Mailly, G. Faini, J.-L. Pelouard, P. Denk, F. Pardo, J.-Y. Marzin, A. Septier, G. Schmid, J. Ferré, R. Hydman, C. Chappert, J. Flicstein, B. Gayral, J. M. Gérard, *Microelectron. Eng.*, 57 (2001) 865.
- [113] J. Gierak, E. Bourhis, A. Madouri, M. Strassner, I. Sagnes, S. Bouchoule, M.N. Mérat Combes, D. Mailly, P. Hawkes, R. Jede, L. Bardotti, B. Prével, A. Hannour, P. Mélinon, A. Perez, J. Ferré, J.-P. Jamet, A. Mougin, C. Chapert, and V. Mathet, *J. Microlitho. Microfab. Microsyst.* 5(1),1 (Jan-Mar 2006)
- [114] J. Gierak, D. Mailly, P. Hawkes, R. Jede, L. Bruchhaus, L. Bardotti, B. Prével, P. Mélinon, A. Pérez, R. Hyndman, J.-P. Jamet, J. Ferré, A. Mougin, C. Chappert, V. Mathet, P. Warin, J. Chapman, *Appl. Phys. A*, 80 (2004) 187.
- [115] J. Ziegler, *www.srim.org*
- [116] G.M. Jenkins, K. Kawamura, *Nature*, 231 (1971) 175.
- [117] H. Hiura, T.W. Ebbessen, J. Fujita, K. Tanigaki, T. Takada, *Nature*, 367 (1994) 148.
- [118] D.A. Long, *Raman Spectroscopy*, Mc Graw-Hill, Great Britain, 1977.
- [119] R. Shuker, R. Gammon, *Phys. Rev. Lett.*, 25 (1970) 222.
- [120] R.A. Jishi, L. Venkataraman, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, 209 (1993) 77.
- [121] P.H. Rang, Y.M. Deng, Q. Zhao, *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 5435.
- [122] R.J. Nemanich, S.A. Solin, *Phys. Rev. B*, 20 (1979) 392.
- [123] F. Tuinstra, J. Koenig, *J. Chem. Phys.*, 53 (1969) 1126.
- [124] E. Asarai, M. Kitajima, K. Nakamura, T. Kawabe, *Phys. Rev. B*, 47 (1993) 11143.
- [125] K. Niwase, *Phys. Rev. B*, 52 (1995) 15785.
- [126] R. Telling, C. Ewels, A. EL-Barbary, M. Heggie, *Nature Materials*, 2 (2003) 337.

- [127] K.F. Kelly, D. Sarkar, G.D. Hale, S.J. Oldenburg, N.J. Halas, *Science*, 273 (1996) 1371.
- [128] J.Y. Huang, *Acta Metallurgica Inc.*, 47 (1999) 1808.
- [129] D. McCulloch, S. Prawer, A. Hoffman, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 5905.
- [130] R. Saito, A. Jorio, A. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, M. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.*, 88 (2002) 27401.
- [131] Y. Kawashima, G. Katagiri, *Phys. Rev. B*, 59 (1999) 62.
- [132] C. Thomsen, S. Reich, *Phys. Rev. Lett.*, 85 (2000) 5214 .
- [133] P. Tan, Y. Deng, Q. Zhao, *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 5435.
- [134] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Ijima, *Nature*, 430 (2004) 870.
- [135] S. Guha, J. Menéndez, J. Page, G. Adams, G. Spencer, J. Lehman, P. Gianozzi, S. Baroni, *Phys. Rev. Lett.*, 72 (1994) 3359.
- [136] D. McCulloch, S. Prawer, A. Hoffman, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 5905.
- [137] G. Fuschs, P. Mélinon, F. Santos.Aires, M. Treilleux, B. Cabaud, A. Hoareau, *Phys. Rev. B*, 44 (1991) 3926.
- [138] P. Milani, W.A. De Heer, *Rev. Sci. Instrument*, 61 (1990) 1835.
- [139] P. Jensen, X. Blase, *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 165402.
- [140] L. Bardotti, B. Prével, P. Jensen, M. Treilleux, P. Mélinon, A. Perez, J. Geirack, G. Faini, D. Mailly, *App. Surf. Science* , 191 (2002) 205.
- [141] N. Combe, P. Jensen, *Comp. Mat. Science*, 24 (2002) 78.
- [142] W.W. Mullins, *J. Appl. Phys.*, 28 (1957) 333.
- [143] B. Yoon, *Dépôt d'agrégats préformés : étude de la croissance de formes d'équilibre et hors équilibre, de leur fragmentation par microscopie, modélisation et simulation*, Thèse de doctorat de l'université Paris XI Orsay (1997).
- [144] N. Combe, *Cinétique de la relaxation vers l'équilibre de cristaux nanométriques*, Thèse, Université Claude Bernard Lyon1, UCBL Villeurbanne France, 14 juin 2001.
- [145] M. Yu, Y. Liu, A. Moser, D. Weller, D.J. Sellmeyer, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999) 3992.
- [146] P. Eurin, J. Pauleve, *IEEE Trans. Magn.* 3 (1969) 216.
- [147] C.J. Lin, G. Gorman, *Appl. Phys. Lett.*, 61 (1992) 1600.
- [148] D. Weller, H. Brandle, G. Gorman, C.J. Lin, H. Notarys, *Appl. Phys. Lett.*, 61 (1992) 2726.
- [149] J.M. Sanchez, J.L. Morán-López, C. Leroux, M.C. Cadeville, *J. Phys. : Cond. Mat.*, 1 (1989) 491.
- [150] C. Leroux, M.C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, G. Inden, F. Hinz, *J. Phys. F: Met. Phys.*, 18 (1988) 2033.
- [151] K.H.J. Buschow : *Handbook of Magnetic materials*, vol 10. Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [152] A.V. Crewe, *Chem. Scr.*, 14 (1978-1979) 17.

- [153] Z.L. Wang, *Adv. Mater.*, 15 (2003) 1497.
- [154] V. Pierron-Bohnes, M. Maret, L. Bouzidi, M.-C. Cadeville, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 527 (1998) 279.
- [155] Y. Gauthier, *Surf. Rev. Lett.*, 3 (1996) 1663.
- [156] F.R. de Boer, R. Boom, W.C. M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen : *Cohesion in metals : transition metal alloys. Cohesion and Structure. Elsevier Science - North Holland, Amsterdam, 1<sup>re</sup> édition, 1988.*
- [157] B.M. Lairson, M.R. Visokay, E.E. Marinero, R. Sinclair, B. Clemens, *J. Appl. Phys.*, 74 (1993) 1922.
- [158] G.R. Harp, D. Weller, T.A. Rabedeau, R.F Farrow, R. Marks, *Mat. Res. Symp. Proc.*, 313 (1993) 493.
- [159] V. Gehanno, A. Marty, B. Gilles, Y. Samson., *Phys. Rev. B*, 55 (1997) 12552.
- [160] R.F.C. Farrow, D. Weller, R.F. Marks, M.F. Toney, D.J. Smith, M.R. McCartney, *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 934.
- [161] S. Stavroyiannis, I. Panagiotopoulos, D. Niarchos, J.A. Christodoulides, Y. Zhang, G.C. Hadjipanayis, *J. Magn. Magn. Mater.*, 193 (1999) 181.
- [162] Y. Xu, Z.G. Sun, Y. Qiang, D.J. Sellmyer, *J. Magn. Magn. Mater.*, 266 (2003) 164.
- [163] T. Yokota, L. Gao, R. Zhang, L. Nicholl, M.L. Yan, D.J. Sellmyer, S.H. Liou, *J. Magn. Magn. Mater.*, 286 (2005) 301.
- [164] Andrew C.C. Yu, M. Mizuno, Y. Sasaki, H. Kondo, K. Hiraga, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 3768.
- [165] X. Sun, Z.Y. Jia, Y.H. Huang, J.W. Harell, D.E. Nikles, K. Sun, L.M. Wang, *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 6747.
- [166] H.L. Wang, Y. Zhang, Y. Huang, Q. Zeng, G. C. Hadjipanayis, *J. Magn. Magn. Mater.*, 272-276 (2003) e1279.
- [167] C. Petit, S. Rusponi, H. Brune, *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 4251
- [168] S. Stappert, B. Rellinghaus, M. Acet, E.F. Wassermann, *J. Crystal Growth*, 252 (2003) 440.
- [169] M. Tanase, N.T. Nuhfer, D.E. Laughlin, T.J. Klemmer, C. Liub, N. Shuklab, X. Wub, D. Weller, *J. Magn. Magn. Mater.*, 266 (2003) 215.
- [170] ImageJ, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>
- [171] B. Palpant, *Effets de taille dans la réponse optique d'agrégats de métaux nobles en matrice : Etude expérimentale et interprétation théorique*, Thèse, Université Claude Bernard Lyon1, UCBL Villeurbanne France, 10 Novembre 1998.
- [172] W.K. Chu, J.M. Mayer, M.A. Nicolet : *Backscattering spectrometry*, New York : Academic Press, 1<sup>re</sup> édition, 1978.
- [173] Genplot and Rump Documentation. Cornell University. <http://www.genplot.com/doc/index.htm>.
- [174] L. Favre, *Propriétés structurales et magnétiques d'agrégats mixtes  $Co_xPt_{1-x}$  et  $CoAg$ . Effets de proximité et blocage de Coulomb via un agrégat isolé.*, Thèse, Université Claude Bernard Lyon1, UCBL Villeurbanne France, 16 Décembre 2004.

- [175] J.K. MacKenzie, A.J.W. Moore, J.F. Nicholas, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 23 (1962) 185.
- [176] M. Aldén, H.L. Skilver, S. Mirbt, B. Johansson, *Surf. Sci.*, 315 (1994) 157.
- [177] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kollár, *Surf. Sci.*, 411 (1998) 186.
- [178] B. Rellinghauss, O. Dmitrieva, S. Stappert, *J. Crystal Growth*, 262 (2004) 612.
- [179] M. Chen, D. Nikles, *J. Appl. Phys.*, 91 (2002) 8477.
- [180] C.N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Tohji, *J. Appl. Phys.*, 93 (2003) 7583.
- [181] C. Frommen, H. Rösner, *Material Letters*, 58 (2003) 123.
- [182] Y. Sui, L. Yue, R. Skomski, X.Z. Li, J. Zhou, D.J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.*, 93 (2003) 7571.
- [183] G. Brächle, S. Richard-Schneider, D. Illig, J. Rockenberger, R.D. Beck, M.M. Kappes, *Appl. Phys. Lett.*, 67 (1995) 52.
- [184] A. Lando, *Dépôt d'agrégats préformés sur surface de graphite. Etude de l'interaction métal-oxyde à l'échelle nanométrique.*, thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (2005).
- [185] T. Irisawa, M. Uwaha and Y. Saito, *Europhys. Lett.*, 30 (1995) 139.
- [186] P. Mélinon, V. Paillard, V. Dupuis, A. Perez, P. Jensen, A. Hoareau, J.P. Perez, J. Tuillon, M. Broyer, J.L. Vialle, M. Pellarin, B. Baguenard, J. Lerlé, *Int. Journ. Of Mod. Phys. B*, 4-5 (1995) 339.
- [187] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Letters*, 56 (1986) 930.
- [188] J.C.H. Spence, *Experimental High-Resolution Electron Spectroscopy*, Oxford University Press (1988).
- [189] A.-L. Biance, J. Gierak b, E. Bourhis, A. Madouri, X. Lafosse, G. Patriarche, G. Oukhaled, C. Ulysse, J.-C. Galas, Y. Chen, L. Auvray, *Microelectronic Engineering*, 83 (2006) 1474.

# Liste des publications

- B. PRÉVEL, L. BARDOTTI, S. FANGET, **A. Hannour**, P. MÉLINON, A. PEREZ, J. GIERAK, G. FAINI, E. BOURHIS, D. MAILLY  
PROCEEDINGS OF THE EUROPEAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY (EMRS),  
SYMPOSIUM F : NANOSTRUCTURES FROM CLUSTERS, JUNE 10-13, 2003,  
STRASBOURG, FRANCE  
*Gold nanoparticle arrays on graphite surfaces*, APPL. SURF. SCI, **226** (2004)  
173.
- P. MÉLINON, **A. Hannour**, B. PRÉVEL, L. BARDOTTI, A. PEREZ, J.  
GIERAK, E. BOURHIS, D. MAILLY  
PROCEEDINGS OF THE 14<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON CRYSTAL  
GROWTH AND 12<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON VAPOR GROWTH  
AND EPITAXY, AUGUST 9-13, 2004, GRENOBLE, FRANCE  
*Functionalizing surfaces with arrays of clusters : role of the defects*, JOURNAL  
OF CRYSTAL GROWTH, **275** (2005) 317.
- J. GIERAK, E. BOURHIS, M.N. MÉRAT COMBES, Y. CHRIQUI, I. SAGNES,  
D. MAILLY, P. HAWKES, R. JEDE, L. BRUCHHAUS, L. BARDOTTI, B.  
PRÉVEL, **A. Hannour**, P. MÉLINON, A. PEREZ, J. FERRÉ, J.-P. JAMET,  
A. MOUGIN, C. CHAPERT, V. MATHET  
PROCEEDINGS OF THE 30<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON MICRO- AND  
NANO-ENGINEERING, SEPTEMBER 19-22, 2004, ROTTERDAM, THE NE-  
THERLANDS  
*Exploration of the ultimate patterning potential achievable with focused ion  
beams*, MICROELECTRONIC ENGINEERING, **78** (2005) 266.
- A. PEREZ, V. DUPUIS, J. TUAILLON-COMBES, L. BARDOTTI, B. PRÉVEL,  
E. BERNSTEIN, P. MÉLINON, L. FAVRE, **A. Hannour**, M. JAMET  
*Functionalized cluster-assembled magnetic nanostructures for applications to  
high integration-density devices*, ADVANCED ENGINEERING MATERIALS, **6**  
(2005) 7.
- **A. Hannour**, L. BARDOTTI, B. PRÉVEL, P. MÉLINON, A. PEREZ, J.  
GIERAK, E. BOURHIS, D. MAILLY,

- 2D arrays of CoPt nanocluster assemblies*, SURFACE SCIENCE, **594** (2005) 1.
- J. GIERAK, E. BOURHIS, A. MADOURI, M. STRASSNER, I. SAGNES M.N. MÉRAT COMBES, I. SAGNES, S. BOUCHOULE, M.N. MÉRAT COMBES, D. MAILLY, P. HAWKES, R. JEDE, L. BARDOTTI, B. PRÉVEL, **A. Hannour**, P. MÉLINON, A. PEREZ, J. FERRÉ, J.-P. JAMET, A. MOUGIN, C. CHAPERT, V. MATHET  
*Exploration of the ultimate patterning potential achievable with focused ion beams*, J. MICROLITHO. MICROFAB. MICROSYST., **5** (JAN-MAR 2006) 11011.

**Titre : Réseaux bidimensionnels d'agrégats magnétiques préformés en phase gazeuse**

---

**Résumé :** Ce travail de thèse porte sur l'organisation de nanoparticules sur des surfaces grâce à une approche originale basée sur le dépôt à faible énergie d'agrégats, préformés en phase gazeuse (*approche Bottom-up*), sur substrats de graphite HOPG, fonctionnalisés par des réseaux 2D de défauts créés par faisceau d'ions focalisés nano-FIB (*approche Top-down*). L'obtention de réseaux 2D d'amas d'agrégats est conditionnée par la diffusion des agrégats déposés et leur sensibilité aux défauts artificiels FIB. Le développement de cette approche passe tout d'abord par des simulations Monte-Carlo réalisées dans le cadre du modèle DDA (*Dépôt-Diffusion-Agrégation*). Ensuite, sa faisabilité expérimentale est testée avec succès en déposant des agrégats d'or. En particulier, cette étude montre la dépendance des propriétés morphologiques et structurales des défauts FIB en fonction de la dose d'ions. Par ailleurs, la sensibilité des agrégats aux défauts FIB, ainsi que la possibilité de contrôler la taille des amas, la période du réseau et sa géométrie sont analysées. Enfin, en se plaçant dans les conditions optimales permettant la meilleure organisation, notre approche est étendue aux agrégats magnétiques  $Co_{50}Pt_{50}$ , candidats potentiels au stockage d'information à ultra-haute densité. Une étude de l'influence du recuit sur les réseaux d'agrégats  $Co_{50}Pt_{50}$  montre une amélioration de la qualité de l'organisation, et surtout une transition de phase des agrégats de la structure  $A_1$  vers la structure  $L1_0$ .

**Mots clés :** Bottom-up, Top-down, HOPG, nano-FIB, TMAFM, micro-Raman, nanoparticules magnétiques, LECBD, or, cobalt-platine, HRTEM, phase  $A_1$ , phase  $L1_0$ , Réseaux 2D, stockage d'information.

---

**Title : 2D arrays of magnetic nanoclusters preformed in the gas phase**

---

**Abstract :** This thesis work focus on the organization of nanoparticles on surfaces by an original approach based on the deposition of preformed nanoclusters in a soft landing process (*Bottom-up approach*) onto functionalized HOPG-substrate with 2D arrays of defects created by Focused Ion Beam nano-FIB (*Top-down approach*). To obtain a 2D array of cluster-assembled nanoislands, the deposited nanoclusters must diffuse on the surface and be sensitive to FIB-defects. Then, in order to develop this approach, we first emphasize the predictions of Monte-Carlo simulations including DDA (Deposition-Diffusion-Agregation) model. Next, we successfully test its experimental feasibility by depositing gold preformed nanoclusters. Particularly, this study shows the dependence of morphological and structural properties of FIB-defects on the ion doses. Moreover, the sensitivity of deposited nanoclusters to FIB-defects and the possibility to control the periodicity and the geometry of the nanoparticle arrays as well as the size and the morphology of the cluster-assembled nanoislands were analyzed. Finally, choosing the set of experimental parameters responsible for the nicer organization, we extend our approach to  $Co_{50}Pt_{50}$  magnetic nanoclusters, promising candidates for high-density data storage devices. Post-annealing treatments induce a drastic improvement of the quality of the organization as well as a phase transformation of the supported clusters from  $A_1$ -phase to the  $L1_0$ -one.

**Keywords :** Bottom-up, Top-down, HOPG, nano-FIB, TMAFM, micro-Raman, magnetic nanoparticles, LECBD, gold, cobalt-platinum, HRTEM,  $A_1$ -phase,  $L1_0$ -phase, 2D arrays, data storage.

---

**Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures**

UMR 5586, UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD-LYON 1 ET CNRS

DOMAINE SCIENTIFIQUE DE LA DOUA, BÂTIMENT LÉON BRILLOUIN

43 BOULEVARD DU 11 NOVEMBRE 1918, 69622 VILLEURBANNE CEDEX, FRANCE