



Morphologie et auto-organisation de nanoparticules métalliques dispersées dans des matrices diélectriques : influence sur les propriétés optiques

David Lantiat

► To cite this version:

David Lantiat. Morphologie et auto-organisation de nanoparticules métalliques dispersées dans des matrices diélectriques : influence sur les propriétés optiques. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Poitiers, 2008. Français. NNT : . tel-00331903

HAL Id: tel-00331903

<https://theses.hal.science/tel-00331903>

Submitted on 20 Oct 2008

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

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

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'INGENIEUR & AERONAUTIQUE

DOMAINE DE RECHERCHE : MILIEUX DENSES, MATERIAUX ET COMPOSANTS

Présentée par

David Lantiat-Baillargue

Morphologie et auto-organisation de nanoparticules d'argent dispersées dans des matrices diélectriques : influence sur les propriétés optiques

Directeur de thèse : **T. GIRARDEAU**

Co-direction : **D. BABONNEAU, S. CAMELIO**

Soutenue le 23 septembre 2008
Devant la Commission d'Examen

JURY

J. -M. FRIGERIO	Professeur d'Université, INSP, Paris	Rapporteur
C. R. HENRY	Directeur de Recherche au CNRS, CINAM, Marseille	Rapporteur
T. EPICIER	Directeur de Recherche au CNRS, INSA, Lyon	Examineur
T. CABIOC'H	Professeur d'Université, PHYMAT, Poitiers	Examineur
D. BABONNEAU	Chargé de Recherche au CNRS, PHYMAT, Poitiers	Examineur
S. CAMELIO	Maître de Conférences, PHYMAT, Poitiers	Examineur

Remerciement

Ce manuscrit conclue trois années de thèse effectuées sous la direction de Thierry Girardeau au sein du groupe « Films Minces et Matériaux Nanostructurés » (Finano) du Laboratoire de Physique des Matériaux (PhyMat) de l'Université de Poitiers.

Je tiens à remercier M. Claude Henry et M. Jean-Marc Frigério pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de faire partie du jury et d'en être les rapporteurs. Je remercie également M. Thierry Epicier d'avoir présidé le jury ainsi que M. Thierry Cabioch d'avoir accepté d'être examinateur, et d'avoir tous deux apporté un regard critique et éclairé sur le mémoire.

Si une thèse était un travail solitaire dont on vient à bout muni d'un simple crayon et d'une feuille de papier, il suffirait d'un grand merci à Canson et à Bic. Bien évidemment, ce travail est celui d'une équipe. Je tiens donc à remercier chaleureusement, et ces quelques mots ne suffiront sans doute pas à leur exprimer toute ma gratitude, mes *directeurs de thèse officiels*, M. David Babonneau et Mme Sophie Camelio. En plus de m'avoir proposé un sujet passionnant qui m'a permis de me familiariser avec les nanotechnologies, je leur dois notamment un enthousiasme communicatif sans faille, un encadrement quotidien (week-end compris :) plus proche du travail en trio que du pilotage à distance, un apprentissage de cette faculté indispensable qui consiste à porter un regard critique sur son travail (et accessoirement sur celui des autres), des discussions enrichissantes, sans oublier de multiples voyages aux destinations exotiques et ensoleillées (sauf peut-être Grenoble en février...). Je tiens également à remercier M. Lionel Simonot pour les nombreuses caractérisations par microscopie à force atomique, ainsi que pour être toujours parvenu à consacrer le temps nécessaire pour relire un article, un poster ou s'informer du déroulement de mes travaux de thèse, ce qui s'est toujours traduit par des

discussions scientifiques fructueuses et des conseils avisés.

Je tiens à remercier sincèrement Mme Marie-Françoise Denanot et M. Frédéric Pailloux de m'avoir formé aux techniques de microscopie électronique en transmission, et en particulier à l'imagerie HAADF. Merci aussi à M. Dominique Eyidi pour sa disponibilité constante à répondre à mes nombreuses (et trop souvent triviales) questions concernant le fonctionnement du microscope ;)

Bien évidemment, ce travail de thèse n'aurait pu voir le jour sans au préalable élaborer les matériaux. Je tiens donc à remercier vivement M. Philippe Guérin et M. Marc Marteau pour leur aide et leurs conseils éclairés lors des dépôts par pulvérisation ionique et évaporation thermique par faisceau d'électrons.

Je salue également mes compagnons de route du labo' : Pierre (Quel travail abattu pour cette assoce quand j'y repense... Merci à toi :)), Baptiste (Auf Wiedersehen und viele Glücke in Deutschland), Cyril (thésard au Grass'mat) et Bertrand (Futur grand président de l'AESM), Luc, Fred et tous ceux que j'ai eu l'occasion de croiser par le biais de mon investissement associatif (d'ailleurs, adhérez à l'AESM, on ne le dira jamais assez !). Un clin d'œil également à mes anciens collègues de bureau, Michaël et Vincent qui désormais ne m'appelleront plus Junior :)

Ne possédant malheureusement pas la verve suffisante pour consacrer un paragraphe à chacun, je remercie, en vrac et sans ordre de priorité, toutes les personnes que j'ai pu côtoyer durant ces trois années et qui ont participé à les rendre si agréables au quotidien : Fabrice, Marie-Hélène, Nadine, Bruno, Marie-Noëlle, Joseph, Denise, Nicole,...

Je profite enfin de cette thèse pour remercier ma famille pour son soutien et ses encouragements tout au long de mes études. Merci à Piwine alias *madaqa* qui a goûté aux joies et misères de la vie d'un thésard, pour sa patience pendant cette longue période de rédaction et pour ses nombreuses relectures et conseils.

Paris et son horrible proche banlieue, octobre 2008.

Table des matières

Introduction générale	1
I Croissance, organisation et propriétés de nano-objets : Etat de l'art	5
1 Du macro au nano : quelques propriétés liées aux effets de taille	6
1.1 Propriétés morphologiques et structurales	6
1.2 Propriétés thermodynamiques et chimiques	7
1.3 Propriétés mécaniques	9
1.4 Propriétés magnétiques	10
1.5 Propriétés optiques	10
2 Méthodes d'élaboration de nano-objets	12
2.1 L'approche <i>top-down</i>	13
2.1.1 Le principe de la lithographie	13
2.2 L'approche <i>bottom-up</i>	14
2.2.1 Les méthodes chimiques	14
2.2.2 Les méthodes physiques	17
3 Croissance de nanostructures sur un substrat	21
3.1 Les modes de croissance : une vision thermodynamique	21
3.2 Les différents processus atomistiques : une vision cinétique	23
3.2.1 Les mécanismes microscopiques	23
3.2.2 La diffusion de surface	24
3.3 Les équations de la croissance	25
3.3.1 Les équations d'évolution	25

3.3.2	Distributions de taille	26
3.4	Morphologie de nanoparticules	27
3.4.1	Forme d'équilibre thermodynamique	27
3.4.2	Notion de sursaturation	29
3.4.3	Effets de recouvrement sur la morphologie	29
3.5	Croissance sur des surfaces nanostructurées	31
3.5.1	Les surfaces lithographiées	31
3.5.2	Copolymères à blocs	31
3.5.3	Les reconstructions de surface	32
3.5.4	Réseau enterré de dislocations	33
3.5.5	Les surfaces vicinales et facettées	34
4	Morphologie, environnement et organisation de nanoparticules : influence sur les propriétés optiques	37
4.1	Influence de la morphologie et de l'environnement des particules	37
4.2	Influence de l'organisation des particules	39
5	Conclusion : quels choix pour notre étude ?	43

Références bibliographiques 45

II Effets de recouvrement sur la morphologie et la réponse optique de nanoparticules métalliques d'argent 63

1	Cadre de l'étude et techniques expérimentales	64
1.1	Evaporation thermique par faisceau d'électrons	64
1.2	Pulvérisation par faisceau d'ions	65
1.3	Elaboration des bicouches argent/diélectrique	67
1.4	Techniques d'observation et d'analyse	68
1.4.1	Microscopie électronique en transmission (TEM)	68
1.4.2	Ellipsométrie spectroscopique et facteur de transmission	72
2	Etude des bicouches Ag – 3 nm/X obtenues par évaporation thermique	75
2.1	Introduction	75
2.2	Analyse structurale quantitative	76
2.2.1	Analyse préliminaire par BF-TEM et diffraction électronique filtrée (SAED)	76
2.2.2	Micrographies HAADF-STEM	78
2.2.3	Méthode d'analyse d'image par HAADF-STEM	79

2.2.4	Propriétés structurales par HAADF-STEM	82
2.3	Modélisation de la réponse optique des nanoparticules d'argent	86
2.3.1	Quel modèle optique utiliser ?	86
2.3.2	Structure en couche pour la modélisation de la réponse optique	87
2.3.3	Influence des différents paramètres sur la résonance plasmon	88
2.3.4	Simulations des spectres expérimentaux	89
2.4	Influence de la quantité de métal déposée	92
2.4.1	Analyse structurale	93
2.4.2	Réponse et modélisation optique	94
3	Expériences complémentaires	97
3.1	Influence des conditions d'élaboration	97
3.2	Influence d'une couche tampon	99
3.3	Influence de la vitesse de dépôt de la couche de recouvrement	102
3.4	Cas de nanoparticules d'or	104
3.5	Etude de la rugosité corrélée par GISAXS	107
3.5.1	Introduction	107
3.5.2	Analyse quantitative de la rugosité corrélée	108
3.5.3	Résultats	109
4	Interprétation des résultats	111
5	Conclusion	114

Références bibliographiques 117

III Contrôle de l'organisation et de la réponse optique de nanoparticules d'argent 121

1	Cadre de l'étude et techniques expérimentales	122
1.1	Choix des substrats	122
1.2	Techniques d'élaboration et de caractérisation	123
2	Etude de bicouches Ag/Al ₂ O ₃ élaborées en incidence normale sur des surfaces facettées d'alumine	124
2.1	Analyse structurale et réponse optique d'une bicouche Ag – 2 nm/Al ₂ O ₃	125
2.2	Influence de la température de dépôt	127
2.3	Influence de la vitesse de dépôt du métal	130

3	Etude de bicouches Ag/Al ₂ O ₃ élaborées en incidence rasante sur substrat plan	132
3.1	Analyse structurale	133
3.2	Analyse qualitative par GISAXS	136
3.3	Analyse des réponses optiques	138
4	Bicouches en incidence rasante sur des surfaces facettées d'alumine	139
4.1	Géométrie mode « terrasses »	140
4.1.1	Influence de l'angle d'incidence	144
4.2	Géométrie mode « marches »	145
4.3	Analyse qualitative par GISAXS	148
5	Discussion générale	150
5.1	Incidence normale sur substrat facetté	150
5.1.1	Cas de particules sphéroïdales réparties aléatoirement dans le plan	151
5.1.2	Cas d'un réseau de chaînes de particules sphéroïdales	152
5.1.3	Cas d'une répartition aléatoire de particules ellipsoïdales orientées toutes dans la même direction	153
5.1.4	Cas d'un réseau de chaînes de particules ellipsoïdales	154
5.2	Incidence rasante sur substrat plan	155
5.3	Incidence rasante sur substrat facetté : mode « terrasses »	158
5.4	Incidence rasante sur substrat facetté : mode « marches »	161
6	Conclusion	163

Références bibliographiques	165
------------------------------------	------------

Conclusion générale et perspectives	167
--	------------

Annexe	171
---------------	------------

1	Formalisme du modèle de Yamaguchi et al.	171
1.1	Cas de particules réparties aléatoirement de manière isotrope dans le plan	171
1.1.1	Calcul du champ local	173
1.1.2	Détermination de la fonction diélectrique effective	176
1.2	Cas de réseau de particules	177
1.2.1	Calcul du champ local	178

1.2.2	Détermination de la fonction diélectrique effective	182
2	Fonction diélectrique d'un métal et effets de taille	182
3	Influence des différents paramètres sur la réponse optique	184
4	Limitations du formalisme de Yamaguchi	191
5	Paramètres utilisés pour modéliser les spectres optiques	191
6	Calcul des indices de réfraction n_{xy} et coefficients d'absorption k_{xy} de la couche effective	193
7	La microscopie à force atomique (AFM)	196
8	Images topographiques AFM présentées dans le chapitre III	199

Références bibliographiques	205
------------------------------------	------------

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, l'intérêt porté à l'élaboration et à l'étude de matériaux nanostructurés n'a cessé de croître, du fait notamment de leurs propriétés physiques différentes de celles des matériaux massifs. En particulier, les nanocomposites céramique-métal, constitués de nanoparticules de métaux nobles dispersées dans une matrice diélectrique, se distinguent par un comportement optique remarquable caractérisé par le phénomène de résonance plasmon de surface localisée. Ce phénomène consiste en l'oscillation collective des électrons de conduction à la surface des particules sous l'effet d'une onde électromagnétique. Une amplification du champ électromagnétique se produit alors à proximité des nanoparticules, si bien que le matériau composite peut présenter des propriétés optiques non linéaires. La résonance plasmon de surface se manifeste sous la forme d'une bande d'absorption située dans le visible dont la largeur, l'amplitude et la position spectrale dépendent de la morphologie (taille et forme), de l'organisation des particules et de leur environnement local. Ces propriétés structurales doivent donc être contrôlées si l'on souhaite élaborer de tels matériaux pour des applications dans le domaine de l'opto-électronique.

Dans ce contexte, une activité a été développée au Laboratoire de Physique des Matériaux de Poitiers (PhyMat) visant à comprendre et contrôler la croissance de particules métalliques dispersées dans des matrices diélectriques ainsi que leurs propriétés optiques associées. Ce travail de thèse s'est donc orienté vers des films nanocomposites, constitués de nanoparticules d'argent supportées et recouvertes par un matériau diélectrique (BN , Al_2O_3 , Y_2O_3 ou Si_3N_4) élaborés par évaporation thermique par faisceau d'électrons ou pulvérisation ionique alternée. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux effets de recouvrement sur la morphologie et la réponse optique des nanoparticules d'argent déposées sur des substrats plans. En effet, le recouvrement des nanoparticules d'argent par une couche diélectrique d'indice optique connu

permet non seulement de contrôler leur environnement local, mais également de les protéger de leur environnement extérieur et des divers processus de dégradation. Toutefois, au cours de ce recouvrement, des modifications irréversibles de structure et de composition sont susceptibles d'avoir lieu, de sorte que les propriétés des particules peuvent être fortement affectées.

Dans une seconde partie, nous avons cherché à utiliser des substrats nanostructurés périodiquement pour contrôler l'organisation surfacique et la réponse optique des nanoparticules d'argent. L'intérêt de maîtriser l'organisation des particules est de pouvoir créer des systèmes présentant une anisotropie spatiale induisant ainsi une anisotropie optique. Le contrôle de l'organisation des particules permet également de surmonter une barrière physique jusque là infranchissable, la limite de diffraction¹. En effet, il a été montré récemment que dans des arrangements linéaires de nanoparticules métalliques couplées, la lumière peut être guidée et confinée dans des régions plus petites que la longueur d'onde de la lumière dans le vide^{2,3}. De tels systèmes optiques permettront donc de faire le lien entre l'électronique micrométrique d'aujourd'hui et celle à l'échelle nanométrique de demain.

Le manuscrit est organisé de la façon suivante.

Le chapitre I présente un état de l'art non exhaustif des propriétés physico-chimiques liées à la morphologie et l'organisation de nano-objets sur un substrat. Quelques méthodes d'élaboration utilisées à l'heure actuelle sont brièvement décrites en précisant leurs spécificités et leurs limites. Nous décrivons également la physique de la croissance de nano-objets sur un substrat, en mettant l'accent sur leur forme et leur organisation sur la surface. Enfin, un intérêt particulier est porté aux propriétés optiques de nanoparticules métalliques et l'influence des paramètres structuraux sur cette réponse optique.

Nous présentons dans le chapitre II une étude de l'évolution de la morphologie de nanoparticules d'argent et de leur réponse optique en fonction de la nature de la couche de recouvrement. L'analyse structurale des films minces est principalement effectuée par microscopie électronique en transmission à balayage en mode imagerie en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF-STEM). Nous montrons que cette méthode est un outil approprié pour déterminer la morphologie de nanoparticules enterrées et pour mettre en évidence l'influence du

1. B. E. A. SALEH AND M. C. TEICH. *Fundamentals of Photonics*. WILEY, NEW YORK (1991).

2. M. L. BRONGERSMA, J. W. HARTMAN AND H. A. ATWATER. *Electromagnetic energy transfer and switching in nanoparticle chain arrays below the diffraction limit*. Phys. Rev. B **62**, R16356 (2000).

3. M. QUINTEN, A. LEITNER, J. R. KRENN AND F. R. AUSSENEGG. *Electromagnetic energy transport via linear chains of silver nanoparticles*. Optics Letters **23**, 1331-1333 (1998).

recouvrement sur le rapport d'aspect hauteur/diamètre des nanoparticules. Par ailleurs, en complément de la méthode d'imagerie HAADF-STEM, des expériences de diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS) sont présentées. Nous montrons alors que l'intégration des paramètres structuraux issus de ces analyses (forme, taille, distance moyenne entre particules, densité de particules) dans un modèle optique de Yamaguchi permet de modéliser de manière très satisfaisante les spectres de transmission expérimentaux. Enfin, nous présentons différentes études complémentaires (influence de la nature et de la quantité de métal déposé, présence d'une couche tampon, vitesse de recouvrement des particules, ...) et discutons les résultats.

Dans le chapitre III, nous nous intéressons à l'organisation de nanoparticules d'argent sur des surfaces nanostructurées. Le choix des substrats s'est orienté vers des surfaces vicinales d'alumine qui présentent, après un traitement thermique adapté, une structuration périodique de type paquets de marches et terrasses nanométriques. Nous étudions, essentiellement par microscopie à force atomique (AFM), l'influence des conditions d'élaboration (orientation du flux atomique par rapport aux facettes, angle d'incidence durant le dépôt, quantité d'argent déposé, ...) sur les propriétés structurales et optiques des nanoparticules d'argent. Nous montrons qu'il est possible d'exploiter les effets d'ombrage de la surface pour élaborer des systèmes auto-organisés sous la forme de bandes ou de chaînes linéaires de nanoparticules. L'influence de cette anisotropie structurale sur la réponse optique des particules est étudiée en détail.

Une conclusion générale synthétise les principaux résultats de ce travail de thèse et esquisse quelques perspectives envisagées. Une annexe est également proposée dans laquelle figurent le formalisme détaillé du modèle optique de Yamaguchi ainsi que les différents tableaux de paramètres structuraux et morphologiques utilisés. Une brève description de la microscopie à force atomique ainsi que les images topographiques des bicouches étudiées dans le chapitre III y sont aussi présentées.

Chapitre I

Croissance, organisation et propriétés de nano-objets : Etat de l'art

Outre la simple miniaturisation recherchée dans le domaine de la microélectronique, les objets de taille nanométrique (dont la taille est comprise entre 1 nm et 100 nm) sont au cœur de toutes les attentions pour la mise au point de matériaux présentant des propriétés physiques, chimiques ou biologiques originales. La réalisation de nano-objets offre ainsi de nouvelles perspectives tant du point de vue fondamental (optique linéaire [1] et non linéaire [2, 3], nanophotonique [4, 5], plasmonique [6–9], filtrage optique [10, 11], exaltation locale du champ électromagnétique [12], biodétection et marquage moléculaire [13, 14], spintronique [15, 16], ...) que des applications technologiques (stockage d'information à haute densité [17, 18], optoélectronique [19], guidage optique [20, 21], catalyseurs chimiques [22], ...). Toutes ces applications requièrent une spécificité dans la taille, la forme ou bien l'organisation des nano-objets dont l'étude passe préalablement par leur élaboration.

Après avoir présenté un aperçu non exhaustif des propriétés physico-chimiques liées aux effets de taille, nous exposerons les différentes méthodes d'élaboration de nano-objets couramment employées et les possibilités qu'elles offrent notamment en terme de contrôle de leur structure (taille, forme) et de leur organisation. Une troisième section sera ensuite consacrée à quelques aspects théoriques de la croissance d'un film mince sur une surface et l'accent sera mis sur la croissance tridimensionnelle de nanoparticules. La croissance sur des surfaces nanostructurées afin de contrôler à la fois la morphologie mais également l'organisation de particules sera également détaillée. Enfin, l'influence de la morphologie et de l'organisation de nanoparticules sur la réponse optique sera présentée.

1 Du macro au nano : quelques propriétés liées aux effets de taille

Le passage de l'état massif vers le nano-objet, constitué de quelques dizaines à quelques centaines d'atomes, conduit à l'apparition de nouvelles caractéristiques spécifiques et de nouvelles propriétés morphologiques/structurales, thermodynamiques, magnétiques, mécaniques, chimiques, optiques, ... qui sont brièvement présentées dans cette section.

1.1 Propriétés morphologiques et structurales

Les propriétés structurales des matériaux peuvent changer lorsque leur taille diminue. En effet, le rapport surface-sur-volume augmente et joue un rôle prédominant dans les propriétés mettant en jeu des échanges à l'interface entre l'objet considéré et son milieu environnant. A l'échelle nanométrique, on observe généralement une contraction du paramètre de maille a (c.-à-d. une diminution des distances inter-atomiques par rapport à celles du massif) et une transition de phase structurale. Par exemple, Solliard *et al.* ont montré expérimentalement que la contraction du paramètre de maille de particules d'or variait comme l'inverse du rayon de la particule (figure I.1) [23].

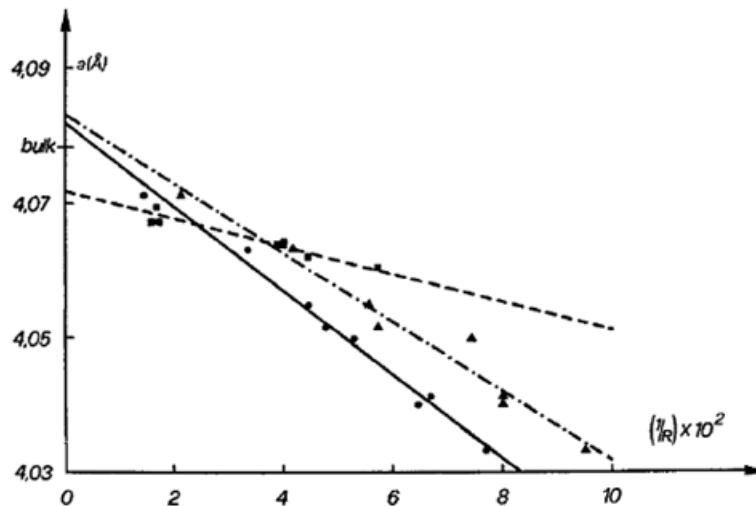


Figure I.1 – Variation du paramètre de maille en fonction de l'inverse du rayon de particules d'or ($\text{\AA}^{-1} \times 10^2$) à température ambiante. Les symboles (triangles et points) correspondent aux résultats expérimentaux obtenus selon deux méthodes différentes d'analyse. Les symboles carrés sont les résultats de C. W. Mays *et al.* [24]. Figure extraite de la référence [23].

De même, l'énergie de surface devient de plus en plus importante et peut entraîner un changement de structure cristallographique des particules pour laisser le système dans un état

I.1 Du macro au nano : quelques propriétés liées aux effets de taille

énergétique plus favorable (c.-à-d. avec une énergie surfacique plus faible). Ainsi, des métaux tels que le molybdène, le tungstène ou le tantale de structure cubique centré (*cc*) à l'état massif adoptent une structure cubique faces centrées (*cfc*) pour des tailles inférieures à une certaine taille critique [25].

Des transitions d'une structure non périodique (icosaèdre, cubo-octaèdre, décaèdre tronqué) (figure I.2) vers une structure *cfc* ont également été observées [26, 27] et confirmées par des simulations par dynamique moléculaire [28] dans le cas de nanoparticules métalliques. Notons que ces modifications sont largement dépendantes du métal considéré. Ainsi, dans le cas du cuivre ou de l'argent, la forme icosaédrique est énergétiquement la plus stable jusqu'à quelques centaines d'atomes, tandis que la structure *cfc* (c.-à-d. celle du cristal étendu) du cubo-octaèdre tronqué est déjà la plus stable pour quelques dizaines d'atomes dans le cas du palladium, du platine ou de l'or [29].

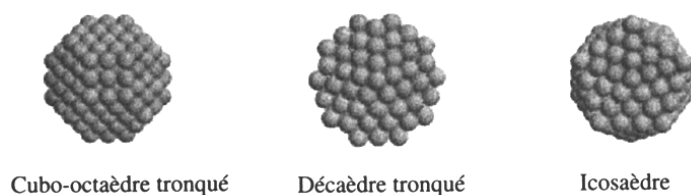


Figure I.2 – Diverses formes d'équilibre des petites particules de métaux *cfc* [29].

1.2 Propriétés thermodynamiques et chimiques

Un autre effet de taille bien connu est la diminution de la température de fusion des nanoparticules par rapport à l'état massif. Par exemple, Buffat *et al.* ont montré que la température de fusion de particules d'or diminue d'un facteur 2 lorsque le rayon des particules passe de 10 nm à 2 nm (figure I.3 (a)) [30]. De même, la figure I.3 (b) présente la diminution de la température de fusion de nanoparticules semi-conductrices de CdS en fonction de leur taille [31]. La raison physique de cette diminution peut être qualitativement expliquée à l'aide du critère de Lindemann, qui mentionne qu'un matériau massif sera fondu si les fluctuations (dues à la température) des distances inter-atomiques atteignent une certaine valeur (10 % du paramètre de maille environ). Les nombreux atomes de surface, moins contraints dans leur mouvement thermique, fluctueront ainsi plus facilement, abaissant la température de fusion.

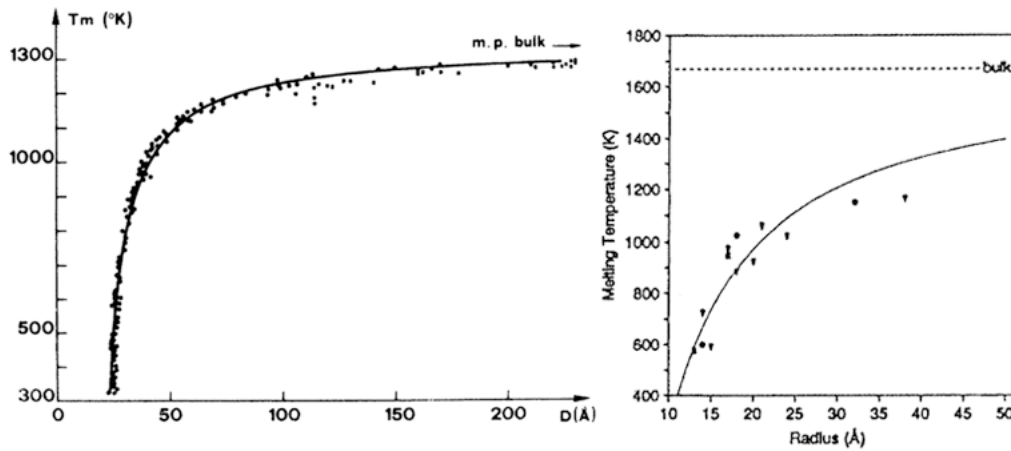


Figure I.3 – Variation de la température de fusion en fonction du rayon de nanoparticules (a) d'or [30] et (b) de CdS [31].

La taille des nanoparticules joue également un rôle prépondérant en chimie, particulièrement dans le domaine de la catalyse [32–34]. Ainsi, l'or, sous forme de nanoparticules de l'ordre de 3 nm de diamètre, catalyse activement l'oxydation du CO tandis qu'il reste inactif pour des tailles supérieures à 10 nm (figure I.4).

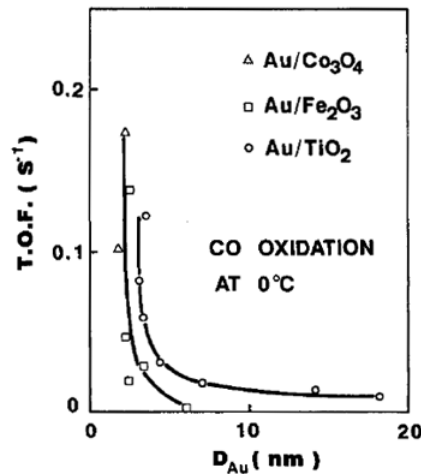


Figure I.4 – Activité catalytique¹ de nanoparticules d'or en fonction de leur diamètre. La réaction est l'oxydation du monoxyde de carbone à 0°C sur une surface de TiO_2 , Fe_2O_3 et Co_3O_4 [35].

1. Le T.O.F (Turn Over Frequency) est une mesure de l'activité d'un catalyseur et représente son rendement catalytique : il s'agit du nombre de cycles catalytiques par minute et par atome métallique, c.-à-d. le nombre de molécules de CO qui a réagi par unité de temps et par atome de métal de surface.

1.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des matériaux sont fortement modifiées lorsque la taille diminue. En particulier, la limite d'élasticité R_e des matériaux cristallins dépend fortement de la taille de grain : elle augmente lorsque la taille des cristaux diminue [36]. Il s'agit là d'un fait d'expérience de tous temps reconnu, qui est quantifié par la loi de Hall-Petch [37, 38] :

$$R_e = R_{e0} + kd^{-1/2} \quad (\text{I.1})$$

où R_e est la limite élastique du monocristal, k étant une constante et d le diamètre du grain. Toutefois cette loi révèle ses limites théoriques à l'échelle nanométrique. En effet, valable pour des tailles de grains « intermédiaires », elle ne s'applique plus pour des tailles inférieures à 10 nm ou 20 nm, et un autre phénomène, nommé *effet Hall-Petch inverse*, peut alors être observé [39, 40]. De même, la réduction de la taille est de nature à induire un comportement superplastique du matériau, c.-à-d. des déformations sans rupture de l'ordre de 100 %, voire 1000 % [41, 42], ainsi qu'une augmentation de la limite d'élasticité des matériaux. La figure I.5 présente la variation de la limite d'élasticité en fonction du diamètre de trichites² de NaCl [43]. Des variations similaires ont été obtenues dans le cas de métaux, de semi-conducteurs et de matériaux diélectriques [44, 45].

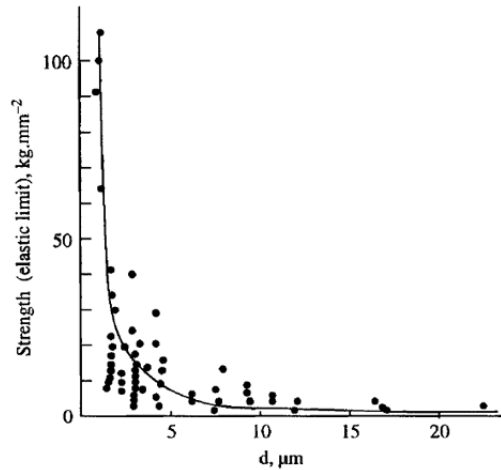


Figure I.5 – Variation de la limite d'élasticité de trichites de NaCl en fonction de leur diamètre. Figure extraite de la référence [43].

2. Un trichite est un monocristal filiforme, dont le diamètre est compris entre 1 μm et 50 μm et la longueur entre plusieurs μm à plusieurs cm.

1.4 Propriétés magnétiques

Si les avancées dans le domaine de la microélectronique sont les plus spectaculaires, le magnétisme est aussi un domaine qui utilise largement les processus physiques à l'échelle nanométrique. La compréhension des paramètres clés, qui déterminent les propriétés magnétiques des matériaux, permet d'envisager des applications notamment dans le domaine de l'électronique de spin [15, 16] ou du stockage de l'information [17, 18].

A titre d'illustration, la figure I.6 présente le moment magnétique par atome en fonction de la taille de particules de cobalt, de nickel et de fer. Dans chaque cas, il apparaît une augmentation du moment magnétique par atome μ_L lorsque la taille des particules diminue. Cette augmentation est généralement attribuée à la diminution des distributions en énergie des états à l'échelle nanométrique. En effet, dans une nanostructure, les effets d'hybridation des orbitales sont réduits et les largeurs de bandes sont plus faibles que celles caractéristiques de l'état massif, si bien que la densité d'états au niveau de Fermi augmente, entraînant une augmentation de la valeur de μ_L . Non seulement la basse dimensionalité renforce le magnétisme, mais il existe des matériaux non magnétiques à l'état massif qui deviennent magnétiques sous forme de petites particules. C'est le cas par exemple du rhodium [46, 47].

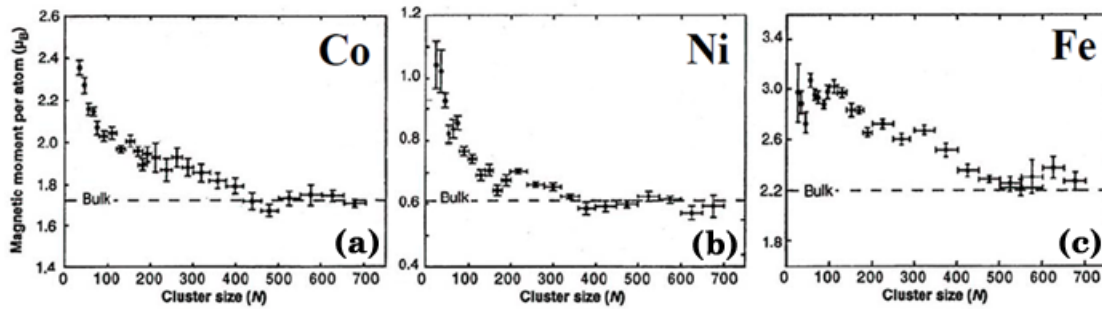


Figure I.6 – Variation du moment magnétique par atome en fonction de la taille des particules (en nombre d'atomes) de (a) cobalt, (b) de nickel et (c) de fer [48].

1.5 Propriétés optiques

La réduction de la taille d'un objet semi-conducteur ou métallique à l'échelle nanométrique conduit à de fortes modifications de sa réponse dans le domaine optique, comparée à celle du massif. Par exemple, le confinement électronique tridimensionnel dans les nanostructures semiconductrices conduit à des états électroniques discrets et donc à des propriétés optiques spécifiques (figure I.7) [19, 31].

I.1 Du macro au nano : quelques propriétés liées aux effets de taille

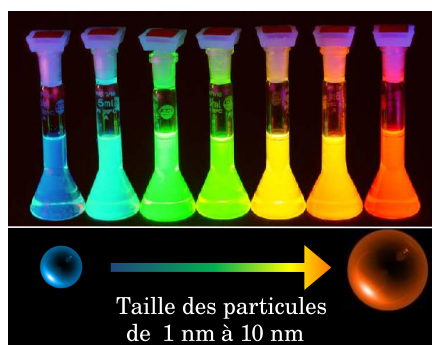


Figure I.7 – Couleur d’émission (luminescence) de nanocristaux semiconducteurs en fonction de leur taille (typiquement de ~ 1 nm à 10 nm.). (source : <http://lamp.tu-graz.ac.at/~hadley/nanoscience/week2/2.html>).

Dans le cas de nanoparticules métalliques, le phénomène de résonance plasmon de surface localisée est le plus intéressant [1]. Le terme *plasmon de surface* désigne classiquement l’oscillation collective des électrons de conduction à la surface des particules métalliques en réponse à l’excitation d’une onde électromagnétique (figure I.8).

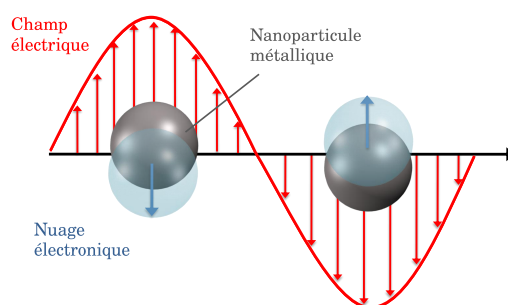


Figure I.8 – Schéma illustrant l’action d’un champ électrique sur la position du nuage électronique par rapport au centre de la nanoparticule métallique.

Cette oscillation collective se manifeste dans la réponse optique par une bande d’absorption dont les caractéristiques (position, largeur, amplitude spectrale et sensibilité à la polarisation de la lumière) dépendent à la fois des propriétés intrinsèques des nanoparticules (composition, structure, taille et forme) mais également de leur organisation et environnement local³ [1, 49]. Comme illustration, la figure I.9 présente la réponse optique de nanoparticules d’or dans l’air en fonction de leur taille variant de 9 nm à 99 nm [50]. Il apparaît que lorsque la taille des particules diminue, la position spectrale de la résonance plasmon se déplace vers les courtes longueurs d’onde (c.-à-d. vers le bleu).

3. L’influence de la morphologie, de l’environnement et de l’organisation sur la réponse optique sera détaillée dans la section 4 p. 37 de ce chapitre.

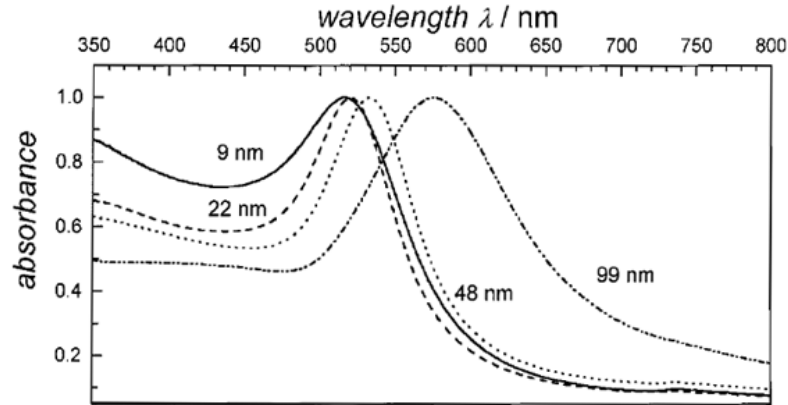


Figure I.9 – Spectres d’absorption lumineuse de nanoparticules d’or sphériques de diamètres différents [50].

2 Méthodes d’élaboration de nano-objets

En fonction des propriétés physiques souhaitées, la taille, la forme et l’organisation des nano-objets sont des paramètres importants à contrôler. Les diverses techniques d’élaboration de nano-objets sont classiquement classées en deux catégories (figure I.10) : l’approche *top-down* et l’approche *bottom-up*. Dans cette section, nous présentons brièvement ces deux approches et certaines des méthodes d’élaboration de nano-objets utilisées de nos jours en précisant leurs spécificités et leurs limites.

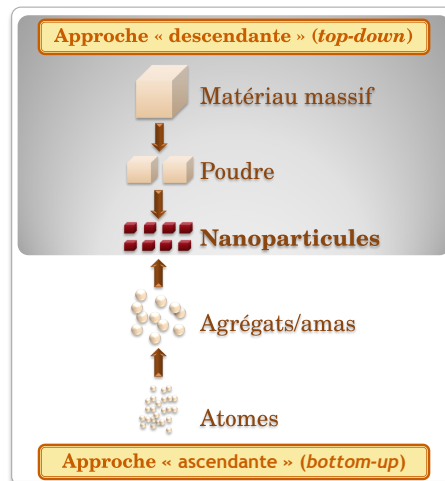


Figure I.10 – Approches classiques pour l’élaboration de nano-objets.

2.1 L'approche *top-down*

L'approche dite *top-down* ou « voie descendante », issue de la microélectronique, consiste à miniaturiser les systèmes actuels en optimisant les technologies industrielles existantes. Les dispositifs ou les structures sont ainsi graduellement sous-dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. Cette approche regroupe plusieurs techniques d'élaboration comme la métallurgie des poudres ou bien les lithographies. Contrairement aux méthodes des poudres, la technique de lithographie permet de contrôler plus facilement la morphologie et l'organisation des nano-objets. Elle consiste à graver des motifs à l'aide de masques ou par écriture directe à l'aide d'un faisceau d'électrons (lithographie par faisceau d'électrons focalisés) ou d'ions (lithographie par faisceau d'ions focalisés).

2.1.1 Le principe de la lithographie

Le développement des techniques de lithographie a commencé au début des années 1970 et l'évolution se poursuit encore aujourd'hui de façon très active afin de suivre les exigences d'intégration, donc dimensionnelles, de la loi de Moore⁴. La lithographie consiste à dupliquer un motif de plus en plus petit dans la couche d'une résine polymère photosensible déposée sur la surface d'un substrat. On expose ensuite la résine à un rayonnement (UV, X, ...) ou à un faisceau de particules chargées (électrons, ions). Lors de cette étape, l'utilisation d'un masque, formé de zones opaques et transparentes, est possible pour permettre de définir un motif aux endroits désirés. Enfin, une dernière étape révèle le motif enregistré dans l'épaisseur de la résine⁵. Cette dernière étape, conclusion de la nanofabrication, isole de manière sélective les parties sensibilisées ou non.

En 2006, IBM proposait le plus petit motif gravé en production par photolithographie avec une taille de 30 nm. La production de motifs encore plus petits (de l'ordre de 15 nm) est évoquée par lithographie ultraviolet extrême à l'aide de différents lasers excimer comme KrF (249 nm), ArF (193 nm) ou encore F₂ (157 nm) pour l'horizon 2013. Cependant, bien que cette approche permette un contrôle précis de la taille, de la forme et de la position des structures, la qualité des structures nanométriques réalisées n'est pas toujours optimale à cause de défauts (en particulier cristallins) générés lors de l'élaboration. De plus, le temps de fabrication est long et les surfaces gravées sont petites car les objets sont réalisés un par un. Enfin, l'inconvénient majeur est sa limite de résolution du fait notamment des problèmes de diffraction (liés à la longueur d'onde).

4. En 1965, Gordon MOORE, fondateur d'Intel, prédit que le nombre de transistors placés sur les puces doublera tous les 18 à 24 mois.

5. On parle de développement positif pour les régions exposées de la résine qui deviennent solubles et de développement négatif pour celles qui deviennent insolubles.

Pour surmonter ce problème et repousser les limites de la diffraction de la lumière, d'autres techniques dérivées et plus avancées comme l'holographie électronique ou atomique [51], les lithographies par faisceaux d'électrons [52], par faisceau d'ions [53], par rayonnement X [54] ou par nanoimpression [55–57] sont utilisées pour graver des motifs avec une résolution pouvant aller jusqu'au nanomètre (figure I.11).

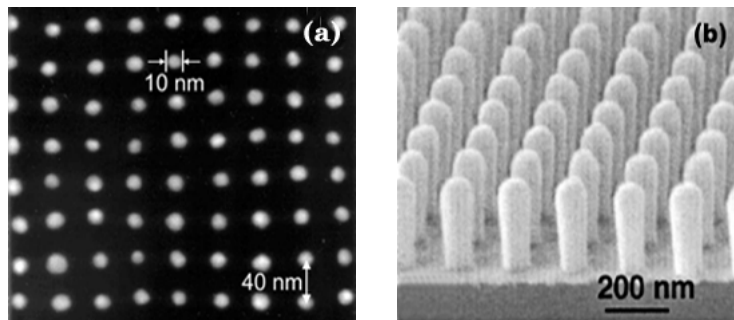


Figure I.11 – (a) Réseau de structures métalliques de TiAu obtenu par nanoimpression dans une couche de PMMA suivi d'un lift-off [58]. (b) Réseau de structures de Ni obtenu par lithographie par interférences et croissance électrolytique [59].

2.2 L'approche *bottom-up*

A l'inverse de l'approche *top-down*, l'approche dite *bottom-up* ou « voie ascendante », issue des laboratoires et des nanosciences, consiste à utiliser des phénomènes physico-chimiques à l'échelle atomique et moléculaire pour réaliser, de manière spontanée et en grande quantité, des nanostructures simples ou plus élaborées. L'assemblage et le positionnement des atomes, des molécules ou des particules s'effectuent de façon plus ou moins précise et contrôlée, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels. Classiquement, on regroupe les nombreuses méthodes d'élaboration de nanostructures en 2 catégories : les **méthodes chimiques** et les **méthodes physiques**.

2.2.1 Les méthodes chimiques

Les méthodes chimiques sont les plus anciennes utilisées pour l'obtention de dispersions nanométriques dans des matrices et les plus simples à mettre en œuvre pour l'élaboration de nanomatériaux auto-organisés. En particulier, elles sont à la base d'une grande partie de la production de nanomatériaux pour l'optique, constitués d'inclusions métalliques noyées dans des verres massifs ou des céramiques. On distingue en général la chimie des colloïdes (particules

en solution) des méthodes dites « classiques » (nanoparticules dispersées dans des solides) comme par exemple la synthèse des verres dopés⁶ et les méthodes *sol-gel*.

Colloïdes en solution

La synthèse de nanoparticules à partir de colloïdes en solution, plus précisément à partir de micelles inverses [62], est très souvent employée. Il s'agit de gouttelettes d'eau dispersées dans une huile et stabilisées par un tensioactif. La taille des micelles peut être contrôlée par le rapport molaire des concentrations en eau et tensioactif. Agitées de manière incessante par un mouvement brownien, les micelles entrent en collision, interagissent et échangent leur contenu, c.-à-d. leur cœur aqueux, pour finalement conduire à la précipitation de nanoparticules. Les particules peuvent ensuite être utilisées comme briques élémentaires de nanocomposites auto-organisés qui peuvent présenter une distribution de taille très étroite et une grande variété de forme comme le montre la figure I.12.

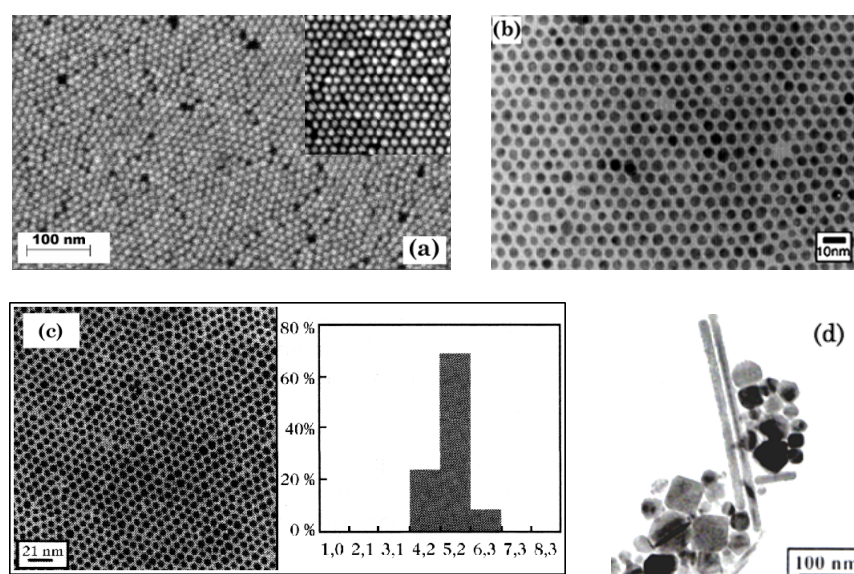


Figure I.12 – (a) Assemblage bidimensionnel de colloïdes fonctionnalisés de carbone [63]. (b) Super-réseau de particules d'or sélectionnées en taille (3,7 nm) et passivées par des thiols déposés sur un substrat de MoS₂ [64]. (c) Nanocristaux d'argent de 5,2 nm de diamètre et l'histogramme de taille correspondant [65]. (d) Variété de morphologie de nanocristaux de cuivre dans une solution de NaCl de différentes concentrations [66].

6. Cette méthode, connue depuis l'antiquité principalement pour des applications décoratives [60], consiste à disperser des ions métalliques dans la matrice vitreuse en fusion [61].

Procédés *sol-gel*

Une autre méthode usuelle d'élaboration de matériaux contenant des nanoparticules métalliques, aussi bien connue dans les laboratoires de recherche que dans les centres industriels, est la méthode *sol-gel*. Comme dans le cas des solutions colloïdales, elle consiste à disperser des ions sous forme de sels dans une solution initiale. La réduction de ces ions et la diffusion des atomes obtenus assurent la formation des nanoparticules. Il est possible d'élaborer par cette méthode des nano-objets, monodisperses en forme et en taille, isolants (figure I.13 (a)), métalliques ou encore semi-conducteurs (figure I.13 (b)) [67]. Enfin, signalons que la méthode *sol-gel* permet également de synthétiser des films mésoporeux dont les pores peuvent servir de « moules » pour contrôler la taille, la forme mais également l'arrangement de nanoparticules métalliques [68, 69] ou semi-conductrices [70].

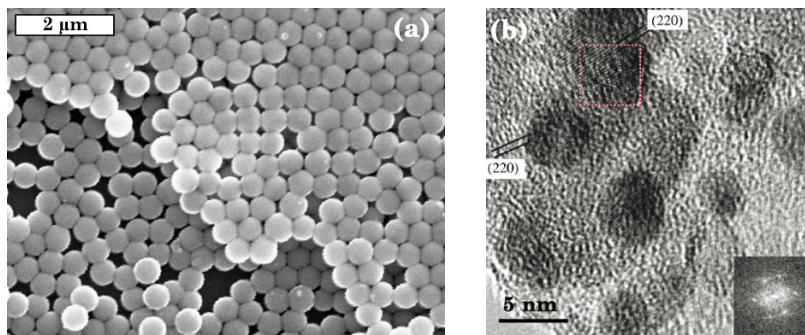


Figure I.13 – (a) Réseau hexagonal de nanosphères de silice obtenues par voie *sol-gel* (source : SGM&N / Pologne). (b) Image de microscopie électronique en transmission en haute résolution (HRTEM) de nanoparticules de ZnSe élaborées par voie *sol-gel* dans une matrice de silice [67].

Les inconvénients des méthodes chimiques

Bien que les méthodes chimiques soient relativement faciles à mettre en œuvre, l'inconvénient majeur réside dans la modification importante des propriétés des nanostructures par leur environnement. En effet, elles sont en général plus liées à la matrice hôte (chimisorption) que des matériaux obtenus par des « méthodes physiques ». De plus, la topologie finale est régie par les conditions d'équilibre chimique et il n'est pas toujours évident de contrôler de manière indépendante la taille, la forme et la composition des nanostructures⁷.

7. La méthode chimique par synthèse de verres dopés reste même essentiellement limitée au cas de métaux nobles (Cu, Au, Ag) avec de faibles concentrations en métal (de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-3} en volume).

2.2.2 Les méthodes physiques

Contrairement aux méthodes chimiques, les méthodes physiques offrent une plus grande variété de matrices hôtes et la possibilité de contrôler plus facilement la taille, la forme, la composition et l'environnement local des nanoparticules, indépendamment de la matrice. Cependant, elles nécessitent un appareillage plus lourd et ne permettent, la plupart du temps, que la synthèse de matériaux sous forme de films minces.

Implantation ionique

L'implantation ionique est une technique qui consiste à bombarder la surface d'une matrice à l'aide d'un faisceau d'ions de masse et d'énergie sélectionnées (typiquement de l'ordre de la centaine d'eV jusqu'à plusieurs MeV). Ces ions pénètrent dans le matériau et dissipent leur énergie cinétique lors de collisions élastiques avec les noyaux de la cible et lors d'interactions inélastiques avec le nuage électronique des atomes de la cible. La répartition finale des ions implantés dans le matériau est fonction de l'énergie de l'ion incident, de sa nature et de celle du substrat. Une fois les ions implantés dans la cible, la nucléation d'inclusions nanométriques (nanoparticules métalliques, nanostructures de carbone, bulles, cavités, ...) peut s'opérer par diffusion : soit au cours de l'implantation elle-même, soit lors d'une phase de recuit (dans un four, sous une flamme ou par laser) [71].

Le choix indépendant de l'espèce implantée et de la matrice hôte parmi un très grand nombre de matériaux permet d'effectuer diverses combinaisons binaires telles que Au/SiO₂ [72], Au/MgO [73], Cu/SiO₂ [74], Cu/Al₂O₃ [75], Ag/SiO₂ [76], Fe/C [77] mais aussi des combinaisons ternaires permettant la formation de nanoparticules d'alliage comme Au/Cu ou Au/Ag dans une matrice de silice fondue [78] (figure I.14). Enfin, il est possible d'utiliser l'implantation ionique comme technique post-traitement, c.-à-d. afin de modifier la structure des matériaux déjà élaborés [79–82]. La méthode d'implantation ionique présente toutefois quelques inconvénients, comme l'endommagement de la matrice lors du passage des ions et l'inhomogénéité en profondeur du matériau en composition ainsi qu'en distribution de taille des particules. De plus, la concentration en espèces implantées est limitée à quelques %.

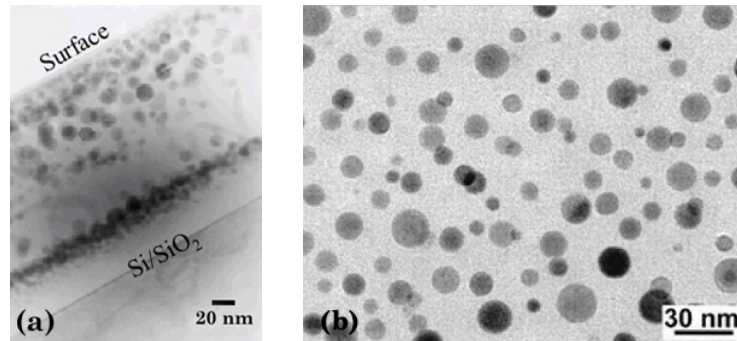


Figure I.14 – (a) Nanocristaux de Co dans une matrice de silice formés par implantation à 600°C (source : INESS/Strasbourg). (b) Nanoparticules d'alliage Au/Ag formées par implantation ionique et recuites sous air à 900°C [83].

Pulvérisation et évaporation

Ces procédés permettent d'obtenir des films minces homogènes en épaisseur, constitués de particules métalliques ou bimétalliques en matrice. Les nanomatériaux sont obtenus par le dépôt simultané ou alterné du matériau constituant la matrice et celui constituant les particules. Plusieurs techniques couramment utilisées peuvent être évoquées comme la pulvérisation ionique, la pulvérisation magnétron, l'ablation par laser pulsé, l'évaporation thermique, l'épitaxie par jets moléculaires, ...

Co-dépôt

On appelle co-dépôt le dépôt simultané sur un substrat des atomes des deux matériaux qui forment d'une part les particules et d'autre part la matrice. Contrairement aux techniques présentées précédemment, il est possible avec cette méthode de faire varier la fraction volumique de métal (et donc la taille des particules), en ajustant indépendamment le flux de particules et la vitesse de dépôt de la matrice. Par ailleurs, la répartition des particules est homogène dans la matrice. Dans le domaine de l'optique, la technique de co-pulvérisation a permis d'élaborer des nanoparticules métalliques dispersées dans des matrices isolantes (figure I.15), et en particulier d'augmenter la susceptibilité non linéaire d'un ordre de grandeur en réalisant des nanomatériaux Au/SiO₂ [84], Ag/Bi₂O₃ [85] et Au/TiO₂ [86]. De même, dans certains cas, le co-dépôt peut induire une croissance colonnaire des particules métalliques [87, 88] (figure I.15 (b)), qui peut être amplifiée lorsque le dépôt est réalisé sous assistance [89].

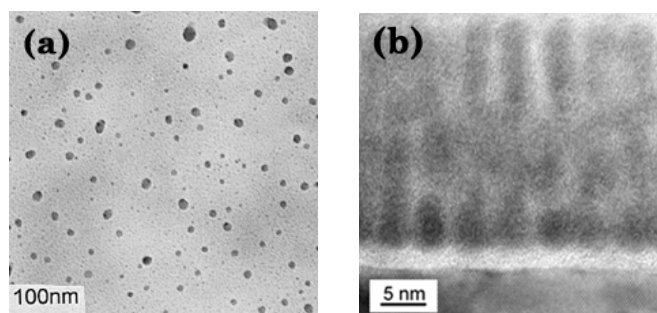


Figure I.15 – (a) Vue plane de nanoparticules d'argent dispersées dans une matrice de BaTiO₃ élaborées par une technique de co-déposition [90]. (b) Cliché TEM en vue transverse d'une croissance colonnaire de nanoparticules de fer dans une matrice de BN [91].

Dépôt alterné

Dans le cas d'un dépôt alterné, les atomes des deux matériaux qui forment d'une part les particules et d'autre part la matrice sont déposés successivement. Il est ainsi possible d'élaborer des nanoparticules réparties de façon bidimensionnelle et interposées entre deux couches isolantes [92, 93] ou encore des multicouches métal/isolant de période nanométrique ajustable [84, 94, 95]. A l'inverse du co-dépôt, la concentration en métal, la taille/forme (généralement sphérique ou aplatie) des nanoparticules peuvent être contrôlées indépendamment. De même, il est possible de contrôler précisément la séparation verticale entre deux nanocouches métalliques, déterminée par l'épaisseur de l'isolant. Une autre originalité intéressante des dépôts alternés est qu'il est possible, selon les épaisseurs respectives d'isolant et de métal, d'induire une organisation spontanée des particules d'une couche à l'autre (figure I.16), ce qui permet la maîtrise des interactions à courte distance pour le magnétisme par exemple [96].

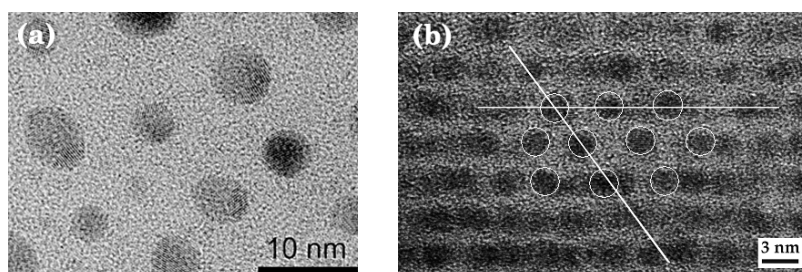


Figure I.16 – (a) Cliché TEM en vue plane de nanoparticules d'argent noyées dans une matrice d'alumine obtenues par ablation par laser pulsé [97]. (b) Vue transverse d'une organisation à symétrie hexagonale de nanoparticules de cobalt dispersées dans une matrice d'Al₂O₃ obtenues par pulvérisation alternée [95].

Dépôt d'agrégats à faible énergie (LECBD)

Contrairement aux méthodes présentées précédemment, la technique de dépôt d'agrégats à faible énergie (LECBD, Low Energy Cluster Beam Deposition) [98, 99] consiste à pré-former des agrégats en phase libre, éventuellement les trier en taille à l'aide d'un spectromètre de masse puis les co-déposer avec la matrice sur un substrat. Cette méthode permet de contrôler à la fois la structure et la composition des nanoparticules. En effet, le dépôt a lieu avec une énergie cinétique suffisamment faible pour que les particules ne se « cassent » pas (*soft-landing*) et que les propriétés structurales de la phase libre (forme sphérique, structure et monodispersité de la taille) soient conservées après dépôt. Aujourd'hui, plusieurs techniques permettent de réaliser de tels échantillons, différant principalement par le type de sources d'agrégats utilisé (thermique [100], pulvérisation [101], vaporisation laser [102],...). Ces sources ont presque toutes en commun l'usage d'un gaz rare pour tremper la vapeur métallique produite. Lors de cette trempe, les atomes vont pouvoir se condenser pour former des agrégats préalablement au dépôt lui-même. La pression et la température du gaz rare sont des facteurs déterminants pour la distribution de taille finale des agrégats. La matrice est, quant à elle, toujours évaporée par bombardement d'une cible (canon à électrons, faisceau d'ions), par effet Joule, ... Cette méthode de dépôt d'agrégats à faible énergie a par exemple permis de mesurer l'énergie d'anisotropie magnétique d'un seul agrégat constitué de 1000 atomes de cobalt dans une matrice de niobium et de mettre en évidence le rôle dominant de la surface [103], d'étudier les propriétés optiques d'agrégats d'indium dispersées dans des matrices diélectriques de SiO_x [104], d'organiser des nanoparticules d'or sur des surfaces fonctionnalisées de carbone [105] ou encore d'étudier l'anisotropie magnétique de nanoparticules de cobalt/platine cristallisées dans la phase chimiquement ordonnée L1_0 [106] (figure I.17).

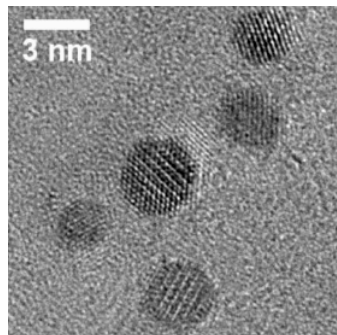


Figure I.17 – Cliché HRTEM de nanoparticules de cobalt/platine dans une matrice de carbone amorphe élaborées par LECBD [106].

3 Croissance de nanostructures sur un substrat

Dans ce cadre, nous présentons quelques aspects théoriques de la croissance d'un film mince élaboré par une méthode physique sur une surface. Une approche macroscopique est abordée avant de rendre compte plus précisément des processus atomistiques. Le formalisme permettant de mettre sous forme d'équations maîtresses les fondements de la nucléation de particules est ensuite brièvement décrit. Une partie est ensuite consacrée à la morphologie des particules et à leur forme d'équilibre thermodynamique. Enfin, la croissance de particules sur des surfaces nanostructurées afin de contrôler à la fois leur morphologie et leur organisation est détaillée.

3.1 Les modes de croissance : une vision thermodynamique

La croissance d'un film sur un substrat à partir d'une phase vapeur ont été l'objet de nombreuses études dans le passé [107–109]. Elle s'effectue selon l'un des modes décrits ci-dessous [110], dépendant principalement des énergies d'interaction adatome-adatome (énergie de cohésion) et des énergies d'interaction adatome-substrat (énergie d'adhésion). L'énergie libre totale du dépôt est alors donnée par :

$$E_{libre} = \gamma_{film} - \gamma_{substrat} + \gamma_{interface} \quad (I.2)$$

où γ_{film} est l'énergie de surface du film, $\gamma_{substrat}$ l'énergie de surface du substrat et $\gamma_{interface}$ l'énergie d'interface substrat/film. Classiquement, on distingue 3 modes de croissance illustrés schématiquement sur la figure I.18.

Croissance 3D ou Volmer-Weber [111]

Lorsque $E_{libre} > 0 \Rightarrow \gamma_{film} + \gamma_{interface} > \gamma_{substrat}$, l'énergie nécessaire pour former le film et l'interface film/substrat est supérieure à celle du substrat non couvert. Le matériau déposé aura donc tendance à former des îlots tridimensionnels pour laisser le substrat nu. Ce mode de croissance est généralement observé dans le cas de croissance de métaux sur des substrats isolants, sur des halogénures alcalins ou sur du graphite [107].

Croissance 2D ou Frank van Der Merwe [112]

Lorsque $E_{libre} < 0 \Rightarrow \gamma_{film} + \gamma_{interface} < \gamma_{substrat}$, l'énergie du système est d'autant plus basse que le substrat est totalement couvert. La croissance s'effectue alors couche par couche. En plus de la croissance homoépitaxiale (c.-à-d. l'adsorbat et le substrat sont de même nature chimique), on retrouve de nombreux exemples en hétéroépitaxie des semi-conducteurs comme GaAlAs/GaAs et des métaux comme pour le système Cd/W. Ce mode de croissance est également observé dans le cas de gaz rares déposés sur du graphite ou certains métaux.

Croissance mixte ou Stranski-Krastanov [113]

Il s'agit d'un mode intermédiaire qui est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance couche par couche, on observe un changement lorsque la formation d'îlots devient énergétiquement favorable. Cette transition n'est pas complètement comprise bien qu'elle puisse être induite par la relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans une hétérostructure contrainte. Les prédictions du mode de croissance sont délicates car l'énergie d'interface est mal connue. De plus, l'énergie libre de l'adsorbat est généralement fixée à celle des matériaux massifs correspondants. Enfin dans de nombreux cas, les modes de croissance observés ne sont pas ceux attendus pour des raisons d'origine cinétique [114].

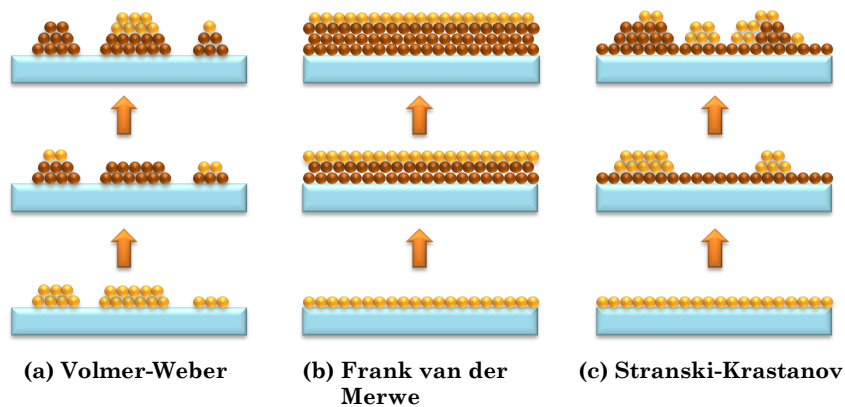


Figure I.18 – Représentation schématique des 3 modes de croissance : (a) Volmer-Weber (3D ou en îlot), (b) Frank van Der Merwe (2D ou couche par couche) et (c) Stranski-Krastanov (2D puis 3D).

3.2 Les différents processus atomistiques : une vision cinétique

Une vision microscopique de la croissance peut aussi être envisagée. Elle consiste à prédire la croissance uniquement à partir des mouvements des atomes ou particules sur la surface.

3.2.1 Les mécanismes microscopiques

Les processus atomistiques responsables de la formation d'un dépôt (germination et croissance) sur une surface sont illustrés sur la figure 1.19.

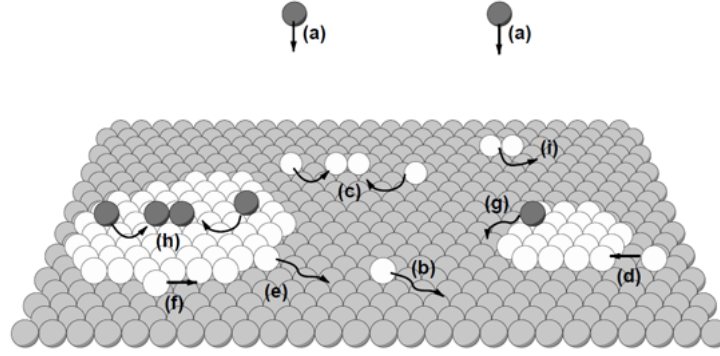


Figure 1.19 — Représentation schématique des mécanismes microscopiques à la base de la croissance cristalline [115].

Les atomes incidents arrivent d'une phase vapeur (a) sur la surface d'un substrat à une fréquence f (nombre d'atomes par unité de surface et de temps). Après adsorption avec une énergie E_a , ils diffusent sur le substrat (b) avec un coefficient de diffusion D à la température T jusqu'à ce qu'ils rencontrent d'autres adatoms (c) pour former, en fonction de leur densité et des énergies de liaison, des particules $2D$ ou $3D$ (d). Lors de leur diffusion, ces adatoms peuvent également s'incorporer dans les marches atomiques et défauts de surface. Inversement, le détachement d'atomes (e) peut se produire mais la désorption d'atomes est généralement négligeable pour les métaux. Une interdiffusion de surface peut également avoir lieu. Enfin, les adatoms peuvent diffuser le long d'ilôts (f), par dessus des ilôts existants (g) et nucléer dessus (h). La diffusion de dimères et de larges ilôts est parfois observée (i) [116, 117].

Chacun de ces processus est gouverné par des temps caractéristiques qui dépendent eux-mêmes de la température et de la concentration d'atomes individuels n_1/N_0 où n_1 est la densité d'atomes individuels et N_0 le nombre de sites par unité de surface.

3.2.2 La diffusion de surface

Les processus précités sont thermiquement activés, c.-à-d. qu'ils ont lieu seulement au-delà d'une certaine température et avec une certaine probabilité. Nous avons illustré, sur la figure I.20, le diagramme d'énergie d'un processus thermiquement activé.

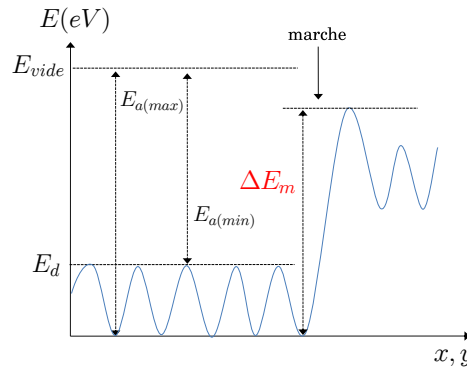


Figure I.20 – Diagramme d'énergie d'un processus thermiquement activé avec E_a l'énergie potentielle d'un atome lors de son adsorption, E_d la barrière de diffusion et ΔE_m une barrière d'énergie.

Si on considère un adatome sur une surface maintenue à une température donnée, il sera immobilisé dans un site atomique pendant un temps très court par le relief dû à la structure atomique du substrat. Cette corrugation de surface, dans le cas d'une surface plane, est représentée par un potentiel périodique tel que sur la figure I.20. Une marche sur la surface est représentée par une barrière d'énergie ΔE_m plus importante et constitue donc un site de piégeage préférentiel pour l'adatome. La probabilité ν de saut d'un site atomique (état initial) à un autre (état final) séparé par une barrière d'énergie ΔE_m dépend de la température du substrat et est donnée par une loi d'Arrhenius [118] :

$$\nu = \nu_0 e^{\frac{-\Delta E_m}{k_B T}} \quad (\text{I.3})$$

où ν_0 peut être interprétée comme le nombre de tentatives par unité de temps qu'effectue l'adatome pour franchir la barrière ΔE_m , appelée également barrière d'activation. L'ordre de grandeur de la fréquence ν_0 correspond à la fréquence de vibration du réseau ($10^{12} - 10^{13}$ Hz [119]), et $e^{\frac{-\Delta E_m}{k_B T}}$ est le facteur de Boltzmann.

3.3 Les équations de la croissance

A partir des processus et mécanismes atomistiques énumérés précédemment, il est possible de décrire la nucléation et la croissance sur la surface à l'aide d'un système d'équations maîtresses. Leur résolution permet de prédire la taille, l'allure de la distribution de taille, ainsi que la densité de particules à chaque étape de la croissance en fonction des conditions de dépôt (flux, température, ...).

3.3.1 Les équations d'évolution

Le formalisme permettant de mettre en équations les différents processus présents lors de la croissance a été développé par Zinsmeister dans les années 1960 [120–123]. Par la suite, les équations d'évolution ont été simplifiées par Venables [124] et sont classiquement présentées de la manière suivante [107] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_1}{dt} = F - \frac{n_1}{\tau_e} - \frac{d(n_x w_x)}{dt} \\ \frac{dn_j}{dt} = 0 \quad (2 \leq j \leq i) \\ \frac{dn_x}{dt} = U_i - U_c - U_m \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(I.4)} \\ \text{(I.5)} \\ \text{(I.6)} \end{array}$$

La première équation I.4 permet de déterminer l'évolution du nombre d'atomes isolés sur la surface, n_1 . Cette évolution dépend du flux d'atomes F , de la perte due à l'évaporation d'atomes avec τ_e le temps moyen de séjour d'un atome sur la surface avant son évaporation, et de la perte due à l'incorporation d'un atome isolé dans les n_x amas *stables* contenant en moyenne w_x atomes par amas.

La deuxième équation I.5 donne l'évolution du nombre d'amas *instables*, n_j , c.-à-d. dont le nombre d'atomes j est inférieur ou égal à la taille critique de nucléation i pour les amas de ce système. En supposant que ces amas libèrent en moyenne autant d'atomes qu'ils en incorporent, la densité restera constante au cours du dépôt.

Enfin, la troisième équation I.6 permet d'établir l'évolution du nombre d'amas *stables*, n_x , dont le nombre d'atomes est supérieur à la taille critique de nucléation i . Cette équation comprend un premier terme, U_i , qui est le taux de nucléation et qui peut s'écrire de la manière suivante :

$$U_i = \sigma_i D n_1 n_i \quad \text{(I.7)}$$

où D est le coefficient de diffusion de l'atome isolé et σ_i la section efficace de capture des atomes isolés par les amas de taille i . Les deux derniers termes, U_c et U_m , représentent la diminution de la densité due à la coalescence statique (U_c) et à la coalescence dynamique, c.-à-d. due à la mobilité et la diffusion des particules (U_m).

Bien que ces équations permettent de décrire correctement l'évolution de la densité de particules, la détermination de la forme exacte de σ_i a posé pendant de nombreuses années quelques difficultés. Cependant, Bartelt et Evans ont pu contourner ce problème en explicitant la relation intrinsèque qui existe entre la taille d'une particule et sa section efficace de capture à l'aide de simulations Monte-Carlo [125].

3.3.2 Distributions de taille

Pour résoudre ces équations, Venables *et al.* [107] ont distingué plusieurs cas suivant l'importance de l'évaporation durant le dépôt. Les solutions permettent de prédire la taille moyenne, l'allure des distributions de taille et la densité de particules à chaque étape de la croissance en fonction de paramètres tels que l'énergie de liaison entre atomes, l'énergie d'adsorption et de diffusion des atomes, la vitesse de dépôt, la température, la croissance 2D ou 3D des amas, Par exemple, lorsque la vitesse de dépôt augmente ou lorsque la température de dépôt diminue, on observe généralement une augmentation de la largeur des distributions de taille et de forme dans le plan des particules, associées à une diminution de leur densité surfacique. Nous présentons sur la figure I.21 quelques distributions de taille en fonction des mécanismes de croissance dominants : croissance par diffusion (condensation-évaporation), croissance par accrochage direct, croissance par coalescence statique et dynamique des particules. Chacun des mécanismes de croissance mène à une distribution de taille différente. Ainsi, dans le cas d'une croissance par coalescence statique, la distribution sera bimodale (figure I.21 (c)), alors que si la mobilité des particules domine la croissance (cas de croissance par coalescence dynamique), la distribution sera monomodale (figure I.21 (d)). En effet, comme les petites particules diffusent plus rapidement que les grosses, les nouveaux germes formés diffuseront vers les plus gros.

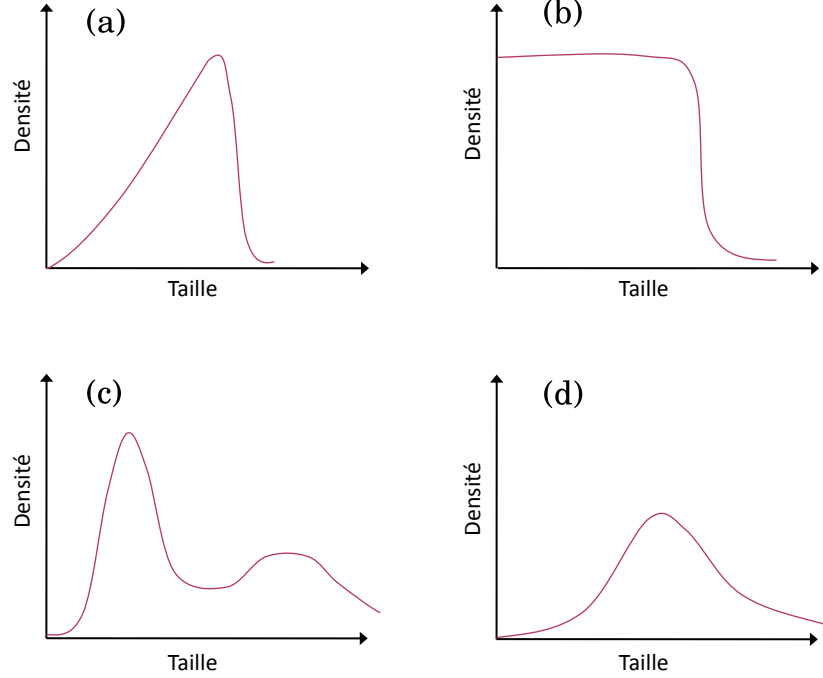


Figure I.21 – Allure des distributions de taille en fonction des mécanismes de croissance dominants : (a) croissance par diffusion (pas de coalescence). (b) croissance par accrochage direct (pas de coalescence). (c) croissance par coalescence statique. (d) croissance par coalescence dynamique [107].

3.4 Morphologie de nanoparticules

La croissance de métaux sur un substrat d'oxyde s'effectue généralement selon un mode tri-dimensionnel [107, 114, 126]. Afin de comprendre et de rendre compte des phénomènes au cours de la croissance, il est important de connaître les paramètres structuraux et morphologiques des particules.

3.4.1 Forme d'équilibre thermodynamique

Dans les conditions d'équilibre thermodynamique, la forme d'un cristal est unique. Ce problème a été résolu pour la première fois par Wulff il y a plus d'un siècle [127] en minimisant l'énergie totale de surface E_s . Alors que pour un liquide le résultat est immédiat avec une forme sphérique, pour un cristal il en est tout autre. En effet, dans le cas d'un cristal, l'énergie totale de surface E_s dépend de l'orientation de la face cristalline. Il faut donc minimiser :

$$E_s = \sum_k \gamma_k A_k \quad (\text{I.8})$$

où l'indice k représente les différentes faces d'aire A_k et d'énergie spécifique de surface γ_k .

L'énergie minimale est obtenue pour un polyèdre dont les distances centrales aux faces h_k sont proportionnelles à leur énergie de surface γ_k (figure I.22) :

$$\frac{\gamma_k}{h_k} = \text{constante} \quad (\text{I.9})$$

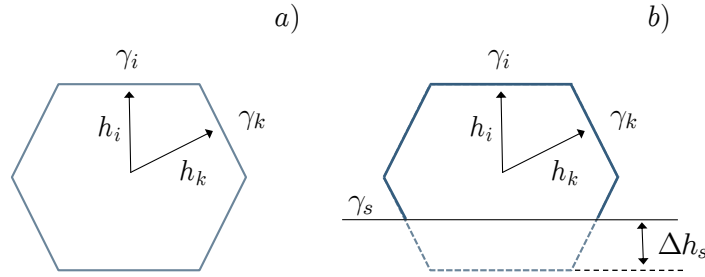


Figure I.22 – Représentation schématique de la construction de Wulff pour une particule (a) libre ou noyée dans une matrice homogène isotrope et (b) supportée.

Dans le cas d'une particule isolée ou noyée dans une matrice homogène isotrope, et constituée d'un métal de structure *cfc* comme l'argent, le polyèdre de Wulff est un octaèdre que l'on peut décrire comme une sphère lorsque la particule est petite et la température est éloignée de 0 K [128, 129].

Dans le cas du dépôt d'un métal sur une surface isotrope isolante effectué dans des conditions d'équilibre thermodynamique, les atomes métalliques se regroupent en îlots dont la forme peut être décrite, à 0K, comme un polyèdre de Wulff tronqué à l'interface (figure I.22 (b)), dont la troncature Δh_s dépend de l'énergie d'adhésion E_{adh} du métal sur la surface diélectrique selon la relation de Wulff-Kaichew [130] :

$$\frac{\Delta h_s}{h_i} = \frac{E_{adh}}{\gamma_i} \quad \text{avec} \quad E_{adh} = \gamma_{film} + \gamma_{substrat} - \gamma_{interface} \quad (\text{I.10})$$

où la face i est la face du polyèdre diamétralement opposée au substrat.

Dans le cas de particules d'argent (*cfc*), la forme d'équilibre est un octaèdre tronqué et si les particules sont suffisamment petites et à des températures éloignées de 0 K, on peut approximer leur forme par une sphère de même troncature, dont le rapport hauteur-sur-diamètre H/D va diminuer et l'angle de contact (ou de mouillage)⁸ θ augmenter lorsque E_{adh} augmente.

8. Défini comme l'angle entre l'interface métal/diélectrique et la tangente à la surface du métal au point triple (point d'intersection métal-diélectrique-milieu ambiant).

3.4.2 Notion de sursaturation

Un corps pur i est à l'équilibre thermodynamique avec sa phase vapeur à la pression P_0 et à la température T_0 fixées lorsque le potentiel chimique est le même dans les deux phases : $\mu_i^{vap} = \mu_i^{sol}$ soit $\Delta\mu = 0$.

En dehors des conditions d'équilibre ($\Delta\mu \neq 0$), il y aura échange de matière entre les deux phases en présence. Généralement, on définit l'écart à l'équilibre entre le cristal et la phase vapeur de la manière suivante :

$$\Delta\mu = \mu_i^{sol} - \mu_i^{vap} = k_B T \ln \frac{P}{P_e} \quad (\text{I.11})$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température du système, P la pression de vapeur et P_e la pression de la vapeur à l'équilibre. On définit la **sursaturation** P/P_e [128, 129] comme la variation de l'enthalpie libre ΔG^9 qui lui est associée. Lorsque $\Delta\mu > 0$, la vapeur est sursaturée et des atomes de la vapeur vont se condenser sur le cristal. Lorsque $\Delta\mu < 0$ la vapeur est sous-saturée et des atomes de cristal passent dans la vapeur. Lors du phénomène de sursaturation, la croissance n'a donc pas lieu dans des conditions d'équilibre et la morphologie du cristal ne reste pas unique comme spécifié par le théorème de Wulff-Kaichew.

3.4.3 Effets de recouvrement sur la morphologie

La relation de Wulff-Kaichew, donnée par l'équation I.10, permet de décrire la forme d'une particule supportée non recouverte. Au cours du recouvrement des particules par une matrice de nature différente, il est possible que des évolutions de la forme, de la taille et/ou de la composition se produisent, notamment pour minimiser les énergies d'interface (particule/matrice, particule/substrat et substrat/matrice). Récemment, de nombreuses équipes de recherche se sont intéressées aux « *effets de recouvrement* » sur la morphologie de nanoparticules magnétiques (cobalt ou fer) recouvertes par une couche métallique (platine ou cuivre) ou par une couche diélectrique (AlN ou MgO) [131–136]. Huttel *et al.* [132] et Arbiol *et al.* [133] ont par exemple pu montrer que les réponses magnétiques et magnéto-optiques de nanoparticules de cobalt étaient fortement atténuées lors du recouvrement par une couche diélectrique de AlN. Ceci est expliqué par une nitruration des particules métalliques en surface et la formation d'une couche non magnétique à l'interface particule/couche diélectrique. De même, au cours du recouvrement de boîtes quantiques semi-conductrices comme SiGe, Si, InAs ou bien encore GaN [137–143], il a été observé une évolution importante de leur morphologie (une diminution

9. A température et pression constante, la variation d'enthalpie libre ΔG d'un système chimique est reliée aux potentiels chimiques μ_i des constituants par $\Delta G = \sum_i \mu_i dn_i$ où n_i est la quantité de matière de l'espèce i .

de leur rapport d'aspect H/D) entraînant une modification conséquente de leurs propriétés électroniques (figure I.23). Ces évolutions de morphologie sont principalement attribuées à des effets thermodynamiques, chimiques et mécaniques eux-mêmes limités par des effets cinétiques. En effet, au cours des premiers stades de recouvrement des boîtes quantiques, la modification des énergies de surface associée à des phénomènes d'interdiffusion avec la matrice et la présence de fortes contraintes à l'interface conduisent à un changement de forme du nano-objet. Quant aux effets cinétiques (flux, température durant le dépôt), ils limitent ces processus et les stoppent dès que les nano-objets sont totalement enterrés.

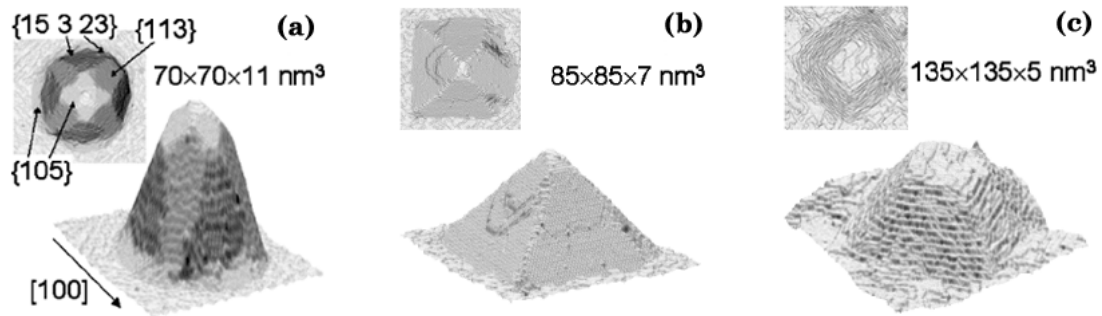


Figure I.23 – (a) Représentation topographique par microscopie à effet tunnel d'une boîte quantique de germanium non recouverte. (b) recouverte par 2 et (c) 16 monocouches de silicium [138]. Une diminution du rapport d'aspect H/D des particules est observée lorsque l'épaisseur de la couche de recouvrement augmente.

A notre connaissance, une moindre considération a été accordée aux effets provoqués sur la **structure** (morphologie, composition) et sur la **réponse optique** de nanoparticules de métaux nobles lors de leur recouvrement par une couche diélectrique [144–146]. Toutefois, dans le cadre de la thèse de J. Toudert [145, 146] réalisée au laboratoire, un effet important de la couche diélectrique de recouvrement (BN ou Si_3N_4) sur la morphologie, et par conséquent sur la réponse optique, de nanoparticules d'argent élaborées par pulvérisation par faisceau d'ions a pu être mis en évidence : lors du dépôt d'une couche diélectrique protectrice de BN sur les nanoparticules, ces dernières adoptent une forme plus isotrope que lorsqu'elles étaient recouvertes par une couche de Si_3N_4 . Une explication de cette anisotropie de forme réside dans le phénomène de relaxation de particules hors-équilibre vers leur forme d'équilibre. Le BN se déposant plus lentement (0,025 nm/s) que le Si_3N_4 (0,07 nm/s), le recouvrement par une couche de BN permet au phénomène de relaxation d'opérer plus longtemps que lors du recouvrement par du Si_3N_4 , conduisant ainsi à des formes de particules plus isotropes.

3.5 Croissance sur des surfaces nanostructurées

Lorsque la croissance a lieu sur une surface cristalline *plane non structurée* où tous les atomes sont équivalents, on parle de croissance homogène. En général, ce type de croissance ne permet pas la formation de nanostructures organisées sur la surface. Afin de guider et contrôler la croissance, l'utilisation de surfaces pré-structurées à l'échelle nanométrique a été identifiée comme solution. Le phénomène d'auto-organisation permet de disposer de telles surfaces pré-structurées [147–149]. Nous présentons ici différents types de nanostructuration de surfaces, dont les motifs peuvent être utilisés pour élaborer une croissance organisée.

3.5.1 Les surfaces lithographiées

Les techniques de lithographie (par faisceau d'ions, nanoimpression, par rayonnement UV, ...) permettent de contrôler précisément la taille, la forme et l'organisation de structures nanométriques. En couplant ces méthodes de préparation de surface à une approche d'élaboration *bottom-up* (évaporation [150], ablation par laser pulsé [151], dépôt d'agrégats à faible énergie [105, 152], ...), il est alors possible d'obtenir une croissance ordonnée de nanoparticules sur la surface (figure I.24).

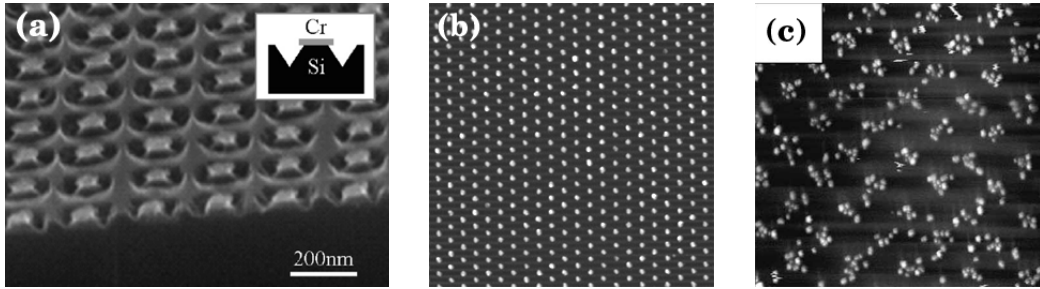


Figure I.24 – (a) Nanodisques de chrome déposés par évaporation sur une surface de silicium lithographiée par nanoimpression [150]. (b) Arrangement hexagonal de nanostructures ferroélectriques de $(\text{Bi,L a})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (distance centre à centre : 500 nm) obtenues par ablation par laser pulsé sur un substrat de SrTiO_3 lithographié par transfert de masque [151]. (c) Image AFM ($2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$) de nanoparticules d'or déposées par LECBD sur une surface de graphite lithographiée par un faisceau d'ions (pas du réseau de défauts : 300 nm) [105].

3.5.2 Copolymères à blocs

Les matériaux mous et systèmes organiques offrent également la possibilité de réaliser une croissance ordonnée de nano-objets. En particulier, dans le domaine des polymères, les copolymères à blocs sont particulièrement étudiés du fait de leur structuration naturelle à l'échelle

nanométrique [153–155]. Leur morphogénèse particulière (lamellaire, sphérique, cylindrique, spiralaire, ...) en fait des systèmes modèles par la grande régularité de leur structure. L'utilisation de copolymères à blocs a ainsi pu permettre de réaliser la croissance organisée de particules métalliques sous forme de plots ordonnés (figure I.25 (a)) ou de chaînes (figure I.25 (b)-(c)) avec des propriétés électroniques remarquables [156]. Davantage d'exemples et d'illustrations de l'utilisation des copolymères à blocs pour organiser la croissance des nano-objets sont présentés dans la revue de I. W. Hamley [153].

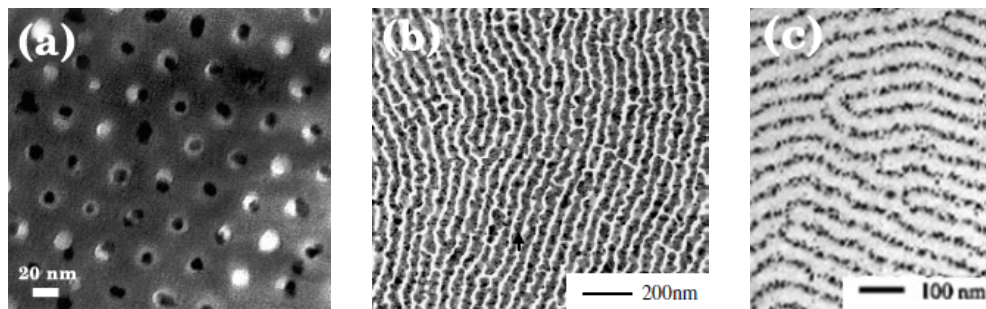


Figure I.25 – (a) Nanoparticules de CdSe de 10 nm de diamètre déposées sur un substrat poreux de polystyrène (PS) préparé à l'aide de précurseurs copolymères de PS-PMMA [157]. (b) Nanochaînes d'argent élaborées par évaporation sur une surface copolymère de PMMA [158]. (c) Nanoparticules d'or déposées en phase vapeur sur une surface copolymère de PMMA [158].

3.5.3 Les reconstructions de surface

La reconstruction de surface résulte d'une ré-organisation périodique des atomes de surface différente de celle au sein du matériau massif. Le moteur de ce phénomène consiste en une minimisation de l'énergie de surface en réduisant le nombre de liaisons pendantes. Sur des surfaces reconstruites, certains types de sites peuvent être plus favorables que d'autres à la nucléation d'îlots et il peut en résulter une organisation périodique. Néanmoins, comme l'ont remarqué Repain *et al.* [159], les reconstructions de deux zones adjacentes de la surface séparées par une marche atomique peuvent ne pas être corrélées entre elles ce qui détruit l'ordre à longue distance. C'est le cas de la surface d'Au(111) reconstruite $22 \times \sqrt{3}$. Pour pallier à ce problème, une surface d'Au(788) combinant à la fois des reconstructions de surface et des marches périodiquement ordonnées à grande échelle a été réalisée pour ordonner des îlots de cobalt (figure I.26 (a)). D'autres changements d'état de surface peuvent entraîner l'apparition de réseaux de défauts périodiques et permettre alors le contrôle de la croissance et de l'organisation de particules. Le groupe de C. Becker a par exemple montré que l'oxydation de la surface de Ni₃Al(111) à haute température (de l'ordre de 1000 K) sous une atmosphère d'oxygène mène

à la formation d'un film mince d'alumine nanostructuré avec un réseau régulier hexagonal de défauts [160]. Hamm *et al.* ont utilisé ce type de surface nanostructurée comme gabarit afin d'organiser des nanoparticules bimétalliques Au-Pd et de pouvoir contrôler leur taille et leur composition de manière indépendante (figure I.26 (b)) [161, 162].

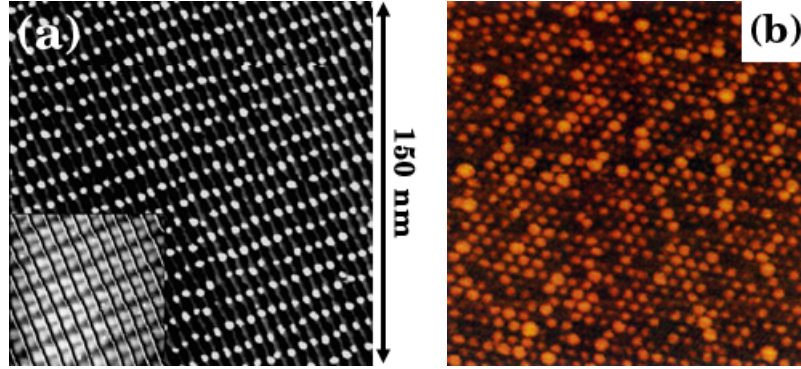


Figure I.26 – (a) Dépôt de 0,2 monocouche de cobalt à 130 K sur une surface reconstruite d'Au(788) (en encart : vue STM de la surface d'Au) [159]. (b) Image STM (100 nm x 100 nm) de particules bimétalliques Au-Pd déposées sur un film mince d'alumine nanostructuré [161].

Toutefois, il subsiste toujours quelques inconvénients liés à l'organisation d'îlots au moyen des surfaces reconstruites. Dans les conditions de croissance usuelles, les atomes déposés ne sont pas forcément sensibles à l'influence des reconstructions de surface. Par ailleurs, la périodicité de ces reconstructions est fixée par le substrat et n'est pas facilement contrôlable pour faire varier le pas en fonction des besoins [148, 163, 164].

3.5.4 Réseau enterré de dislocations

Une autre solution est l'utilisation d'un réseau de contraintes [165–171] pour induire des sites de nucléation privilégiés périodiques sur de longues distances (motifs enterrés, irradiation laser [172], implantation ionique [173], ...). L'hétéroépitaxie, dans certaines conditions de croissance, peut conduire à la formation d'un réseau de dislocations de désaccord paramétrique, dit de *misfit*, pour relâcher les contraintes. La figure I.27 illustre l'utilisation d'un tel réseau pour organiser la croissance de plots d'argent sur une surface de Pt(111). De la même manière, un champ de déformation généré par des dislocations de *misfit* obtenues par le dépôt d'un alliage SiGe sur Si(001) a été utilisé afin de positionner des boîtes quantiques au voisinage des lignes de dislocations [174]. Cette technique a également été utilisée pour organiser des îlots d'InP sur une surface de $\text{In}_{0,6}\text{Ga}_{0,39}\text{P}/\text{GaAs}$ [175].

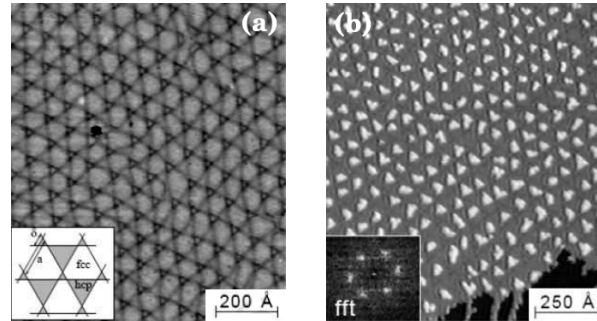


Figure I.27 – (a) Particules d'argent à partir d'un réseau de dislocations de désaccord paramétrique sur la face Pt(111) après le dépôt de 2 monocouches d'argent à 400 K suivi d'un recuit à 800 K. (b) Auto-organisation après un dépôt supplémentaire de 0,1 monocouche à 110 K [169].

Ces méthodes induisent un ordre à longue distance des boîtes quantiques mais elles présentent également des inconvénients majeurs. La densité de dislocations, et donc la périodicité, est déterminée par la différence de paramètre de maille dont la plage de variation est relativement restreinte. De plus, les dislocations de ce réseau ne sont pas réellement périodiques et la distance entre deux dislocations fluctue généralement autour d'une périodicité moyenne. Enfin, le plus problématique est la présence, dans certains cas, de dislocations émergentes venant des couches relaxées, ce qui perturbe voire détruit complètement les propriétés optiques et électroniques du confinement électronique des îlots.

3.5.5 Les surfaces vicinales et facettées

L'étude des surfaces à l'échelle nanométrique révèle, dans certains cas, l'existence d'une structuration spontanée et ordonnée de la surface avec des périodes allant de 1 nm à 100 nm [176]. Différents types de nanostructuration de surfaces ont été explorés. Par exemple, la croissance ordonnée de nano-objets a été réalisée sur des marches d'une surface vicinale [17, 177–183], c'est-à-dire d'une surface dont l'orientation est voisine d'un plan cristallographique dense (figure I.28).

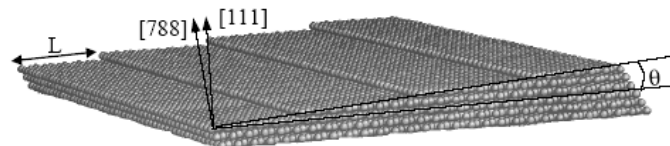


Figure I.28 – Vue schématique d'une surface vicinale de la face (111) dont la normale est (788). L'angle θ est l'angle dont la face vicinale est désorientée par rapport à la face dense. La densité de marches est alors fixée par cet angle selon $n = 1/L = \tan \theta / h$ où h est la hauteur d'une marche et L la largeur des terrasses [184].

La désorientation par rapport à la face dense est généralement comprise entre 0° et 15° . Lorsque l'angle est faible, le réarrangement conduit à des morphologies de type « marches-terrasses » désignées sous le terme de surfaces vicinales, et lorsque l'angle augmente, la morphologie obtenue est plutôt de type « pics-vallées » désignée sous le nom de surface facettée.

Sur les surfaces planes, les marches d'une hauteur d'un plan atomique sont les défauts les plus répandus venant perturber la croissance et l'organisation de particules sur la surface. En effet, les sites de bords de marches présentent une coordinence différente et peuvent être des sites d'adsorption et de nucléation préférentielles. Ainsi dans certains cas la présence de marches favorise la croissance de nanostructures le long des bords de marches (figure I.29 (a)). Le groupe de S. Rousset a par exemple pu faire croître un réseau de plots de cobalt sur une surface vicinale d'or avec une distribution de tailles très étroite et un ordre local à grande distance conservé sur tout l'échantillon macroscopique [159]. De même, Fort *et al.* ont étudié l'organisation de particules d'argent élaborées par ablation par laser pulsé sur des surfaces d'alumine facettées [185]. Ils ont montré que la croissance et l'organisation des particules étaient pilotées par la structure « pics-vallées » de la surface sous-jacente (figure I.29 (b)).

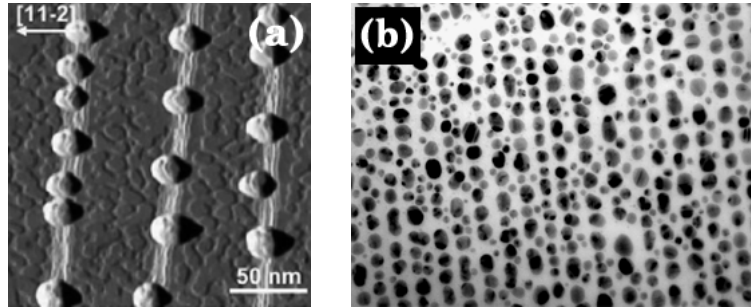


Figure I.29 – (a) Observation STM d'îlots d'or s'alignant sur les bords de paquets de marches d'une surface vicinale de Si(111) désorientée de 2° vers la direction $[11\bar{2}]$ [177]. (b) Cliché TEM de nanoparticules d'argent sur une surface facettée d' Al_2O_3 avec une largeur moyenne de 100 nm et une hauteur de marches de l'ordre de 20 nm [185].

Comme dans le cas des surfaces lithographiées, il est possible de coupler l'utilisation des surfaces facettées à l'élaboration des particules par des méthodes physiques (épitaxie par jets moléculaire [186], pulvérisation magnétron [178] (figure I.30 (a)) ou bien chimiques comme la voie *sol-gel* [187, 188] (figure I.30 (b))).

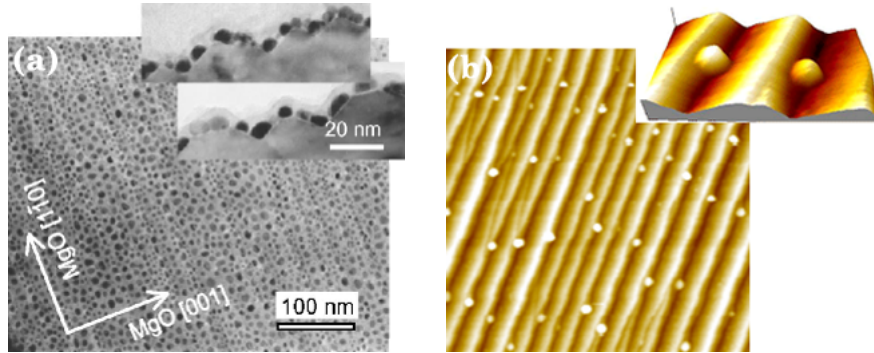


Figure I.30 — (a) Vue plane et transverse de nanoparticules de fer-platine déposées sur une surface facettée de $\text{MgO}(110)$ [178]. (b) Image topographique ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) par microscopie à force atomique d'îlots nanométriques d'yttrium-zircone déposés sur une surface facettée d'alumine désorientée 15° [187].

Une autre possibilité pour organiser la matière sur des surfaces facettées est d'exploiter les effets d'ombrage de la surface. Il est alors possible de sélectionner le type de facettes sur lesquelles la croissance a lieu en réalisant le dépôt de particules en incidence rasante [173, 189–195]. Le groupe de A. Sugawara a ainsi pu organiser des nanoparticules de fer, d'or ou de cuivre sous forme de chaînes linéaires (figure I.31(a)) ou de bandes (figure I.31 (b)) sur une surface périodiquement facettée de $\text{NaCl}(110)$ et obtenir des propriétés magnétiques [196, 197] et optiques [198, 199] anisotropes.

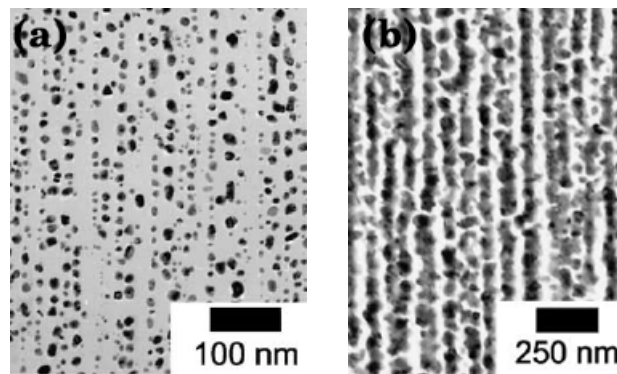


Figure I.31 — Clichés de microscopie électronique en transmission de (a) chaînes linéaires de nanoparticules et de (b) bandes de particules d'or déposées en incidence rasante sur une surface facettée de $\text{NaCl}(110)$ [198]

4 Morphologie, environnement et organisation de nanoparticules : influence sur les propriétés optiques

Comme déjà signalé dans la section 1.5 abordant les effets de taille sur les propriétés optiques de nanoparticules métalliques, les caractéristiques (position spectrale, amplitude et largeur spectrale) de la résonance plasmon de surface dépendent entre autres de la forme, de l'environnement et de l'organisation des particules. Nous présentons, dans cette partie, l'influence de chacun de ces paramètres sur cette réponse optique.

4.1 Influence de la morphologie et de l'environnement des particules

Mock *et al.* [200], en élaborant par voie colloïdale des particules d'argent aux formes variées (triangulaire, sphérique, pentagonale), ont montré que leur réponse optique était fortement corrélée à la taille et la forme des objets (figure I.32).

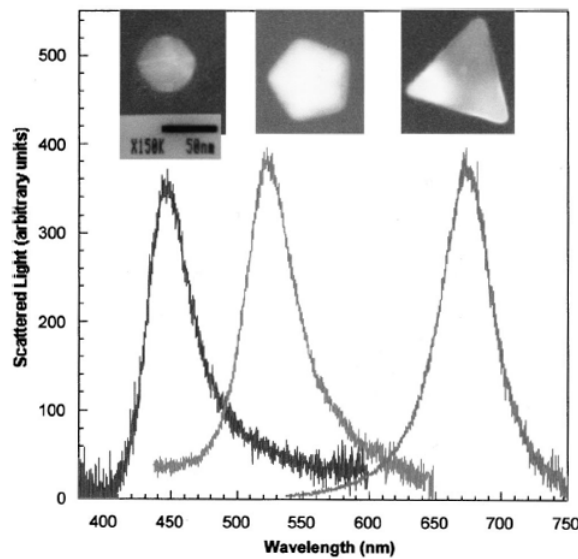


Figure I.32 – Spectres de diffusion de la lumière par des nanoparticules d'argent aux différentes formes [200].

La dépendance de la réponse optique en fonction de la forme des particules a également été mise en évidence à l'aide de simulations numériques. Noguez *et al.* [201] ont ainsi montré que des nanoparticules d'argent avec une forme sphérique, cubique ou encore étoilée présentent des réponses optiques caractéristiques de leur morphologie. Plus précisément, alors qu'une particule sphérique dans le vide présente une résonance plasmon unique située à environ 350 nm, une

particule cubique présente une réponse optique avec 6 bandes de résonance dans la gamme du visible (figure I.33).

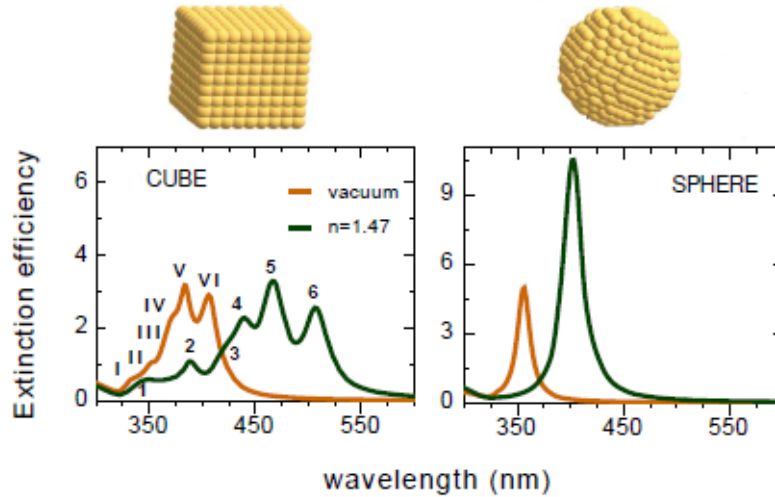


Figure I.33 – Efficacité d’extinction simulées de nanoparticules d’argent avec différentes formes et dispersées dans le vide ($n = 1$) ou dans un milieu d’indice $n = 1,47$ [201].

Dans le cas particulier de nanoparticules sphéroïdales, c.-à-d. avec une forme projetée circulaire dans le plan, il est généralement observé qu’un aplatissement de la particule, c.-à-d. une diminution de leur rapport d’aspect H/D (hauteur-sur-diamètre), induit un déplacement de la position spectrale de la résonance plasmon vers les grandes longueurs d’onde par rapport à celle obtenue avec une forme sphérique ($H/D = 1$) (figure I.34), alors qu’un allongement ($H > D$) décale la résonance vers les courtes longueurs d’onde.

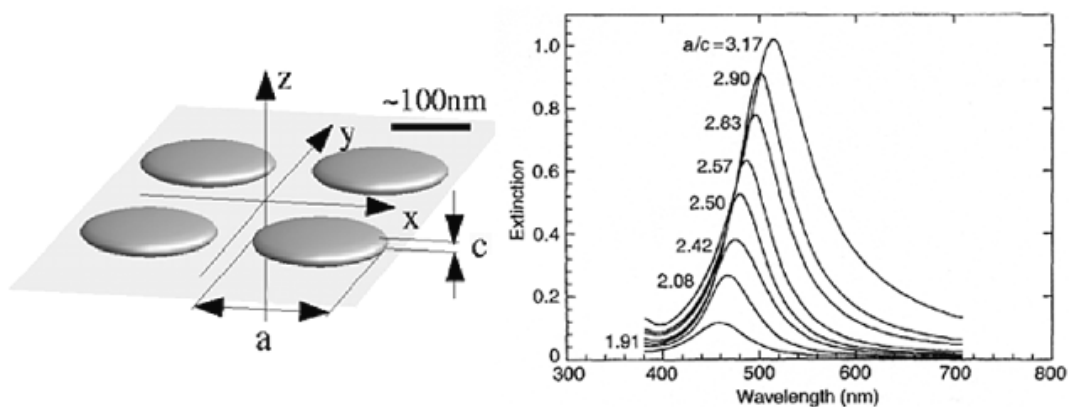


Figure I.34 – Densité optique (droite) de nanoparticules d’argent sphéroïdales sur substrat d’ITO (oxyde d’indium dopé à l’étain) élaborées par lithographie électronique avec différents rapports d’aspect [202].

I.4 Morphologie, environnement et organisation de nanoparticules : influence sur les propriétés optiques

Cette tendance est confirmée par des calculs numériques [49] (figure I.35 (a)) et a été observée expérimentalement au cours des travaux de thèse de J. Toudert sur des films nanocomposites Ag/BN et Ag/Si₃N₄ élaborés par des techniques physiques de dépôt alterné et de co-dépôt du métal et de la matrice (figure I.35 (b)).

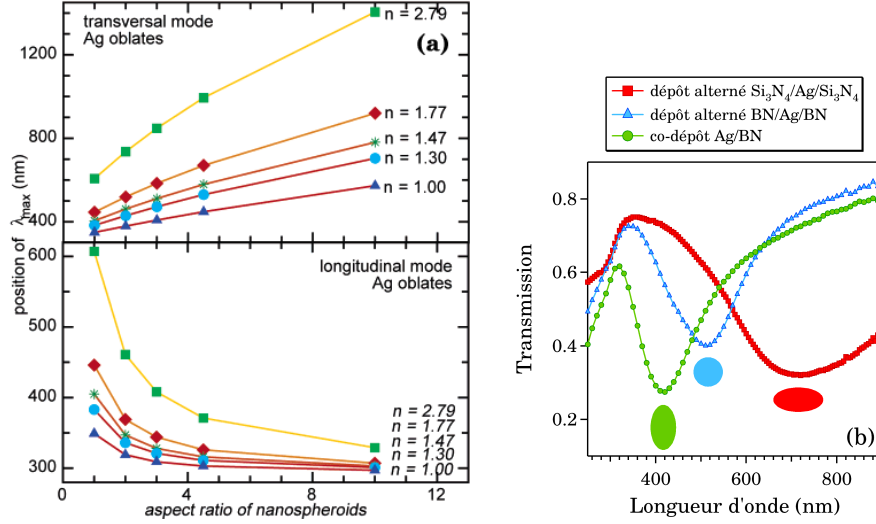


Figure I.35 – (a) Position spectrale de la résonance plasmon de nanoparticules d’argent dispersées dans différentes matrices en fonction du rapport d’aspect H/D [49] selon (en haut) une orientation du champ électrique hors du plan et (en bas) une orientation du champ électrique dans le plan. (b) Facteurs de transmission spectrale de nanoparticules d’argent dispersées dans des matrices diélectriques. Leur morphologie est représentée sous chaque spectre [146].

Un autre effet à considérer sur la réponse optique des particules est celui de l’environnement local. En effet, la matrice diélectrique dans laquelle sont dispersées les particules influence fortement la position spectrale et l’allure de la résonance plasmon (figures I.33 et I.35). Pour une forme de particule fixée, la position spectrale de la résonance plasmon se déplace vers les grandes longueurs d’onde lorsque l’indice de réfraction n de la matrice augmente [1, 49, 203].

4.2 Influence de l’organisation des particules

Parmi les effets liés à l’organisation et à l’orientation de nanoparticules sur la surface, nous pouvons citer les couplages dipolaires voire les effets périodiques liés aux réseaux de nanoparticules, le transfert de charge ou encore le guidage optique [204–210].

Généralement, l'organisation surfacique de nanoparticules entraîne une anisotropie des propriétés optiques [1, 211–213]. En effet, une organisation isotrope dans le plan de particules métalliques se traduit par une résonance plasmon unique positionnée à la même longueur d'onde quelle que soit la direction du champ dans le plan de la lumière en incidence normale. Une organisation surfacique va quant à elle induire une réponse optique dépendante de la polarisation de la lumière [185, 198, 214–216]. Par exemple, dans le cas de chaînes linéaires de particules, on distingue **deux pics** de résonance à des longueurs d'onde différentes selon une polarisation transversale (perpendiculaire aux chaînes de particules) et longitudinale (parallèle aux chaînes de particules) (figure I.36).

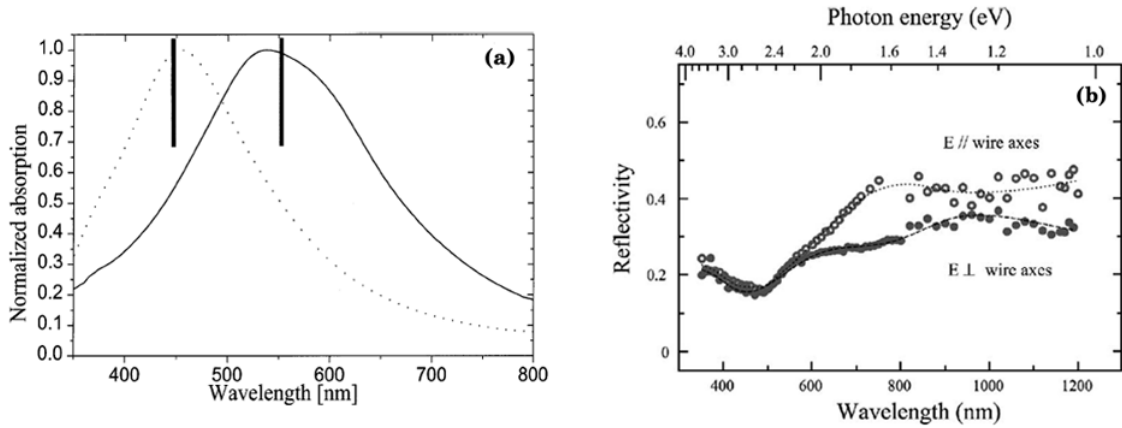


Figure I.36 – (a) Spectres d'absorption de nanoparticules d'argent déposées sur une surface d'alumine facettée : (pointillé) polarisation de l'onde incidente perpendiculaire aux lignes de nanoparticules et (trait plein) polarisation de l'onde incidente parallèle aux lignes [185]. (b) Spectres de réflexion linéaire obtenus en incidence oblique à 45° de chaînes de nanoparticules d'or : (cercles vides) polarisation le long de la chaîne et (cercles pleins) perpendiculaire à la chaîne de particules [198].

En contrôlant les interactions entre particules, il est donc possible de modifier la position spectrale du mode longitudinal et transversal du visible au proche infrarouge. Ceci a également été mis en évidence par des simulations numériques menées par Fung *et al.* [206]. En étudiant la réponse optique de chaînes de particules sphériques d'argent couplées entre elles, ils ont montré qu'une augmentation du nombre de particules au sein de la chaîne et une diminution de la distance bord à bord entre particules induit un déplacement très prononcé du mode longitudinal L (mode parallèle à la chaîne de particules) tandis que le mode transversal T ne varie que faiblement (figure I.37).

I.4 Morphologie, environnement et organisation de nanoparticules : influence sur les propriétés optiques

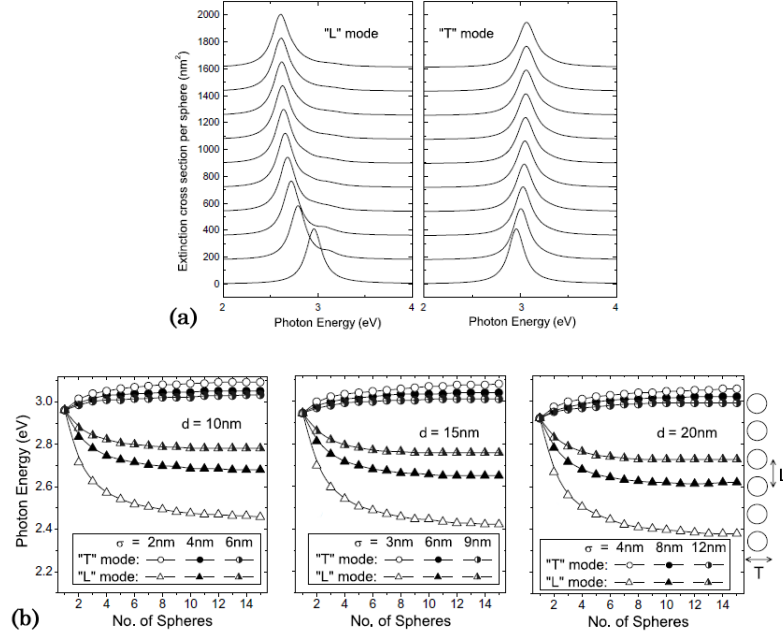


Figure I.37 – (a) Spectres du coefficient d'extinction simulés d'une chaîne de particules d'argent de diamètre 10 nm et de distance bord à bord de 3 nm. (à gauche) Mode longitudinal et (à droite) mode transversal en fonction du nombre de particules dans la chaîne (de 1 à 10 - de bas en haut). (b) Position spectrale de la résonance en fonction du nombre de particules d'argent d'une chaîne pour différents diamètres (10 nm, 15 nm et 20 nm) et différentes distances bord à bord σ [206].

En considérant un système de particules couplées entre elles (figure I.38) sous la forme de deux dipôles en interaction, il est possible de comprendre ces différentes variations de position spectrale selon la polarisation de la lumière. Pour le mode L , le champ dipolaire d'une particule va agir sur les autres dans la même direction que le champ électrique extérieur, tandis qu'il agira dans le sens opposé pour le mode T . Il y aura augmentation du champ local pour le mode L (diminution du champ local pour le mode T respectivement) qui se traduira par un décalage de la position spectrale de la résonance vers les grandes longueurs d'onde (vers les courtes longueurs d'onde respectivement).

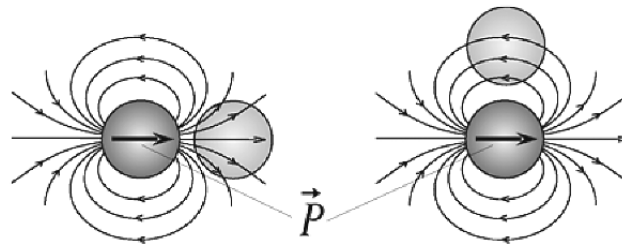


Figure I.38 – Configurations possibles d'une paire de particules métalliques avec une polarisation du champ électrique extérieur parallèle (à gauche) et perpendiculaire (à droite) à la paire de particules [4].

Notons toutefois qu'un cas particulier d'**organisation isotrope** de particules sur la surface du substrat peut provoquer cette dépendance de la réponse optique à la polarisation de la lumière. En effet, en présence d'une organisation bidimensionnelle de particules ellipsoïdales, c.-à-d. avec une forme projetée elliptique dans le plan et **orientées toutes dans la même direction**, il est possible d'observer deux résonances plasmon selon la direction du champ électrique, parallèle ou perpendiculaire aux axes de l'ellipsoïde [4, 217, 218] (figure I.39).

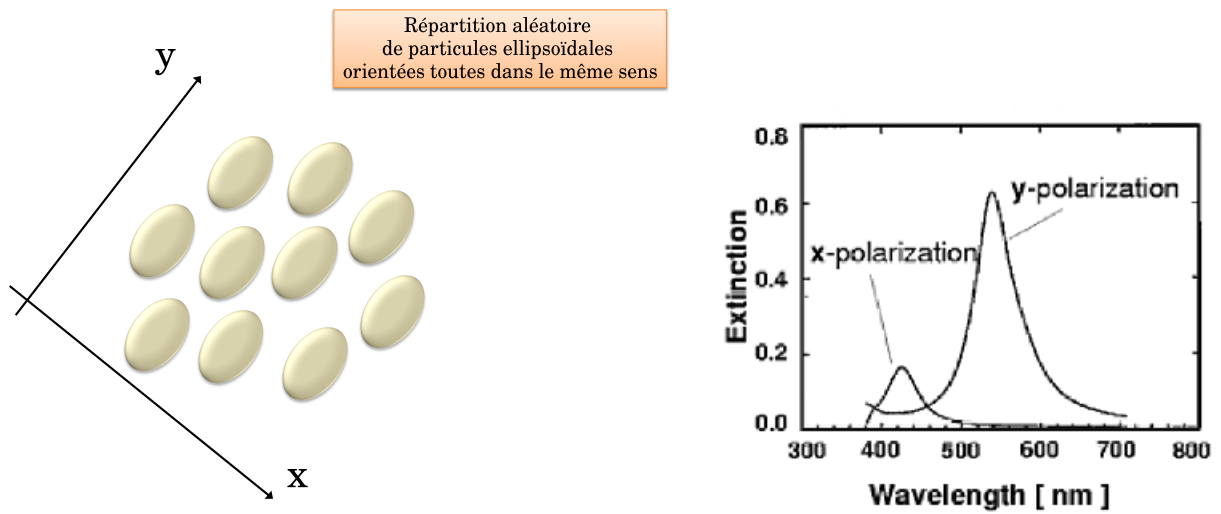


Figure I.39 – (gauche) Répartition aléatoire de nanoparticules ellipsoïdales orientées toutes dans le même sens. (droite) Spectres d'extinction optique correspondants selon la polarisation de la lumière [4].

D'autres domaines émergents de recherche comme la photonique [4, 5], la plasmonique [6, 9, 219] ou encore la microscopie optique à champ proche (SNOM¹⁰) [220, 221] s'intéressent à ces différents effets d'organisation sur la réponse optique. A ce titre, l'étude des nanostructures unidimensionnelles dans lesquelles les excitations électroniques sont confinées dans deux directions et libres suivant la troisième direction est actuellement un domaine de la recherche très fertile. En effet, ces systèmes permettent de confiner la lumière, ce qui induit de fortes sections efficaces ainsi qu'une exaltation du champ, et donne accès à des effets impossibles à obtenir avec des systèmes de taille supérieure (transport [20, 208, 222], guidage de lumière [21, 205, 223, 224],...).

10. Le SNOM (Scanning Near Field Optical Microscopy) est une technique de microscopie optique, dont le principe a été proposé en 1928 par E. Synge, dans laquelle la lumière est apportée et récupérée par une fibre optique très proche de la surface permettant l'observation de détails plus petits que la longueur d'onde de la lumière.

5 Conclusion : quels choix pour notre étude ?

Les assemblées bidimensionnelles de nanoparticules de métaux nobles présentent des propriétés optiques particulières dont le **contrôle** reste un challenge particulièrement important que tente de relever nombre de physiciens. Cependant, il passe nécessairement par le contrôle des paramètres structuraux des particules tels que leur taille, leur morphologie mais aussi leur organisation sur la surface du substrat. Dans des conditions normales de pression et de température, ces systèmes à faible dimensionalité sont souvent très réactifs et instables ce qui limite fortement la possibilité de les étudier par des méthodes *ex situ* ou de les inclure dans des dispositifs. Le recouvrement des nano-objets par une couche protectrice peut alors permettre de les préserver de leur environnement extérieur (oxydation, attaque chimique, ...), des changements de forme et/ou de la coalescence par diffusion des particules [225–227] et ainsi d’assurer leur stabilité sur le long terme. Toutefois, au cours de ce recouvrement, des modifications irréversibles de structure et de composition sont susceptibles de se produire, si bien que les propriétés physiques des nanoparticules peuvent être affectées. Un précédent travail de thèse réalisé au laboratoire sur des tricotches diélectrique/métal/diélectrique [146] avait déjà mis en évidence l’influence de la nature de la matrice de recouvrement (BN ou Si_3N_4) sur la morphologie de nanoparticules d’argent réparties aléatoirement, et donc sur leur réponse optique. Dans la continuité de ces travaux, nous souhaitons étudier les effets d’organisation des particules sur leur réponse optique, en réalisant le dépôt d’atomes métalliques sur des surfaces cristallines nanostructurées. En effet, nous avons pu constater que l’utilisation de substrats périodiquement structurés et ordonnés (section 3.5.5) permet de contrôler la croissance et l’organisation des particules sur la surface, et ainsi induire une anisotropie des propriétés optiques (section 4.2). Cette étude nécessitait dans un premier temps de comprendre la croissance des nanoparticules et les effets de recouvrement sur une surface plane pour mieux apprécier la croissance sur une surface structurée. Notre objectif était d’aboutir à la formation d’îlots métalliques par un mécanisme de croissance tridimensionnelle (3D) ou Volmer-Weber [107, 114] et de les recouvrir par un matériau diélectrique. Le choix des matériaux s’est orienté vers l’argent, car ses propriétés optiques (résonance plasmon de surface dans le visible) sont beaucoup plus marquées que celles des autres métaux nobles (cuivre et or). Le nitrure de bore (BN), l’alumine (Al_2O_3), le nitrure de silicium (Si_3N_4) et l’oxyde d’yttrium (Y_2O_3) ont été choisis comme matrice diélectrique de recouvrement pour les exigences auxquelles doit satisfaire le milieu hôte : transparence optique dans le domaine visible, tout en étant compatible avec la technique de dépôt utilisée. Le choix des méthodes physiques de pulvérisation ionique alternée et d’évaporation thermique par faisceau d’électrons a été fait car ces techniques permettent de contrôler la taille et la morphologie

Chapitre I. Croissance, organisation et propriétés de nano-objets : Etat de l'art

des nanoparticules, d'avoir une concentration métallique suffisante tout en limitant les effets de coalescence et les interactions entre particules, de déposer indépendamment le métal et la matrice. Enfin, pour réaliser une organisation des particules, nous avons retenu des substrats facettés d'alumine qui ont la propriété d'être isolants, transparents et stables au cours du dépôt et permettent une croissance en îlots des particules. Par ailleurs, ils présentent des distances caractéristiques compatibles avec la taille et les distances moyennes entre particules.

Références bibliographiques

- [1] U. KREIBIG AND M. VOLLMER. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag, Berlin (1995). [5](#), [11](#), [39](#), [40](#)
- [2] M. DANCKWERTS AND L. NOVOTNY. *Optical frequency mixing at coupled gold nanoparticles*. Phys. Rev. Lett. **98**, 026104 (2007). [5](#)
- [3] Y. TAKEDA AND N. KISHIMOTO. *Nonlinear optical properties of metal nanoparticle composites for optical applications*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **206**, 620–623 (2003). [5](#)
- [4] P. G. KIK AND M. L. BRONGERSMA. *Surface Plasmon Nanophotonics*. Springer (2007). [5](#), [41](#), [42](#)
- [5] V. M. SHALAEV AND S. KAWATA. *Nanophotonics with Surface Plasmons*. Springer (2007). [5](#), [42](#)
- [6] S. A. MAIER. *Plasmonics : Fundamentals and Applications*. Springer (2007). [5](#), [42](#)
- [7] A. V. ZAYATS AND I. I. SMOLYANINOV. *Near-field photonics : surface plasmon polaritons and localized surface plasmons*. J. Opt. A : Pure Appl. Opt. **5**, S16–S50 (2003). [5](#)
- [8] M. L. BRONGERSMA ET AL. [*première occurrence du mot plasmonics*]. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **502**, H10.5 (1999). [5](#)
- [9] E. OZBAY. *Plasmonics : Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions*. Science **331**, 189–193 (2006). [5](#), [42](#)
- [10] D. ERHARDT. *Materials conservation : Not-so-new technology*. Nature Materials **2**, 509–510 (2003). [5](#)
- [11] T. UNG, L. M. LIZ-MARZAN, AND P. MULVANEY. *Gold nanoparticle thin films*. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and engineering aspects **202**, 119–126 (2002). [5](#)

Références bibliographiques

- [12] H. MERTENS AND A. POLMAN. *Plasmon-enhanced erbium luminescence*. Appl. Phys. Lett. **89**, 211107 (2006). [5](#)
- [13] A. J. HAES AND R. P. VAN DUYN. *A nanoscale optical biosensor : Sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles*. J. Am. Chem. Soc. **124**, 10596–10604 (2002). [5](#)
- [14] C. L. HAYNES AND R. P. VAN DUYN. *Nanosphere lithography : A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics*. J. Phys. Chem. B **105**, 5599–5611 (2001). [5](#)
- [15] M. N. BAIBICH, J. M. BROTO, A. FERT, F. NGUYEN VAN DAU, F. PETROFF, P. ETIENNE, G. CREUZET, A. FRIEDERICH, AND J. CHAZELAS. *Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices*. Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988). [5](#), [10](#)
- [16] J. C. SLONCZEWSKI. *Current-driven excitation of magnetic multilayers*. J. Magn. Magn. Mater. **159**, L1–L7 (1996). [5](#), [10](#)
- [17] N. WEISS, T. CREN, M. EPPLE, S. RUSPONI, G. BAUDOT, S. ROHART, A. TEJEDA, V. REPAIN, S. ROUSSET, P. OHRESSER, F. SCHEURER, P. BENCOK, AND H. BRUNE. *Uniform magnetic properties for an ultrahigh-density lattice of noninteracting Co nanostructures*. Phys. Rev. Lett. **95**, 157204 (2005). [5](#), [10](#), [34](#)
- [18] M. L. PLUMER, J. VAN EK, AND D. WELLER. *The physics of ultra-high-density magnetic recording*. Springer, Berlin (2001). [5](#), [10](#)
- [19] T. STEINER. *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*. Artech House Publishers (2004). [5](#), [10](#)
- [20] B. LAMPRECHT, G. SCHIDER, R. T. LECHNER, H. DITLBACHER, J. R. KRENN, A. LEITNER, AND F. R. AUSSENEGG. *Metal nanoparticle gratings : Influence of dipolar particle interaction on the plasmon resonance*. Phys. Rev. Lett. **84**, 4721 (2000). [5](#), [42](#)
- [21] R. QUIDANT, C. GIRARD, J. C. WEEBER, AND A. DEREUX. *Tailoring the transmittance of integrated optical waveguides with short metallic nanoparticle chains*. Phys. Rev. B **69**, 085407 (2004). [5](#), [42](#)
- [22] L. GUCZI, G. PETÖ, A. BECK, AND Z. PÁSZTI. *Electronic structure and catalytic properties of transition metal nanoparticles : The effect of size reduction : Recent trends in cross-disciplinary vision of catalysis*. Topics in Catalysis **29**, 129–138 (2004). [5](#)
- [23] C. SOLLIARD AND P. BUFFAT. *Variation de la maille cristalline de petits cristaux d’or par effet de taille*. J. Physique, Colloque C2 **7 (38)**, 167–170 (1977). [6](#)
- [24] C. W. MAYS, J. S. VERMAAK, AND D. KUHLMANN-WILSDORF. *On surface stress and surface tension ii. determination of the surface stress of gold*. Surf. Sci. **12**, 134–140 (1968). [6](#)

- [25] D. TOMANEK, S. MUKHERJEE, AND K. H. BENNEMANN. *Simple theory for the electronic and atomic structure of small clusters*. Phys. Rev. B **28**, 665 (1983). 7
- [26] D. REINHARD, B. D. HALL, D. UGARTE, AND R. MONOT. *Size-independent fcc-to-icosahedral structural transition in unsupported silver clusters : An electron diffraction study of clusters produced by inert-gas aggregation*. Phys. Rev. B **55**, 7868 (1997). 7
- [27] M. PELLARIN, B. BAGUENARD, J. L. VIALLE, J. LERMÉ, M. BROYER, J. MILLER, AND A. PEREZ. *Evidence for icosahedral atomic shell structure in nickel and cobalt clusters. Comparison with iron clusters*. Chem. Phys. Lett. **217**, 349 (1994). 7
- [28] C. MOTTET, J. GONIAKOWSKI, F. BALETTO, R. FERRANDO, AND G. TRÉGLIA. *Modeling free and supported metallic nanoclusters : Structure and dynamics*. Phase Transitions **77**, 101 (2004). 7
- [29] F. BALETTO, R. FERRANDO, A. FORTUNELLI, F. MONTALENTI, AND C. MOTTET. *Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters*. J. Chem. Phys. **116**, 3856 (2002). 7
- [30] P. BUFFAT AND J. P. BOREL. *Size effect on the melting temperature of gold particles*. Phys. Rev. A **13**, 2287 (1976). 7, 8
- [31] A. P. ALIVISATOS. *Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals*. J. Phys. Chem. **100**, 13226 (1996). 7, 8, 10
- [32] M. HARUTA, T. NAKAMURA, S. TSUBOTA, AND G. R. BAMWENDA. *The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation*. Catalysis Letters **44**, 83–87 (1997). 8
- [33] M. VALDEN, X. LAI, AND D. W. GOODMAN. *Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties*. Science **281**, 1647 (1998). 8
- [34] M. HARUTA AND M. DATÉ. *Advances in the catalysis of Au nanoparticles*. Applied Catalysis A : General **222**, 427–437 (2001). 8
- [35] M. HARUTA. *Size- and support-dependency in the catalysis of gold*. Catalysis Today **36**, 153–166 (1997). 8
- [36] K. NIIHARA. *New design concept of structural ceramics-ceramic nanocomposites*. J. Ceram. Soc. Jpn. **99**, 974–982 (1991). 9
- [37] E. O. HALL. *The deformation and aging of mild steel. iii. Discuss. Proc. Phys. Soc., Ser. B* **64**, 747–753 (1951). 9
- [38] N. J. PETCH. *Z. iron steellnst.* J. Iron and Steel Institute **174**, 25–28 (1953). 9

Références bibliographiques

- [39] Y. M. ZHOU, R. ASAKI, K. HIGASHI, W. H. SOE, AND R. YAMAMOTO. *Sliding wear behavior of polycrystalline TiN/CrN multilayers against an alumina ball*. Surface and Coatings Technology **130**, 9–14 (2000). [9](#)
- [40] J. SCHIOTZ, F. D. DI TOLLA, AND K. JACOBSEN. *Softening of nanocrystalline metals at very small grain size*. Nature **391**, 561–563 (1998). [9](#)
- [41] F. WAKAI, Y. KODAMA, S. SAKAGUCHI, N. MURAYAMA, K. IZAKI, AND K. NIIHARA. *A superplastic covalent crystal composite*. Nature **344**, 421–423 (1990). [9](#)
- [42] M. F. ASHBY AND R. A. VERRALL. *Diffusion-accommodated flow and superplasticity*. Acta metall. **21**, 149–163 (1973). [9](#)
- [43] Z. GUYLAI. *Festigkeits- und plastizitätseigenschaften von NaCl-nadelkristallen*. Z. Phys. **138**, 317 (1954). [9](#)
- [44] S. S. BRENNER. *Growth and Perfection of Crystals*. John Wiley & Sons, New York (1958). [9](#)
- [45] P. D. BAYER AND R. E. COOPER. *Size-strength effects in sapphire and silicon nitride whiskers at 20°C*. J. Mater. Sci. **2**, 233–237 (1967). [9](#)
- [46] A. J. COX, J. G. LOUDERBACK, AND L. A. BLOOMFIELD. *Experimental observation of magnetism in rhodium clusters*. Phys. Rev. Lett. **71**, 923–926 (1993). [10](#)
- [47] Y. JINLONG, F. TOIGO, AND W. KELIN. *Structural, electronic, and magnetic properties of small rhodium clusters*. Phys. Rev. B **50**, 7915–7924 (1994). [10](#)
- [48] I. M. L. BILLAS, A. CHÂTELAIN, AND W. A. DE HEER. *Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters*. Science **265**, 1682–1684 (1994). [10](#)
- [49] C. NOGUEZ. *Surface plasmons on metal nanoparticles : The influence of shape and physical environment*. J. Phys. Chem. C **111**, 3806–3819 (2007). [11](#), [39](#)
- [50] S. LINK AND M. A. EL-SAYED. *Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods*. J. Phys. Chem. B **103**, 8410–8426 (1999). [11](#), [12](#)
- [51] S. MATSUI. *Nanostructure fabrication using electron beam and its application to nanometer devices*. Proc. IEEE **85**, 629–643 (1997). [14](#)
- [52] A. GERARDINO, E. DI FABRIZIO, A. NOTTOLA, S. CABRINI, G. GIANNINI, L. MASTROGIACOMO, G. GUBBIOTTI, P. CANDELORO, AND G. CARLOTTI. *Electron-beam lithography patterning of magnetic nickel films*. Microelec. Eng. **57-58**, 931–937 (2001). [14](#)

- [53] T. DAI, X. KANG, B. ZHANG, J. XU, K. BAO, C. XIONG, AND Z. GAN. *Study and formation of 2d microstructures of sapphire by focused ion beam milling*. Microelec. Eng. **85**, 640–645 (2008). [14](#)
- [54] F. CERRINA. *Application of X-Rays to nanolithography*. Proc. IEEE **85**, 644–651 (1997). [14](#)
- [55] P. RAI-CHOUDHURY. *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication*. SPIE, Bellingham, Washington (1997). [14](#)
- [56] K. SUZUKI AND B. W. SMITH. *Microlithography : Science and Technology*. CRC Press (2007). [14](#)
- [57] X. M. YAN, S. KWON, A. M. CONTRERAS, J. BOKOR, AND G. A. SOMORJAI. *Fabrication of large number density platinum nanowire arrays by size reduction lithography and nanoimprint lithography*. Nanoletters **5**, 745–748 (2005). [14](#)
- [58] Y. CHOU, R. P. KRAUSS, W. ZHANG, L. GUO, AND L. ZHUANG. *Sub-10 nm imprint lithography and applications*. J. Vac. Technol. B **15**, 2897–2904 (1997). [14](#)
- [59] C. A. ROSS, H. I. SMITH, T. SAVAS, M. SCHATTENBURG, M. FARHOUD, M. HWANG, M. WALSH, M. C. ABRAHAM, AND R. J. RAM. *Fabrication of patterned media for high density magnetic storage*. J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 3168 (1999). [14](#)
- [60] F. E. WAGNER, S. HASLBECK, L. STIEVANO, S. CALOGERO, Q. A. PANKHURST, AND K. P. MARTINEK. *Before striking gold in gold-ruby glass*. Nature **407**, 691–692 (2000). [15](#)
- [61] H. SHIOMI AND K. UMEHARA. *Preparation of SnO₂-glass composite containing Cu particles reduced from copper ions in glass matrix : Effect of glass particle size on microstructure and electrical property*. Materials science research international **6**, 144–149 (2000). [15](#)
- [62] M. P. PILENI. *Reverse micelles*. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford, Shannon, Tokyo (1989). [15](#)
- [63] V. SANTHANAM AND R. P. ANDRES. *Microcontact printing of uniform nanoparticle arrays*. Nanoletters **4**, 41–44 (2004). [15](#)
- [64] R. P. ANDRES, J. D. BIELEFELD, J. H. HENDERSSON, D. B. JANES, V. R. KOLAGUNTA, AND C. P. KUBIAK. *« coulomb staircase » at room temperature in a self-assembled molecular nanostructure*. Science **272**, 1323–1325 (1996). [15](#)
- [65] M. P. PILENI. *Reverse micelles as microreactors*. J. Phys. Chem. **97**, 9661–9668 (1993). [15](#)
- [66] J. TANORI AND M. P. PILENI. *Change in the shape of copper nanoparticles in ordered phases*. Adv. Mat. **7**, 862–864 (1995). [15](#)

Références bibliographiques

- [67] M. WANG, Y. XUE, Z. LIN, X. HUO, J. LI, AND X. YAO. *Preparation and optical properties of silica gel-glass doped with ZnSe nanoparticles*. Materials Letters **62**, 574–576 (2008). [16](#)
- [68] C. RENARD, C. RICOLLEAU, E. FORT, S. BESSON, T. GACON, AND J.-P. BOILOT. *Coupled technique to produce two-dimensional superlattices of nanoparticles*. Appl. Phys. Lett. **80**, 300–302 (2002). [16](#)
- [69] J. ARBIOL, E. ROSSINYOL, A. CABOT, F. PEIRÓ, A. CORNET, J. R. MORANTE, F. CHEN, AND M. LIU. *Noble metal nanostructures synthesized inside mesoporous nanotemplate pores*. Electro. Sol. State Lett. **7**, 17–19 (2004). [16](#)
- [70] S. BESSON. *Organized mesoporous silica films : synthesis, characterization of the structure and application to the growth of nanoparticles*. Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique (2002). [16](#)
- [71] R. A. WOOD, P. D. TOWNSEND, N. D. SKELLAND, D. E. HOLE, J. BARTON, AND C. N. AFONSO. *Annealing of ion implanted silver colloids in glass*. J. Appl. Phys. **74**, 5754–5756 (1993). [17](#)
- [72] F. FUKUMI, A. CHAYAHARA, K. KADONO, T. SAKAGUCHI, Y. HORINO, M. MIYA, K. FUJII, J. HAYAKAWA, AND M. SATOU. *Gold nanoparticles ion implanted in glass with enhanced nonlinear optical properties*. J. Appl. Phys. **75**, 3075–3080 (1994). [17](#)
- [73] M. A. VAN HUIS, A. VAN VEEN, H. SCHUT, S. W. H. EIJT, B. J. KOOI, J. TH. M. DE HOSSON, AND T. HIBMA. *Optical and structural properties of Li, Zn, Ag and Au nanoclusters embedded in MgO*. Rev. Adv. Mater. Sci. **4**, 60–64 (2003). [17](#)
- [74] R. H. MAGRUDER III, R. F. HAGLUND JR, L. YANG, J. E. WITTIG, AND R. A. ZUHR. *Physical and optical properties of Cu nanoclusters fabricated by ion implantation in fused silica*. J. Appl. Phys. **76**, 708–715 (1994). [17](#)
- [75] A. L. STEPANOV, U. KREIBIG, D. E. HOLE, AND R. I. KHAIBULLIN. *Ion synthesis and laser annealing of Cu nanoparticles in Al₂O₃*. Appl. Phys. A **74**, 441–446 (2002). [17](#)
- [76] Z. LIU, H. WANG, H. LI, AND X. WANG. *Red shift of plasmon resonance frequency due to the interacting Ag nanoparticles embedded in single crystal SiO₂ by implantation*. Appl. Phys. Lett. **72**, 1823–1825 (1998). [17](#)
- [77] D. BABONNEAU, A. NAUDON, T. CABIOC'H, AND O. LYON. *Morphology of encapsulated iron nanoparticles obtained by co-sputtering and implantation : a GISAXS study*. J. Appl. Cryst. **33**, 437–441 (2000). [17](#)
- [78] F. GONELLA, E. CATTARUZZA, G. BATTAGLIN, F. D'ACAPITO, C. SADA, P. MAZZOLDI, C. MAURIZIO, G. MATTEI, A. MARTORANA, A. LONGO, AND F. ZONTONE. *Double implantation in silica glass for metal cluster composite formation : A study by synchrotron radiation techniques*. J. Non-cryst. Solids **280**, 241–248 (2001). [17](#)

- [79] J. C. PIVIN, G. ROGER, M. A. GARCIA, F. SINGH, AND D. K. AVASTHI. *Nucleation and growth of Ag clusters in silicate glasses under ion irradiation*. Nucl. Instr. and Methods B **215**, 373 (2004). 17
- [80] J. J. PENNINKHOF, A. POLMAN, L. A. SWEATLOCK, S. A. MAIER, H. A. ATWATER, A. M. VREDENBERG, AND B. J. KOOI. *Mega-electron-volt ion beam induced anisotropic plasmon resonance of silver nanocrystals in glass*. Appl. Phys. Lett. **83**, 20 (2003). 17
- [81] D. BABONNEAU, J. BRIATICO, F. PETROFF, T. CABIOC'H, AND A. NAUDON. *Structural and magnetic properties of Fe_x-C_{1-x} nanocomposite thin films*. J. Appl. Phys. **87**, 3432–3443 (2000). 17
- [82] J. TOUDERT, D. BABONNEAU, S. CAMELIO, T. GIRARDEAU, F. YUBERO, J. P. ESPINÓS, AND A. R. GONZALEZ-ELIPE. *Using ion beams to tune the nanostructure and optical response of co-deposited Ag :BN thin films*. J. Phys. D : Appl. Phys. **40**, 4614–4620 (2007). 17
- [83] F. GONELLA. *Metal nanocluster composite silicate glasses*. Rev. Adv. Mater. Sci. **14**, 134–143 (2007). 18
- [84] S. H. CHO, S. LEE, D. Y. KU, T. S. LEE, B. CHEONG, W. M. KIM, AND K. S. LEE. *Growth behavior and optical properties of metal-nanoparticle dispersed dielectric thin films formed by alternating sputtering*. Thin Solid Films **447-448**, 68–73 (2004). 18, 19
- [85] P. ZHOU, G. YOU, J. LI, S. WANG, S. QIAN, AND L. CHEN. *Annealing effect of linear and nonlinear optical properties of Ag : Bi_2O_3 nanocomposite films*. Optics Express **13**, 1508–1514 (2005). 18
- [86] H. B. LIAO, R. F. XIAO, J. S. FU, P. YU, G. K. L. WONG, AND P. SHENG. *Large third-order optical nonlinearity in Au : SiO_2 composite films near the percolation threshold*. Appl. Phys. Lett. **70**, 1–3 (1997). 18
- [87] A. DAKKA, J. LAFAIT, C. SELLA, S. BERTHIER, M. ABD-LEFDIL, J. C. MARTIN, AND M. MAAZA. *Optical properties of Ag- TiO_2 nanocermet films prepared by cosputtering and multilayer deposition techniques*. Appl. Optics **39**, 2745–2753 (2000). 18
- [88] D. BABONNEAU. *Élaboration par copulvérisation d'agrégats métalliques encapsulés dans des matrices de carbone*. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (1999). 18
- [89] D. BABONNEAU, M. JAOUEN, M. F. DENANOT, P. GUÉRIN, AND F. PETROFF. *Nanostructure and magnetic properties of BN-encapsulated Fe(B) and Fe_2N nanoparticles prepared by dual ion-beam sputtering*. Appl. Phys. Lett. **82**, 3056–3058 (2003). 18
- [90] B. WANG AND L. ZHANG. *Optical absorption of small Ag particles embedded in $BaTiO_3$ thin films*. Appl. Surf. Sci. **133**, 152–155 (1998). 19

Références bibliographiques

- [91] D. BABONNEAU, F. PAILLOUX, J. P. EYMERY, M. F. DENANOT, AND PH. GUÉRIN. *Spontaneous organization of columnar nanoparticles in Fe-BN nanocomposite films*. Phys. Rev. B **71**, 035430 (2005). [19](#)
- [92] J. MARGUERITAT, J. GONZALO, C. N. AFONSO, M. I. ORTIZ, AND C. BALLESTEROS. *Production of self-aligned metal nanocolumns embedded in an oxide matrix film*. Appl. Phys. Lett. **88**, 093107 (2006). [19](#)
- [93] J. GONZALO, R. SERNA, J. SOLÍS, D. BABONNEAU, AND C. N. AFONSO. *Morphological and interaction effects on the surface plasmon resonance of metal nanoparticles*. J. Phys. : Condens. Matter **15**, S3001–S3010 (2003). [19](#)
- [94] D. LANTIAT, J. TOUDERT, D. BABONNEAU, S. CAMELIO, C. TROMAS, AND L. SIMONOT. *Self-organization and optical response of silver nanoparticles dispersed in a dielectric matrix*. Rev. Adv. Mater. Sci. **15**, 150–157 (2007). [19](#)
- [95] D. BABONNEAU, F. PETROFF, J. L. MAURICE, F. PETTAR, A. VAURÈS, AND A. NAUDON. *Evidence for a self-organized growth in granular Co/Al₂O₃ multilayers*. Appl. Phys. Lett. **76**, 2892 (2000). [19](#)
- [96] F. LUIS, F. PETROFF, J. M. TORRES, L. M. GARCIA, J. BARTOLOMÉ, J. CARREY, AND A. VAURÈS. *Magnetic relaxation of interacting Co clusters : crossover from two- to three- dimensional lattices*. Phys. Rev. Lett. **88**, 217205 (2002). [19](#)
- [97] J. P. BARNES, A. K. PETFORD-LONG, R. C. DOOLE, R. SERNA, J. GONZALO, A. SUAREZ-GARCIA, C. N. AFONSO, AND D. HOLE. *Structural studies of Ag nanocrystals embedded in amorphous Al₂O₃ grown by pulsed laser deposition*. Nanotechnology **13**, 465–470 (2002). [19](#)
- [98] A. PEREZ, P. MÉLINON, V. DUPUIS, P. JENSEN, B. PRÉVEL, J. TUAILLON, L. BARDOTTI, C. MARTET, M. TREILLEUX, M. BROYER, M. PELLARIN, J. L. VIALLE, B. PALPANT, AND J. LERMÉ. *Cluster-assembled materials : a novel class of nanostructured solids with original structures and properties*. J. Phys. D **30**, 709 (1997). [20](#)
- [99] A. PEREZ, P. MÉLINON, V. DUPUIS, B. PREVEL, L. BARDOTTI, J. TUAILLON-COMBES, B. MASENELLI, M. TREILLEUX, M. PELLARIN, J. LERME, E. COTTANCIN, M. BROYER, M. JAMET, M. NEGRIER, F. TOURNUS, AND M. GAUDRY. *Nanostructured materials from clusters : Synthesis and properties*. Mater. Trans. **42**, 1460 (2001). [20](#)
- [100] H. HÖVEL, S. FRITZ, A. HILGER, U. KREIBIG, AND M. VOLLMER. *Width of cluster plasmon resonances : Bulk dielectric functions and chemical interface damping*. Phys. Rev. B **48**, 18178 (1993). [20](#)
- [101] S. BERTHIER, J. LAFAIT, C. SELLA, AND T. K. VIEN. *Optical and electrical properties of Pt-Al₂O₃ cermet thin films near the percolation threshold*. Thin Solid Films **125**, 171–177 (1985). [20](#)

- [102] P. MÉLINON, V. PAILLARD, V. DUPUIS, A. PEREZ, P. JENSEN, A. HOAREAU, J.P. PEREZ, J. TUAILLON, M. BROYER, J. L. VIALLE, M. PELLARIN, B. BAGUENARD, AND J. LERMÉ. *From free clusters to cluster assembled materials*. International Journal of Modern Physics B **9**, 339–397 (1995). [20](#)
- [103] M. JAMET, W. WERNSDORFER, C. THIRION, D. MAILLY, V. DUPUIS, P. MÉLINON, AND A. PÉREZ. *Magnetic anisotropy of a single cobalt nanoparticle*. Phys. Rev. Lett. **86**, 4676–4679 (2001). [20](#)
- [104] C. MARTET, M. TREILLEUX, B. CABAUD, G. FUCHS, AND A. HOAREAU. *Optical properties of In-SiO_x cermetes produced by low-energy cluster beam deposition*. J. Phys. D : Appl. Phys. **30**, 2788–2793 (1997). [20](#)
- [105] L. BARDOTTI, B. PRÉVEL, P. JENSEN, M. TREILLEUX, P. MÉLINON, A. PEREZ, J. GIERAK, G. FAINI, AND D. MAILLY. *Organizing nanoclusters on functionalized surfaces*. Appl. Surf. Sci. **191**, 205–210 (2002). [20](#), [31](#)
- [106] F. TOURNUS, A. TAMION, N. BLANC, A. HANNOUR, L. BARDOTTI, B. PRÉVEL, P. OHRESSER, E. BONET, T. EPICIER, AND V. DUPUIS. *Evidence of L1₀ chemical order in CoPt nanoclusters : Direct observation and magnetic signature*. Phys. Rev. B **77**, 144411 (2008). [20](#)
- [107] J. A. VENABLES, J. D. T. SPILLER, AND M. HANDBÜCKEN. *Nucleation and growth of thin films*. Rep. Prog. Phys. **47**, 399–459 (1984). [21](#), [25](#), [26](#), [27](#), [43](#)
- [108] HARTMAN *et al.* *Crystal Growth : An introduction*. P. Hartman, Amsterdam (1973). [21](#)
- [109] M. ZINKE-ALLMANG. *Phase separation on solid surfaces : nucleation, coarsening and coalescence kinetics*. Thin Solid Films **346**, 1 (1999). [21](#)
- [110] E. BAUER. *Phaenomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflaechen.i.* Z. Kristallogr. **110**, 372–394 (1958). [21](#)
- [111] M. VOLMER. *Kinetik Der Phasenbildung*. Steinkopf, Dresden (1939). [21](#)
- [112] F. C. FRANK AND J. H. VAN DER MERWE. *One-dimensional dislocations i. static theory*. Proc. R. Soc. London Ser. A **198**, 205 (1949). [22](#)
- [113] I. N. STRANSKI AND L. KRASTANOV. *Zur theorie der orientierten ausscheidung von ionenkristallen aufeinander*. Sitzungsber. Akad. Wissenschaft Wien **146**, 797–801 (1938). [22](#)
- [114] C. T. CAMPBELL. *Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces : structural, electronic and chemisorptive properties*. Surf. Sci. Rep. **27**, 1–111 (1997). [22](#), [27](#), [43](#)
- [115] P. RUGGERONE, C. RATSCH, AND M. SCHERRER. *Density-functional theory of epitaxial growth of metals*. The Chemical Physics of Solid Surfaces **8**, 490–544 (1997). [23](#)

Références bibliographiques

- [116] J. VILLAIN AND A. PIMPINELLI. *Physique de la croissance cristalline*. Eyrolles, Paris (1995). [23](#)
- [117] S. ANDRIEU AND P. MÜLLER. *Les surfaces solides : concepts et méthodes*. EDP Sciences (2005). [23](#)
- [118] H. BRUNE. *Microscopic view of epitaxial metal growth : nucleation and aggregation*. Surf. Sci. Rep. **31**, 121–229 (1998). [24](#)
- [119] L. S. PERKINS AND A. E. DEPRISTO. *Heterogeneous adatom diffusion on fcc(100) surfaces : Ni, Cu, Rh, Pd, and Ag*. Surf. Sci. **319**, 225–231 (1994). [24](#)
- [120] G. ZINSMEISTER. *A contribution to frenkel’s theory of condensation*. Vacuum **16**, 529–535 (1966). [25](#)
- [121] G. ZINSMEISTER. *Theory of thin film condensation. part B : Solution of the simplified condensation equation*. Thin Solid Films **2**, 497–507 (1968). [25](#)
- [122] G. ZINSMEISTER. *Theory of thin film condensation part C : Aggregate size distribution in island films*. Thin Solid Films **4**, 363–386 (1969). [25](#)
- [123] G. ZINSMEISTER. *Theory of thin film condensation part D : Influence of a variable collision factor*. Thin Solid Films **7**, 51–75 (1971). [25](#)
- [124] J. A. VENABLES. *Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics*. Phil. Mag. **27**, 697–738 (1973). [25](#)
- [125] M. C. BARTELT AND J. W. EVANS. *Exact island-size distributions for submonolayer deposition : Influence of correlations between island size and separation*. Phys. Rev. B **54**, R17359 (1996). [26](#)
- [126] C. NOGUERA. *Physique et chimie des surfaces d’oxyde*. Eyrolles, Paris (1995). [27](#)
- [127] G. WULFF. *Zur frage der geschwindigkeit des wachstums und der auflösung der kristallflächen*. Z. Krist. Mineral. **34**, 449–531 (1901). [27](#)
- [128] C. R. HENRY. *Surface studies of supported model catalysts*. Surf. Sci. Rep. **31**, 231–325 (1998). [28](#), [29](#)
- [129] C. R. HENRY. *Morphology of supported nanoparticles*. Progress in Surface Science **80**, 92–116 (2005). [28](#), [29](#)
- [130] R. KAICHEW. *Arbeitstatgung Festkörper Physik*. Dresden (1952). [28](#)
- [131] E. NAVARRO, Y. HUTTEL, C. CLAVERO, A. CEBOLLADA, AND G. ARMELLES. *Magnetic coupling between Fe nanoislands induced by capping-layer magnetic polarization*. Phys. Rev. B **69**, 224419 (2004). [29](#)

- [132] Y. HUTTEL, H. GÓMEZ, C. CLAVERO, A. CEBOLLADA, G. ARMELLES, E. NAVARRO, M. CIRIA, L. BENITO, J. I. ARNAUDAS, AND A. J. KELLOCK. *Cobalt nanoparticles deposited and embedded in AlN : Magnetic, magneto-optical, and morphological properties*. J. Appl. Phys. **96**, 1666–1673 (2004). [29](#)
- [133] J. ARBIOL, F. PEIRÓ, A. CORNET, C. CLAVERO, A. CEBOLLADA, G. ARMELLES, AND Y. HUTTEL. *Capping layer effects in the structure and composition of Co nanoparticle ultrathin films*. Appl. Phys. Lett. **86**, 032510 (2005). [29](#)
- [134] M. BRANDS, B. LEVEN, AND G. DUMPICH. *Influence of thickness and cap layer on the switching behavior of single Co nanowires*. J. Appl. Phys. **97**, 114311 (2005). [29](#)
- [135] F. LUIS, F. BARTOLOMÉ, F. PETROFF, J. BARTOLOMÉ, L. M. GARCIA, C. DERANLOT, H. JAFFRÈS, M. J. MARTINEZ, P. BENCOCK, F. WILHELM, A. ROGALEV, AND N. B. BROOKES. *Tuning the magnetic anisotropy of Co nanoparticles by metal capping*. Eur. Lett. **76**, 142–148 (2006). [29](#)
- [136] W. C. LIN, P. C. HUANG, K. J. SONG, AND M. T. LIN. *Enhanced curie temperatures in Fe and Co magnetic nanoparticle assembly on single-crystalline $Al_2O_3/NiAl(100)$ with normal metal capping layer*. Appl. Phys. Lett. **88**, 153117–153120 (2006). [29](#)
- [137] P. SUTTER AND M. G. LAGALLY. *Embedding of nanoscale 3D SiGe islands in a Si matrix*. Phys. Rev. Lett. **81**, 3471–3475 (1998). [29](#)
- [138] A. RASTELLI, M. KUMMER, AND H. VON KÄNEL. *Reversible shape evolution of Ge islands on Si(001)*. Phys. Rev. Lett. **87**, 256101–256105 (2001). [29](#), [30](#)
- [139] G. COSTANTINI, A. RASTELLI, C. MANZANO, P. ACOSTA-DIAZ, R. SONGMUANG, G. KATSAROS, O. G. SCHMIDT, AND K. KERN. *Interplay between thermodynamics and kinetics in the capping of InAs/GaAs(001) quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **96**, 226106–226110 (2006). [29](#)
- [140] J. CORAUX, H. RENEVIER, V. FAVRE-NICOLIN, G. RENAUD, AND B. DAUDIN. *In situ resonant x-ray study of vertical correlation and capping effects during GaN/AlN quantum dot growth*. Appl. Phys. Lett. **88**, 153125–153128 (2006). [29](#)
- [141] G. KATSAROS, A. RASTELLI, M. STOFFEL, G. COSTANTINI, O. G. SCHMIDT, K. KERN, J. TERSOFF, E. MÜLLER, AND H. VON KÄNEL. *Evolution of buried semiconductor nanostructures and origin of stepped surface mounds during capping*. Appl. Phys. Lett. **89**, 253105–253108 (2006). [29](#)
- [142] M. DE SETA, G. CAPELLINI, L. DI GASPARE, F. EVANGELISTI, AND F. D’ACAPITO. *Freezing shape and composition of Ge/Si(001) self-assembled islands during silicon capping*. J. Appl. Phys. **100**, 093516–093523 (2006). [29](#)

Références bibliographiques

- [143] Q. GONG, P. OFFERMANS, R. NÖTZEL, P. M. KOENRAAD, AND J. H. WOLTER. *Capping process of InAs/GaAs quantum dots studied by cross-sectional scanning tunneling microscopy*. Appl. Phys. Lett. **85**, 5697–5699 (2004). [29](#)
- [144] J. P. BARNES, N. BEER, A. K. PETFORD-LONG, A. SUÁREZ-GARCÍA, R. SERNA, D. HOLE, M. WEYLAND, AND P. A. MIDGLEY. *Resputtering and morphological changes of Au nanoparticles in nanocomposites as a function of the deposition conditions of the capping layer*. Nanotechnology **16**, 718–723 (2005). [30](#)
- [145] J. TOUDERT, S. CAMELIO, D. BABONNEAU, M. F. DENANOT, T. GIRARDEAU, J. P. ESPINOS, F. YUBERO, AND A. R. GONZALEZ-ELIPE. *Morphology and surface-plasmon resonance of silver nanoparticles sandwiched between Si_3N_4 and BN layers*. J. Appl. Phys. **98**, 114316–114326 (2005). [30](#)
- [146] J. TOUDERT. *Croissance, nanostructure et réponse optique de films minces d'agrégats d'argent dans des matrices diélectriques*. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (2005). [30](#), [39](#), [43](#)
- [147] H. IBACH. *The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures*. Surf. Sci. Rep. **29**, 193 (1997). [31](#)
- [148] V. A. SHCHUKIN AND D. BIMBERG. *Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces*. Rev. of Mod. Phys. **71**, 1125 (1999). [31](#), [33](#)
- [149] S. ROUSSET, V. REPAIN, G. BAUDOT, H. ELLMER, Y. GARREAU, V. ETGENS, J.M. BERROIR, B. CROSET, M. SOTTO, P. ZEPPENFELD, J. FERRÉ, J. P. JAMET, C. CHAPPERT, AND J. LECŒUR. *Self-ordering on crystal surfaces : fundamentals and applications*. Mater. Sci. Eng. B **96**, 169 (2002). [31](#)
- [150] B. CUI AND T. VERES. *Fabrication of metal nanoring array by nanoimprint lithography (NIL) and reactive ion etching*. Microelectronic Engineering **84**, 1544–1547 (2007). [31](#)
- [151] S. K. LEE, D. HESSE, M. ALEXE, W. LEE, K. NIELSCH, AND U. GÖSELE. *Growth and characterization of epitaxial ferroelectric lanthanum-substituted bismuth titanate nanostructures with three different orientations*. J. Appl. Phys. **98**, 124302 (2005). [31](#)
- [152] A. HANNOUR, L. BARDOTTI, B. PRÉVEL, E. BERNSTEIN, P. MÉLINON, A. PEREZ, J. GIERAK, E. BOURHIS, AND D. MAILLY. *2D arrays of CoPt nanocluster assemblies*. Surf. Sci. **594**, 1–11 (2005). [31](#)
- [153] I. W. HAMLEY. *Nanostructure fabrication using block copolymers*. Nanotechnology **14**, R39–R54 (2003). [32](#)
- [154] S. MINKO A. SIDORENKO, I. TOKAREV AND M. STAMM. *Ordered reactive nanomembranes/nanotemplates from thin films of block copolymer supramolecular assembly*. JACS (2003). [32](#)

- [155] RAFAEL GARCÍA GONZÁLEZ. *Etude du comportement sous déformation de copolymères à blocs SBS et SBM à morphologie lamellaire*. Thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon (2006). [32](#)
- [156] A. LOPES AND H. M. JAEGER. *Hierarchical self-assembly of metal nanostructures on diblock copolymer scaffolds*. *Nature* **414**, 735–738 (2001). [32](#)
- [157] M. J. MISNER, H. SKAFF, T. EMRICK, AND T. P. RUSSELL. *Directed deposition of nanoparticles using diblock copolymer templates*. *Adv. Mat.* **15**, 221 (2003). [32](#)
- [158] W. A LOPES. *Nonequilibrium self-assembly of metals on diblock copolymer templates*. *Phys. Rev. E* **65**, 031606 (2002). [32](#)
- [159] V. REPAIN, G. BAUDOT, H. ELLMER, AND S. ROUSSET. *Two-dimensional long-range ordered growth of uniform cobalt nanostructures on a Au(111) vicinal template*. *Europhys. Lett.* **58**, 730–736 (2002). [32](#), [33](#), [35](#)
- [160] S. DEGEN, A. KRUPSKI, M. KRALJ, A. LANGNER, C. BECKER, M. SOKOLOWSKI, AND K. WANDELT. *Determination of the coincidence lattice of an ultra thin Al_2O_3 film on $Ni_3Al(111)$* . *Surf. Sci.* **576**, L57–64 (2005). [33](#)
- [161] G. HAMM, C. BECKER, AND C. R. HENRY. *Bimetallic pd-au nanocluster arrays grown on nanostructured alumina templates*. *Nanotechnology* **17**, 1943–1947 (2006). [33](#)
- [162] M. MARSAULT, G. HAMM, A. WÖRZAND, G. SITJA, C. BARTH, AND C. R. HENRY. *Preparation of regular arrays of bimetallic clusters with independent control of size and chemical composition*. *Faraday Discuss.* **138**, 407–420 (2007). [33](#)
- [163] S. ROHART. *Croissance et magnétisme de nanostructures organisées sur surfaces cristallines*. Thèse de Doctorat, Université Denis Diderot Paris VII (2005). [33](#)
- [164] F. ROSEI. *Nanostructured surfaces : challenges and frontiers in nanotechnology*. *J. Phys. : Condens. Matter* **16**, 1373–1436 (2004). [33](#)
- [165] G. CAPELLINI, M. DE SETA, C. SPINELLA, AND F. EVANGELISTI. *Ordering self-assembled islands without substrate patterning*. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1772–1774 (2003). [33](#)
- [166] F. LEROY, G. RENAUD, A. LETOUBLON, R. LAZZARI, C. MOTTET, AND J. GONIAKOWSKI. *Self-organized growth of nanoparticles on a surface patterned by a buried dislocation network*. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 185501 (2005). [33](#)
- [167] V. REPAIN, S. ROHART, Y. GIRARD, A. TEJEDA, AND S. ROUSSET. *Building uniform and long-range ordered nanostructures on a surface by nucleation on a point defect array*. *J. Phys. : Condens. Matter.* **18**, S17–S26 (2006). [33](#)

Références bibliographiques

- [168] Y. H. XIE, S. B. SAMAVEDAM, M. BULSARA, T. A. LANGDO, AND E. A. FITZGERALD. *Relaxed template for fabricating regularly distributed quantum dots arrays*. Appl. Phys. Lett. **71**, 3586 (1997). [33](#)
- [169] H. BRUNE, M. GIOVANNINI, K. BROMANN, AND K. KERN. *Self-organized growth of nanostructure arrays on strain-relief patterns*. Nature **394**, 451 (1998). [33](#), [34](#)
- [170] F. LEROY, J. EYMERY, P. GENTILE, AND F. FOURNEL. *Controlled surface nanopatterning with buried dislocation arrays*. Surf. Sci. **545**, 211 (2003). [33](#)
- [171] D. M. BRULS, P. M. KOENRAAD, H. W. M. SALEMINK, J. H. WOLTER, M. HOPKINSON, AND M. S. SKOLNICK. *Stacked low-growth-rate inas quantum dots studied at the atomic level by cross-sectional scanning tunneling microscopy*. Appl. Phys. Lett. **82**, 3758–3760 (2003). [33](#)
- [172] Y. F. GUAN, A. J. PEDRAZA, J. D. FOWLKES, AND D. A. JOY. *Nanostructures produced by ultraviolet laser irradiation of silicon. ii. nanoprotrusions and nanoparticles*. J. Vac. Sci. Technol. B **22**, 2836–2843 (2004). [33](#)
- [173] C. TEICHERT. *Self-organized semiconductor surfaces as templates for nanostructured magnetic thin films*. Appl. Phys. A **76**, 653–664 (2003). [33](#), [36](#)
- [174] F. M. ROSS. *Growth processes and phase transformations studied by in situ transmission electron microscopy*. IBM, J. Res. Dev. **44**, 489 (2000). [33](#)
- [175] K. HÄUSLER, K. EBERL, F. NOLL, AND A. TRAMPERT. *Strong alignment of self-assembling inp quantum dots*. Phys. Rev. B **54**, 4913 (1996). [33](#)
- [176] F. LEROY. *Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante appliquée à l'étude in situ de la croissance de nanostructures : Vers la croissance auto-organisée*. Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier - Grenoble (2004). [34](#)
- [177] A. MARTINEZ-GIL, A. ROTA, T. MAROUTIAN, B. BARTENLIAN, P. BEAUVILLAIN, E. MOYEN, AND M. HANBÜCKEN. *Nano-patterned silicon surfaces for the self-organised growth of metallic nanostructures*. Superlattices and Microstructures **36**, 235–243 (2004). [34](#), [35](#)
- [178] S. OKAMOTO, O. KITAKAMI, T. MIYAZAKI, Y. SHIMADA, Y. K. TAKAHASHI, AND K. HONO. *Assembly of FePt L1₀ nanoparticles grown on MgO(110) with self-organized groove structure*. J. Appl. Phys. **96**, 5217–5221 (2004). [34](#), [35](#), [36](#)
- [179] V. REPAIN, G. BAUDOT, H. ELLMER, AND S. ROUSSET. *Ordered growth of cobalt nanostructures on a Au(111) vicinal surface : nucleation mechanisms and temperature behavior*. Mater. Sci. Eng. B **96**, 178–187 (2002). [34](#)
- [180] V. REPAIN, J. M. BERROIR, S. ROUSSET, AND J. LECŒUR. *Growth of self-organized cobalt nanostructures on Au(111)*. Surf. Sci. Lett. **447**, 152–156 (2000). [34](#)

- [181] P. GAMBARDILLA, A. DALLMEYER, K. MAITI, M. C. MALAGOLI, W. EBERHARDT, K. KERN, AND C. CARBONE. *Ferromagnetism in one-dimensional monoatomic metal chains*. Nature **416**, 301–303 (2002). 34
- [182] M. BATZILL, M. SARSTEDT, AND K. J. SNOWDON. *Fabrication of periodic nanoscale Ag-wire arrays on vicinal CaF_2 surfaces*. Nanotechnology **9**, 20–29 (1998). 34
- [183] K. KUHNKE AND K. KERN. *Vicinal metal surfaces as nanotemplates for the growth of low-dimensional structures*. J. Phys. : Condens. Matter **15**, S3311–S3335 (2003). 34
- [184] S. ROUSSET, G. BAUDOT, V. REPAIN, AND Y. GIRARD. *Nano-objets sous contrôle*. <http://www.cnrs.fr/publications/imagesdelaphysique/couv-PDF/IdP2002/pdf/09.pdf>. 34
- [185] E. FORT, C. RICOLLEAU, AND J. SAU-PUEYO. *Dichroic thin films of silver nanoparticle chain arrays on faceted alumina templates*. Nanoletters **3**, 65–67 (2003). 35, 40
- [186] G. B. CHO, M. YAMAMOTO, AND Y. ENDO. *Film thickness dependence on morphology of fe films on self-organized $\text{SrTiO}_3(001)$ substrates with inclined angles*. Science and Technology of Advanced Materials **5**, 89–94 (2004). 35
- [187] R. BACHELET, S. COTTRINO, G. NAHÉLOU, V. COUDERT, A. BOULLE, B. SOULESTIN AND F. ROSSIGNOL, R. GUINEBRETIÈRE, AND A. DAUGER. *Self-patterned oxide nanostructures grown by post-deposition thermal annealing on stepped surfaces*. Nanotechnology **18**, 015301 (2007). 35, 36
- [188] R. BACHELET. *Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt*. Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2007). 35
- [189] J. OSTER, M. KALLMAYER, L. WIEHL, H. J. ELMERS, AND H. ADRIAN. *Crystallography, morphology, and magnetic properties of Fe nanostructures on faceted $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ m plane*. J. Appl. Phys. **97**, 014303 (2005). 36
- [190] M. SUZUKI, W. MAEKITA, K. KISHIMOTO, S. TERAMURA, K. NAKAJIMA, K. KIMURA, AND Y. TAGA. *Direct formation of arrays of prolate Ag nanoparticles by dynamic oblique deposition*. Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L193–L195 (2005). 36
- [191] Y. F. GUAN AND A. J. PEDRAZA. *Synthesis of aligned nanoparticles on laser-generated templates*. Nanotechnology **16**, 1612–1618 (2005). 36
- [192] K. LOCHAROENRAT, H. SANO, AND G. MIZUTANI. *Phenomenological studies of optical properties of Cu nanowires*. Science and Technology of Advanced Materials **8**, 277–281 (2007). 36
- [193] N. HAYASHI, K. ARATAKE, R. OKUSHIO, T. IWAI, A. SUGAWARA, H. SANO, AND G. MIZUTANI. *Optical second harmonic generation from Pt nanowires*. Applied Surface Science **253**, 8933–8938 (2007). 36

Références bibliographiques

- [194] K. LOCHAROENRAT, A. SUGAWARA, S. TAKASE, H. SANO, AND G. MIZUTANI. *Shadow deposition of copper nanowires on the faceted NaCl(110) template*. Surface Science **601**, 4449–4453 (2007). [36](#)
- [195] C. TEICHERT, J. BARTHEL, H. P. OEPEN, AND J. KIRSCHNER. *Fabrication of nanomagnet arrays by shadow deposition on self-organized semiconductor substrates*. Appl. Phys. Lett. **74**, 588–590 (1999). [36](#)
- [196] A. SUGAWARA AND M. R. SCHEINFEIN. *Room-temperature dipole ferromagnetism in linear self assembling mesoscopic Fe particle arrays*. Physical Review B (1997). [36](#)
- [197] A. SUGAWARA, G. G. HEMBREE, AND M. R. SCHEINFEIN. *Self-organized mesoscopic magnetic structures*. J. Appl. Phys. **82**, 5662–5669 (1997). [36](#)
- [198] T. KITAHARA, A. SUGAWARA, H. SANO, AND G. MIZUTANI. *Anisotropic optical second-harmonic generation from the Au nanowire array on the NaCl(110) template*. Appl. Surf. Sci. **219**, 271–275 (2003). [36](#), [40](#)
- [199] K. LOCHAROENRAT, A. SUGAWARA, S. TAKASE, H. SANO, AND G. MIZUTANI. *Shadow deposition of copper nanowires on the faceted NaCl(110) template*. Surf. Sci. **601**, 4449–4453 (2007). [36](#)
- [200] J. J. MOCK, M. BARBIC, D. R. SMITH, D. A. SCHULTZ, AND S. SCHULTZ. *Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles*. J. Chem. Phys. **116**, 6755–6759 (2002). [37](#)
- [201] A. L. GONZALEZ AND C. NOGUEZ. *Optical properties of silver nanoparticles*. Physica Status Solidi **4**, 4118 (2007). [37](#), [38](#)
- [202] W. GOTSCHY, K. VONMETZ, A. LEITNER, AND F. R. AUSSNEG. *Thin films by regular patterns of metal nanoparticles : tailoring the optical properties by nanodesign*. Appl. Phys. B **63**, 381–384 (1996). [38](#)
- [203] K. L. KELLY, E. CORONADO, L. L. ZHAO, AND G. C. SCHATZ. *The optical properties of metal nanoparticles : the influence of size, shape and dielectric environment*. J. Phys. Chem. B **107**, 668 (2003). [39](#)
- [204] M. QUINTEN, A. LEITNER, J. R. KRENN, AND F. R. AUSSNEG. *Electromagnetic energy transport via linear chains of silver nanoparticles*. Optics Letters **23**, 1331–1333 (1998). [39](#)
- [205] H. DITLBACHER, A. HOHENAU, D. WAGNER, U. KREIBIG, M. ROGERS, F. HOFER, F. R. AUSSNEG, AND J. R. KRENN. *Silver nanowires as surface plasmon resonators*. Phys. Rev. Lett. **95**, 257403 (2005). [39](#), [42](#)
- [206] K. H. FUNG AND C. T. CHAN. *A computational study of the optical response of strongly coupled metal nanoparticle chains*. Optics Communications **281**, 855–864 (2008). [39](#), [40](#), [41](#)

- [207] S. A. MAIER, P. G. KIK, AND H. A. ATWATER. *Observation of coupled plasmon-polariton modes in Au nanoparticle chain waveguides of different lengths : Estimation of waveguide loss*. Appl. Phys. Lett. **81**, 1714–1716 (2002). [39](#)
- [208] W. RECHBERGER, A. HOHENAU, A. LEITNER, J. R. KRENN, B. LAMPRECHT, AND F. R. AUSSENEGG. *Optical properties of two interacting gold nanoparticles*. Optics Communications **220**, 137–141 (2003). [39](#), [42](#)
- [209] Z. LINLIN, K. L. KELLY, AND G. C. SCHATZ. *The extinction spectra of silver nanoparticle arrays : influence of array structure on plasmon resonance wavelength and widths*. J. Phys. Chem. B **107**, 7343–7350 (2003). [39](#)
- [210] H. M. BENIA, N. NILIUS, AND H. J. FREUND. *Effect of electromagnetic interactions on plasmon excitations in silver particle ensembles*. Surface Science **600**, L128–L133 (2006). [39](#)
- [211] T. W. H. OATES, A. KELLER, S. FACSKO, AND A. MÜCKLICH. *Aligned silver nanoparticles on rippled silicon templates exhibiting anisotropic plasmon absorption*. Plasmonics **2**, 47–50 (2007). [40](#)
- [212] Y. BORENSZTEIN, N. WITKOWSKI, G. BAUDOT, Y. GIRARD, AND S. ROUSSET. *Investigation of cobalt nanodots on a Au vicinal surface by optical excitation of plasmon-like resonances using reflectance anisotropy spectroscopy*. Phys. Stat. Sol. (c) **2**, 4072–4077 (2005). [40](#)
- [213] MATHIEU MAILLARD. *Synthèse, organisation et anisotropie optique de nanocristaux d'argent*. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2002). [40](#)
- [214] C. L. HAYNES AND R. P. VAN DUYNE. *Dichroïc optical properties of extended nanostructures fabricated using angle-resolved nanosphere lithography*. Nanoletters **3**, 939–943 (2003). [40](#)
- [215] L. A. SWEATLOCK, S. A. MAIER, AND H. A. ATWATER. *Highly confined electromagnetic fields in arrays of strongly coupled Ag nanoparticles*. Phys. Rev. B **71**, 235408 (2005). [40](#)
- [216] J. GONZALO J. MARGUERITAT AND C. N. AFONSO. *Surface plasmons and vibrations of self-assembled silver nanocolumns*. Nanoletters **6**, 2037–2042 (2006). [40](#)
- [217] K. BABA, J. I. KATSU, AND M. MIYAGI. *Optical anisotropy of stretched gold island films experimental results*. Optics Letters **17**, 622–624 (1992). [42](#)
- [218] M. TAKAKUWA, K. BABA, AND M. MIYAGI. *Ultrathin polarizing films for the near-infrared region consisting of stacked anisotropic gold island films*. Optics Letters **21**, 1195–1197 (1996). [42](#)

Références bibliographiques

- [219] S. A. MAIER, M. L. BRONGERSMA, P. G. KIK, S. MELTZER, A. A. G. REQUICHA, AND H. A. ATWATER. *Plasmonics - a route to nanoscale optical devices*. Advanced Materials **13**, 1501–1505 (2001). [42](#)
- [220] AMPERE A. TSENG. *Recent developments in nanofabrication using scanning near-field optical microscope lithography*. Optics & Laser Technology (2007). [42](#)
- [221] U. HOHENESTER. *Optical near-field mapping of bright and dark quantum dot states*. Physica E **35**, 229–233 (2006). [42](#)
- [222] S. A. MAIER, M. L. BRONGERSMA, AND H. A. ATWATER. *Electromagnetic energy transport along arrays of closely spaced metal rods as an analogue to plasmonic devices*. Appl. Phys. Lett. **78**, 16–18 (2001). [42](#)
- [223] S. MAIER, P. G. KIK, H. A. ATWATER, S. MELTZER, E. HAREL, B. E. KOEL, AND A. A. G. REQUICHA. *Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides*. Nature **2**, 229–232 (2003). [42](#)
- [224] E. DEVAUX, T. W. EBBESEN, J. C. WEEBER, AND A. DEREUX. *Launching and decoupling surface plasmons via micro-gratings*. Appl. Phys. Lett. **83**, 4936–4938 (2003). [42](#)
- [225] M. NISHIURA AND A. KINBARA. *Resistance changes in discontinuous gold films*. Thin Solid Films **24**, 79–87 (1974). [43](#)
- [226] M. PATTABI, N. SURESH, S. M. CHAUDHARI, A. BANERJEE, D. M. PHASE, A. GUPTA, AND K. MOHAN RAO. *Aging studies on discontinuous silver films in ultrahigh vacuum*. Thin Solid Films **322**, 340–343 (1998). [43](#)
- [227] E. BYON, T. W. H. OATES, AND A. ANDERS. *Coalescence of nanometer silver islands on oxides grown by filtered cathodic arc deposition*. Appl. Phys. Lett. **82**, 1634–1636 (2003). [43](#)

Chapitre II

Effets de recouvrement sur la morphologie et la réponse optique de nanoparticules métalliques d'argent

Afin de mieux comprendre et rendre compte des effets de recouvrement sur les propriétés structurales et optiques de nanoparticules métalliques déposées sur substrats plans, nous nous intéresserons, dans ce chapitre, à l'étude de l'évolution de la morphologie de nanoparticules d'argent et de leur réponse optique en fonction de la nature de la couche diélectrique qui les recouvre (BN, Al_2O_3 , Si_3N_4 ou Y_2O_3). Après avoir présenté le cadre de l'étude (type d'échantillons, dispositif d'élaboration, choix des matériaux, ...) et les techniques de caractérisation utilisées, nous décrirons l'analyse quantitative de la morphologie des nanoparticules par microscopie électronique en transmission en mode balayage (STEM pour Scanning Transmission Electron Microscopy), et plus précisément par imagerie en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF pour High Angle Annular Dark Field). Cette phase de la caractérisation est primordiale pour la détermination de diverses informations statistiques (forme, taille, distance moyenne entre particules, densité de particules, taux de couverture, ...), nécessaires à la réalisation de simulations numériques des propriétés optiques.

La troisième section de ce chapitre sera consacrée à diverses études et expériences complémentaires réalisées au cours de cette thèse afin de comprendre l'origine des propriétés structurales et optiques observées. Enfin, dans la quatrième section, nous discuterons des effets de recouvrement sur la morphologie des particules.

1 Cadre de l'étude et techniques expérimentales

Cette étude concerne des films minces nanocomposites sous la forme de bicouches métal/diélectrique élaborés par des méthodes physiques de dépôt en phase vapeur : l'évaporation thermique par faisceau d'électrons et la pulvérisation par faisceau d'ions. Ces techniques reposent sur le dépôt d'atomes vaporisés par une source électronique dans le premier cas et par une source ionique dans le second. La plupart des échantillons étudiés dans ce chapitre ont été analysés à la fois par microscopie électronique en transmission (TEM) et par diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS pour Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering). Cependant, l'analyse quantitative des clichés GISAXS s'est avérée délicate à cause d'effets de rugosité corrélée qui modifient fortement l'allure du signal diffusé par les particules (voir section 3.5). Aussi, l'interprétation des clichés n'a pu être possible qu'en considérant les paramètres statistiques obtenus par TEM comme le nombre de particules par unité de surface, la distance moyenne entre particules ou encore les distributions de taille (diamètre et hauteur) et de forme des particules enterrées. Pour cette raison, nous nous intéresserons dans cette section uniquement à une technique d'analyse par TEM qui a pris une part importante dans notre travail. Nous présenterons également de manière succincte l'ellipsométrie spectroscopique et les mesures du facteur de transmission spectrale qui nous ont permis de caractériser les propriétés optiques des films minces.

1.1 Evaporation thermique par faisceau d'électrons

Une partie des films étudiés dans ce chapitre a été élaborée à 200°C dans une enceinte de dépôt « Riber » par évaporation thermique par faisceau d'électrons. Le principe de ce dispositif est présenté sur la figure II.1.

Un filament de tungstène (cathode) est chauffé à très haute température afin d'émettre des électrons qui sont accélérés par une différence de potentiel de 9 kV, sous un vide poussé (de l'ordre de 10^{-8} mbar) pour éviter l'ionisation. Les électrons sont ensuite focalisés à l'aide d'un champ magnétique vers l'évaporant contenu dans un creuset réfractaire (carbone) ou un bloc de cuivre refroidi à l'eau suivant le matériau à évaporer. L'évaporant, bombardé par les électrons, se vaporise à sa surface et se dépose progressivement sur les substrats en regard. Ce mode de chauffage permet ainsi une focalisation et donc une forte densité de puissance permettant le contrôle de la vitesse d'évaporation durant le dépôt. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées en composition et épaisseur, les substrats sont montés sur un porte-objet tournant. La température des substrats peut être ajustée de la température ambiante jusqu'à 800°C à l'aide

II.1 Cadre de l'étude et techniques expérimentales

d'un four à lampes placé à l'arrière des substrats. Enfin, un contrôle de l'épaisseur des couches déposées et de la vitesse durant le dépôt sont effectués en temps réel en utilisant une balance à quartz, dont le principe consiste à détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectuant aussi sur le quartz).

Cette technique d'évaporation thermique par faisceau d'électrons présente plusieurs avantages par rapport à la pulvérisation par faisceau d'ions utilisée dans le cadre de la thèse de J. Toudert [1] : une gamme d'énergies cinétiques des espèces déposées (tableau II.1) suffisamment faible pour éviter l'endommagement des substrats et pour limiter les effets d'auto-assistance et de sub-plantation, et une vitesse de dépôt v des atomes finement contrôlée. Cela permet d'obtenir des vitesses de dépôt des matrices diélectriques BN, Al_2O_3 et Y_2O_3 identiques (tableau II.1).

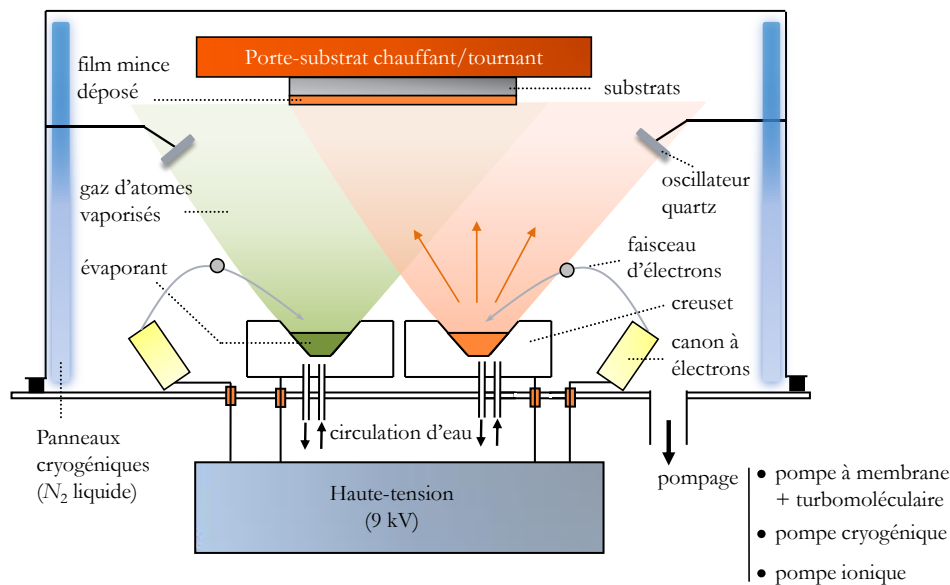


Figure II.1 – Schéma du dispositif expérimental d'évaporation thermique par faisceau d'électrons.

1.2 Pulvérisation par faisceau d'ions

Certains films nanocomposites métal/diélectrique ont été élaborés à 200°C dans une enceinte de dépôt « Nordiko 2000 » par pulvérisation ionique à double faisceau d'ions (DIBS). Une photographie du dispositif est présentée sur la figure II.2.

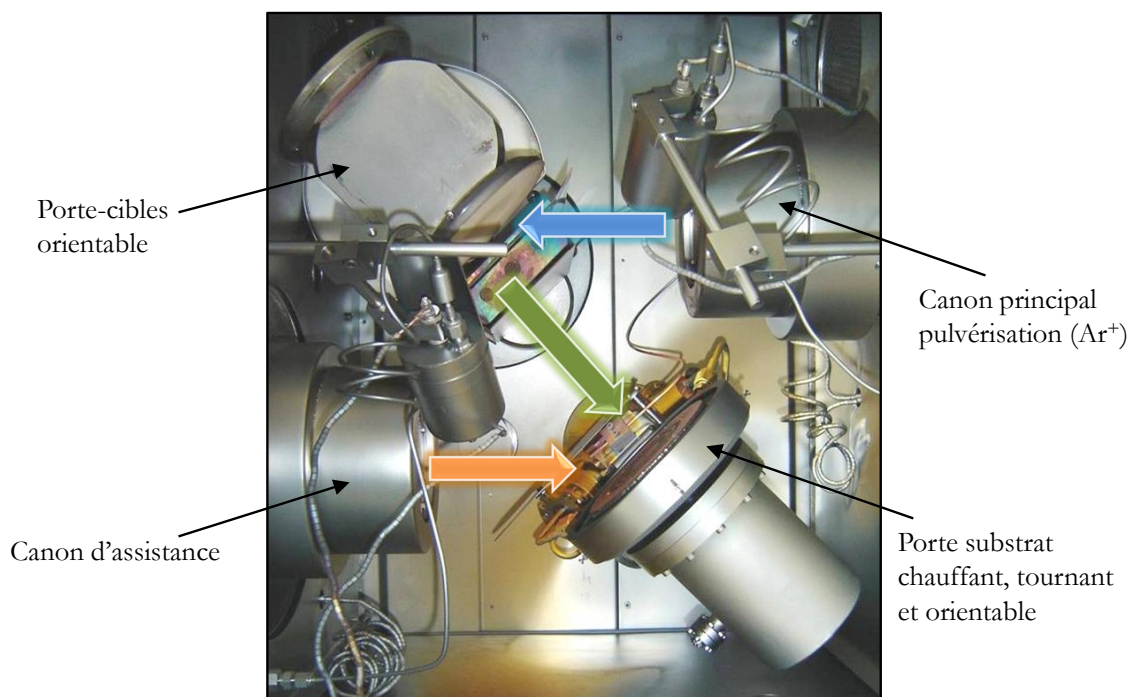


Figure II.2 – Vue de l'enceinte de dépôt « Nordiko » et principe de la pulvérisation par faisceau d'ions.

Ce dispositif de pulvérisation à double faisceau d'ions est constitué d'un premier canon radiofréquence ($RF = 13,56 \text{ MHz}$) à ions focalisés nommé canon principal ou « de pulvérisation ». Les ions, généralement des ions argon, sont extraits d'un plasma par une tension ajustable (de l'ordre du kV) et dirigés directement sur la cible inclinée à 45° par rapport à l'axe du faisceau (flèche bleue sur la figure II.2). Par de simples rotations du porte-cibles autour de son axe, il est possible de réaliser une pulvérisation séquentielle des cibles choisies. La focalisation du faisceau d'ions au centre de la cible est assurée par deux grilles concaves en molybdène et un iris elliptique en tantale, ce qui permet d'éviter qu'une quantité importante d'ions argon ne vienne pulvériser les parois de l'enceinte et n'entraîne l'introduction d'impuretés dans la couche en croissance. L'injection d'électrons à la sortie du faisceau assure la neutralisation des ions pour éviter des phénomènes de charge de la cible. Les espèces pulvérisées se déposent sur des substrats fixés sur un porte-échantillon (flèche verte sur la figure II.2), parallèle à la cible et situé à environ $22,5 \text{ cm}$ de cette dernière, chauffant¹ et tournant. Cette rotation assure une bonne homogénéité des couches aussi bien en épaisseur qu'en composition, quelle que soit la température de ce dernier. Durant cette étude, la tension et l'intensité du canon principal ont été fixées à $1,2 \text{ kV}$ et 80 mA respectivement. La quantité de matériau déposée lors de la pulvé-

1. Comme pour l'évaporation thermique par faisceau d'électrons, la montée en température (jusqu'à 800°C) est assurée par un four à lampes placé à l'arrière du porte-échantillon.

risation de chaque cible, métallique ou diélectrique, peut être ajustée en faisant varier la durée de dépôt. Un deuxième canon radiofréquence (secondaire ou « d'assistance ») peut délivrer des ions d'espèces réactives (azote, oxygène, ...) ou non réactives (gaz nobles), pures ou sous forme de mélanges (flèche orange sur la figure II.2). Dans cette étude, un faisceau d'ions azote ou oxygène de 50 eV permet d'assister (apport d'énergie) la croissance et/ou d'optimiser la stoechiométrie des nitrures (BN, Si₃N₄) ou des oxydes (Al₂O₃, Y₂O₃) déposés. Enfin, le vide à l'intérieur de l'enceinte, de même ordre de grandeur que celui présent par évaporation thermique par faisceau d'électrons (10^{-8} mbar), est assuré par deux pompes cryogéniques.

1.3 Elaboration des bicouches argent/diélectrique

Dans cette étude, la séquence présentée sur la figure II.3 débute donc par le dépôt d'une couche nanométrique d'argent à 200°C dont l'épaisseur nominale² est variable. Les atomes métalliques se déposent directement (sans couche intermédiaire préalable, dite couche tampon) sur différents substrats amorphes :

- ★ des grilles de cuivre recouvertes par une membrane de carbone amorphe, que l'on nommera *a*-C, pour les caractérisations par microscopie électronique en transmission ;
- ★ et de la silice fondue SiO₂ pour les mesures du facteur de transmission spectrale.

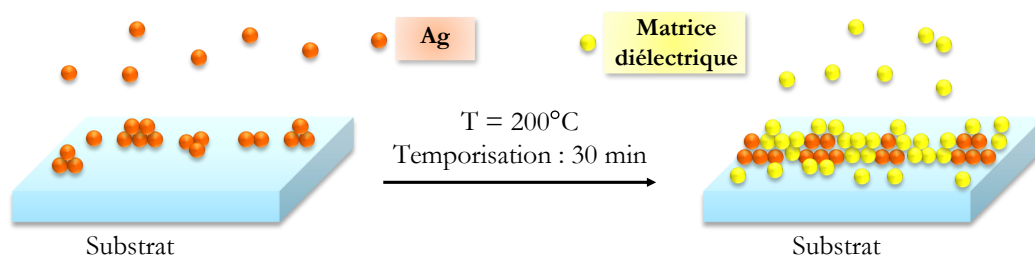


Figure II.3 – Séquence de dépôt lors de cette étude.

2. On appelle épaisseur nominale l'épaisseur qu'aurait la couche si celle-ci se déposait de manière homogène (avec une épaisseur constante) sur le substrat. Dans le cas d'une croissance 3D, attendue lors du dépôt d'argent sur un diélectrique, l'épaisseur nominale ne correspond pas à la hauteur des îlots formés et ne constitue qu'une donnée caractérisant la quantité d'argent déposée.

Chapitre II. Effets de recouvrement sur la morphologie et la réponse optique de nanoparticules métalliques d'argent

Tout en conservant les échantillons dans l'enceinte sous un vide poussé (de l'ordre de 10^{-4} mbar), une temporisation de 30 minutes est appliquée après le dépôt du métal afin d'atteindre un état d'équilibre des nanoparticules d'argent. Lors d'une étude précédente [2], il a été montré que le temps nécessaire pour que les nanoparticules atteignent leur forme d'équilibre est de l'ordre de 10 minutes. Enfin, les nanoparticules sont recouvertes par une couche diélectrique de BN, d' Al_2O_3 ou d' Y_2O_3 de 20 nm d'épaisseur. Les vitesses de dépôt des matériaux (métal et diélectriques) pour chaque technique de dépôt (évaporation par faisceau d'électrons et pulvérisation par faisceau d'ions) sont données dans le tableau II.1.

	Evaporation thermique		Pulvérisation ionique	
	vitesse de dépôt	Energie cinétique	vitesse de dépôt	Energie cinétique
	(nm/s)	moyenne (eV)	(nm/s)	moyenne (eV)
Ag	0,03	<1	0,254	$E_{Ag} = 26,5$
BN	0,05	<1	0,025	$E_N = 16,5 - E_B = 34,6$
Al_2O_3	0,05	<1	0,17	$E_O = 18,4 - E_{Al} = 24,5$
Si_3N_4	–	–	0,07	$E_N = 21,5 - E_{Si} = 27,6$
Y_2O_3	0,05	<1	0,288	$E_O = 29,6 - E_Y = 56,7$

Tableau II.1 – Vitesses de dépôt et énergie cinétique moyenne (simulations SRIM) de l'argent et des matériaux diélectriques utilisés dans cette étude.

1.4 Techniques d'observation et d'analyse

1.4.1 Microscopie électronique en transmission (TEM)

Principe général et description de l'appareil

L'analyse microstructurale des films minces par TEM et diffraction électronique en sélection d'aire filtrée en énergie (SAED) a été effectuée à l'aide d'un microscope JEOL JEM-2200FS. Celui-ci a été utilisé avec une tension de 200 kV, une résolution point-point de 2,3 Å et un filtre en énergie placé dans la colonne (filtre Ω). La figure II.4 présente un schéma de la colonne du microscope.

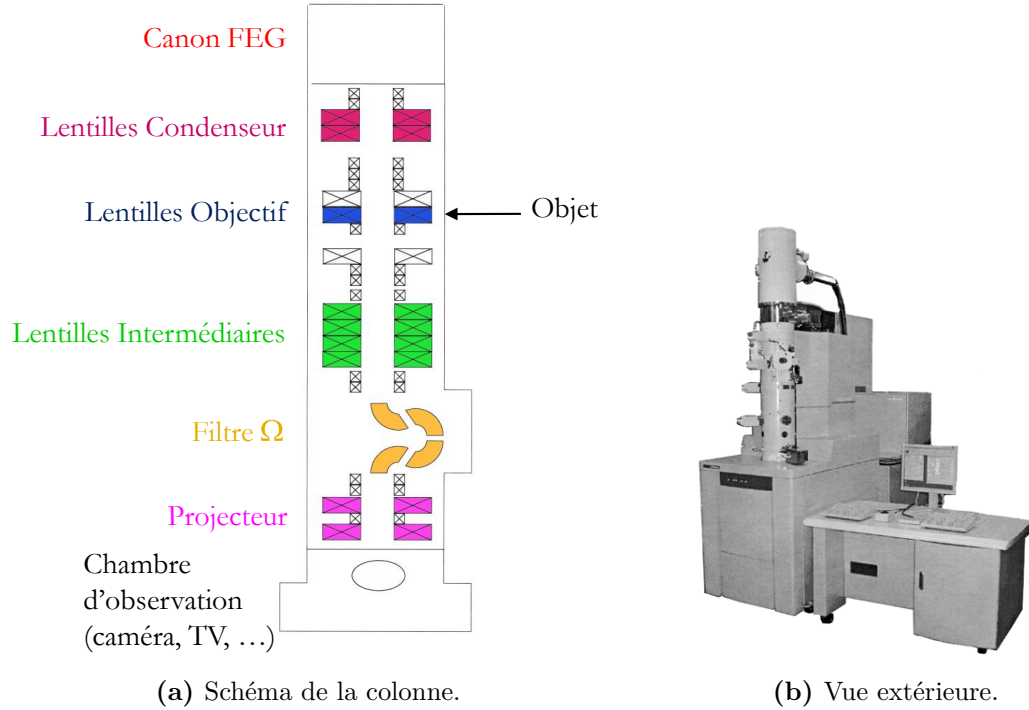


Figure II.4 – Microscope JEOL-JEM 2200FS.

Le canon à émission de champ Schottky consiste en une pointe large de tungstène W(100) cristallin recouvert d'une couche de ZrO. Ce type de pointe possédant un travail de sortie des électrons plus faible que le tungstène seul, augmente la brillance du filament. Un champ électrique de 2 à 7 kV est appliqué et permet l'émission d'un faisceau d'électrons stable et cohérent. Les électrons sont ensuite accélérés dans la colonne sous une tension maximale de 200 kV puis focalisés sur l'échantillon par un système de lentilles magnétiques. Un vide poussé, de l'ordre de 2×10^{-7} mbar (resp. 3×10^{-10} mbar) dans la colonne (resp. au niveau du canon) est indispensable pour que les électrons puissent se propager librement avant et après l'échantillon. Trois modes de fonctionnement ont été employés : le mode image, le mode diffraction (modes conventionnels) et le mode dit en « balayage » ou STEM. On distinguera aussi le mode dit « champ clair » (BF) qui consiste à observer le faisceau électronique directement transmis par l'échantillon, du mode dit « champ sombre » (DF) qui consiste à utiliser les électrons diffusés ou diffractés pour construire l'image.

Imagerie en champ clair (BF-(S)TEM)

Ce mode d'imagerie consiste à n'utiliser que le faisceau électronique transmis et donc à éliminer tous les faisceaux diffractés à l'aide d'un diaphragme de contraste situé dans le plan focal de la lentille objectif. C'est le contraste de diffraction qui permet alors d'observer la microstructure des matériaux et l'image de chaque point de l'échantillon est d'autant plus claire que les électrons sont moins diffusés (zones riches en éléments légers, les bords de trous, les cristaux hors orientation de Bragg). A ce titre, l'observation des films minces nanocomposites conduit typiquement à des zones de contrastes sombres (les nanoparticules) sur un fond de contraste clair (la matrice diélectrique).

Imagerie en champ sombre ((A)DF-(S)TEM)

Contrairement au mode champ clair, ce mode d'imagerie consiste à construire l'image qu'à l'aide d'un faisceau diffracté sélectionné. On utilise alors un diaphragme en DF-TEM et un détecteur annulaire en ADF-STEM. Au contraire du mode champ clair, l'image est d'autant plus sombre que les électrons sont moins diffusés. Ainsi les particules d'argent apparaissent contrastées et brillantes sur un fond noir caractérisant la matrice diélectrique plus légère.

Imagerie en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF-STEM)

Par imagerie conventionnelle en champ clair (BF-TEM), les contrastes sur l'image sont dûs principalement à des effets de diffraction. En conséquence, l'étude de nanoparticules (morphologie, structure) enterrées peut être délicate si les particules ne sont pas toutes orientées de la même façon ou si la matrice est nanocristalline. Néanmoins, il a été montré récemment [3–6] qu'il est possible de surmonter ces problèmes en utilisant une technique d'imagerie couplée à une observation en mode STEM : l'imagerie en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF). Le principe de cette méthode consiste à pointer une sonde électronique très fine (taille de sonde utilisée dans cette étude : 1,5 nm) sur la surface de l'échantillon et à la balayer séquentiellement. Les électrons diffusés élastiquement de manière incohérente sont ensuite collectés à l'aide d'un détecteur annulaire à grand angle (angle de collection : 50 mrad) situé immédiatement après l'échantillon (figure II.5).

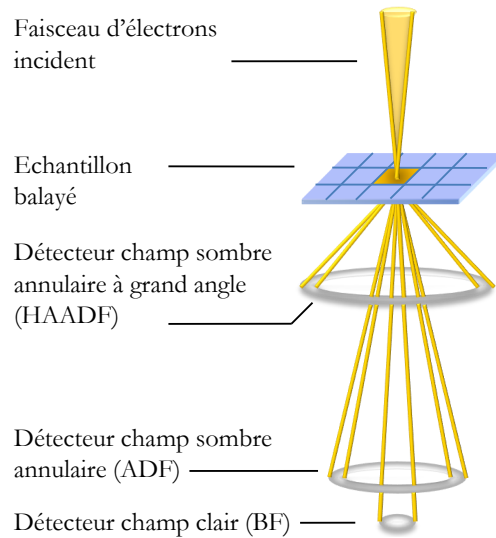


Figure II.5 – Principe de l'imagerie en mode STEM.

L'observation ne se fait plus sur un écran comme en TEM mais par l'intermédiaire d'un système d'acquisition qui reconstruit point par point l'image. L'analyse de l'intensité recueillie, proportionnelle au carré du numéro atomique Z des éléments en chaque point constituant l'échantillon (contraste en Z^2) et à l'épaisseur traversée [7] permet ainsi de cartographier chimiquement tout l'échantillon. Ce mode permet donc de visualiser des espèces très petites (nanoparticules ou même atomes isolés) pourvu que celles-ci possèdent un numéro atomique Z très différent de celui du support.

Diffraction électronique filtrée à sélection d'aire (SAED)

Il s'agit ici d'éclairer un objet à l'aide d'un faisceau d'électrons parallèle³ de sorte que les différents faisceaux diffractés ou transmis soient focalisés dans le plan focal de la lentille objectif. Un diaphragme situé dans le plan image de cette lentille permet alors de sélectionner la partie de l'objet qui participe au cliché de diffraction. Cette sélection s'effectuant en mode image, on peut donc choisir la zone à étudier. Enfin, un filtre en énergie est appliqué sur les électrons diffusés élastiquement (appelés *zero loss*) afin d'accroître le contraste sur le cliché de diffraction électronique.

3. Pour réaliser une diffraction électronique d'une zone relativement grande, il y a intérêt à étaler le faisceau d'électrons en diminuant sa convergence pour illuminer une zone importante.

1.4.2 Ellipsométrie spectroscopique et facteur de transmission

Ellipsométrie spectroscopique

Les indices de réfraction n , les coefficients d'absorption k et les épaisseurs des différentes couches diélectriques ont été déterminés par ellipsométrie spectroscopique (figure II.6). Cette technique est basée sur le changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Elle consiste à mesurer en réflexion les coefficients ellipsométriques $\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$ à différents angles d'incidence et pour différentes longueurs d'onde et vérifiant :

$$\tan(\Psi)e^{j\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad (\text{II.1})$$

avec r_p (resp. r_s) coefficient de réflexion du film étudié pour une polarisation P (polarisation dans le plan d'incidence) (resp. S, polarisation perpendiculaire au plan d'incidence) de l'onde incidente.

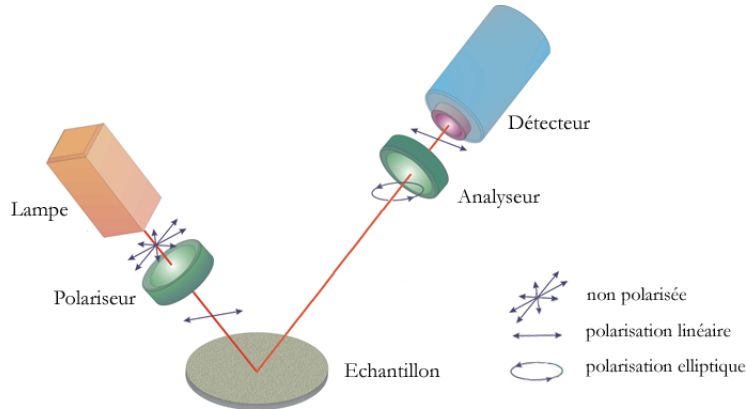


Figure II.6 – Principe de l'ellipsométrie spectroscopique.

Les mesures d'ellipsométrie ont été réalisées sur un ellipsomètre spectroscopique SOPRA GES5 à polariseur tournant comprenant :

- ★ une lampe Xe (75 W) non polarisée dont le spectre s'étend du proche ultra-violet au proche infrarouge (210 nm à 1,2 μm), suivie d'un polariseur d'axe de polarisation orientable ;
- ★ un analyseur d'axe de polarisation orientable ;
- ★ et un double monochromateur à prisme et réseau permettant de sélectionner la longueur d'onde voulue, suivi de 2 détecteurs (visible et infra-rouge).

II.1 Cadre de l'étude et techniques expérimentales

Les spectres sont enregistrés de 210 nm à 1,2 μm sur des films références de 60 nm d'épaisseur de BN, d' Al_2O_3 , de Si_3N_4 et d' Y_2O_3 déposés à 200°C par évaporation thermique par faisceau d'électrons et pulvérisation ionique sur du silicium Si(001) présentant une couche native de silice de 2 nm d'épaisseur. En modélisant chacun de ces films comme une couche homogène isotrope, dont l'indice de réfraction complexe (n, k) obéit à une loi de Cauchy, il a été possible de simuler⁴ les courbes expérimentales d'ellipsométrie et de déterminer les valeurs de l'épaisseur⁵, de n et de k .

La figure II.7 présente les lois de dispersion (n, k) de chaque matériau diélectrique BN, Al_2O_3 et Y_2O_3 pour chaque mode de dépôt.

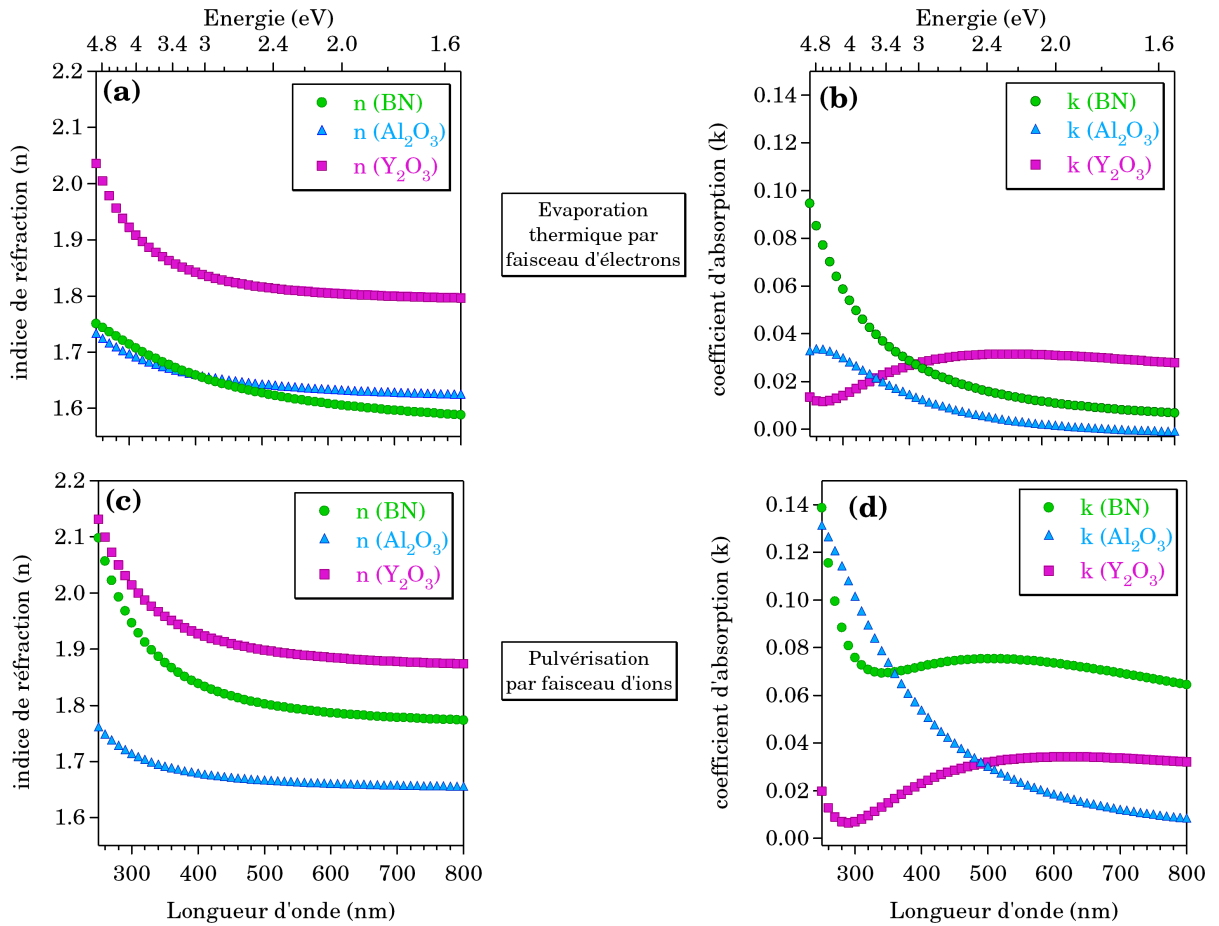


Figure II.7 – (a)-(b) Indice de réfraction n et coefficient d'absorption k des matériaux élaborés par évaporation thermique par faisceau d'électrons et (c)-(d) par pulvérisation par faisceau d'ions .

4. L'ajustement a été effectué simultanément sur les spectres $\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$ mesurés pour 3 angles d'incidence 65°, 70° et 75°.

5. Les épaisseurs déposées ont également été contrôlées par réflectivité des rayons X.

Chapitre II. Effets de recouvrement sur la morphologie et la réponse optique de nanoparticules métalliques d'argent

Il apparaît que, quelle que soit la technique de dépôt employée, les coefficients d'absorption k sont proches de 0 dans le domaine du visible. De plus, les indices de réfraction sont relativement constants, valant à $\lambda = 600$ nm, 1,62 (resp. 1,78) pour BN, 1,62 (resp. 1,65) pour Al_2O_3 et 1,80 (resp. 1,90) pour Y_2O_3 déposés par évaporation thermique (resp. par pulvérisation ionique). Nous avons également réalisé des mesures d'ellipsométrie sur des films références de Si_3N_4 déposés par pulvérisation ionique et évaporation thermique par faisceau d'électrons. Les films obtenus par pulvérisation ionique sont transparents dans la gamme du visible ($n = 2,1$ à $\lambda = 600$ nm) tandis qu'ils ne le sont pas lorsqu'ils sont réalisés par évaporation thermique par faisceau d'électrons.

Facteur de transmission

La réponse optique des nanoparticules métalliques a été étudiée par des mesures du facteur de transmission en incidence normale obtenues à l'aide du même dispositif, isolé de la lumière extérieure, schématisé sur la figure II.8.

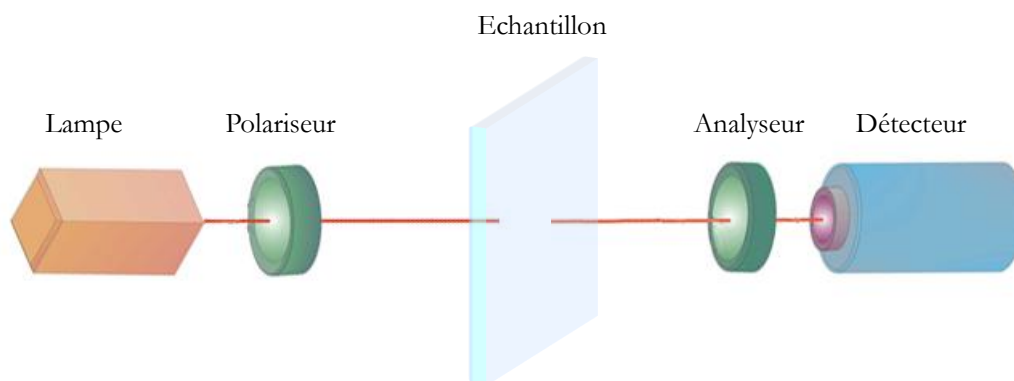


Figure II.8 – Principe de la mesure du facteur de transmission.

Le facteur de transmission est défini comme le rapport de l'intensité transmise $I(\lambda)$ par l'échantillon sur l'intensité de référence $I_0(\lambda)$ obtenue sans échantillon. Les spectres sont enregistrés entre 350 nm et 800 nm avec un pas du monochromateur de 5 nm.

2 Etude des bicouches Ag – 3 nm/X obtenues par évaporation thermique

2.1 Introduction

La figure II.9 présente les spectres du facteur de transmission en incidence normale de bicouches Ag – 3 nm/X – 20 nm avec X = BN, Al₂O₃ et Y₂O₃ déposées sur SiO₂ et où 3 nm et 20 nm représentent les épaisseurs nominales respectives d'argent et de matériau diélectrique.

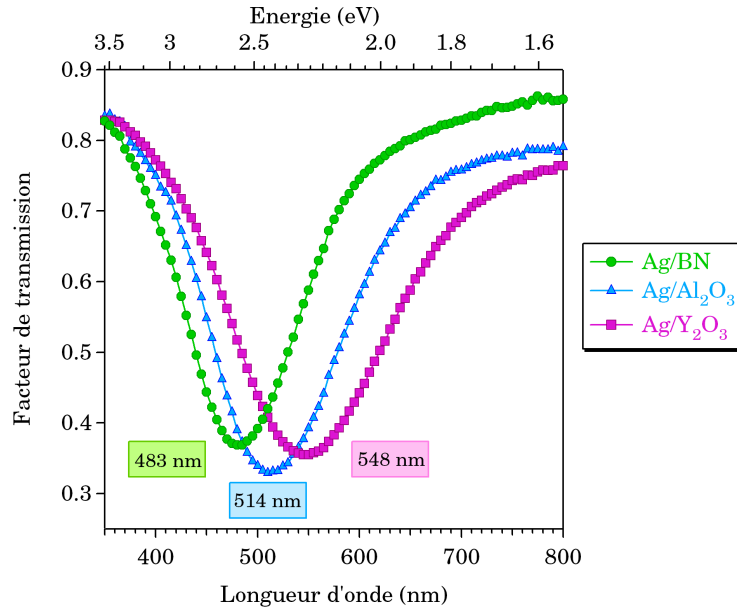


Figure II.9 – Spectres du facteur de transmission en incidence normale des bicouches Ag – 3 nm/X – 20 nm, (X = BN, Al₂O₃ et Y₂O₃) déposées sur SiO₂.

Chaque spectre présente une bande d'absorption située dans le visible qui témoigne de la présence de nanoparticules métalliques dispersées dans une matrice diélectrique. Ces bandes se situent à 483 nm dans le cas d'un recouvrement par une couche de BN, à 514 nm dans le cas d'un recouvrement par une couche d'Al₂O₃ et à 548 nm dans le cas d'un recouvrement par une couche d'Y₂O₃. Selon la nature de la couche diélectrique, on relève donc des positions spectrales des bandes de résonance plasmon très différentes alors que les indices de réfraction des matrices sont relativement proches. Si on suppose que les nanoparticules métalliques sont purement constituées d'argent et que la nature de la matrice n'influence pas l'organisation des particules⁶, et puisque les indices de réfraction des matrices sont peu différents, il est justifié de penser que les positions spectrales des bandes de résonance plasmon observées sont inhérentes

6. Autrement dit, suite au recouvrement, la position des nanoparticules reste inchangée.

à des morphologies différentes des particules d'argent selon la nature de la couche diélectrique. On montre en Annexe, p. 186, que pour une même matrice, une diminution du rapport d'aspect H/D (rapport hauteur sur diamètre) de la particule correspond à un déplacement de la résonance plasmon vers le rouge (c.-à-d. vers les grandes longueurs d'onde). Les nanoparticules ainsi recouvertes par une couche diélectrique de BN adopteraient une morphologie plus isotrope (forme plus sphérique) que celles recouvertes par une couche d' Al_2O_3 et d' Y_2O_3 . Un schéma possible des rapports d'aspect H/D des nanoparticules d'argent recouvertes par chaque couche diélectrique peut alors être proposé sur la figure II.10.

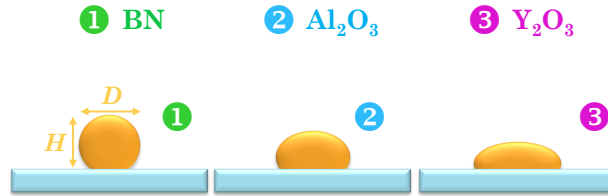


Figure II.10 – Morphologie possible des nanoparticules d'argent recouvertes par BN, Al_2O_3 et Y_2O_3 compte tenu des réponses optiques.

Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, une analyse quantitative de la morphologie des nanoparticules d'argent par HAADF-STEM pour chaque film nanocomposite argent/couche diélectrique a été engagée. Les informations statistiques, nécessaires à l'interprétation des spectres optiques expérimentaux et à la réalisation de simulations pourront ainsi être discutées.

2.2 Analyse structurale quantitative

2.2.1 Analyse préliminaire par BF-TEM et diffraction électronique filtrée (SAED)

La figure II.11 présente une micrographie BF-TEM en vue transverse obtenue dans le cas de la bicouche Ag – 3 nm/ Y_2O_3 – 20 nm.

Elle confirme la formation de nanoparticules interposées entre le substrat de silicium et la couche diélectrique d' Y_2O_3 . La matrice est nanocristalline d'épaisseur constante avec une rugosité qui semble corrélée à la position des nanoparticules. Il apparaît que les nanoparticules d'argent recouvertes par Y_2O_3 présentent une forme de sphéroïde tronquée. Une analyse quantitative révèle que les particules ont un diamètre moyen dans le plan de l'ordre de 10 nm et un rapport d'aspect hors plan H/D d'environ 0,6.

II.2 Etude des bicouches Ag – 3 nm/X obtenues par évaporation thermique

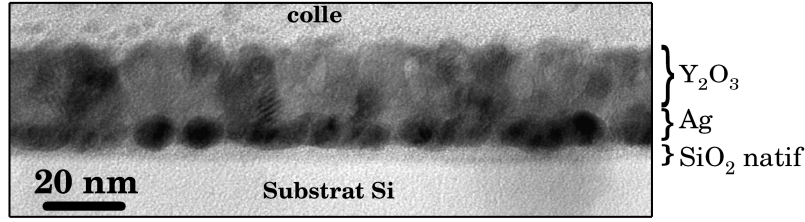


Figure II.11 – Image BF-TEM en vue de transverse de la bicouche Ag – 3 nm/Y₂O₃ – 20 nm.

Le cliché de diffraction électronique filtrée, d'une vue plane du même échantillon Ag/Y₂O₃ présenté sur la figure II.12, est la superposition de deux structures diffractantes, indexées comme celles de l'argent cubique faces centrées (groupe d'espace Fm3m) et de nanocristallites d'Y₂O₃ cubiques centrées (groupe d'espace Ia3) avec une orientation aléatoire. La figure II.12 montre également que les films Ag/BN et Ag/Al₂O₃ contiennent de l'argent cristallisé mais que les matrices diélectriques BN et Al₂O₃ ont une structure amorphe. Enfin, même si la présence d'autres phases en quantité non significative ne peut pas être exclue, ces résultats de diffraction électronique suggèrent qu'une interaction chimique entre la matrice et les nanoparticules est inexistante ou très faible. En particulier, les nanoparticules d'argent ne sont ni nitrurées ni oxydées.

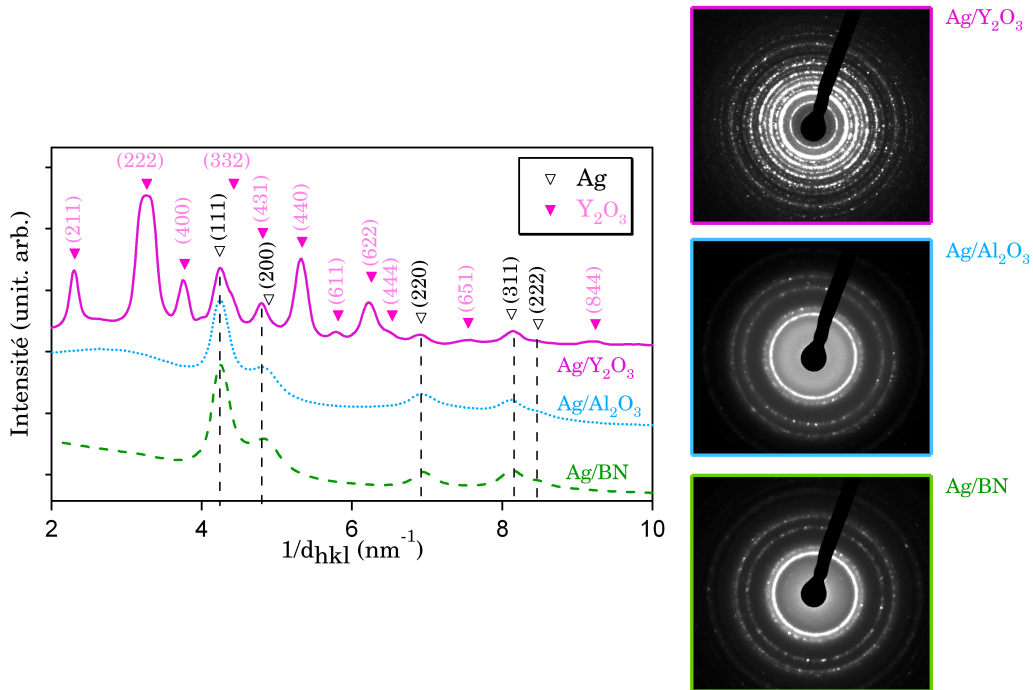


Figure II.12 – Clichés de diffraction électronique filtrée et profils moyens correspondants pour chaque bicouche Ag – 3 nm/X – 20 nm.

2.2.2 Micrographies HAADF-STEM

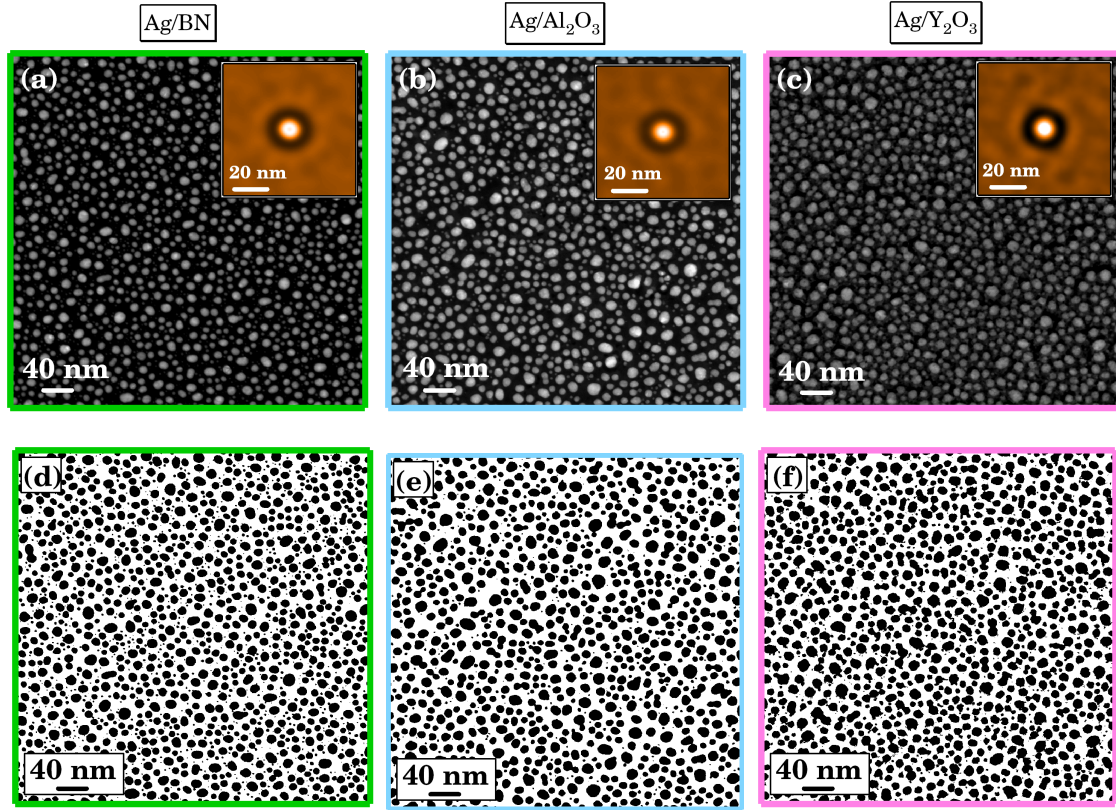


Figure II.13 – Micrographies HAADF-STEM en vue plane des bicouches (a) Ag – 3 nm/BN – 20 nm, (b) Ag – 3 nm/Al₂O₃ – 20 nm et (c) Ag – 3 nm/Y₂O₃ – 20 nm et les fonctions d'auto-corrélation correspondantes (en encart). (d), (e) et (f) représentent les micrographies HAADF-STEM après leur binarisation.

La figure II.13 présente les micrographies HAADF-STEM en vue plane des nanoparticules d'argent recouvertes par (a) BN, (b) Al₂O₃ et (c) Y₂O₃. La couche d'argent est systématiquement composée d'une assemblée polydisperse de nanoparticules (**contraste clair**) incluses dans une matrice diélectrique légère (**contraste sombre**). En particulier, il est intéressant de noter que dans le cas d'un recouvrement par Y₂O₃, les zones situées entre les nanoparticules présentent un contraste homogène bien que la matrice soit nanocristalline.

La forme projetée (c.-à-d. dans le plan) des nanoparticules est plus ou moins elliptique, avec un petit axe a_n , un grand axe b_n et un diamètre moyen $D_n = \sqrt{a_n b_n}$. De plus, les fonctions d'auto-corrélation, présentées en encart des figures II.13 (a) - (b) et (c), ont toutes une symétrie radiale (forme annulaire) indiquant que l'organisation dans le plan des particules est isotrope sans ordre à longue distance et que les particules restent orientées aléatoirement (c.-à-d. que leur forme projetée est moyennement circulaire) [8].

2.2.3 Méthode d'analyse d'image par HAADF-STEM

Une analyse statistique de ces images peut être effectuée à l'aide de techniques d'analyse d'images conventionnelles comme le seuillage. Cette opération permet de créer une image binaire à partir de l'image d'origine en isolant les pixels dont la valeur est supérieure à un certain seuil. Il est important de souligner qu'un seuillage parfait n'est pas réalisable car si une valeur de seuillage est fixée de manière à respecter la taille des particules les plus grosses, les plus petites ressortiront avec une taille inférieure à la taille réelle voire disparaîtront. Une fois l'image seuillée (figures II.13 (d)-(e)-(f)), il est possible de déterminer la densité de particules d (nombre de particules par unité de surface), le taux de couverture τ (fraction de la surface recouverte par les particules), la distance moyenne entre particules $\langle L \rangle$, la valeur moyenne $\langle D \rangle$ et la déviation standard σ_D de la distribution de taille dans le plan des particules et la valeur moyenne $\langle a/b \rangle$ de la distribution de forme projetée dans le plan⁷.

La figure II.14 présente les histogrammes de diamètre D des nanoparticules d'argent de chaque bicouche Ag/X obtenus après l'étape de binarisation.

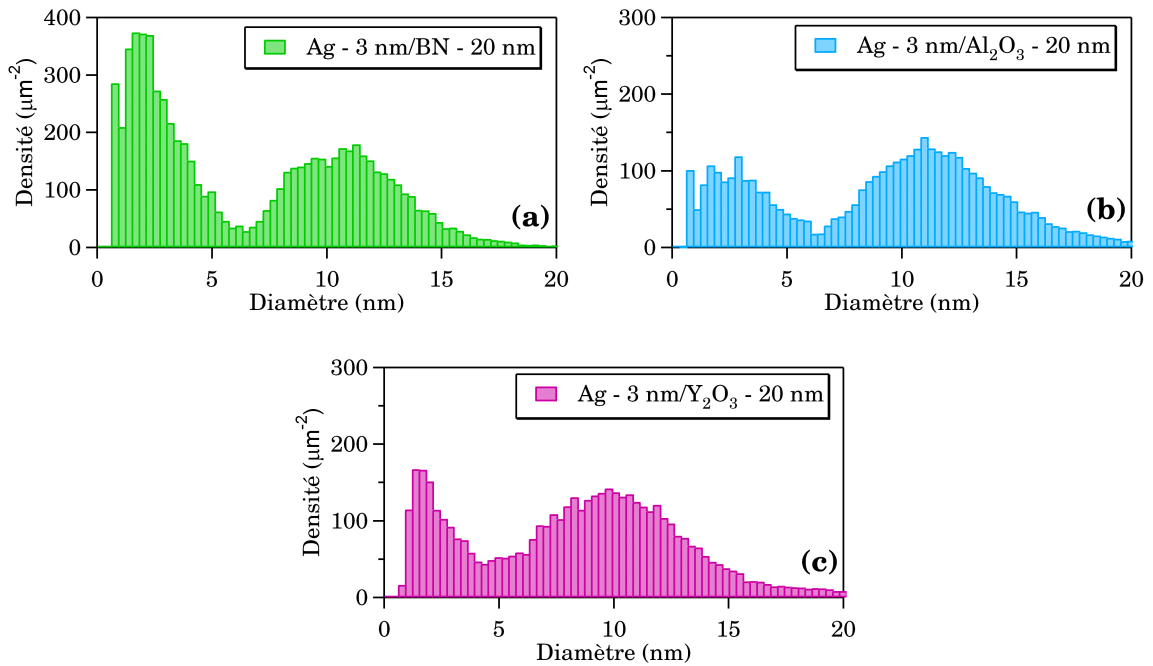


Figure II.14 – Histogrammes de diamètre des bicouches (a) Ag – 3 nm/BN – 20 nm, (b) Ag – 3 nm/Al₂O₃ – 20 nm et (c) Ag – 3 nm/Y₂O₃ – 20 nm.

7. Nous pouvons estimer que l'erreur commise sur tous ces paramètres au cours du processus de seuillage n'excède pas 10 % [9].

Chapitre II. Effets de recouvrement sur la morphologie et la réponse optique de nanoparticules métalliques d'argent

Dans chaque cas, les histogrammes de diamètre présentent une distribution bimodale avec deux familles de particules de tailles bien distinctes :

- ★ une première famille correspondant à une distribution principale gaussienne centrée autour de $\langle D \rangle$ et de déviation standard σ_D ;
- ★ et une deuxième famille constituée de petites particules dont le diamètre est compris typiquement entre 1 nm et 5 nm.

La présence de cette seconde famille est généralement bien comprise [10, 11] : durant le dépôt du métal et en régime de coalescence, la rencontre de deux particules n'est possible que si l'une d'entre elles quitte le site qu'elle occupait. Une fois le site laissé libre, il peut être le siège d'une nouvelle croissance de particule, nécessairement plus petite que celle formée par coalescence. Par la suite, l'analyse des images ne concernera que les particules de la distribution principale gaussienne, dont le diamètre D est supérieur ou égal à 5 nm. En effet, la taille de sonde électronique utilisée lors cette étude est de 1,5 nm si bien que les informations obtenues pour les petites particules sont peu fiables⁸. De plus, le contraste matrice/particule devenant plus faible, il est impossible d'être certain que l'on compte bien des particules et non du bruit de fond. Les valeurs obtenues de l'analyse des images sont reportées dans le tableau II.2.

Il peut être constaté qu'il n'y a pas d'importantes modifications des paramètres morphologiques dans le plan en fonction de la nature de la couche diélectrique déposée. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus pour les nanoparticules magnétiques de fer et de cobalt recouvertes par des couches d'Al₂O₃ ou de MgO [12, 13].

couche	d	τ	$\langle L \rangle$	$\langle D \rangle$	σ_D	$\langle a/b \rangle$
diélectrique	(μm^{-2})	(%)	(nm)	(nm)	(nm)	
BN	3859	36,1	18,93	10,79	2,62	0,84
Al ₂ O ₃	3369	37,8	19,77	11,80	2,97	0,79
Y ₂ O ₃	3711	33,4	18,97	10,31	2,84	0,75

Tableau II.2 – Densité de particules d , taux de couverture τ , distance moyenne entre particules $\langle L \rangle$, diamètre moyen dans le plan des particules $\langle D \rangle$, déviation standard σ_D et rapport d'aspect projeté dans le plan $\langle a/b \rangle$ des bicouches Ag – 3 nm/X – 20 nm.

⁸. Une convolution de la sonde électronique avec les particules peut conduire à une sur-estimation de leur taille.

II.2 Etude des bicouches Ag – 3 nm/X obtenues par évaporation thermique

Pour obtenir des informations sur la hauteur des nanoparticules, une analyse quantitative des distributions d'intensité des images HAADF est nécessaire. La figure II.15 présente la micrographie HAADF-STEM en vue plane de la bicouche Ag/BN (a) et un profil d'intensité en niveau de gris (b) obtenu le long de la ligne pointillée.

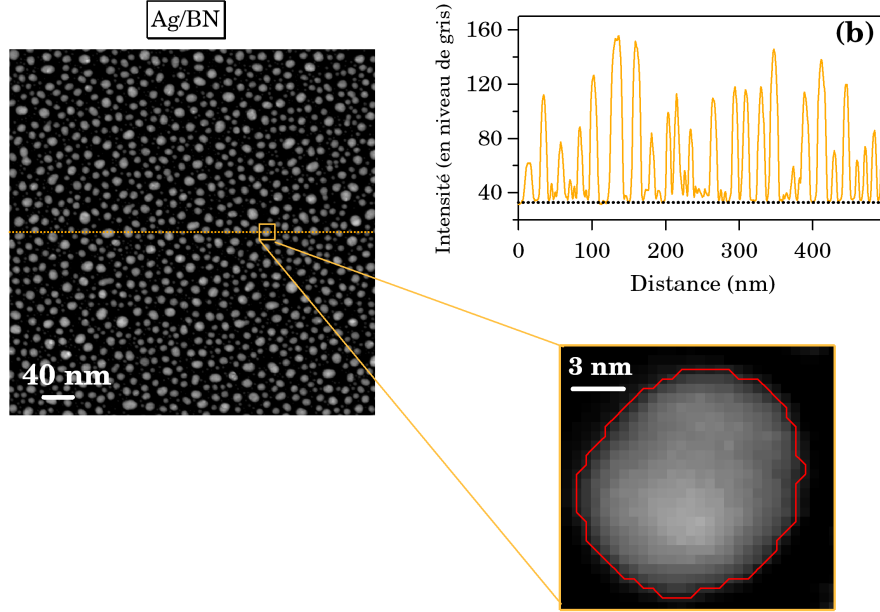


Figure II.15 – (a) Micrographie HAADF-STEM en vue plane de la bicouche Ag – 3 nm/BN – 20 nm. (b) Profil d'intensité (en niveau de gris) le long de la ligne pointillée en (a). (c) Nanoparticule d'argent composée de m pixels.

La diffusion des électrons aux grands angles se fait de manière incohérente si bien que l'intensité $I^{(p)}$ collectée au pixel p peut être considérée comme la somme des contributions de diffusion de chacune des colonnes atomiques :

$$I^{(p)} = I_{Ag}^{(p)} + I_X^{(p)} + I_C^{(p)} = I_{Ag}^{(p)} + I_B, \quad (\text{II.2})$$

où $I_{Ag}^{(p)}$ est proportionnelle au nombre d'atomes d'argent (donc à l'épaisseur traversée $t_{Ag}^{(p)}$), $I_X^{(p)}$ est proportionnelle à l'épaisseur de matrice et $I_C^{(p)}$ à l'épaisseur de la membrane de $a - C$. L'épaisseur de la matrice et celle de $a-C$ étant homogène sur l'ensemble de la zone observée [2, 14], on peut écrire $I_X^{(p)} + I_C^{(p)} = I_B$ (avec $X = \text{BN}, \text{Al}_2\text{O}_3$ ou Y_2O_3) où I_B est une constante que l'on peut déterminer en évaluant le bruit de fond de l'image (figure II.15 (b)).

Pour chaque pixel, l'intensité $I^{(p)} - I_B$ est donc proportionnelle à l'épaisseur d'argent traversée : $I^{(p)} - I_B = \beta t_{Ag}^{(p)}$.

Chapitre II. Effets de recouvrement sur la morphologie et la réponse optique de nanoparticules métalliques d'argent

Le volume V_n d'une nanoparticule n répartie sur m pixels (figure II.15 (c)) peut être ainsi relié à l'intensité mesurée par :

$$\beta V_n = A \sum_{p=1}^m (I^{(p)} - I_B), \quad (\text{II.3})$$

où β est une constante inconnue qui reste à déterminer et A l'aire d'un pixel.

Comme nous l'avons vu sur la figure II.11 mais également lors de travaux précédents [2], les nanoparticules peuvent être assimilées à des sphères tronquées avec un diamètre D_n et un volume $V_n = K_n \pi D_n^3 / 8$, avec K_n un facteur de proportionnalité, dont la valeur maximale est $4/3$ (sphère complète).

A partir de l'équation II.3, on peut donc déterminer βK_n pour chaque nanoparticule :

$$\beta K_n = \frac{8A \sum_{p=1}^m (I^{(p)} - I_B)}{\pi D_n^3} \quad (\text{II.4})$$

Ainsi en supposant que le rapport d'aspect hors plan H/D d'une particule ne peut pas être supérieur à 1, il est possible de déterminer β : en effet, pour la particule i de l'assemblée présentant le produit $P_i = \beta K_i$ maximum, on a $K_i = 4/3$ soit $\beta = 3P_i/4$.

Cette procédure permet ainsi de déterminer le volume V_n de chaque particule (équation II.3) et, connaissant D_n , la hauteur H_n qui s'exprime de la façon suivante :

$$H_n = \frac{D_n}{2} + D_n \cos \left[\frac{4\pi}{3} + \frac{1}{3} \arccos \left(1 - \frac{12V_n}{\pi D_n^3} \right) \right] \quad (\text{II.5})$$

2.2.4 Propriétés structurales par HAADF-STEM

La figure II.16 montre les résultats obtenus dans le cas de la bicouche Ag – 3 nm/Y₂O₃ – 20 nm en utilisant la méthode d'analyse d'image décrite précédemment. Chaque point représente la hauteur H_n d'une particule de l'assemblée en fonction de son diamètre D_n . Pour comparaison, les données issues de l'analyse de l'image BF-TEM en vue transverse (figure II.11, p. 77) du même échantillon sont également présentées.

Il apparaît clairement que l'accord entre les données obtenues par analyse de la vue plane HAADF-STEM et celles obtenues par analyse de la vue transverse BF-TEM est très satisfaisant. Néanmoins, alors que seulement quelques dizaines de particules sont analysées en vue transverse, les données obtenues par HAADF-STEM permettent une statistique beaucoup plus grande sur plus de 10^3 nanoparticules et une dispersion des points plus faible. La figure II.16 met également

II.2 Etude des bicouches Ag – 3 nm/X obtenues par évaporation thermique

en évidence une variation linéaire dans le domaine de taille étudié de la hauteur H des particules en fonction de leur diamètre D dans le plan.

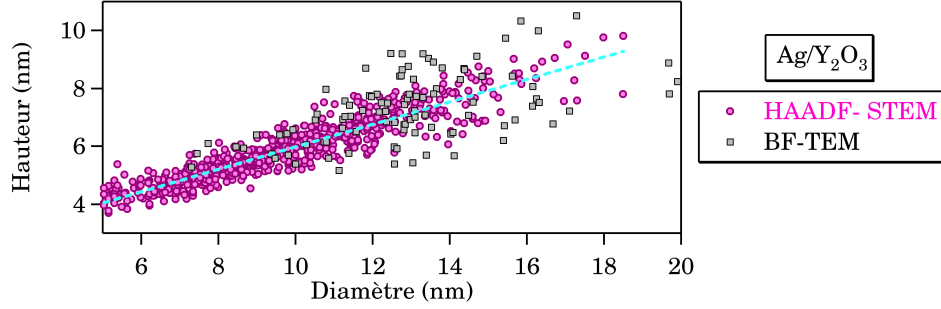


Figure II.16 – Corrélation entre la hauteur H de chaque nanoparticule et leur diamètre D dans le cas de la bicouche Ag – 3 nm/ Y_2O_3 – 20 nm (la droite pointillée est un guide pour l'œil).

La figure II.17 présente les histogrammes de hauteur H et de diamètre D des nanoparticules d'argent de chaque bicouche Ag – 3 nm/X – 20 nm déterminés par la méthode d'analyse d'image décrite précédemment. Dans tous les cas, les histogrammes de diamètre (coupés à 5 nm) et de hauteur présentent une distribution gaussienne centrée autour de $\langle D \rangle$ et de $\langle H \rangle$ et de déviation standard σ_D et σ_H . Il apparaît également que les valeurs moyennes de $\langle H \rangle$ et de la déviation standard σ_H des distributions de hauteur (tableau II.3) sont plus faibles que celles relatives aux distributions de diamètre.

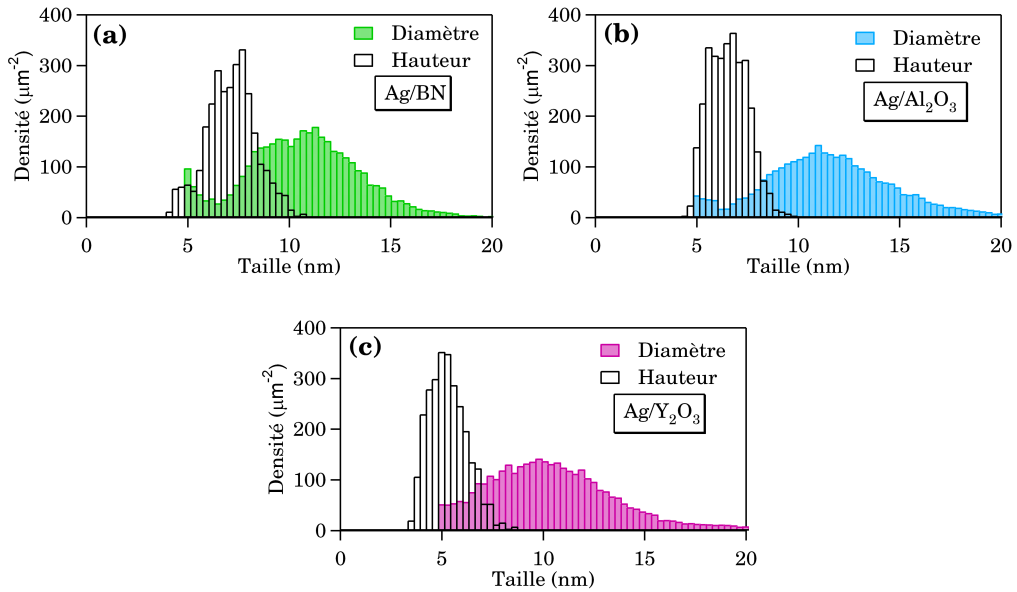


Figure II.17 – Histogrammes de taille (diamètre et hauteur) des bicouches (a) Ag – 3 nm/BN – 20 nm, (b) Ag – 3 nm/ Al_2O_3 – 20 nm et (c) Ag – 3 nm/ Y_2O_3 – 20 nm.

Chapitre II. Effets de recouvrement sur la morphologie et la réponse optique de nanoparticules métalliques d'argent

couche diélectrique	$\langle H \rangle$ (nm)	σ_H (nm)	$\langle H/D \rangle$	t_{Ag} (nm)
BN	7,20	1,17	0,71	2,18
Al ₂ O ₃	7,13	1,23	0,65	2,33
Y ₂ O ₃	5,87	1,00	0,61	1,68

Tableau II.3 – Hauteur moyenne des particules $\langle H \rangle$, déviation standard σ_H des distributions de hauteurs, rapport d'aspect moyen $\langle H/D \rangle$ et épaisseur d'argent équivalente calculée à partir des paramètres morphologiques des bicouches Ag – 3 nm/X – 20 nm.

Les rapports d'aspect H/D des particules en fonction de leur diamètre dans le plan D sont présentés sur la figure II.18.

Quelle que soit la matrice diélectrique, il existe une corrélation évidente entre le rapport d'aspect H/D et le diamètre dans le plan D des particules d'argent, faisant apparaître que plus leur diamètre augmente et plus leur rapport d'aspect diminue. De plus, le rapport d'aspect moyen $\langle H/D \rangle$, donné dans le tableau II.3, est fortement influencé par la nature de la couche de recouvrement et varie de 0,71 pour Ag/BN à 0,61 pour Ag/Y₂O₃. Enfin, à partir de ces paramètres morphologiques, il est possible d'estimer l'épaisseur effective d'argent t_{Ag} observée par TEM et de la comparer à l'épaisseur nominale $t = 3$ nm⁹. Les valeurs présentées dans le tableau II.3 indiquent que $t_{Ag} < t$. Ces résultats, déjà observés dans des systèmes nanostructurés similaires [2, 11], suggèrent que l'argent n'est pas totalement inclus au sein des nanoparticules prises en compte dans l'analyse TEM. En effet, outre la présence de nombreuses particules de diamètre inférieur à 5 nm, la présence d'argent sous forme d'atomes métalliques non détectées est très probable. De plus, dans le cas du recouvrement par Y₂O₃, la structure nanocristalline de la matrice pourrait faciliter l'interdiffusion de l'argent au travers des joints de grains (figure II.11), expliquant ainsi la faible valeur de t .

9. Dans chaque cas, l'épaisseur nominale d'argent a été vérifiée et confirmée par des mesures de RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy).

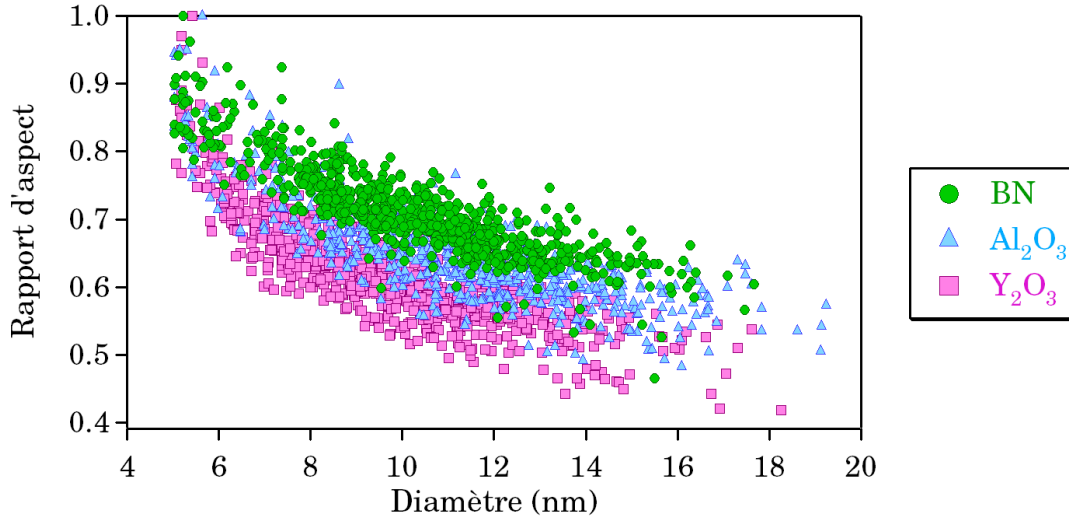


Figure II.18 – Variation du rapport d’aspect H/D des particules d’argent recouvertes par BN, Al_2O_3 et Y_2O_3 en fonction de leur diamètre D .

Résumé

L’imagerie en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF) en mode STEM est une technique simple, fiable, rapide et sensible qui nous a permis de d’obtenir des informations morphologiques importantes comme la hauteur H , le diamètre dans le plan D et le rapport d’aspect H/D des particules métalliques individuelles, tout en évitant d’entreprendre une préparation délicate de vues transverses. De plus, contrairement à des techniques plus élaborées comme la tomographie en Z-contraste utilisée pour déterminer la morphologie 3D exacte de nanostructures enterrées [5, 15], cette approche ne requiert pas l’acquisition d’un grand nombre de projections en orientant l’échantillon. L’analyse de la morphologie des nanoparticules d’argent a permis de mettre en évidence une influence notable de la couche diélectrique de recouvrement sur les propriétés structurales des particules. Notamment, nous avons fait apparaître une corrélation importante entre leur rapport d’aspect H/D ou leur hauteur H et le diamètre dans le plan D des particules. Une évolution significative de la forme des particules après leur recouvrement par une couche diélectrique a donc été mise en évidence. Celle-ci pourrait expliquer les différences de position spectrale de résonance plasmon observées sur la figure II.9.

2.3 Modélisation de la réponse optique des nanoparticules d'argent

L'influence de la couche diélectrique sur les paramètres morphologiques obtenus précédemment par l'analyse quantitative des images HAADF-STEM est-elle à l'origine des différences observées sur la réponse optique des nanoparticules d'argent ? Pour répondre à cette question, nous proposons de réaliser dans cette section des simulations des spectres expérimentaux du facteur de transmission en intégrant ces paramètres dans un modèle optique adapté. Nous montrerons qu'un excellent accord entre la modélisation et l'expérience est obtenu, attestant de la pertinence des informations statistiques HAADF-STEM et validant la méthode d'analyse d'image proposée en section 2.2.3 et le modèle optique utilisé.

2.3.1 Quel modèle optique utiliser ?

Le modèle de Yamaguchi

Pour décrire les propriétés optiques de nanocomposites, il existe plusieurs modèles de complexité variable. Ainsi dans le cas de nanoparticules sphéroïdales réparties de manière isotrope (répartition 3D) dans une matrice homogène, l'utilisation du modèle de Maxwell-Garnett [16] (interactions faibles entre les particules), de Garcia [17] (interactions moyennes entre les particules) ou encore de Bruggeman [18] (interactions fortes entre les particules) serait adaptée. Nos systèmes, qui présentent une anisotropie liée à la répartition 2D des particules, peuvent être traités par le modèle proposé par Yamaguchi et al. [19, 20], adapté à une répartition aléatoire des nanoparticules. Ce modèle, dont le formalisme est présenté en détail en Annexe, p. 171, permet de calculer la fonction diélectrique effective dans le plan des couches ε_{effxy} ¹⁰ d'un matériau nanocomposite composé de particules sphéroïdales monodisperses en forme et en taille. Le modèle prend en considération la forme des particules mais également leurs interactions dipolaires. En effet, les nanoparticules sont considérées comme des dipôles électrostatiques qui interagissent entre eux (interaction dipôle-dipôle) mais aussi avec leurs images miroirs présentes dans le substrat (interaction dipôle-image).

Dans ce modèle, la fonction diélectrique effective dans le plan ε_{effxy} de la couche nanocomposite est alors définie comme suit :

$$\varepsilon_{effxy} = \varepsilon_{ext} \left(q \frac{\varepsilon_{m_A} - \varepsilon_{ext}}{\varepsilon_{ext} + F_{xy}(\varepsilon_{m_A} - \varepsilon_{ext})} + 1 \right) \quad (\text{II.6})$$

10. En toute rigueur, on devrait écrire $\varepsilon_{effxy}(\omega)$.

II.2 Etude des bicouches Ag – 3 nm/X obtenues par évaporation thermique

Les paramètres déterminés par l'analyse HAADF-STEM et ceux de la fonction diélectrique effective dans le plan des couches $\varepsilon_{eff_{xy}}$ sont associés de la manière suivante :

- ★ q est la fraction volumique des particules dans le film définie par $q = Vd/H$, où d est la densité surfacique des particules, V le volume moyen des particules et H l'épaisseur de la couche effective (c.-à-d. la hauteur moyenne des particules) ;
- ★ F_{xy} est le facteur de dépolarisation prenant en compte d'une part la forme des particules (c.-à-d. leur rapport d'aspect H/D) et d'autre part les interactions¹¹ dipôle-dipôle et dipôle-image où interviennent la distance moyenne entre particules $\langle L \rangle$, le diamètre moyen dans le plan $\langle D \rangle$, la densité surfacique de particules d et les fonctions diélectriques du substrat ε_{sub} et de la matrice diélectrique ε_{ext} déterminées par ellipsométrie spectroscopique ;
- ★ et ϵ_{m_A} est la fonction diélectrique du métal modifiée : il s'agit de la fonction diélectrique d'une couche épaisse d'argent déterminée par ellipsométrie spectroscopique que l'on corrige des effets de taille des particules par l'intermédiaire d'un coefficient d'amortissement A et du diamètre D de la particule.

2.3.2 Structure en couche pour la modélisation de la réponse optique

Le calcul de la fonction diélectrique effective dans le plan $\varepsilon_{eff_{xy}}$ du film composite (équation II.6) est effectué en supposant une assemblée monodisperse de particules sphéroïdales ($a_n = b_n$) réparties aléatoirement à la surface du substrat. Une pondération des paramètres morphologiques D , H et H/D est appliquée afin de prendre en considération le fait que la réponse optique est principalement dominée par les particules les plus grosses [21].

Le diamètre moyen pondéré $\widehat{D}$, la hauteur pondérée $\widehat{H}$ et le rapport d'aspect pondéré $\widehat{H/D}$ des particules sont définis par :

$$\widehat{x} = \sum_{n=1}^N x_n V_n / \sum_{n=1}^N V_n \quad \text{avec } x = H, D \text{ ou } H/D. \quad (\text{II.7})$$

11. Les interactions dipôle-dipôle et dipôle-image sont définies dans le formalisme de Yamaguchi dans le coefficient β (voir Annexe).

Chapitre II. Effets de recouvrement sur la morphologie et la réponse optique de nanoparticules métalliques d'argent

Pour modéliser les spectres du facteur de transmission, la structure des différents films minces a été considérée comme une structure en 2 couches dont le schéma est présenté sur la figure II.19.

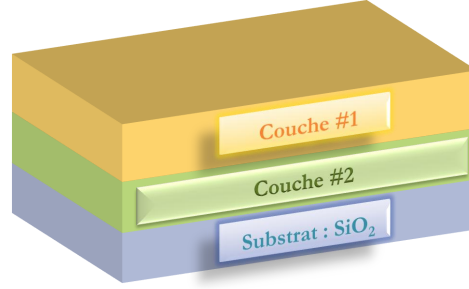


Figure II.19 – Structure en couches employée pour modéliser le facteur de transmission.

Chaque milieu est défini de la manière suivante :

- ★ la couche #1 est la couche de matériau diélectrique (BN, Al_2O_3 ou Y_2O_3), de 20 nm d'épaisseur et de fonction diélectrique ε_{ext} ;
- ★ la couche #2 est la couche effective nanocomposite Ag/diélectrique, de fonction diélectrique $\varepsilon_{eff_{xy}}$ et dont l'épaisseur est considérée comme égale à la hauteur pondérée $\widehat{H}$ des particules ;
- ★ et le substrat est un substrat de silice fondue SiO_2 de fonction diélectrique ε_{sub} .

2.3.3 Influence des différents paramètres sur la résonance plasmon

Afin d'interpréter de manière précise les spectres optiques expérimentaux, il est nécessaire au préalable de comprendre et d'étudier les influences des différents paramètres morphologiques sur la réponse optique. Les résultats de cette étude sont présentés en détail en Annexe, p. 184-191.

Il ressort que :

- ★ la **position de la résonance plasmon** est principalement influencée par le **rapport d'aspect** H/D des particules. On observe un déplacement vers le rouge (c.-à-d. vers les

II.2 Etude des bicouches Ag – 3 nm/X obtenues par évaporation thermique

grandes longueurs d'onde) lorsque H/D diminue (figure A.10 en Annexe). Les interactions entre particules (distance et densité) n'influencent quant à elles que très peu la position de la résonance plasmon (figure A.11 en Annexe) ;

- ★ **l'amplitude et la largeur de la bande de résonance plasmon** sont influencées par le diamètre moyen dans le plan D (figure A.8 en Annexe), par le coefficient d'amortissement A (figure A.12 en Annexe) et par l'épaisseur de la couche effective H (figure A.13 en Annexe). La bande de résonance s'atténue tout en s'élargissant lorsque le diamètre D diminue ou lorsque le coefficient d'amortissement A augmente. Enfin elle s'intensifie en s'élargissant lorsque l'épaisseur de la couche composite H augmente.

2.3.4 Simulations des spectres expérimentaux

Les paramètres morphologiques utilisés pour modéliser chaque spectre du facteur de transmission sont regroupés dans le tableau II.4. On y retrouve la densité de particules d , la distance moyenne entre particules $\langle L \rangle$, la hauteur $\widehat{H}$, le diamètre dans le plan $\widehat{D}$ et le rapport d'aspect $\widehat{H}/\widehat{D}$ pondérés ainsi que le coefficient d'amortissement A . Notons que ce dernier reste le seul paramètre ajustable dans nos simulations.

couche	d	$\langle L \rangle$	$\widehat{H}$	$\widehat{D}$	$\widehat{H}/\widehat{D}$	A
diélectrique	(μm^{-2})	(nm)	(nm)	(nm)		
BN	3859	18,93	7,66	11,32	0,68	1,15
Al ₂ O ₃	3369	19,77	7,58	12,34	0,60	1,25
Y ₂ O ₃	3711	18,97	6,28	11,14	0,53	1,35

Tableau II.4 – Données utilisées pour la modélisation des spectres optiques.

Les figures II.20 (a)-(c) présentent les spectres du facteur de transmission expérimentaux (symboles) et calculés (lignes continues) des bicouches Ag/X. Pour chaque bicouche, les indices de réfraction n et les coefficients d'absorption k dans le plan horizontal (x, y) des couches effectives nanocomposites Ag/X sont calculés et présentés sur la figure A.15 en Annexe.

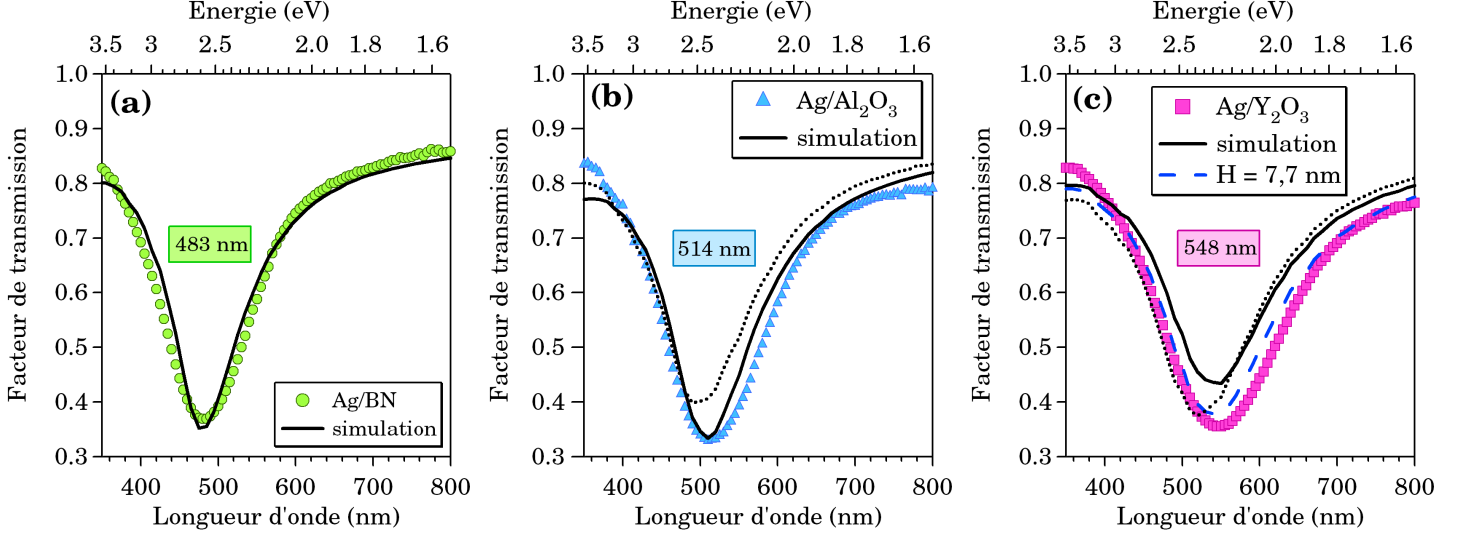


Figure II.20 – Spectres du facteur de transmission expérimentaux (symboles) et simulés (trait continu noir) pour (a) Ag – 3 nm/BN – 20 nm, (b) Ag – 3 nm/Al₂O₃ – 20 nm et (c) Ag – 3 nm/Y₂O₃ – 20 nm. (b) (resp. (c)) (en pointillé) spectre simulé de la bicouche Ag/Al₂O₃ (resp. Ag/Y₂O₃) avec $\widehat{H}/\widehat{D}_{Al_2O_3}$ (resp. $\widehat{H}/\widehat{D}_{Y_2O_3}$) et les paramètres de la bicouche Ag/BN.

Dans chaque cas, il apparaît un très bon accord au niveau des positions spectrales entre le spectre expérimental et simulé. L'amplitude et la largeur des bandes de résonance plasmon sont également bien reproduites dans le cas des simulations des spectres du facteur de transmission Ag/BN et Ag/Al₂O₃. En revanche, l'amplitude du spectre simulé de la bicouche Ag/Y₂O₃ est légèrement plus faible que celle du spectre expérimental. Un meilleur ajustement de l'amplitude et de la largeur a pu être obtenu (simulation corrigée en tiret sur la figure II.20 (c)) en corrigeant l'épaisseur de la couche nanocomposite effective, $\widehat{H}_{corrigé} = 7,7$ nm. Cette correction peut se justifier compte tenu de la quantité importante de métal non détectée par analyse HAADF-STEM (environ 44%), pouvant dès lors affecter la réponse optique du film mince.

Par la suite, nous avons voulu vérifier si les écarts de H/D observés par l'analyse HAADF-STEM étaient significatifs et s'ils permettent d'expliquer les différences observées sur les positions spectrales des résonances plasmon. Pour cela, nous avons simulé le spectre du facteur de transmission de la bicouche Ag/Al₂O₃ (en pointillé sur la figure II.20 (b)) et celui de la bicouche Ag/Y₂O₃ (en pointillé sur la figure II.20 (c)), en supposant d'une part que le rapport d'aspect pondéré $\widehat{H}/\widehat{D}$ des particules reste inchangé (c.-à-d. $\widehat{H}/\widehat{D}_{Al_2O_3}$ pour la bicouche Ag/Al₂O₃ et $\widehat{H}/\widehat{D}_{Y_2O_3}$ pour la bicouche Ag/Y₂O₃), et en utilisant d'autre part les paramètres (densité de particules d , diamètre moyen $\langle D \rangle$ et distance moyenne entre particules $\langle L \rangle$) de la bicouche Ag/BN. Il apparaît que les positions spectrales des résonances des bicouches Ag/Al₂O₃ et Ag/Y₂O₃,

II.2 Etude des bicouches Ag – 3 nm/X obtenues par évaporation thermique

simulés avec leur rapport d'aspect H/D respectif et en utilisant les paramètres structuraux (d , $\langle D \rangle$ et $\langle L \rangle$) de la bicouche Ag/BN, sont très proches de celles des spectres expérimentaux des bicouches Ag/Al₂O₃ et Ag/Y₂O₃ avec un décalage de l'ordre de 10 nm. Ces résultats suggèrent donc que les écarts de H/D observés par l'analyse HAADF sont significatifs puisque leur prise en compte est nécessaire pour expliquer les différences observées sur les positions spectrales des résonances plasmon.

Toutefois, il est important de noter que les mesures du facteur de transmission ont été réalisées sur des films minces nanocomposites déposés sur un substrat de silice fondue tandis que les paramètres morphologiques utilisés pour leur simulation ont été obtenus par l'analyse quantitative HAADF-STEM des mêmes échantillons déposés sur un substrat de C amorphe. Or, il est bien connu que la morphologie et l'organisation des nanoparticules qui nucléent sur des surfaces *cristallines* peuvent être affectées par la nature du substrat [22]. Cependant, lors de précédents travaux concernant l'étude de la croissance de nanoparticules dispersées dans des matrices *amorphes* [2] ainsi qu'au cours de ces travaux de thèse (section 3.2), il a été mis en évidence que ce sont principalement la taille et la densité des particules qui sont affectées par la nature du substrat alors que leur forme H/D est influencée plutôt par la nature de la couche de recouvrement. En conséquence, la très bonne correspondance entre les facteurs de transmission spectrale expérimentaux et les simulations suggère d'une part que les nanoparticules d'argent sont quasiment pures (validant également les résultats de diffraction électronique obtenus en section 2.2.1), et d'autre part que leur morphologie est pas ou peu affectée par la nature du substrat (silice fondue ou α -C). Enfin, il apparaît que les différences observées sur les résonances plasmon en fonction de la couche de recouvrement sont principalement attribuées aux effets de forme des particules.

Discussion des valeurs du coefficient d'amortissement A obtenues

Les valeurs du coefficient d'amortissement A , présentées dans le tableau II.4 et obtenues pour les simulations des spectres expérimentaux de Ag – 3 nm/X – 20 nm révèlent plusieurs informations importantes. Rappelons que A est généralement défini par $A = A_{taille} + A_{interface}$ (voir Annexe).

Tout d'abord, il apparaît que :

$$A \text{ (BN)} < A \text{ (Al}_2\text{O}_3) < A \text{ (Y}_2\text{O}_3) \quad (\text{II.8})$$

Chapitre II. Effets de recouvrement sur la morphologie et la réponse optique de nanoparticules métalliques d'argent

Or, à partir des résultats morphologiques obtenus dans le tableau II.2, il est légitime de supposer que :

$$A_{taille}(\text{BN}) \sim A_{taille}(\text{Al}_2\text{O}_3) \sim A_{taille}(\text{Y}_2\text{O}_3) \quad (\text{II.9})$$

Ainsi, les équations II.8 et II.9 nous permettent d'écrire que :

$$A_{interface}(\text{BN}) < A_{interface}(\text{Al}_2\text{O}_3) < A_{interface}(\text{Y}_2\text{O}_3) \quad (\text{II.10})$$

Ceci traduit donc un amortissement à l'interface Ag/BN moins important que ceux présents aux interfaces Ag/Al₂O₃ et Ag/Y₂O₃. Ce phénomène pourrait être attribué à une interdiffusion à l'interface Ag/matrice plus forte avec l'oxygène qu'avec le bore ou l'azote. En effet, il n'existe pas de composé stable Ag-B ou Ag-N, suggérant ainsi une interface Ag/BN bien définie. De plus, la formation d'oxyde d'argent (Ag₂O) est possible mais son enthalpie de formation reste bien supérieure à celle de l'alumine (Al₂O₃) ou de l'oxyde d'yttrium (Y₂O₃) (tableau II.5), si bien que sa formation à l'interface Ag/Al₂O₃ ou Ag/Y₂O₃ est possible mais peu favorable. Ainsi, il se peut qu'il n'y ait pas de composé Ag₂O bien défini mais que des interactions chimiques entre les atomes d'oxygène et d'argent suffisent à amortir le phénomène de résonance en affaiblissant les oscillations du nuage électronique de l'argent.

composés	$-\Delta H_{298K}$ (kJ)
Al ₂ O ₃	1678, 2
Y ₂ O ₃	1906, 7
Ag ₂ O	30, 6

Tableau II.5 – Enthalpies de formation des différents composés [23].

2.4 Influence de la quantité de métal déposée

Comme nous l'avons vu dans la section 2.2.4, le processus de recouvrement des particules d'argent mène à une dépendance en taille du rapport d'aspect, qui se caractérise par une réduction significative de H/D avec l'augmentation du diamètre D des particules. Ceci implique donc qu'il est envisageable de contrôler la réponse optique des particules simplement en modifiant leur taille moyenne. Dans la littérature [10, 22, 24–28] et lors de précédents travaux [2, 8, 14],

II.2 Etude des bicouches Ag – 3 nm/X obtenues par évaporation thermique

il a été montré que la taille moyenne de particules d'argent supportées pouvait être ajustée en choisissant convenablement l'épaisseur nominale de métal déposé. Nous proposons donc dans cette section d'étudier l'influence de la quantité d'argent déposée sur la réponse optique des particules.

2.4.1 Analyse structurale

Les figures II.21 (a) et (b) présentent des vues planes HAADF-STEM de bicouches Ag – 2 nm/BN et Ag – 6 nm/BN. Les histogrammes de taille correspondant à chacune des bicouches sont présentés sur la figure II.21 (c) et les paramètres morphologiques (d , τ , $\langle L \rangle$, $\langle D \rangle$, σ_D , $\langle a/b \rangle$, $\langle H \rangle$, σ_H , $\langle H/D \rangle$ et t_{Ag}) issus de l'analyse HAADF sont regroupés dans le tableau II.6. Pour comparaison, nous avons ajouté les valeurs obtenues précédemment pour la bicouche Ag – 3 nm/BN.

épaisseur nominale	d (μm^{-2})	τ (%)	$\langle L \rangle$ (nm)	$\langle D \rangle$ (nm)	σ_D (nm)	$\langle a/b \rangle$	$\langle H \rangle$ (nm)	σ_H (nm)	$\langle H/D \rangle$	t_{Ag} (nm)
2 nm	5807	30,1	14,89	8,80	1,72	0,85	5,61	0,83	0,74	1,60
3 nm	3859	36,1	18,93	10,79	2,62	0,84	7,20	1,17	0,71	2,18
6 nm	1737	38,8	32,58	17,09	7,30	0,82	8,27	3,20	0,64	5,32

Tableau II.6 – Paramètres morphologiques de l'analyse des vues planes HAADF-STEM de la figure II.21.

Il apparaît clairement que l'augmentation de la quantité d'argent mène à une diminution de la densité de particules associée à une augmentation de la distance moyenne entre particules $\langle L \rangle$, de leur diamètre moyen $\langle D \rangle$ et à un élargissement des distributions de taille (diamètre et hauteur), caractéristique du régime de coalescence [11, 27]. De plus, une augmentation de la quantité de métal déposée entraîne une augmentation de l'anisotropie de forme dans le plan (c.-à-d. une diminution du rapport d'aspect moyen projeté $\langle a/b \rangle$) et hors du plan (c.-à-d. une diminution du rapport d'aspect moyen $\langle H/D \rangle$). L'analyse des corrélations entre le diamètre dans le plan D des nanoparticules et leur hauteur H ou leur rapport d'aspect H/D (figures II.21 (d) et (e)) permet de constater que la variation de la hauteur H et de la forme H/D des particules en fonction de leur taille ne dépend pas de la quantité de métal déposée. Nous avons également vérifié que cette tendance était observée dans le cas des nanoparticules d'argent recouvertes par une couche d' Al_2O_3 et d' Y_2O_3 (résultats non présentés ici). En conséquence, lorsque la quantité d'argent déposée augmente, le rapport d'aspect moyen $\langle H/D \rangle$ des particules

Chapitre II. Effets de recouvrement sur la morphologie et la réponse optique de nanoparticules métalliques d'argent

diminue fortement passant de 0,74 pour une épaisseur nominale de 2 nm, à 0,71 pour une épaisseur nominale de 3 nm et 0,64 pour une épaisseur nominale de 6 nm (tableau II.6).

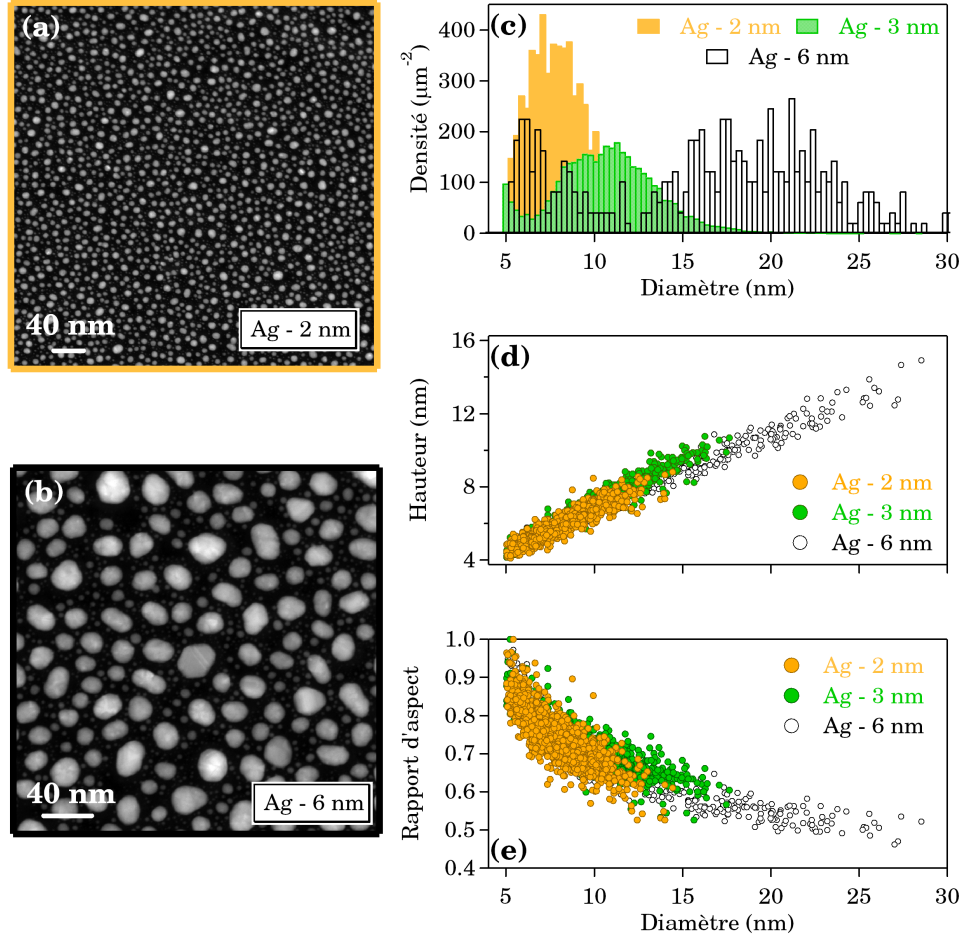


Figure II.21 – Image HAADF-STEM en vue plane des bicouches (a) Ag – 2 nm/BN – 20 nm et (b) Ag – 6 nm/BN – 20 nm. (c) Histogrammes de taille des particules d'argent. Corrélation entre le diamètre dans le plan D des nanoparticules d'argent et leur (d) hauteur H et (e) leur rapport d'aspect H/D .

2.4.2 Réponse et modélisation optique

La figure II.22 présente les spectres du facteur de transmission expérimentaux (symboles) et simulés (lignes continues) des bicouches Ag – 2 nm/BN et Ag – 6 nm/BN obtenus avec les paramètres donnés dans le tableau A.1 en Annexe. Les indices de réfraction n et les coefficients d'absorption k dans le plan horizontal (x, y) des couches effectives nanocomposites Ag – 2 nm/BN et Ag – 6 nm/BN ont été calculés et sont présentés sur la figure A.16 en Annexe.

II.2 Etude des bicouches Ag – 3 nm/X obtenues par évaporation thermique

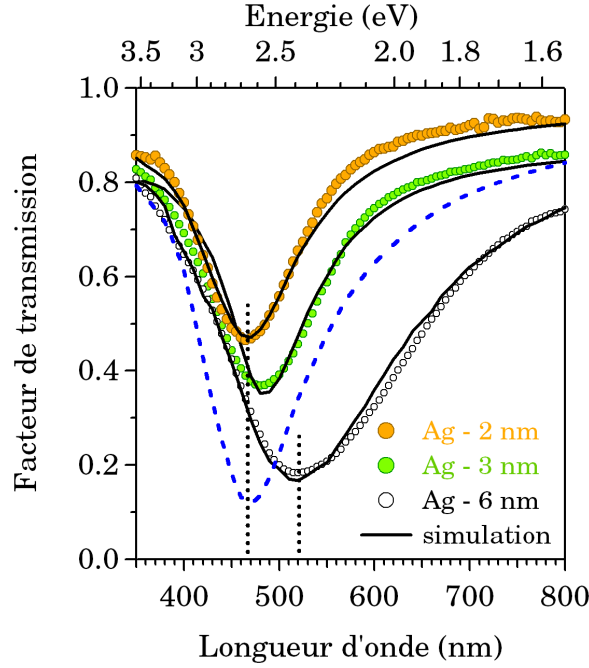


Figure II.22 – Spectres du facteur de transmission expérimentaux (symboles) et simulés (ligne continue) des bicouches Ag – 2 nm/BN – 20 nm, Ag – 3 nm/BN – 20 nm et Ag – 6 nm/BN – 20 nm. La ligne en tiret bleu représente le spectre optique de la bicouche Ag – 6 nm simulé en utilisant le rapport d’aspect $\widehat{H/D}$ de la bicouche Ag – 2 nm.

Pour une augmentation de l’épaisseur nominale de 2 à 6 nm, on observe un décalage de la résonance plasmon de 467 nm à 521 nm. Notons que les spectres expérimentaux sont très bien reproduits, confirmant une fois de plus que l’analyse HAADF qui a permis d’obtenir les paramètres morphologiques du tableau A.1 en Annexe est une méthode précise et rigoureuse, et d’autre part que le modèle optique de Yamaguchi *et al.* employé pour la modélisation des spectres optiques reste tout à fait approprié et adapté à nos systèmes. Les coefficients d’amortissement A obtenus pour simuler les spectres expérimentaux sont : $A = 1,4$ pour la bicouche Ag – 2 nm et $A = 1$ pour la bicouche Ag – 6 nm. Cette diminution de l’amortissement A pourrait être attribuée à une diminution des effets de taille, c.-à-d. à une diminution du rapport surface-sur-volume des particules, lorsque la quantité de métal déposée augmente.

La figure II.22 présente également (spectre en pointillé bleu) le spectre du facteur de transmission de la bicouche Ag – 6 nm simulé en supposant que le rapport d’aspect pondéré $\widehat{H/D}$ des particules est égal à celui des particules de la bicouche Ag – 2 nm (tableau A.1) (c.-à-d. en négligeant le changement de forme des particules). Sa position spectrale est située à 471 nm, position très proche de celle de Ag – 2 nm (467 nm). De plus, nous avons vérifié que le minimum du facteur de transmission spectrale de la bicouche Ag – 6 nm simulé à l’aide des paramètres

Chapitre II. Effets de recouvrement sur la morphologie et la réponse optique de nanoparticules métalliques d'argent

$\widehat{D}$, d et $\langle L \rangle$ de la bicouche Ag – 2 nm n'était presque pas modifié. Ces résultats confirment bien que le décalage vers le rouge observé de la résonance plasmon lorsque la quantité d'argent déposée augmente est principalement dû à des effets de forme plutôt qu'à des effets de taille ou d'interactions entre particules.

Résumé

Dans cette partie, nous avons présenté les simulations des spectres expérimentaux du facteur de transmission à partir du modèle de Yamaguchi *et al.* et de l'utilisation des paramètres morphologiques déterminés par imagerie HAADF-STEM. Un très bon accord entre les spectres expérimentaux et simulés a pu être obtenu, confirmant d'une part la validité de notre analyse HAADF des micrographies présentée en section 2.2.3 et d'autre part que les particules d'argent ne sont ni oxydées, ni nitrurées au cours de leur recouvrement par BN, Al₂O₃ et Y₂O₃ (même si des interactions chimiques entre la matrice diélectrique et les atomes d'argent présents à la surface des particules ne sont pas à exclure). De plus, nous avons montré qu'il est possible de contrôler la réponse optique de particules en jouant sur leur taille moyenne (donc sur leur forme), c.-à-d. sur l'épaisseur nominale de métal déposé. Plus la quantité de métal déposé augmente, plus l'anisotropie de forme (dans le plan et hors du plan) augmente et plus la résonance plasmon se déplace vers les grandes longueurs d'onde. La variation du rapport d'aspect H/D en fonction de D reste indépendante de la quantité de métal déposé. Enfin, des simulations des spectres expérimentaux du facteur de transmission ont permis de montrer que les écarts de H/D observés par analyse HAADF-STEM sont significatifs et d'associer principalement le changement de forme des particules métalliques au décalage vers le rouge observé des résonances plasmon pour les bicouches Ag/Al₂O₃ et Ag/Y₂O₃ comparées à la résonance plasmon obtenue avec la bicouche Ag/BN (figure II.22).

3 Expériences complémentaires

Pour mettre en évidence les différents processus thermodynamiques, mécaniques, cinétiques, chimiques... possibles lors du changement de forme des particules au cours de leur recouvrement, nous proposons dans cette dernière partie plusieurs études. Des éléments importants sont ici présentés et vont permettre d'interpréter et de discuter nos résultats de l'analyse HAADF-STEM.

3.1 Influence des conditions d'élaboration

Dans la partie précédente, nous avons mis en évidence une influence de la couche de recouvrement sur la morphologie des particules d'argent élaborées par **évaporation thermique par faisceau d'électrons**. Ces effets de recouvrement sur la morphologie des particules dépendent-ils des conditions d'élaboration? Afin de répondre à cette question, nous avons analysé les paramètres structuraux de particules d'argent élaborées par **pulvérisation ionique** ainsi que leur réponse optique.

Les figures II.23 (a), (b) et (c) présentent des vues planes HAADF-STEM de bicouches Ag – 3,8 nm/BN, Ag – 3,8 nm/Al₂O₃ et Ag – 3,8 nm/Y₂O₃ élaborées par pulvérisation par faisceau d'ions. Pour rappel, les vitesses de dépôt respectives et les énergies cinétiques moyennes sont présentées dans le tableau II.1 p. 68. Les histogrammes de taille correspondant à chacune des bicouches sont présentés sur la figure II.23 (d) et les paramètres morphologiques issus de l'analyse HAADF sont regroupés dans le tableau II.7. Comme précédemment, il n'apparaît pas d'importantes modifications des paramètres morphologiques *dans le plan* (distribution de diamètre, distance moyenne entre particules $\langle L \rangle$) en fonction de la nature de la couche diélectrique déposée. De plus, l'analyse des corrélations entre le diamètre dans le plan D des nanoparticules et leur hauteur H (figure II.23 (e)) ou leur rapport d'aspect H/D (figure II.23 (f)) permet de constater que la variation de la hauteur et de la forme des particules en fonction de leur taille dépend de la nature de la matrice de recouvrement. Plus précisément, le rapport d'aspect moyen $\langle H/D \rangle$ varie de 0,69 pour Ag – 3,8 nm/BN à 0,53 pour Ag – 3,8 nm/Y₂O₃, associé à une augmentation de l'anisotropie de forme dans le plan (c.-à-d. une diminution du rapport d'aspect projeté a/b). Ces effets de recouvrement sur la morphologie des particules sont qualitativement similaires à ceux observés dans la section précédente lors de l'analyse HAADF de bicouches Ag/diélectrique élaborées par évaporation thermique par faisceau d'électrons. Toutefois, il n'est pas possible de comparer quantitativement ces résultats avec ceux issus de l'analyse de bicouches élaborées par évaporation thermique par faisceau d'électrons, car trop de para-

mètres (quantité de métal déposé, énergie cinétique des espèces déposées, vitesse de dépôt, ...) différent.

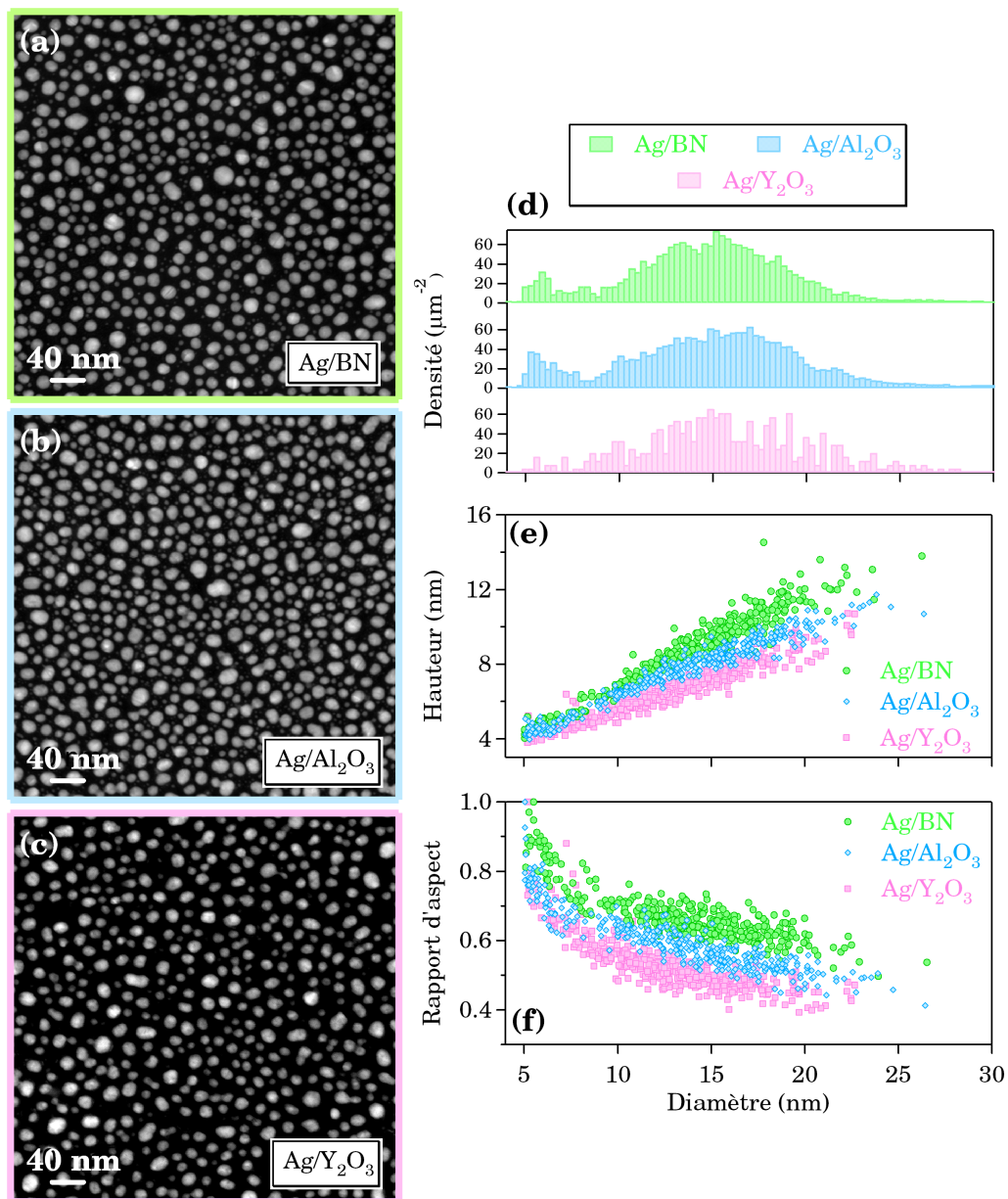


Figure II.23 – Vues planes HAADF-STEM de bicouches (a) Ag – 3,8 nm/BN – 20 nm, (b) Ag – 3,8 nm/Al₂O₃ – 20 nm et (c) Ag – 3,8 nm/Y₂O₃ – 20 nm élaborées par pulvérisation ionique. (d) Histogrammes des diamètres correspondants. Corrélation entre le diamètre dans le plan D des nanoparticules d'argent et (e) leur hauteur H et (f) leur rapport d'aspect H/D .

II.3 Expériences complémentaires

films étudiés	d (μm^{-2})	τ (%)	$\langle L \rangle$ (nm)	$\langle D \rangle$ (nm)	σ_D (nm)	$\langle a/b \rangle$	$\langle H \rangle$ (nm)	σ_H (nm)	$\langle H/D \rangle$	t_{Ag} (nm)
Ag/BN	2261	40,6	23,87	15,03	3,74	0,82	8,95	1,78	0,69	3,11
Ag/Al ₂ O ₃	2376	43,4	24,44	15,21	4,30	0,76	8,06	2,86	0,59	3,16
Ag/Y ₂ O ₃	1931	37,1	25,28	15,65	4,10	0,74	7,52	1,88	0,53	1,75

Tableau II.7 – Paramètres morphologiques de l’analyse des vues planes HAADF-STEM de la figure II.23.

Les réponses optiques des bicouches Ag – 3,8 nm/X élaborées par pulvérisation ionique (non présentées) ont été simulées à l’aide du modèle de Yamaguchi et en utilisant les paramètres structuraux du tableau A.2 en Annexe. Dans le cas des bicouches Ag/BN et Ag/Al₂O₃, un très bon accord entre les simulations et les spectres expérimentaux a été obtenu. Cependant il n’a pas été possible de simuler convenablement le spectre du facteur de transmission de la bicouche Ag/Y₂O₃. En effet, une évolution temporelle de l’échantillon a été observée entraînant la modification des paramètres structuraux et donc des propriétés optiques de la bicouche Ag/Y₂O₃. Les coefficients d’amortissement A obtenus pour simuler les spectres expérimentaux sont les suivants : $A = 1$ pour la bicouche Ag/BN et $A = 1,25$ pour la bicouche Ag/Al₂O₃. Comme observé dans le cas de bicouches élaborées par évaporation thermique, ces valeurs de A confirment que l’amortissement lors du recouvrement des nanoparticules d’argent par une couche de BN est plus faible que celui présent lors du recouvrement par une couche d’Al₂O₃. Ces résultats montrent ainsi que les effets de recouvrement sur la morphologie des particules sont présents quelles que soient nos conditions d’élaboration employées, suggérant ainsi que les changements de morphologie des particules sont liés à la nature des matériaux et que les processus mis en jeu sont pilotés par des effets thermodynamiques (c.-à-d. la minimisation des énergies d’interface).

3.2 Influence d’une couche tampon

La présence d’une couche tampon entre les particules et le substrat entraîne-t-elle des modifications du rapport d’aspect H/D des particules ? Y a-t-il un effet de la couche de recouvrement sur la morphologie des particules si la croissance de ces dernières a lieu sur des substrats différents ? Afin de répondre à ces questions, nous avons étudié l’influence de la présence d’une couche tampon sur les paramètres morphologiques des particules et sur leur réponse optique.

La figure II.24 présente les images HAADF-STEM en vue plane de la bicouche Ag – 3,8 nm/BN (AB) (a) et des tricouches (b) Si₃N₄ – 12 nm/Ag – 3,8 nm/BN (SAB) et (c) Si₃N₄ – 12

Chapitre II. Effets de recouvrement sur la morphologie et la réponse optique de nanoparticules métalliques d'argent

nm/Ag – 3,8 nm/ Al_2O_3 (SAA) élaborées par pulvérisation ionique. Les histogrammes de diamètre et de hauteur sont présentés sur la figure II.24 (d) et (e) et les paramètres morphologiques issus de l'analyse HAADF de ces bi/tricouches sont regroupés dans le tableau II.8.

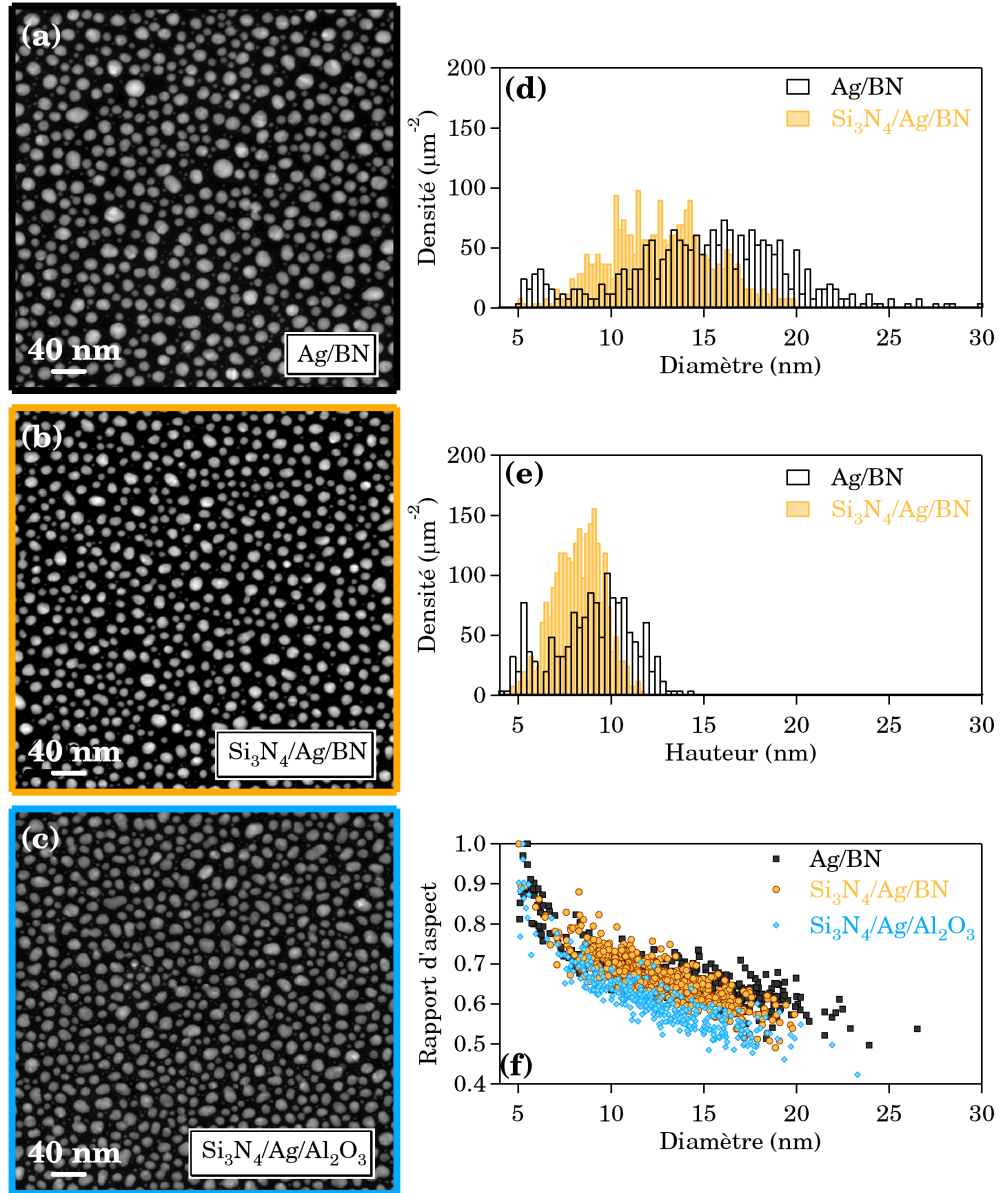


Figure II.24 – Image HAADF-STEM en vue plane de la bicouche (a) Ag – 3,8 nm/BN – 20 nm et des tricouches (b) Si_3N_4 /Ag – 3,8 nm/BN – 20 nm et (c) Si_3N_4 /Ag – 3,8 nm/ Al_2O_3 – 20 nm élaborées par pulvérisation ionique. (d) et (e) Histogrammes de tailles correspondants. (f) Corrélation entre le diamètre dans le plan D des nanoparticules d'argent et leur rapport d'aspect H/D .

II.3 Expériences complémentaires

Il apparaît clairement que la présence d'une couche tampon de Si_3N_4 mène à une augmentation de la densité d des particules d'argent et à des distributions de diamètre et de hauteur plus étroites avec des valeurs moyennes $\langle D \rangle$ et $\langle H \rangle$ plus faibles. La figure II.24 (f) présente la variation des rapports d'aspect des particules en fonction de leur diamètre lorsque une couche tampon est présente ou non. Nous pouvons constater, qu'à nature de couche de recouvrement identique, la présence de la couche tampon de Si_3N_4 n'entraîne pas de modification du rapport d'aspect H/D des particules en fonction de leur diamètre D . Les effets de recouvrement observés dans le cas des bicouches $\text{Ag} - 3,8 \text{ nm}/\text{X}$ restent donc présents dans le cas de tricouches $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag} - 3,8 \text{ nm}/\text{X}$.

	d (μm^{-2})	τ (%)	$\langle L \rangle$ (nm)	$\langle D \rangle$ (nm)	σ_D (nm)	$\langle a/b \rangle$	$\langle H \rangle$ (nm)	σ_H (nm)	$\langle H/D \rangle$	t_{Ag} (nm)
AB	2261	40,6	23,87	15,03	3,74	0,82	8,95	1,78	0,69	3,11
SAB	2756	35,1	20,06	12,91	2,96	0,82	7,90	1,38	0,68	2,97
SAA	2936	39,6	21,35	13,74	3,93	0,75	8,21	1,48	0,64	3,3

Tableau II.8 – Paramètres morphologiques de l'analyse des vues planes HAADF-STEM de la figure II.24.

La figure II.25 présente les spectres du facteur de transmission expérimentaux et calculés de la bicouche $\text{Ag} - 3,8 \text{ nm}/\text{BN}$ et des tricouches $\text{Si}_3\text{N}_4 - 12 \text{ nm}/\text{Ag} - 3,8 \text{ nm}/\text{BN}$ et $\text{Si}_3\text{N}_4 - 12 \text{ nm}/\text{Ag} - 3,8 \text{ nm}/\text{Al}_2\text{O}_3$. On observe une bande de résonance plasmon située à 548 nm pour la tricouche $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{BN}$, à comparer de manière directe avec celle de la bicouche Ag/BN située à 490 nm. Comme il vient d'être montré par l'analyse HAADF-STEM, la présence d'une couche tampon de Si_3N_4 n'a pas d'influence sur la morphologie des particules, si bien que le décalage de la résonance plasmon vers le rouge dans le cas de la tricouche peut être légitimement attribué à une augmentation de l'indice environnant de la couche tampon de Si_3N_4 d'indice élevé $n = 2,1$ (à 600 nm) par rapport à celui de la silice $n = 1,42$ (à 600 nm). D'autre part, les coefficients d'amortissement A obtenus pour simuler les spectres expérimentaux sont $A = 1,4$ pour la tricouche $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{BN}$ et $A = 1,8$ pour la tricouche $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Comme dans le cas des bicouches Ag/X , il apparaît que l'amortissement lors du recouvrement des nanoparticules d'argent par une couche de BN est plus faible que celui présent lors du recouvrement par une couche d' Al_2O_3 . Par ailleurs, ces valeurs de A sont supérieures à celles obtenues dans le cas de bicouches. Cette augmentation de l'amortissement A dans le cas de tricouches pourrait être attribuée à une diminution de la taille des particules d'argent (tableau II.8), et donc à une augmentation de A_{taille} (c.-à-d. à une augmentation du rapport surface/volume).

Chapitre II. Effets de recouvrement sur la morphologie et la réponse optique de nanoparticules métalliques d'argent

Nous avons donc montré dans cette partie que la présence d'une couche tampon de Si_3N_4 n'influence pas la morphologie des particules, mais entraîne uniquement des modifications de leur densité surfacique et de leur taille. Ce constat fournit donc des arguments importants qui rendent raisonnables la comparaison entre les propriétés structurales de bicouches déposées sur du C amorphe et leur réponse optique déterminée à partir des mêmes bicouches déposées sur de la silice fondue. De plus, les effets de recouvrement sont présents quelle que soit la nature de la surface sur laquelle a lieu la croissance (C, SiO_2 ou Si_3N_4 amorphe).

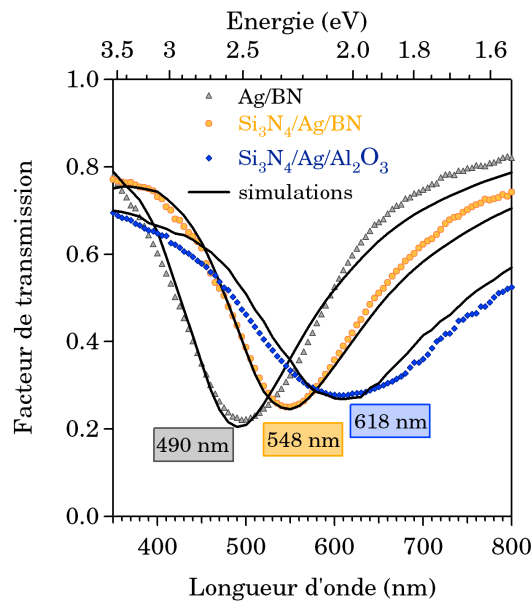


Figure II.25 – Spectres expérimentaux (symbole) et simulés (ligne continue) de la bicouche Ag – 3,8 nm/BN – 20 nm et des tricouches Si_3N_4 – 12 nm/Ag – 3,8 nm/BN – 20 nm et Si_3N_4 – 12 nm/Ag – 3,8 nm/ Al_2O_3 – 20 nm.

3.3 Influence de la vitesse de dépôt de la couche de recouvrement

Afin de rendre compte d'éventuelles limitations cinétiques présentes lors du changement de forme des particules, nous avons étudié la variation de la morphologie des particules et de leur réponse optique en fonction de la vitesse de dépôt de la couche de recouvrement (la vitesse de recouvrement a été augmentée de $v = 0,05$ nm/s à $v = 0,5$ nm/s).

Les figures II.26 (a) et (b) présentent les vues planes HAADF-STEM de bicouches Ag – 3 nm/ Al_2O_3 – 20 nm élaborées par évaporation thermique avec une vitesse de recouvrement des particules par la couche d' Al_2O_3 de (a) $v = 0,05$ nm/s et (b) $v = 0,5$ nm/s. Les histogrammes de hauteur et de diamètre correspondants sont représentés sur les figures II.26 (c) et (d) et les paramètres morphologiques issus de l'analyse HAADF sont regroupés dans le tableau II.9.

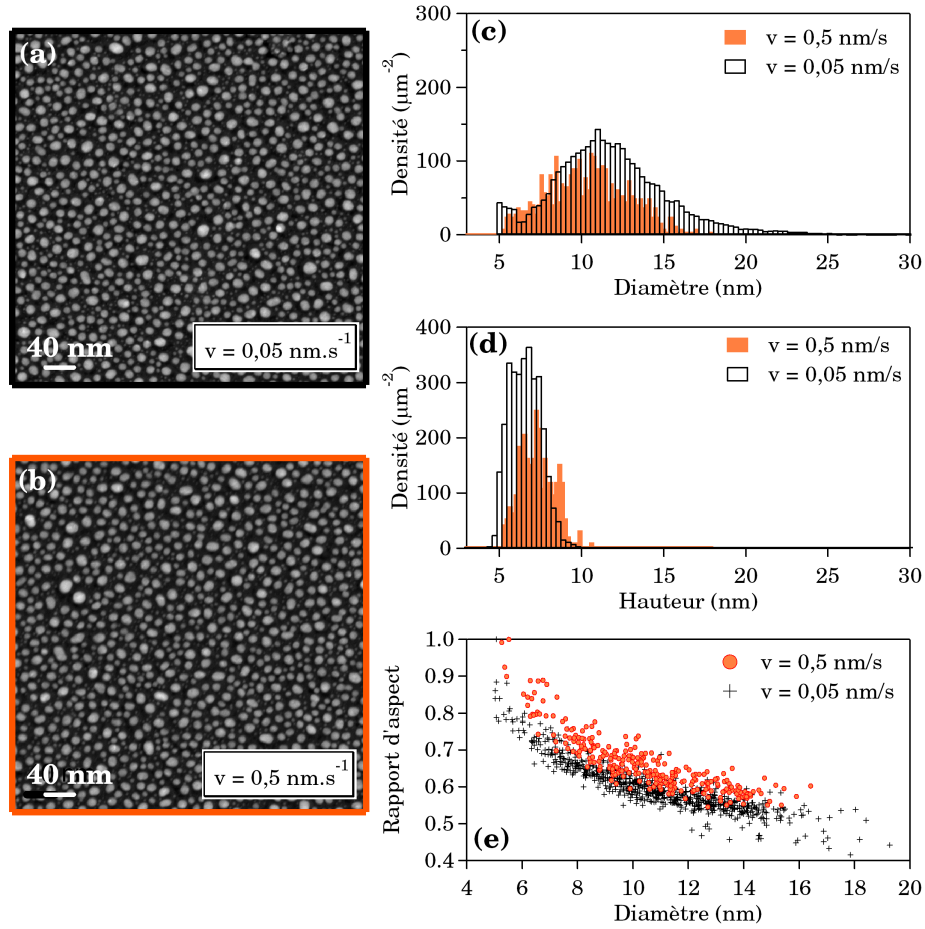


Figure II.26 – Image HAADF-STEM en vue plane des particules d’argent recouvertes par 20 nm d’ Al_2O_3 à (a) $v = 0.05 \text{ nm/s}$ et (b) $v = 0.5 \text{ nm/s}$. (c) et (d) représentent les histogrammes de diamètre et de hauteur des particules d’argent. (e) Corrélation entre le diamètre dans le plan D des nanoparticules et leur rapport d’aspect H/D .

Il apparaît clairement qu’une augmentation de la vitesse de recouvrement mène à une diminution du diamètre D et à une augmentation de leur hauteur H , et par conséquent à un rapport d’aspect H/D plus élevé (figure II.26 (e)).

vitesse	d	τ	$\langle L \rangle$	$\langle D \rangle$	σ_D	$\langle a/b \rangle$	$\langle H \rangle$	σ_H	$\langle H/D \rangle$	t_{Ag}
	(μm^{-2})	(%)	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)		
0,05 nm/s	3369	37,8	19,77	11,80	2,97	0,79	7,13	1,23	0,65	2,33
0,5 nm/s	3276	37,5	19,12	10,43	2,77	0,83	7,34	1,63	0,69	2,63

Tableau II.9 – Paramètres morphologiques de l’analyse des vues planes de la figure II.26.

Chapitre II. Effets de recouvrement sur la morphologie et la réponse optique de nanoparticules métalliques d'argent

La figure II.27 présente les spectres du facteur de transmission expérimentaux et simulés des particules d'argent recouvertes par 20 nm d' Al_2O_3 pour une vitesse de recouvrement $v = 0,5$ nm/s et $v = 0,05$ nm/s. L'augmentation de la vitesse de recouvrement est associée à une diminution de la longueur d'onde de résonance. Signalons que nous avons vérifié que les propriétés optiques de la matrice d' Al_2O_3 ne dépendent pas de la vitesse de dépôt. Ce décalage vers les faibles longueurs d'onde lorsque la vitesse de recouvrement augmente est donc dû à l'augmentation de leur rapport d'aspect H/D . Ce comportement met en évidence le rôle d'effets cinétiques qui limitent les processus de changement de forme des particules durant leur recouvrement. En effet, le dépôt d' Al_2O_3 à $v = 0,5$ nm/s est suffisamment rapide pour « figer » les particules dans une forme plus isotrope que lorsque le dépôt est réalisé à 0,05 nm/s. Ainsi, on peut penser que la loi de variation de la forme des particules $H/D = f(D)$ avant leur recouvrement est très proche de celle observée pour une vitesse de recouvrement $v = 0,5$ nm/s (figure II.26 (e)). Ces résultats suggèrent une tendance vers un aplatissement général des particules lorsqu'elles sont recouvertes par une couche diélectrique, et de manière d'autant plus prononcée que la vitesse de recouvrement est faible.

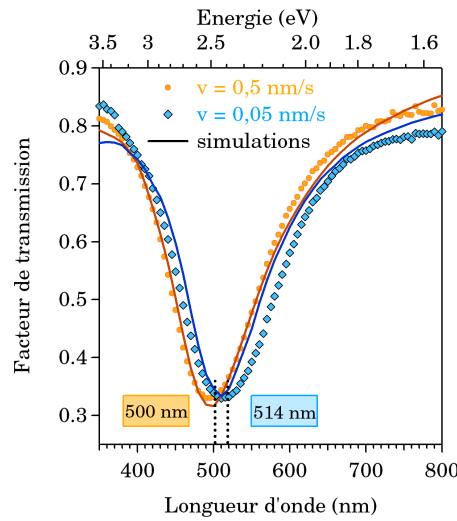


Figure II.27 – Spectres optiques expérimentaux (symboles) et simulés (ligne continue) de particules d'argent recouvertes par Al_2O_3 à $v = 0,5$ nm/s et $v = 0,05$ nm/s.

3.4 Cas de nanoparticules d'or

Les effets de recouvrement sur la morphologie des particules d'argent et donc sur leur réponse optique dépendent-ils de la nature (et donc des propriétés) du métal ? Pour répondre à cette question, nous avons étudié l'influence de la couche de recouvrement sur la morphologie de

II.3 Expériences complémentaires

particules d'or élaborées par évaporation thermique par faisceau d'électrons dans les mêmes conditions que les bicouches Ag – 3 nm/X – 20 nm. L'or a été retenu comme candidat pour ses propriétés physico-chimiques très différentes de l'argent, en particulier pour sa grande inertie chimique et sa faible mobilité comparé à l'argent.

Une analyse quantitative des images HAADF-STEM en vue plane présentées sur la figure II.28, similaire à celle relative aux nanoparticules d'argent en section 2.2.4, a été réalisée. Les caractéristiques morphologiques de ces particules sont présentées dans le tableau II.10. Dans le cas de particules d'or, les distributions de diamètre et les distances moyennes entre particules sont plus grandes que dans le cas de particules d'argent. De plus l'anisotropie dans le plan (c.-à-d. le rapport d'aspect projeté a/b) est plus élevée. Ces résultats sont attribués à la plus faible mobilité de l'or à 200°C par rapport à celle de l'argent, c.-à-d. à des processus de diffusion de particules et d'atomes plus lents, ainsi que des temps de relaxation plus longs que dans le cas de l'argent [29].

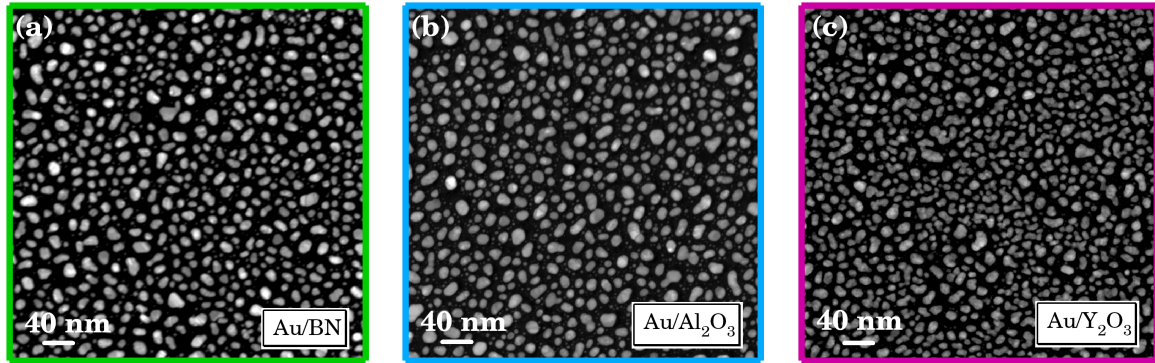


Figure II.28 – (a) Au – 3 nm/BN – 20 nm, (b) Au – 3 nm/Al₂O₃ – 20 nm et (c) Au – 3 nm/Y₂O₃ – 20 nm.

couche	d	τ	$\langle L \rangle$	$\langle D \rangle$	σ_D	$\langle a/b \rangle$	$\langle H \rangle$	σ_H	$\langle H/D \rangle$	t_{Au}
diélectrique	(μm^{-2})	(%)	(nm)	(nm)	(nm)		(nm)	(nm)		
BN	2237	37,3	24,90	14,42	4,07	0,69	7,79	1,37	0,59	2,61
Al ₂ O ₃	2487	40,4	23,39	14,11	3,92	0,74	6,98	1,65	0,59	2,56
Y ₂ O ₃	2798	43,4	20,48	13,33	4,22	0,63	6,01	0,86	0,58	2,20

Tableau II.10 – Résultats morphologiques obtenus de l'analyse HAADF-STEM des bicouches Au/diélectrique de la figure II.28.

Chapitre II. Effets de recouvrement sur la morphologie et la réponse optique de nanoparticules métalliques d'argent

La figure II.29 présente les rapports d'aspect des particules d'or en fonction de leur diamètre pour chaque couche diélectrique de recouvrement. Il apparaît une variation en fonction de D similaire à celle observée dans le cas des nanoparticules d'argent, à savoir une diminution du rapport d'aspect H/D lorsque le diamètre D des particules augmente. Cependant, aucune influence de la couche de recouvrement sur la forme des particules d'or n'est observée avec un même rapport d'aspect H/D moyen de l'ordre de 0,59, plus faible que celui observé dans le cas de nanoparticules d'argent.

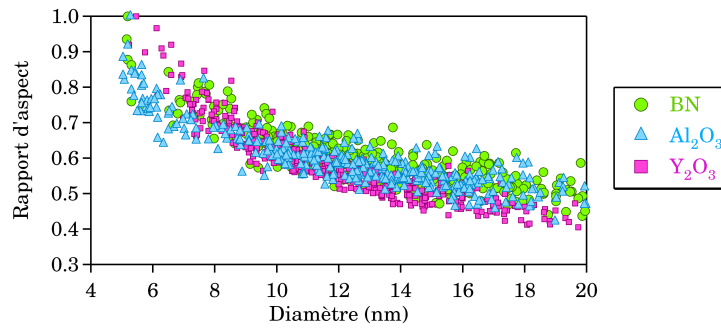


Figure II.29 – Evolution du rapport d'aspect H/D des particules d'or recouvertes par BN, Al_2O_3 et Y_2O_3 en fonction de leur diamètre D .

La modélisation des spectres du facteur de transmission expérimentaux a ensuite été réalisée à l'aide du modèle de Yamaguchi en intégrant les résultats HAADF et en utilisant A comme seul paramètre d'ajustement (figure II.30).

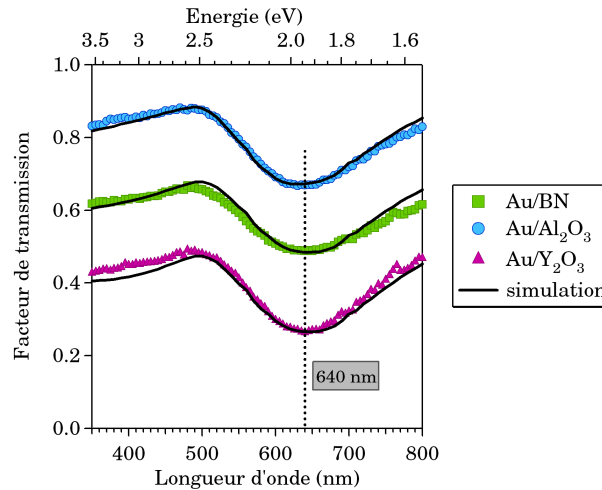


Figure II.30 – Spectres du facteur de transmission expérimentaux et simulés des bicouches Au - 3 nm/BN - 20 nm, Au - 3 nm/ Al_2O_3 - 20 nm et Au - 3 nm/ Y_2O_3 - 20 nm. Pour une meilleure lisibilité, le spectre du facteur de transmission de Au/ Al_2O_3 (resp. Au/ Y_2O_3) est déplacé verticalement de +0,2 (resp. de -0,2) par rapport au spectre du facteur de transmission de Au/BN.

Dans chaque cas, on observe une bande de résonance plasmon située au même endroit, à $\lambda = 640$ nm. La très bonne concordance entre les résultats expérimentaux et simulés rend compte une nouvelle fois des morphologies similaires des nanoparticules d'or quelle que soit la nature du substrat (C amorphe et silice fondue). Enfin, il est intéressant de noter que dans chaque cas, le meilleur ajustement des spectres expérimentaux a été obtenu pour un même coefficient d'amortissement $A = 2$. Cela signifie que les effets de taille et d'interface sont les mêmes quelle que soit la matrice diélectrique qui recouvre les particules. Ceci est peu surprenant compte tenu de l'inertie de l'or vis-à-vis de l'oxygène et de l'azote. Les résultats de cette partie suggèrent donc d'une part que même si des effets thermodynamiques sont à l'origine des variations morphologiques en fonction de D observées, des effets cinétiques importants (liés à la faible mobilité de l'or) les limitent considérablement. D'autre part, les variations similaires quelle que soit la nature de la couche de recouvrement et les résultats optiques laissent sous-entendre que les particules d'or ont la même forme avant et après recouvrement, confirmant ainsi les résultats observés dans la section précédente sur l'influence de la vitesse de recouvrement, à savoir que la forme des particules avant recouvrement dépend de leur taille, et qu'elle ne correspond donc pas à celle décrite par la construction de Wulff (chapitre I, section 3.4.1).

3.5 Etude de la rugosité corrélée par GISAXS

3.5.1 Introduction

Comme mentionné dans la section 1.4, p. 68, la plupart des échantillons étudiés ont été analysés par GISAXS sur la ligne CRG-D2AM de l'ESRF (figure II.31 (a)). L'intérêt principal de cette technique est d'obtenir, de façon non destructive, une information statistique moyenne sur l'ensemble de l'échantillon et de pouvoir faire ainsi un parallèle pertinent avec les propriétés physiques à l'échelle macroscopique [30–32].

A titre d'illustration, les figures II.31 (b), (c) et (d) présentent les clichés GISAXS de bicouches Ag – 3,8 nm/Si₃N₄ – 12 nm, Ag – 3,8 nm/Si₃N₄ – 60 nm et Ag – 3,8 nm/Si₃N₄ – 120 nm élaborées par pulvérisation ionique.

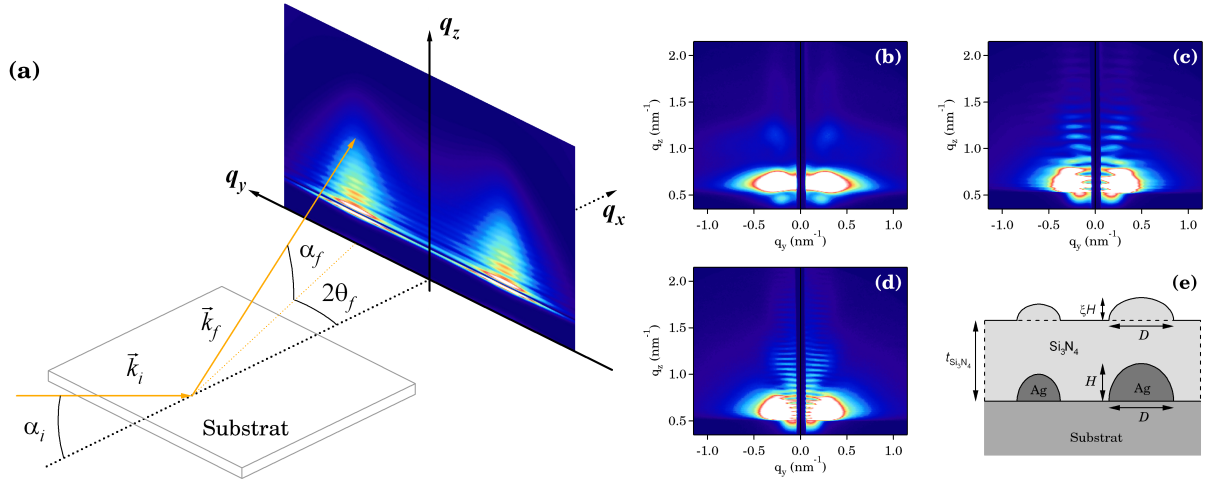


Figure II.31 – (a) Représentation schématique de la géométrie GISAXS utilisée. Clichés GISAXS de bicouches (b) Ag – 3,8 nm/Si₃N₄ – 12 nm, (c) Ag – 3,8 nm/Si₃N₄ – 60 nm et (d) Ag – 3,8 nm/Si₃N₄ – 120 nm élaborées par pulvérisation par faisceau d'ions. La longueur d'onde est fixée à 0,155 nm, l'angle d'incidence est de l'ordre de 0,5° et la caméra CCD est positionnée à 1035 mm de l'échantillon. (e) Représentation schématique des bicouches en vue transverse.

Compte tenu de la même quantité d'argent déposée et de la nature de la couche de recouvrement identique dans chaque cas (seule l'épaisseur de cette dernière diffère), la morphologie et l'organisation des nanoparticules ne sont en principe pas modifiées d'un échantillon à l'autre. L'intensité diffusée se présente sous la forme de deux lobes de part et d'autre du puits vertical, caractéristique d'une assemblée bidimensionnelle de nanoparticules [30–32]. Toutefois, elle révèle aussi des oscillations dans la direction verticale (direction parallèle à q_z sur la figure II.31 (a)), dont la période est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche de recouvrement. Un tel phénomène d'interférence ne peut se produire que si la phase entre les ondes diffusées par les particules d'argent et celles diffusées par la rugosité de surface est bien définie. Les expériences de GISAXS suggèrent donc que la rugosité de surface participe de façon notable au processus de diffusion, et confirment de manière remarquable les observations de BF-TEM. En effet, ces dernières ont permis de montrer une rugosité importante de la couche diélectrique de recouvrement, corrélée spatialement aux nanoparticules enterrées (voir section 2.2.1, p. 77).

3.5.2 Analyse quantitative de la rugosité corrélée

Pour modéliser l'intensité diffusée par une assemblée polydisperse d'objets diffusants avec une organisation à courte distance, on applique très souvent l'approximation de monodispersité

locale [33] :

$$I(\vec{q}) = \int_0^\infty N(D) P(\vec{q}) S(q_y) dD \quad (\text{II.11})$$

où $N(D)$ est la fonction de distribution de taille des objets diffusants, $P(\vec{q})$ leur facteur de forme et $S(q_y)$ le facteur de structure de l'assemblée qui caractérise leur organisation spatiale. Dans notre cas, $P(\vec{q})$ est la somme de trois termes (un terme de diffusion par les particules d'argent, un terme de diffusion par la rugosité de surface et un terme croisé d'interférence) [34] :

$$P(\vec{q}) = |F_{\text{Ag}}(\vec{q})|^2 + |F_{\text{Si}_3\text{N}_4}(\vec{q})|^2 + 2F_{\text{Ag}}(\vec{q}) \times F_{\text{Si}_3\text{N}_4}(\vec{q}) \cos(q_z t_{\text{Si}_3\text{N}_4}) \quad (\text{II.12})$$

où $t_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ est l'épaisseur de la couche de recouvrement et $|F_{\text{Ag}}(\vec{q})|^2$ (resp. $|F_{\text{Si}_3\text{N}_4}(\vec{q})|^2$) est le facteur de forme des particules d'argent (resp. de la rugosité de surface)¹².

L'analyse quantitative de tels systèmes reste relativement difficile et il convient de faire certaines approximations afin de limiter le nombre de paramètres d'ajustement. Ainsi, pour calculer $F_{\text{Ag}}(\vec{q})$ et $F_{\text{Si}_3\text{N}_4}(\vec{q})$, nous avons considéré les objets diffusants comme des hémisphères de diamètre $D_{\text{Ag}} = D_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ et de hauteur H_{Ag} et $H_{\text{Si}_3\text{N}_4} = \xi H_{\text{Ag}}$ (figure II.31 (e)), où ξ (compris entre 0 et 1) décrit le degré de corrélation entre les particules d'argent et la rugosité de surface. De plus, pour fixer les fonctions de distribution de taille $N(D)$ et de forme $H/D = f(D)$ des nanoparticules, nous avons choisi d'utiliser les résultats issus de l'analyse quantitative de l'image HAADF-STEM de la bicouche Ag – 3,8 nm/Si₃N₄ – 12 nm. Enfin, le facteur de structure $S(q_y)$ a été modélisé par un potentiel d'interaction de sphères dures de compacité η_{hs} et de diamètre $D_{hs} = C.D$ où C est une constante [33].

3.5.3 Résultats

Les courbes présentées sur les figures II.32 (a)-(c) (coupes parallèles à l'axe q_y autour de $q_z = 0,65 \text{ nm}^{-1}$) et II.32 (d)-(f) (coupes parallèles à l'axe q_z autour de $q_y = 0,26 \text{ nm}^{-1}$) indiquent que ce modèle simplifié permet d'ajuster de manière convenable les données expérimentales avec $C = 1,10$ et $\eta_{hs} = 0,48$ pour l'ensemble des bicouches et $\xi = 0,68$ pour la bicouche Ag – 3,8 nm/Si₃N₄ – 12 nm, $\xi = 0,59$ pour la bicouche Ag – 3,8 nm/Si₃N₄ – 60 nm et $\xi = 0,03$ pour la bicouche Ag – 3,8 nm/Si₃N₄ – 120 nm. Il est intéressant de noter que les oscillations verticales ne sont pas reproduites si on considère une modèle de rugosité non corrélée, c.-à-d. en ne tenant compte que des deux premiers termes de l'équation II.12.

12. Dans le cadre de la théorie de l'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA), en prenant en compte l'amplitude des champs incidents et diffusés, ascendants et descendants au sein de la bicouche, $F_{\text{Ag}}(\vec{q})$ et $F_{\text{Si}_3\text{N}_4}(\vec{q})$ s'expriment chacun sous la forme d'une somme cohérente de quatre termes [35, 36].

Chapitre II. Effets de recouvrement sur la morphologie et la réponse optique de nanoparticules métalliques d'argent

Ces résultats confirment :

- ★ la validité de la méthode d'analyse par HAADF-STEM ;
- ★ que la morphologie et l'organisation des nanoparticules sont indépendantes de l'épaisseur de la couche de recouvrement $t_{\text{Si}_3\text{N}_4}$;
- ★ que la rugosité de surface est plus ou moins corrélée à la position des nanoparticules.

Comme attendu, le degré de corrélation ξ diminue avec l'augmentation de $t_{\text{Si}_3\text{N}_4}$. Si ξ devient très faible pour $t_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 120$ nm, il est encore relativement important pour $t_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 60$ nm validant ainsi l'hypothèse d'une épaisseur homogène de la matrice diélectrique lorsque l'épaisseur est faible utilisée lors de l'analyse quantitative des images HAADF-STEM (voir section 2.2.3, p. 79). Enfin, signalons que ces effets de rugosité corrélée ont été observés quelle que soit la nature de la couche de recouvrement et quelle que soit la méthode de dépôt utilisée. En conséquence, il apparaît que les méthodes HAADF-STEM et GISAXS sont très complémentaires pour étudier les propriétés structurales de tels systèmes.

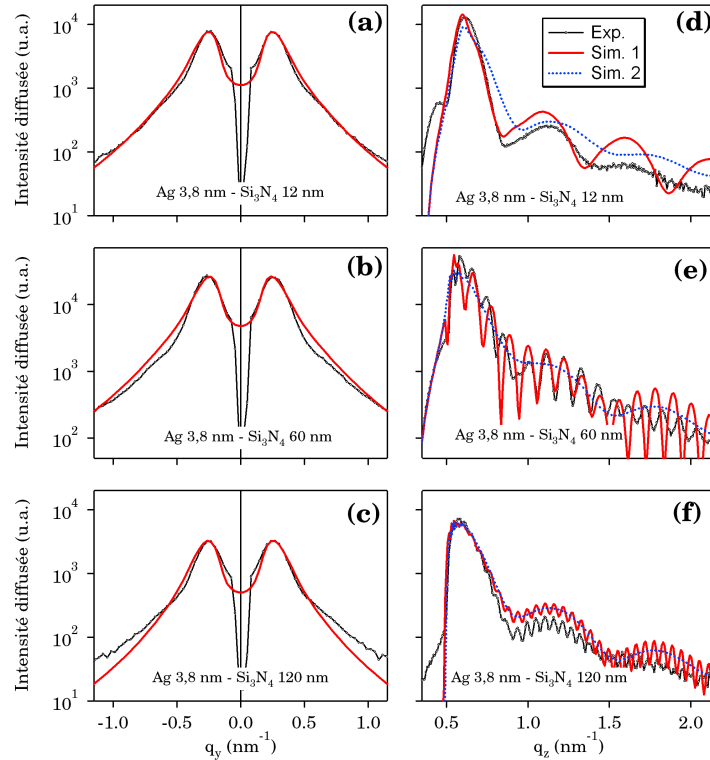


Figure II.32 – (a-c) Ajustements de coupes parallèles à l'axe q_y autour de $q_z = 0,65 \text{ nm}^{-1}$ et (d-f) parallèles à l'axe q_z autour de $q_y = 0,26 \text{ nm}^{-1}$ en supposant des modèles de rugosité corrélée (Sim. 1) et non corrélée (Sim. 2).

4 Interprétation des résultats

A partir des différentes études précédentes, une explication des effets de recouvrement observés sur la morphologie des particules dans le cas des bicouches Ag/diélectrique et tricouches $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{diélectrique}$ peut être proposée.

Au cours de l'étude de l'influence de la quantité de métal déposé (section 2.4), nous avons montré que lorsque l'épaisseur effective de métal augmente, les distributions de taille des particules s'élargissent (avec une augmentation des valeurs moyennes D et H), le taux de couverture augmente, la densité de particules diminue avec à une augmentation de la distance moyenne $\langle L \rangle$ entre particules et l'anisotropie de forme des particules augmente (avec une diminution du rapport d'aspect moyen hors plan $\langle H/D \rangle$ et dans le plan $\langle a/b \rangle$). Ces résultats, caractéristiques d'une croissance de particules dominée par des processus de coalescence, suggèrent que les nanoparticules présentent **une forme finale hors-équilibre thermodynamique** après leur recouvrement, avec un rapport d'aspect moyen H/D des particules qui dépend de leur taille. D'après les études menées sur l'influence de la vitesse de recouvrement (section 3.3) et dans le cas de nanoparticules d'or (section 3.4), il apparaît également que cette dépendance en taille du rapport d'aspect H/D existerait aussi avant recouvrement. Or, à l'équilibre thermodynamique, la forme d'une particule, décrite par la construction de Wulff [25, 29], est indépendante de sa taille et ne relève que des énergies de surface et d'interface des matériaux employés (chapitre I section 3.4.1 p. 27). Il est clair qu'ici la forme d'équilibre thermodynamique des particules n'est pas obtenue dans les conditions d'élaboration mises en jeu au cours du dépôt, et la cinétique de croissance peut notamment jouer un rôle dans l'établissement de la topologie finale du matériau [26]. A la fin du dépôt métallique, c.-à-d. avant temporisation et recouvrement, une telle dépendance en taille du rapport d'aspect moyen H/D , fréquemment observée dans le cas de dépôts métalliques sur des surfaces diélectriques [27, 37, 38], peut être interprétée de la manière suivante : la croissance latérale des particules est gouvernée par des processus complexes comme la diffusion d'atomes sur le substrat et la coalescence [24], tandis que la croissance verticale est limitée à cause de la présence d'une barrière de Schwoebel [22, 39] à franchir. Le sommet de la particule croît donc essentiellement par le dépôt direct d'atomes depuis la phase vapeur. Ceci permet d'expliquer également les tendances observées sur les distributions de taille des particules, à savoir des distributions de hauteur plus faibles et plus étroites que celles relatives au diamètre avec $\langle H \rangle < \langle D \rangle$ et $\sigma_H < \sigma_D$.

A la fin du dépôt métallique, une temporisation de 30 minutes est appliquée afin d'atteindre un état d'équilibre morphologique des particules (voir section 1.3). A partir d'une étude précédente [1, 2] et lors de récentes mesures *in-situ*, il a été montré que ces processus d'évolution

de la forme des particules sont observés durant les 10 premières minutes de la temporisation, impliquant une augmentation de la hauteur H des particules au détriment de leur diamètre D et donc une diminution de l'anisotropie de forme selon la direction de croissance. De plus, une diminution de l'anisotropie de forme dans le plan est également observée. Ces évolutions durant la temporisation sont généralement interprétées comme résultant de la relaxation de forme des particules formées au cours de la coalescence les faisant évoluer d'une forme hors-équilibre anisotrope vers une forme d'équilibre plus isotrope [40, 41]. En effet, lors de la coalescence, une zone de contact se forme entre deux ou plusieurs particules, conduisant à la formation d'une nouvelle particule plus grosse et plus anisotrope dans le plan et selon la direction de croissance. Cette dernière ne revient pas spontanément vers une forme d'équilibre et se relaxe pendant un certain temps τ proportionnel à son diamètre D et inversement proportionnel au coefficient de diffusion de surface [41–43]. Toutefois, les résultats observés dans la section 3.3 sur l'influence de la vitesse de recouvrement ainsi que dans le cas de nanoparticules d'or suggèrent que la forme des particules avant recouvrement reste toujours dépendante de leur taille, et ce même après 30 minutes de temporisation. La présence de la barrière de Schwoebel [22, 39] ainsi qu'un phénomène de sursaturation [26] pendant l'élaboration des particules peuvent en être les raisons : la pression autour de la particule étant supérieure à la pression d'équilibre à la même température, la croissance des particules n'a pas lieu dans des conditions d'équilibre et leur morphologie ne reste pas unique et indépendante de leur taille [26].

Après recouvrement des nanoparticules d'argent par une couche diélectrique (BN, Al_2O_3 , Y_2O_3 ou Si_3N_4), il apparaît une rugosité plus ou moins corrélée spatialement avec les nanoparticules d'argent. En effet, les résultats obtenus précédemment par l'étude GISAXS montrent que la couche diélectrique de recouvrement épouse la forme des particules d'argent enterrées. Nous pouvons noter également des variations de la forme H/D en fonction du diamètre D qui diffèrent selon la nature de la matrice. Les résultats obtenus dans la section 3.3 montrent en effet une diminution du rapport d'aspect moyen $\langle H/D \rangle$, et suggèrent une tendance vers un aplatissement général des particules lorsqu'elles sont recouvertes par une couche diélectrique. Cependant, l'étude de l'influence des conditions d'élaboration (section 3.1) montre que les processus mis en jeu lors de ce changement de morphologie des particules sont liés à la nature des matériaux. Par conséquent, des effets thermodynamiques tels qu'une minimisation des énergies d'interface particule/matrice pourraient piloter ces processus [2, 26, 44]. Il est également montré que cet aplatissement général des particules au cours du recouvrement est d'autant plus prononcé que la vitesse de recouvrement des particules est faible, et que dans le cas de nanoparticules d'or, il n'y a pas d'influence de la couche de recouvrement sur la morphologie. Dans le cas de l'argent, les évolutions morphologiques sont donc dues à une mobilité importante

couplée à une vitesse de recouvrement faible. Enfin, signalons que la dépendance en taille des effets cinétiques reste délicate à prédire. En effet, deux temps caractéristiques dominent cette dépendance en taille : le temps nécessaire pour recouvrir et figer une nanoparticule qui est d'autant plus faible que son volume est petit et le temps de relaxation de forme des particules qui est d'autant plus petit que le volume de la particule est petit.

5 Conclusion

Ce chapitre a permis de montrer qu'à l'aide d'une technique d'imagerie en champ sombre annulaire à grand angle en microscopie électronique en transmission à balayage (HAADF-STEM), il est possible de déterminer avec précision les paramètres morphologiques et structuraux (densité de particules d , diamètre dans le plan D , hauteur H , rapport d'aspect dans le plan a/b et hors du plan H/D , distance moyenne entre particules L , ...) de films nanocomposites. Cette technique fiable, rapide et sensible associée à une méthode originale d'analyse d'image a permis d'obtenir toutes ces informations, tout en évitant d'entreprendre une préparation délicate de vues transverses. Par ailleurs, des expériences de GISAXS, complémentaires du HAADF-STEM, ont permis de mettre en évidence une rugosité plus ou moins corrélée à la position des nanoparticules d'argent, validant l'hypothèse de la méthode d'analyse HAADF d'une couche de recouvrement homogène au-dessus des particules lorsque celle-ci est de faible épaisseur. D'autre part, nous avons montré une dépendance en $1/D$ du rapport H/D des nanoparticules d'or et d'argent recouvertes par une couche de BN, d' Al_2O_3 et d' Y_2O_3 , indépendante de la quantité de métal déposé. Cette dépendance en taille est attribuée à une croissance hors équilibre thermodynamique des particules (croissance par coalescence, barrière de Schwoebel, phénomène de sursaturation). Contrairement au cas de nanoparticules d'or, une influence notable de la nature de la couche de recouvrement sur la morphologie des particules d'argent a été mise en évidence, avec une diminution de leur rapport d'aspect H/D selon la nature de la matrice de recouvrement BN, Al_2O_3 et Y_2O_3 . L'influence de cette couche de recouvrement sur la morphologie des particules a pu être identifiée comme liée essentiellement à des mécanismes thermodynamiques (nature des matériaux, minimisation des énergies d'interface, ...) limités par des considérations cinétiques (taille des particules, vitesse de recouvrement, mobilité du métal, ...). En effet, il a été montré en faisant varier la vitesse de dépôt de la couche diélectrique que le processus de recouvrement menait à un aplatissement des particules. De même lorsque la mobilité du métal est faible (cas de l'or), les temps de relaxation de forme des particules sont suffisamment longs pour n'observer aucune influence de la couche de recouvrement sur la morphologie. Des limitations cinétiques importantes semblent donc évidentes au cours de ces processus de changement de forme.

Les bicouches et tricouches élaborées au cours de cette étude présentent toutes une bande de résonance plasmon en incidence normale quelle que soit la direction du champ électrique dans le plan. L'utilisation d'un modèle simple basé sur celui de Yamaguchi *et al.* et l'intégration dans ce modèle des paramètres morphologiques et structuraux ont permis de simuler la réponse optique de manière très satisfaisante, confirmant par ailleurs la validité de la méthode de caractérisation

et d'analyse par HAADF-STEM. A partir de l'étude réalisée sur l'influence de la présence d'une couche tampon sur les paramètres structuraux et sur la réponse optique, il a été possible de montrer que la surface de nucléation joue essentiellement sur la densité et la taille des particules, et d'aucune façon sur la morphologie. Les simulations des spectres du facteur de transmission des films déposés sur silice fondue à partir des paramètres morphologiques obtenus de l'analyse par HAADF-STEM des films déposés sur C amorphe sont donc légitimes et justifiées. Enfin, une étude comparative des effets de forme et des effets d'interactions entre particules sur la réponse optique de particules d'argent a permis de constater que la position de la résonance plasmon est principalement gouvernée par les effets de forme. Il est donc possible de contrôler la forme de particules d'argent et *a fortiori* leurs propriétés optiques, en choisissant convenablement des matériaux de recouvrement aux propriétés physico-chimiques et électroniques appropriées.

Références bibliographiques

- [1] J. TOUDERT. *Croissance, nanostructure et réponse optique de films minces d'agrégats d'argent dans des matrices diélectriques*. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (2005). [65](#), [111](#)
- [2] J. TOUDERT, S. CAMELIO, D. BABONNEAU, M. F. DENANOT, T. GIRARDEAU, J. P. ESPINOS, F. YUBERO, AND A. R. GONZALEZ-ELIPE. *Morphology and surface-plasmon resonance of silver nanoparticles sandwiched between Si_3N_4 and BN layers*. J. Appl. Phys. **98**, 114316–114326 (2005). [68](#), [81](#), [82](#), [84](#), [91](#), [92](#), [111](#), [112](#)
- [3] J. P. BARNES, N. BEER, A. K. PETFORD-LONG, A. SUÁREZ-GARCÍA, R. SERNA, D. HOLE, M. WEYLAND, AND P. A. MIDGLEY. *Resputtering and morphological changes of Au nanoparticles in nanocomposites as a function of the deposition conditions of the capping layer*. Nanotechnology **16**, 718–723 (2005). [70](#)
- [4] P. D. NELLIST AND S. J. PENNYCOOK. *Direct imaging of the atomic configuration of ultradispersed catalysts*. Science **274**, 413–415 (1996). [70](#)
- [5] I. ARSLAN, T. J. V. YATES, N. D. BROWNING, AND P. A. MIDGLEY. *Embedded nanostructures revealed in three dimensions*. Science **309**, 2195–2198 (2005). [70](#), [85](#)
- [6] S. A. BRADLEY, M. J. COHN, AND S. J. PENNYCOOK. *Z-contrast imaging of supported Pt and Pd clusters*. Microscopy Research and Technique **28**, 427–429 (1994). [70](#)
- [7] J. LIU. *Characterization of Nanophase Materials*. Wiley, VCH Verlag GmbH (2000). [71](#)
- [8] D. LANTIAI, J. TOUDERT, D. BABONNEAU, S. CAMELIO, C. TROMAS, AND L. SIMONOT. *Self-organization and optical response of silver nanoparticles dispersed in a dielectric matrix*. Rev. Adv. Mater. Sci. **15**, 150–157 (2007). [78](#), [92](#)
- [9] J. CARREY, J. L. MAURICE, F. PETROFF, AND A. VAURÈS. *Growth of Au clusters on amorphous Al_2O_3 : Are small clusters more mobile than atoms ?* Surf. Sci. **504**, 75–82 (2002). [79](#)

Références bibliographiques

- [10] J. A. VENABLES, J. D. T. SPILLER, AND M. HANDBÜCKEN. *Nucleation and growth of thin films*. Rep. Prog. Phys. **47**, 399–459 (1984). [80](#), [92](#)
- [11] J. CARREY, J. L. MAURICE, F. PETROFF, AND A. VAURÈS. *Growth of Au clusters on amorphous Al_2O_3 : Evidence of cluster mobility above a critical size*. Phys. Rev. Lett. **86**, 4600–4603 (2001). [80](#), [84](#), [93](#)
- [12] E. NAVARRO, Y. HUTTEL, C. CLAVERO, A. CEBOLLADA, AND G. ARMELLES. *Magnetic coupling between Fe nanoislands induced by capping-layer magnetic polarization*. Phys. Rev. B **69**, 224419 (2004). [80](#)
- [13] F. LUIS, F. BARTOLOMÉ, F. PETROFF, J. BARTOLOMÉ, L. M. GARCIA, C. DERANLOT, H. JAFFRÈS, M. J. MARTINEZ, P. BENCOCK, F. WILHELM, A. ROGALEV, AND N. B. BROOKES. *Tuning the magnetic anisotropy of Co nanoparticles by metal capping*. Eur. Lett. **76**, 142–148 (2006). [80](#)
- [14] S. CAMELIO, J. TOUDERT, D. BABONNEAU, AND T. GIRARDEAU. *Tailoring of the optical properties of Ag : Si_3N_4 nanocermets by changes of the cluster morphology*. Appl. Phys. B **80**, 89–96 (2005). [81](#), [92](#)
- [15] L. CERVERA GONTARD, R. E. DUNIN-BORKOWSKI, D. OZKAYA, T. HYDE, P. A. MIDGLEY, AND P. ASH. *Crystal size and shape analysis of Pt nanoparticles in two and three dimensions*. J. Phys. : Conf. Ser. **26**, 367–370 (2006). [85](#)
- [16] J. C. MAXWELL GARNETT. *Colours in metal glasses and in metallic films*. Philos. Trans. Lond. **203**, 385–420 (1904). [86](#)
- [17] M. A. GARCÍA, J. LLOPIS, AND S. E. PAJE. *A simple model for evaluating the optical absorption spectrum from small Au-colloids in sol-gel films*. Chem. Phys. Lett. **315**, 313–320 (1999). [86](#)
- [18] D.A.G BRUGGEMAN. *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen*. Ann. Phys. (Leipz.) **24**, 636–679 (1935). [86](#)
- [19] T. YAMAGUCHI, S. YOSHIDA, AND A. KINBARA. *Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films*. Thin Solid Films **21**, 173–187 (1974). [86](#)
- [20] V. A. FEDOTOV, V. I. EMEL'YANOV, K. F. MACDONALD, AND N. I. ZHELUDEV. *Optical properties of closely packed nanoparticle films : spheroids and nanoshells*. J. Opt. A : Pure Appl. Opt. **6**, 155–160 (2004). [86](#)
- [21] C. G. GRANQVIST AND R. A. BURHMAN. *Log-normal size distributions of ultrafine metal particles*. Solid State Comm. **18**, 123–126 (1976). [87](#)
- [22] C. T. CAMPBELL. *Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces : structural, electronic and chemisorptive properties*. Surf. Sci. Rep. **27**, 1–111 (1997). [91](#), [92](#), [111](#), [112](#)

- [23] E. A. BRANDES & G. B. BROOK. *Smithells Metals Reference Book 7th edition*. Butterworth-Heinemann (1997). [92](#)
- [24] C. REVENANT, G. RENAUD, R. LAZZARI, AND J. JUPILLE. *Growth of Ag on MgO(001) studied in situ by grazing incidence small angle x-ray scattering*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **246**, 112–117 (2006). [92](#), [111](#)
- [25] C. R. HENRY. *Surface studies of supported model catalysts*. Surf. Sci. Rep. **31**, 231–325 (1998). [92](#), [111](#)
- [26] C. R. HENRY. *Morphology of supported nanoparticles*. Progress in Surface Science **80**, 92–116 (2005). [92](#), [111](#), [112](#)
- [27] J. P. BARNES, A. K. PETFORD-LONG, R. C. DOOLE, R. SERNA, J. GONZALO, A. SUAREZ-GARCIA, C. N. AFONSO, AND D. HOLE. *Structural studies of Ag nano-crystals embedded in amorphous Al₂O₃ grown by pulsed laser deposition*. Nanotechnology **13**, 465–470 (2002). [92](#), [93](#), [111](#)
- [28] J. GONZALO, R. SERNA, J. SOLÍS, D. BABONNEAU, AND C. N. AFONSO. *Morphological and interaction effects on the surface plasmon resonance of metal nanoparticles*. J. Phys. : Condens. Matter **15**, S3001–S3010 (2003). [92](#)
- [29] J. CARREY. *Croissance granulaire d’or et de cobalt sur alumine amorphe : caractérisations et simulations de Monte-Carlo*. Thèse de Doctorat, Université Paris XI (2001). [105](#), [111](#)
- [30] J. R. LEVINE, J.B. COHEN, Y. W. CHUNG, AND P. GEORGOPOULOS. *Grazing-incidence small-angle X-ray scattering : new tool for studying thin film growth*. J. Appl. Crystallogr. **22**, 528–532 (1989). [107](#), [108](#)
- [31] A. NAUDON AND D. THIAUDIÈRE. *Grazing-Incidence Small-Angle Scattering. Morphology of Deposited Clusters and Nanostructure of Thin Films*. J. Appl. Crystallogr. **30**, 822–827 (1997). [107](#), [108](#)
- [32] G. RENAUD, R. LAZZARI, C. REVENANT, A. BARBIER, M. NOBLET, O. ULRICH, F. LEROY, J. JUPILLE, Y. BORENSZTEIN, C. R. HENRY, J.-P. DEVILLE, F. SCHEURER, J. MANE-MANE, AND O. FRUCHART. *Real-time monitoring of growing nanoparticles*. Science **300**, 1416–1419 (2003). [107](#), [108](#)
- [33] J. S. PEDERSEN. *Determination of size distribution from small-angle scattering data for systems with effective hard-sphere interactions*. J. Appl. Crystallogr. **27**, 595–608 (1994). [109](#)
- [34] F. LEROY, G. RENAUD, A. LETOUBLON, R. LAZZARI, C. MOTTET, AND J. GONIAKOWSKI. *Self-organized growth of nanoparticles on a surface patterned by a buried dislocation network*. Phys. Rev. Lett. **95**, 185501 (2005). [109](#)

Références bibliographiques

- [35] S. K. SINHA, E. B. SIROTA, S. GAROFF, AND H. B. STANLEY. *X-ray and neutron scattering from rough surfaces*. Phys. Rev. B **38**, 2297–2311 (1988). [109](#)
- [36] M. RAUSCHER, T. SALDITT, AND H. SPOHN. *Small-angle x-ray scattering under grazing incidence : The cross section in the distorted-wave born approximation*. Phys. Rev. B **52**, 16855–16863 (1995). [109](#)
- [37] H. HÖVEL, A. HILGER, I. NUSCH, AND U. KREIBIG. *Experimental determination of deposition induced cluster deformation*. Z. Phys. D : At. Mol. Clusters **42**, 203–208 (1997). [111](#)
- [38] T. ANDERSSON AND C. G. GRANQVIST. *Morphology and size distributions of islands in discontinuous films*. J. App. Phys. **48**, 1673 (1977). [111](#)
- [39] R. L. SCHWOEBEL AND E. J. SHIPSEY. *Step motion on crystal surfaces*. J. Appl. Phys. **37**, 3682 (1966). [111](#), [112](#)
- [40] G. ROSENFELD, K. MORGENSTERN, M. ESSER, AND G. COMSA. *Dynamics and stability of nanostructures on metal surfaces*. Appl. Phys. A **69**, 489–496 (1999). [112](#)
- [41] N. COMBE, P. JENSEN, AND A. PIMPINELLI. *Changing shapes in the nanoworld*. Phys. Rev. Lett. **85**, 110–113 (2000). [112](#)
- [42] C. HERRING DANS W.E. KINGSTON. *The Physics of Powder Metallurgy*. McGraw-Hill, New York (1951). [112](#)
- [43] R. KERN DANS I. SUNAGAWA. *Morphology of Crystals*. Terra Scientific Pub. Company, Tokyo (1987). [112](#)
- [44] G. COSTANTINI, A. RASTELLI, C. MANZANO, P. ACOSTA-DIAZ, R. SONGMUANG, G. KATSAROS, O. G. SCHMIDT, AND K. KERN. *Interplay between thermodynamics and kinetics in the capping of InAs/GaAs(001) quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **96**, 226106–226110 (2006). [112](#)

Chapitre III

Contrôle de l'organisation et de la réponse optique de nanoparticules d'argent

Au cours du chapitre II, nous avons montré que le dépôt d'atomes en incidence normale sur des **surfaces planes** conduit à une répartition aléatoire et isotrope des particules sur la surface. Pour pouvoir contrôler l'organisation des particules, il est nécessaire de créer des sites de nucléation préférentielle sur la surface pour pouvoir « piéger » les particules. L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre III consiste donc à organiser des nanoparticules métalliques sur des surfaces nanostructurées afin d'induire une anisotropie de leurs propriétés optiques.

Nous décrirons donc dans une première section le cadre de l'étude ainsi que les techniques d'analyse et de caractérisation utilisées, puis nous présenterons dans la seconde section une étude sur l'organisation de nanoparticules d'argent déposées en incidence normale sur des surfaces nanostructurées. Nous montrerons que la structuration de la surface induit une légère organisation surfacique des particules, et donc des réponses optiques particulières selon la polarisation du champ électrique. Une troisième section sera consacrée aux effets de l'incidence rasante sur des bicouches Ag/Al₂O₃ déposées sur des substrats plans. Nous montrerons que cette géométrie de dépôt mène à une anisotropie de forme dans le plan des particules avec une orientation préférentielle selon la direction parallèle au flux d'atomes incident et à une anisotropie d'organisation sur la surface. Nous aborderons dans une quatrième section l'exploitation des effets d'ombrage de surfaces facettées lors de dépôts en incidence rasante. Nous montrerons alors qu'en fonction de l'orientation du flux d'atomes d'argent par rapport aux facettes de la surface, de l'angle d'incidence durant le dépôt et de la quantité de métal déposé, il est possible de contrôler la croissance et d'élaborer des systèmes auto-organisés de nanoparticules. Enfin, une discussion des effets d'organisation de particules sur leur réponse optique sera proposée dans une cinquième section.

1 Cadre de l'étude et techniques expérimentales

1.1 Choix des substrats

Le choix des substrats s'est orienté vers des surfaces facettées d'alumine, fournies par la société SurfaceNet [1]. Il s'agit de substrats monocristallins d'alumine, dont les deux faces ont été polies par voie chimio-mécanique avec une grande qualité, et clivés avec un angle de désorientation de 9° ou de 15° à partir du plan de base cristallographique (0001) et selon la direction $[11\bar{2}0]$ (figure III.1 (a)). Ces substrats transparents ont la particularité d'avoir une morphologie instable à haute température produisant une mise en paquets de marches sur leur surface. Tous les substrats utilisés dans cette étude ont subi un traitement thermique. Lors de la préparation de la surface, différentes facettes peuvent apparaître, sous la forme de terrasses de largeur moyenne Λ et de paquets de marches de hauteur moyenne h constitués de marches monoatomiques (figure III.1 (b)). Cette mise en paquet de marches est un phénomène attribué à la présence d'interactions à longue distance entre les marches monoatomiques [2]. L'angle de taille ou de désorientation α lie les grandeurs Λ et h par la relation $\tan \alpha = h/\Lambda$.

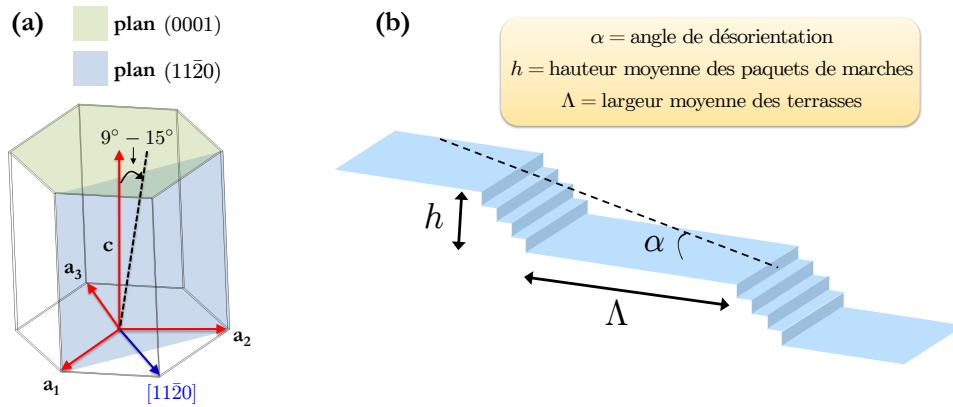


Figure III.1 – (a) Représentation des plans cristallographiques (0001) et $(11\bar{2}0)$ de l'alumine. (b) Vue schématique d'une surface facettée d'alumine.

La topographie d'une surface facettée désorientée 9° est présentée sur la figure III.2 avec (a) une image topographique obtenue par microscopie à force atomique (AFM) (présentée en annexe) et (b) le signal d'erreur associé qui témoigne de la qualité de la boucle de régulation sur l'amplitude des oscillations et permet de mieux apprécier le relief et les contours de la surface.

Il apparaît clairement sur la surface une structure périodique unidimensionnelle sous la forme de terrasses et de paquets de marches. Une analyse systématique des images topographiques AFM des substrats facettés a été entreprise avant chaque dépôt. Les fonctions d'auto-corrélation (encart de la figure III.2 (c)) ont été calculées et leurs profils linéaires (figure III.2 (c)) selon la

direction perpendiculaire aux paquets de marches ont été réalisés afin de déterminer la largeur moyenne Λ des terrasses. La hauteur moyenne h des paquets de marches a quant à elle été déterminée à partir de profils linéaires (figure III.2 (d)) de l'image topographique AFM filtrée (encart de la figure III.2 (d)). Enfin, il est possible de vérifier la pente de l'échantillon, c.-à-d. son angle de désorientation $\tan \alpha = h/\Lambda$. Sur cet exemple III.2, les terrasses présentent une largeur moyenne d'environ 65 nm et une hauteur moyenne de marches de l'ordre de 10 nm. L'angle de désorientation α est de $8,8^\circ$, très proche de la valeur annoncée par le fournisseur (9°).

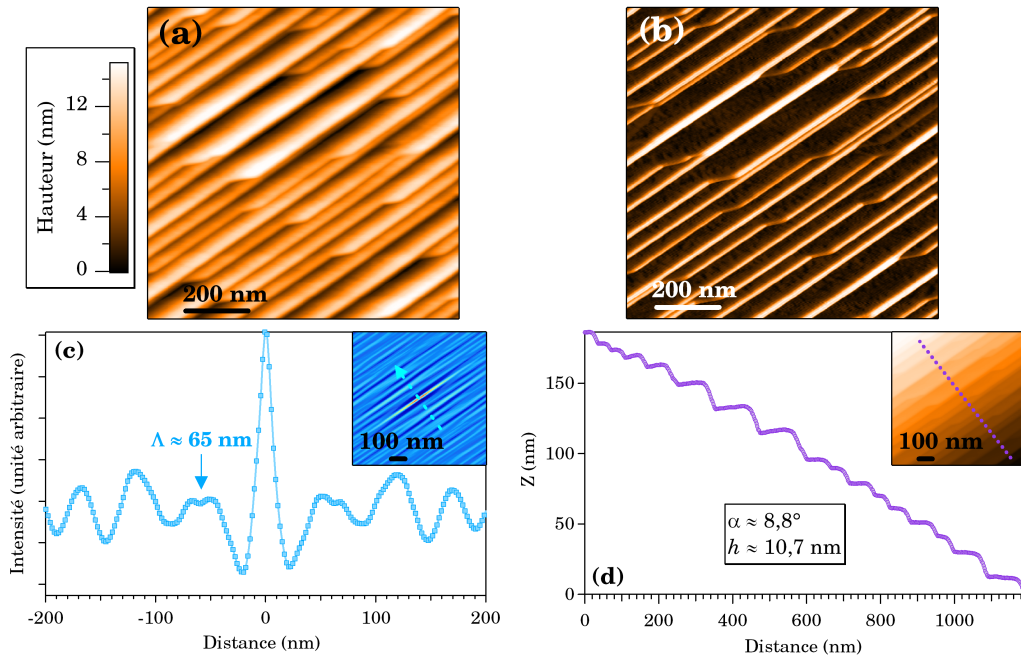


Figure III.2 – (a) Image topographique AFM d’une surface facettée d’alumine désorientée 9° . (b) Signal d’erreur correspondant. (c) Profil perpendiculaire aux paquets de marches de la surface suivant la droite pointillée bleue de la fonction d’auto-corrélation de l’image AFM. (d) Profil linéaire suivant la droite pointillée en violet de l’image AFM filtrée.

1.2 Techniques d’élaboration et de caractérisation

Les films minces nanocomposites étudiés dans ce chapitre ont été élaborés par pulvérisation par faisceau d’ions sous la forme de bicouches $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ amorphe sur des substrats plans et facettés d’alumine ainsi que sur des grilles de cuivre recouvertes par une membrane de carbone amorphe, que l’on nommera *a-C* par la suite. Pour caractériser ces films minces et étudier leurs propriétés structurales, nous avons principalement utilisé l’AFM mais aussi l’HAADF-STEM et le GISAXS. La réponse optique des nanoparticules métalliques a été étudiée par des mesures

du facteur de transmission en incidence normale pour deux états de polarisation, parallèle aux paquets de marches de la surface facettée (polarisation « longitudinale » L) et perpendiculaire aux paquets de marches (polarisation « transversale » T) (figure III.3).

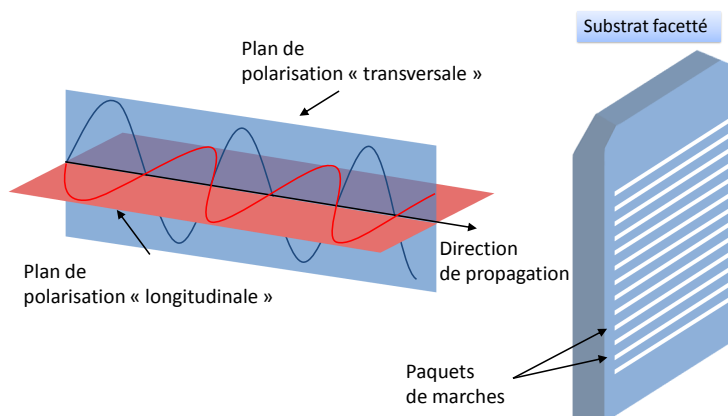


Figure III.3 – Mesure du facteur de transmission avec une polarisation transversale et longitudinale de la lumière.

2 Etude de bicouches Ag/Al₂O₃ élaborées en incidence normale sur des surfaces facettées d'alumine

Nous présentons dans cette section l'étude de bicouches Ag/Al₂O₃ déposées en incidence normale par pulvérisation ionique¹. La séquence de dépôt, présentée sur la figure III.4, débute donc par le dépôt d'une couche d'argent (épaisseur nominale de 2 nm), dans des conditions dans un premier temps identiques à celles présentées dans le chapitre II. Le dépôt est réalisé à une température de 200°C sur les substrats facettés d'alumine placés sur un porte-substrat tournant, avec une tension et un courant du canon principal fixés à 1,2 kV et 80 mA respectivement. Après une temporisation de 30 minutes (afin d'atteindre un état d'équilibre morphologique des nanoparticules d'argent), les nanoparticules sont recouvertes par une couche diélectrique d'alumine amorphe déposée en incidence normale avec une épaisseur de 20 nm. La croissance de l'alumine amorphe est réalisée à partir d'une cible d'aluminium et est assistée par un faisceau d'ions oxygène afin d'assurer la bonne stoechiométrie.

1. Le principe du dépôt par pulvérisation ionique a été présenté dans la section 1.2 du chapitre II, p. 65.

III.2 Etude de bicouches Ag/Al₂O₃ élaborées en incidence normale sur des surfaces facettées d'alumine

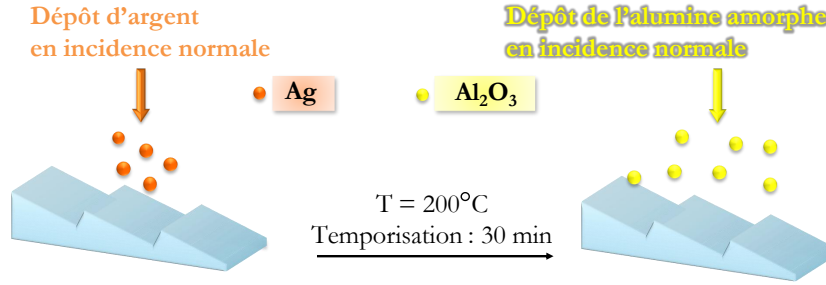


Figure III.4 – Séquence de dépôt sur une surface facettée en incidence normale.

2.1 Analyse structurale et réponse optique d'une bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃

Le dépôt d'une bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃ à 200°C a été réalisé sur un substrat facetté d'alumine désorienté 15° dont les distances caractéristiques (largeur moyenne $\Lambda = 70$ nm et hauteur moyenne des marches $h = 18$ nm) ont été déterminées préalablement par une analyse AFM (non présentée ici). Il est important de noter, qu'après dépôt, la microscopie à force atomique ne nous permet pas d'imager directement les particules d'argent, mais seulement la topographie de la surface, c.-à-d. la morphologie de la couche d'Al₂O₃ qui recouvre les particules. On suppose donc que cette fine couche (de l'ordre de 20 nm) « épouse » la morphologie des particules métalliques. Cette hypothèse se justifie, d'une part, à partir de l'observation d'une vue transverse d'une bicouche Ag/Y₂O₃ (chapitre II, section 2.2.1), et d'autre part à partir des résultats de GISAXS qui montrent la présence d'une rugosité de surface corrélée en position avec les particules métalliques sous-jacentes (chapitre II, section 3.5). La figure III.5 (a) présente l'image AFM en mode signal d'erreur de cette bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃ et (b) la fonction d'auto-corrélation de l'image topographique correspondante (figure A.22 de l'annexe)².

Une première observation de l'image AFM suggère que les nanoparticules d'argent recouvertes sont réparties sur toute la surface. Cependant, on note aussi la présence de lignes claires et sombres traduisant la présence des facettes (terrasses et paquets de marches) sur le substrat. A partir de la fonction d'auto-corrélation (figure III.5 (b)), il est possible de déterminer de manière quantitative la distance moyenne centre à centre entre les particules d'argent selon les directions longitudinale, notée L_L , et transversale, notée L_T , ainsi que la distance moyenne entre paquets de marches (Λ). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.1. Pour

2. A chaque fois, nous présenterons les images AFM en mode signal d'erreur ainsi que les fonctions d'auto-corrélation des images topographiques correspondantes. Les images topographiques AFM sont données en annexe, p. 199.

Chapitre III. Contrôle de l'organisation et de la réponse optique de nanoparticules d'argent

comparaison, les résultats obtenus pour le même dépôt réalisé sur un substrat plan de carbone amorphe (*a*-C) sont ajoutés dans le tableau. Dans ce dernier cas, on observe une organisation isotrope des particules avec une distance moyenne de 15,4 nm, alors que dans le cas d'un substrat facetté d'alumine 15°, il apparaît une anisotropie d'organisation avec des distances moyennes entre particules différentes selon les directions *L* et *T*. On note également un ordre à grande distance avec une périodicité Λ dans la direction transversale de l'ordre de 70 nm, du même ordre de grandeur que la largeur moyenne des terrasses. Dans la direction longitudinale, nous pouvons relever une distance entre particules, de 39,3 nm, supérieure à celle obtenue perpendiculairement, de 31,1 nm. Cette différence de distances pourrait être attribuée, dans la direction perpendiculaire, à une limitation de la diffusion des atomes par la largeur fixe des terrasses [3]. Toutefois, la largeur moyenne des terrasses, de l'ordre de 70 nm, représente environ quatre fois la distance moyenne entre particules obtenue pour un dépôt de la même quantité d'argent sur substrat plan, si bien que dans ces conditions, la nucléation des atomes métalliques sur les terrasses peut s'effectuer de manière homogène et isotrope.

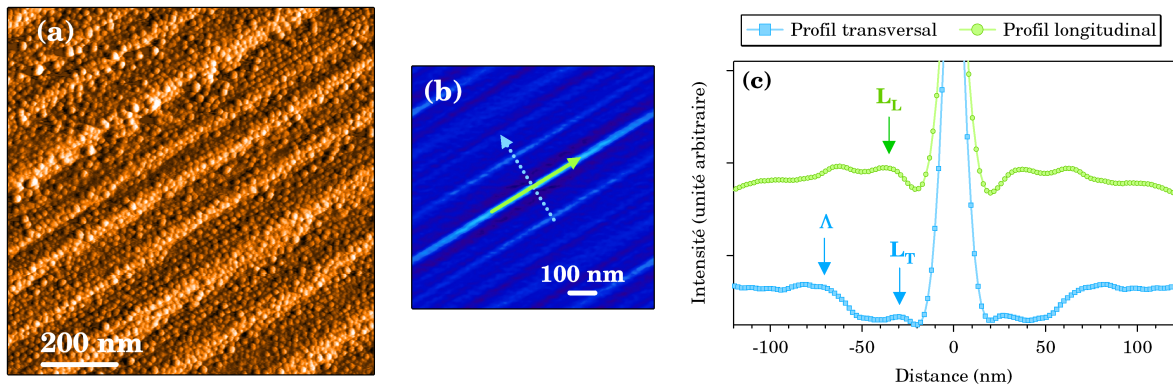


Figure III.5 – (a) Image en mode signal d'erreur de la bicouche Ag – 2 nm/ Al_2O_3 – 20 nm déposée sur une surface facettée d'alumine. (b) Fonction d'auto-corrélation de l'image topographique correspondante. (c) Profils linéaires suivant les directions *L* et *T*.

Les propriétés optiques de cette bicouche obtenues par des mesures du facteur de transmission en incidence normale selon les polarisations longitudinale et transversale sont présentées sur la figure III.6. Contrairement aux spectres du facteur de transmission des bicouches argent/diélectrique du chapitre II qui présentaient une unique résonance plasmon quelle que soit la polarisation de la lumière, on note ici l'existence de deux bandes de résonance avec deux minima de transmission distincts, positionnés respectivement à $\lambda_T = 489$ nm selon la polarisation transversale et à $\lambda_L = 514$ nm pour la polarisation longitudinale, soit un décalage $\Delta\lambda = \lambda_T - \lambda_L = -25$ nm entre les deux positions spectrales des résonances plasmon. Compte

III.2 Etude de bicouches Ag/Al₂O₃ élaborées en incidence normale sur des surfaces facettées d'alumine

tenu des précédentes observations AFM, cette anisotropie optique pourrait être liée à l'anisotropie d'organisation des particules sur la surface facettée avec un rapport des distances moyennes centre à centre L_L/L_T différent de 1. La présence de paquets de marches semble donc induire un début d'auto-organisation des particules sur la surface. Cependant, pour cette température et ces conditions de dépôt, les paquets de marches ne sont pas des pièges parfaits, c.-à-d. qu'il y a aussi nucléation sur les terrasses, et par conséquent le décalage spectral des résonances plasmon reste faible.

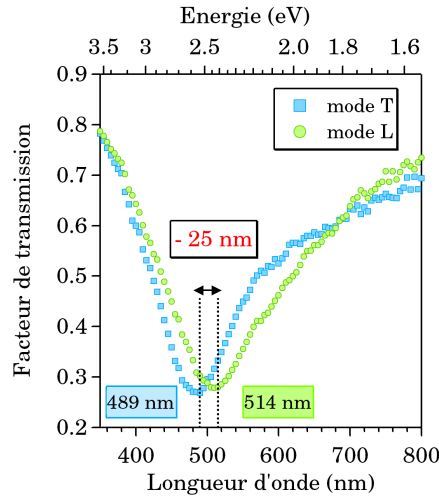


Figure III.6 – Spectre du facteur de transmission en incidence normale selon une polarisation longitudinale et transversale de la lumière de la bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃ – 20 nm déposée à 200°C en incidence normale sur une surface facettée d'alumine.

2.2 Influence de la température de dépôt

Afin de limiter la nucléation des atomes métalliques sur les terrasses et de les figer le long des paquets de marches, nous avons diminué la température de dépôt de 200°C à la température ambiante (ce qui n'entraîne pas de modifications des propriétés optiques de l'alumine amorphe). Le dépôt a été réalisé sur un substrat facetté d'alumine désorienté 15° présentant les mêmes caractéristiques que précédemment ($\Lambda = 70$ nm et $h = 18$ nm). De nouveau, comme on peut le constater sur l'image en mode signal d'erreur de la figure III.7 (a), les nanoparticules d'argent recouvertes se répartissent de manière homogène sur la surface facettée, à la fois sur les terrasses et le long des paquets de marches. A partir de la fonction d'auto-corrélation (figure III.7 (b)), les distances moyennes entre particules selon chaque direction L et T ont été déterminées et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.1.

Chapitre III. Contrôle de l'organisation et de la réponse optique de nanoparticules d'argent

Substrats	T	v	L_T	L_L	L_L/L_T	Λ	λ_T	λ_L	$\Delta\lambda$
	(°C)	(nm/s)	(nm)	(nm)		(nm)	(nm)	(nm)	(nm)
Al ₂ O ₃ 15°	200	0,254	31,1	39,3	1,26	69,8	489	514	-25
<i>a</i> -C	200	0,254	15,4	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ 15°	20	0,254	20,4	25,1	1,23	67,4	540	580	-40
<i>a</i> -C	20	0,254	14,3	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ 15°	20	0,064	17,8	20,3	1,14	66,6	518	558	-40
<i>a</i> -C	20	0,064	13,7	—	—	—	—	—	—

Tableau III.1 – Température du dépôt (T), vitesse de dépôt de l'argent (v), distance moyenne entre particules dans les directions transversale (L_T) et longitudinale (L_L), rapport des distances moyennes (L_L/L_T), distance moyenne entre marches (Λ), positions spectrales des résonances plasmon selon les polarisation transversale (λ_T) et longitudinale (λ_L) et décalage spectral $\Delta\lambda$.

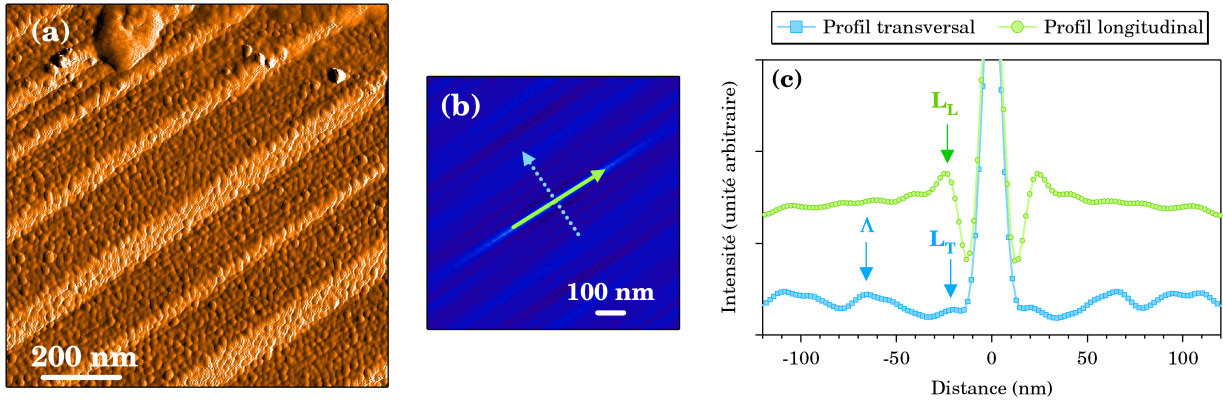


Figure III.7 – (a) Image en mode signal d'erreur de la bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃ – 20 nm déposée à température ambiante sur une surface facettée d'alumine 15°. (b) Fonction d'auto-corrélation de l'image topographique correspondante. (c) Profils linéaires dans les directions transversale (en bleu) et longitudinale (en vert).

Dans la direction transversale, on note toujours la présence d'un ordre à grande distance avec une périodicité $\Lambda \simeq 67$ nm, du même ordre de grandeur que la largeur moyenne des terrasses. La distance moyenne entre particules dans la direction longitudinale (25,1 nm) reste supérieure à celle obtenue dans la direction transversale (20,4 nm), mais on relève une diminution du rapport L_L/L_T . On observe cependant une diminution générale des distances moyennes entre particules par rapport à celles obtenues dans le cas de la bicouche déposée à 200°C. Cette tendance est également observée lorsque le dépôt est réalisé sur un substrat plan (*a*-C) avec

III.2 Etude de bicouches Ag/Al₂O₃ élaborées en incidence normale sur des surfaces facettées d'alumine

une distance moyenne entre particules de 14,3 nm, plus faible que celle observée à 200°C. Ceci est généralement attribué à une diminution des longueurs de diffusion des atomes sur la surface, ce qui limite la croissance par diffusion et la coalescence des particules [4–7]. Pour illustrer ces propos, nous présentons sur la figure III.8 une micrographie HAADF-STEM en vue plane de la bicouche déposée sur le substrat plan (*a*-C). Il apparaît que les nanoparticules d'argent (en contraste clair sur l'image) présentent des formes projetées dans le plan fortement anisotropes ainsi que de larges distributions de taille. De plus, compte tenu de la vitesse de dépôt du métal élevée ($v = 0,254$ nm/s) et de la faible température, la majorité des particules semble avoir atteint le stade de percolation.

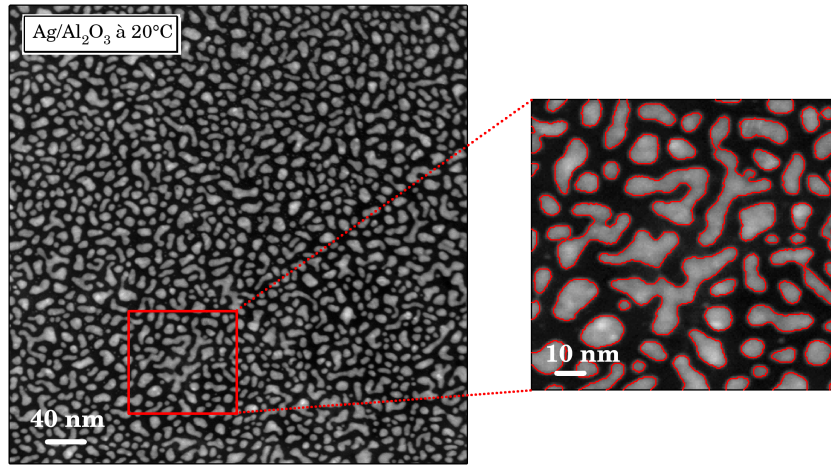


Figure III.8 – Image HAADF-STEM en vue plane de la bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃ – 20 nm déposée à 20°C sur substrat plan *a*-C.

Les mesures de transmission optique de la bicouche déposée sur surface facettée, présentées sur la figure III.9, font apparaître deux larges bandes de résonance plasmon avec deux minima de transmission, positionnés à $\lambda_T = 540$ nm pour la polarisation transversale et $\lambda_L = 580$ nm pour la polarisation longitudinale. L'augmentation de la largeur des résonances plasmon est attribuée aux larges distributions de taille et de forme des particules. Le décalage général des positions spectrales des résonances vers les grandes longueurs d'onde lorsque la température diminue est attribué à un aplatissement des particules, c.-à-d. à une diminution de leur rapport d'aspect H/D (voir chapitre II). Enfin, bien que le rapport des distances moyennes L_L/L_T diminue pour se rapprocher de 1, la diminution de la température du dépôt a permis d'augmenter légèrement le décalage spectral ($\Delta\lambda = -40$ nm) entre les deux résonances plasmon.

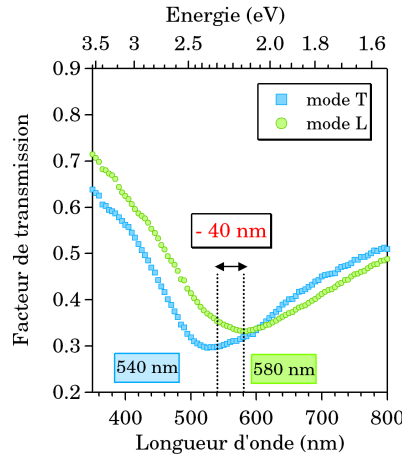


Figure III.9 – Spectre du facteur de transmission en incidence normale selon une polarisation longitudinale et transversale de la lumière de la bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃ – 20 nm déposée à 20°C en incidence normale sur une surface facettée d'alumine.

2.3 Influence de la vitesse de dépôt du métal

Afin de limiter le phénomène de percolation observé précédemment à température ambiante et diminuer la largeur des distributions de taille et de forme des nanoparticules d'argent, nous avons élaboré à 20°C et sur des substrats identiques une bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃, en diminuant la vitesse de dépôt du métal (donc le flux incident) de 0,254 nm/s à 0,064 nm/s en diminuant l'intensité du courant du canon principal de pulvérisation de 80 mA à 25 mA. Une fois encore, on observe sur l'image en mode signal d'erreur (figure III.10 (a)) que les particules d'argent recouvertes sont réparties de manière plus ou moins homogène sur la surface facettée. On relève, dans le tableau III.1, d'une part une distance moyenne entre particules dans la direction longitudinale (20,3 nm), légèrement plus élevée à celle obtenue dans la direction transversale (17,8 nm), soit un rapport des distances moyennes $L_L/L_T = 1,14$, et d'autre part une diminution générale des distances moyennes entre particules par rapport à celles obtenues dans le cas de la bicouche à 20°C avec une vitesse de dépôt supérieure. De même, lorsque le dépôt est réalisé sur un substrat plan (*a*-C) (non présenté ici), on relève à partir d'analyses TEM une diminution de la distance moyenne entre particules lorsque la vitesse de dépôt diminue. Cette tendance est liée à une augmentation de la densité de particules et à une diminution de la largeur des distributions de forme et de taille des particules [4, 6].

Comme précédemment, les mesures de transmission optique (figure III.11) révèlent deux bandes de résonance plasmon avec deux minima, positionnés à $\lambda_T = 518$ nm et $\lambda_L = 558$ nm. On observe, par rapport au dépôt précédent, un décalage général des positions spectrales des résonances vers les courtes longueurs d'onde lorsque la vitesse de dépôt diminue, attribué à

III.2 Etude de bicouches Ag/Al₂O₃ élaborées en incidence normale sur des surfaces facettées d'alumine

un arrondissement des particules, c.-à-d. à une augmentation de leur rapport d'aspect H/D (voir chapitre II). De plus, les bandes de résonance apparaissent plus étroites que pour une vitesse de dépôt du métal plus élevée. Cette réduction de la largeur de la bande de résonance plasmon peut être attribuée à la diminution des distributions de taille et de forme des particules lorsque la vitesse de dépôt diminue [8]. Enfin, le décalage spectral $\Delta\lambda$ reste le même lorsque la vitesse diminue ($\Delta\lambda = -40$ nm) malgré une baisse de l'anisotropie d'organisation (c.-à-d. une diminution du rapport des distances moyennes L_L/L_T). Une explication de ce décalage optique pourrait être l'anisotropie de forme dans le plan (voir chapitre I, p. 42 et annexe, p. 186).

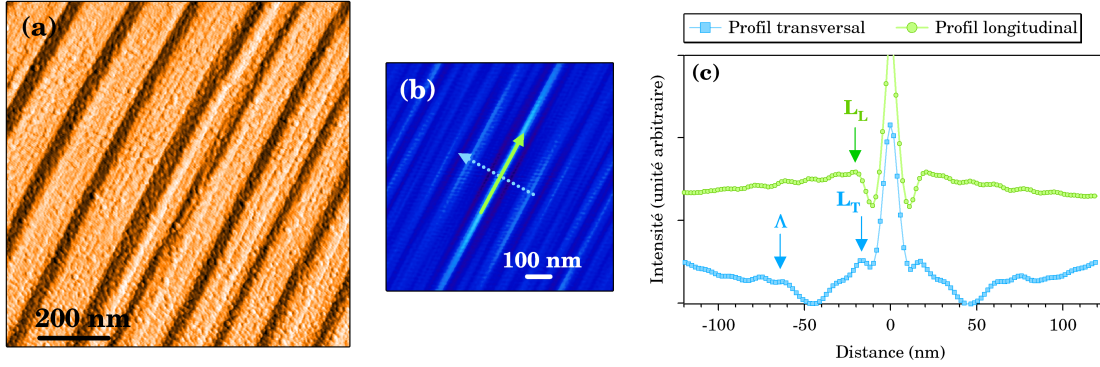


Figure III.10 – (a) Image en mode signal d'erreur de la bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃ – 20 nm déposée à température ambiante avec une vitesse de dépôt de 0,064 nm/s sur une surface facettée d'alumine 15°. (b) Fonction d'auto-corrélation de l'image topographique correspondante. (c) Profils linéaires selon les directions transversale (en bleu) et longitudinale (en vert).

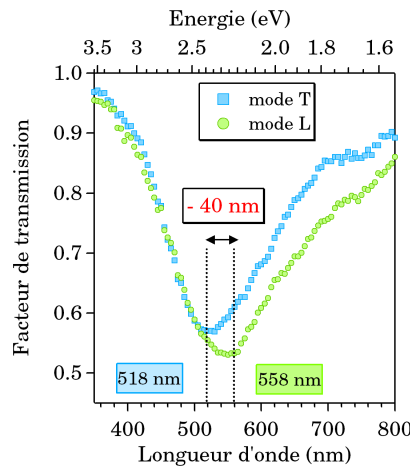


Figure III.11 – Spectre du facteur de transmission en incidence normale selon une polarisation longitudinale et transversale de la lumière de la bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃ – 20 nm déposée à 20°C en incidence normale avec une vitesse de dépôt de 0,064 nm/s sur une surface facettée d'alumine.

Résumé

Des surfaces nanostructurées (surfaces facettées d'alumine) ont été utilisées afin d'induire une organisation surfacique des particules déposées en incidence normale, et ainsi entraîner une anisotropie de leurs propriétés optiques. Une analyse des images topographiques obtenues par microscopie à force atomique a révélé que ces surfaces facettées peuvent effectivement favoriser une croissance préférentielle des particules le long des marches. Nous avons montré que ce début d'auto-organisation implique une légère anisotropie des propriétés optiques, c.-à-d. une dépendance de la position spectrale de la résonance plasmon à la polarisation de la lumière incidente. En optimisant les conditions de dépôt (température ambiante, faible vitesse de dépôt du métal), un décalage spectral $\Delta\lambda$ de l'ordre de -40 nm a pu être atteint. Cependant, compte tenu de la présence de particules sur les terrasses, il n'a pas été possible d'augmenter ce décalage spectral.

3 Etude de bicouches Ag/Al₂O₃ élaborées en incidence rasante sur substrat plan

Afin d'améliorer l'organisation des particules sur la surface, et par conséquent d'augmenter le décalage spectral $\Delta\lambda$ des résonances plasmon, nous avons élaboré des bicouches Ag/Al₂O₃ en incidence rasante 5°. Le dépôt a été élaboré à température ambiante (20°C) avec une intensité du courant principal de 25 mA afin d'éviter la percolation des particules (même conditions expérimentales que 2.3). Compte tenu de la nouvelle géométrie de dépôt employée, il est nécessaire dans un premier temps d'en étudier les effets sur substrat plan. Nous présentons dans cette section une étude quantitative de bicouches Ag/Al₂O₃ déposées en incidence rasante sur substrat plan dont l'épaisseur d'argent déposé est variable (1 nm, 2 nm et 3 nm).

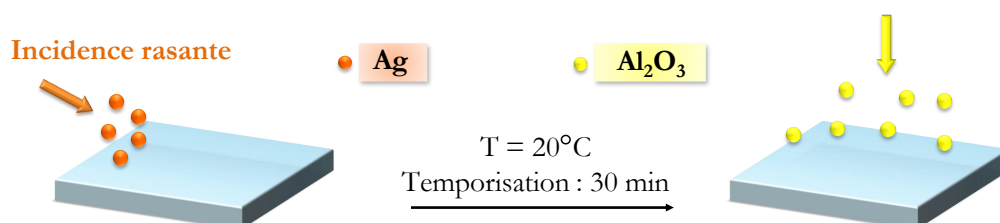


Figure III.12 – Séquence de dépôt en incidence rasante 5° sur substrat plan.

III.3 Etude de bicouches Ag/Al₂O₃ élaborées en incidence rasante sur substrat plan

La figure III.12 présente la séquence de dépôt en incidence rasante 5°. L'élaboration débute par le dépôt d'argent avec une faible vitesse $v = 0,019$ nm/s à température ambiante sur des substrats plans placés sur un porte substrat fixe (pas de rotation au cours du dépôt). La vitesse de dépôt de l'argent a été déterminée par des mesures de réflectométrie X sur des films minces d'argent pur (tableau III.2). Les espèces métalliques arrivent sur la surface selon un angle d'incidence de 85° (avec une divergence de l'ordre de 3°) par rapport à la normale à la surface du substrat. Après le dépôt du métal, une temporisation de 30 minutes est appliquée puis les nanoparticules sont recouvertes par une couche diélectrique d'alumine amorphe déposée en incidence normale avec une épaisseur de 20 nm³.

	incidence normale (90°)		incidence rasante (5°)	
intensité du courant principal	80 mA	25 mA	80 mA	25 mA
vitesse de dépôt de l'argent (nm/s)	0,254	0,064	0,071	0,019

Tableau III.2 – Vitesses de dépôt de l'argent selon les conditions expérimentales.

Dans la suite de cette section, nous poserons de manière arbitraire la direction transversale T comme la direction parallèle au flux d'atomes ($\parallel_{flux}$) et la direction longitudinale L comme la direction perpendiculaire au flux d'atomes ($\perp_{flux}$).

3.1 Analyse structurale

La figure III.13 présente les micrographies HAADF-STEM en vue plane de bicouches (a) Ag – 1 nm/Al₂O₃, (b) Ag – 2 nm/Al₂O₃ et (c) Ag – 3 nm/Al₂O₃ déposées sur substrat α -C. Les histogrammes de taille correspondants sont donnés pour chaque bicouche sur les figures III.13 (d)-(e). Les paramètres morphologiques (d , τ , $\langle D \rangle$, σ_D , $\langle a/b \rangle$, $\langle H \rangle$, σ_H , $\langle H/D \rangle$ et t_{Ag}) issus de l'analyse HAADF sont regroupés dans le tableau III.3. Pour comparaison, les paramètres morphologiques de la bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃ déposée en incidence normale à 20°C avec une vitesse de dépôt de 0,064 nm/s sont donnés dans le tableau.

Le passage en géométrie rasante induit une diminution de la densité d associée à une augmentation de la taille moyenne ($\langle D \rangle$ et $\langle H \rangle$) des particules d'argent ainsi qu'un élargissement de la distribution. On notera cependant que le rapport d'aspect moyen hors du plan ($\langle H/D \rangle$) reste constant. Il en est de même pour le rapport d'aspect moyen dans le plan $\langle a/b \rangle$. En incidence rasante, lorsque la quantité d'argent déposé augmente, on observe une diminution de la

3. La vitesse de dépôt de la couche de recouvrement d'alumine amorphe est de 0,17 nm/s (pour une intensité du courant principal de 80 mA) (voir chapitre II, p. 68).

Chapitre III. Contrôle de l'organisation et de la réponse optique de nanoparticules d'argent

densité de particules associée à une augmentation de leur diamètre moyen $\langle D \rangle$ et à un élargissement des distributions de taille (diamètre et hauteur). On note également une augmentation de l'anisotropie de forme dans le plan ($\langle a/b \rangle$) et hors du plan ($\langle H/D \rangle$). De plus, une partie des nanoparticules semble présenter une orientation préférentielle selon la direction T (représentée par une flèche orange sur les figures III.13 (a)-(c)). Enfin, comme dans le cas de l'incidence normale (chapitre II), l'analyse des corrélations entre le diamètre dans le plan D des nanoparticules et leur rapport d'aspect H/D (figure III.13 (e)) permet de constater que la variation de la forme H/D des particules en fonction de leur taille ne dépend pas de la quantité de métal déposé.

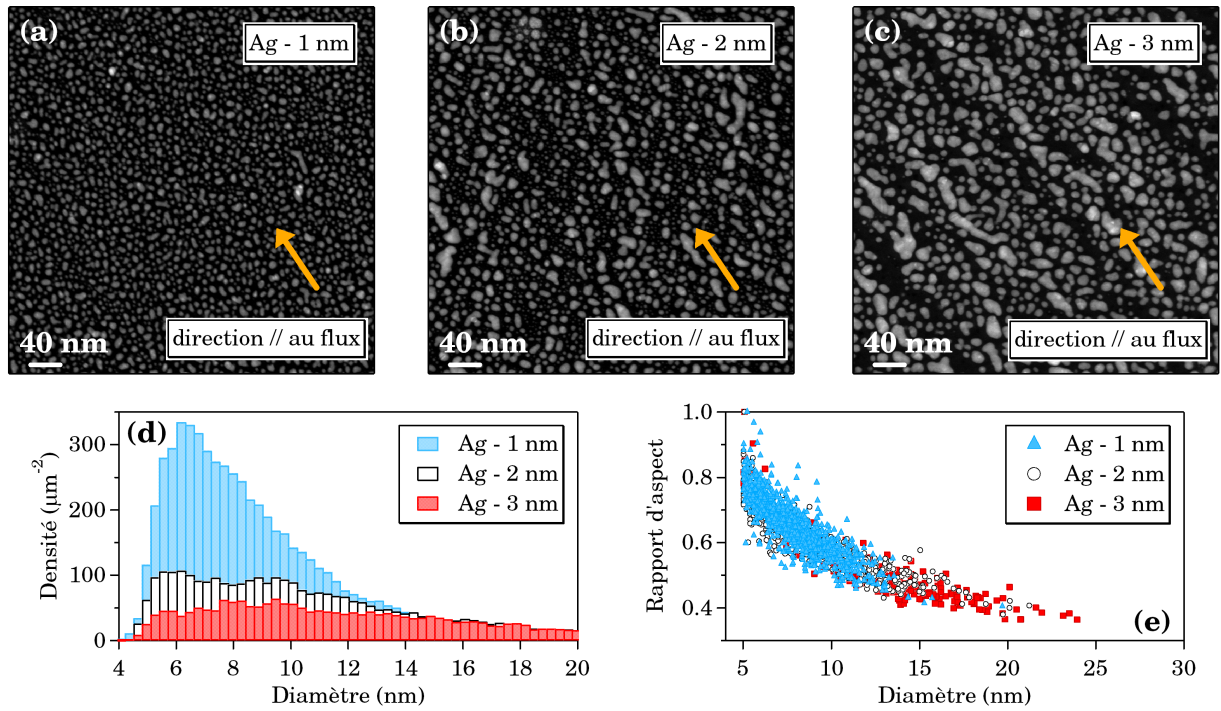


Figure III.13 – Image HAADF-STEM en vue plane des bicouches (a) Ag – 1 nm/ Al_2O_3 - 20 nm, (b) Ag – 2 nm/ Al_2O_3 - 20 nm et (c) Ag – 3 nm/ Al_2O_3 - 20 nm. (d) Histogramme de taille des particules d'argent. (e) Corrélation entre le diamètre dans le plan D des nanoparticules d'argent et leur rapport d'aspect H/D .

Afin de déterminer les distances moyennes centre à centre entre particules dans chaque direction L et T , nous avons calculé les fonctions d'auto-corrélation de chaque image HAADF et mesuré les distances caractéristiques à l'aide de profils linéaires (figures III.14 (a)-(c)). Les résultats sont donnés dans le tableau III.4 dans lequel nous avons ajouté les données obtenues dans le cas du dépôt Ag – 2 nm/ Al_2O_3 élaboré en incidence normale sur substrat plan.

III.3 Etude de bicouches Ag/Al₂O₃ élaborées en incidence rasante sur substrat plan

	d (μm^{-2})	τ (%)	$\langle D \rangle$ (nm)	σ_D (nm)	$\langle a/b \rangle$	$\langle H \rangle$ (nm)	σ_H (nm)	$\langle H/D \rangle$	t_{Ag} (nm)
Ag – 1 nm	5708	28,5	7,78	2,31	0,70	4,58	0,52	0,66	0,86
Ag – 2 nm	3406	35,5	10,83	3,74	0,66	5,29	1,09	0,61	1,75
Ag – 3 nm	2514	40,4	13,34	4,96	0,65	5,86	1,24	0,55	2,28
Ag – 2 nm (inc. norm.)	5427	38,2	9,17	2,36	0,66	4,88	0,58	0,61	1,71

Tableau III.3 – Paramètres morphologiques⁴ de l'analyse des vues planes HAADF-STEM des figures III.13 (a)-(c).

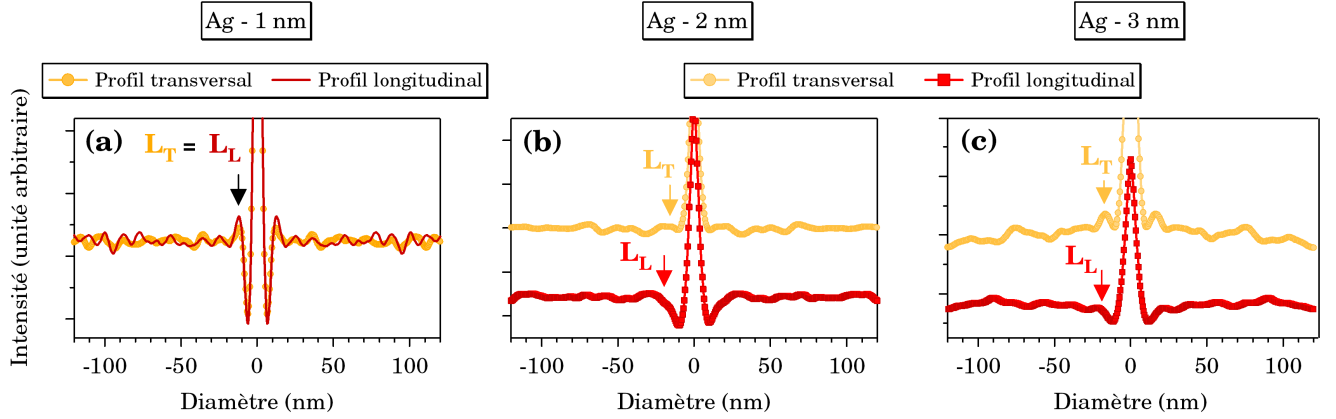


Figure III.14 – Profils linéaires selon les directions L (en rouge) et T (en orange) des fonctions d'auto-corrélation des bicouches (a) Ag – 1 nm/Al₂O₃ – 20 nm, (b) Ag – 2 nm/Al₂O₃ – 20 nm et (c) Ag – 3 nm/Al₂O₃ – 20 nm.

Il apparaît qu'une épaisseur d'argent déposée de 1 nm n'induit pas d'organisation ni d'orientation préférentielles des particules avec $L_T = L_L = 12,9$ nm. Pour une épaisseur de 2 nm, on observe une augmentation des distances L_T et L_L , mais surtout un rapport L_L/L_T supérieur à 1 (c.-à-d. une distance centre à centre des particules plus faible dans la direction parallèle au flux), traduisant une anisotropie d'organisation, qui n'est pas présente pour une même bicouche déposée en incidence normale. Pour une épaisseur de 3 nm, cette anisotropie d'organisation augmente. On note également, lorsque la quantité d'argent déposée augmente, une diminution du rapport d'aspect moyen dans le plan a/b (c.-à-d. des particules de plus en plus ellipsoïdales).

4. Les paramètres morphologiques ont été définis dans le chapitre II (section 2.2.3, p. 79).

	L_T	L_L	L_L/L_T	a_L/a_T
	(nm)	(nm)		
Ag – 1 nm	12,9	12,9	1	0,99
Ag – 2 nm	15,7	17,7	1,12	0,96
Ag – 3 nm	17,4	21,2	1,22	0,95
Ag – 2 nm (90°)	13,7	—	—	—

Tableau III.4 – Distance moyenne entre particules déposées sur substrats plans dans les directions T et L ainsi que le rapport des distances moyennes entre particules (L_L/L_T).

Par ailleurs, il est possible de déterminer le rapport d'aspect projeté a_L/a_T selon les directions L ($\perp_{flux}$) et T ($\parallel_{flux}$) en fonction du diamètre dans le plan D des particules (non présenté ici). Il apparaît d'une part que $\langle a_L/a_T \rangle$ est très légèrement inférieur à 1 puis diminue lorsque la quantité d'argent déposée augmente, témoignant ainsi d'un allongement dans le plan des particules suivant la direction T , c.-à-d. suivant la direction parallèle au flux d'argent.

3.2 Analyse qualitative par GISAXS

Nous présentons dans cette section une analyse qualitative GISAXS de la bicouche Ag – 2 nm/ Al_2O_3 déposée en incidence rasante (5°) sur un substrat plan d'alumine cristalline. Les expériences ont été menées sur la ligne CRG-D2AM de l'ESRF avec une énergie des rayons X de 7 keV et une distance échantillon-détecteur de 650 mm. La mesure a consisté à mesurer l'intensité diffusée selon deux orientations du faisceau X. Les informations structurales dans la direction longitudinale L sont obtenues lorsque le faisceau X est orienté parallèlement au flux d'atomes (figure III.15 (a)) et celles dans la direction transversale T sont obtenues lorsque le faisceau X est orienté perpendiculairement au flux d'atomes incident ((figure III.15 (b))). Les coupes horizontales (parallèles à q_y) autour de $q_z = 0,5 \text{ nm}^{-1}$ et les coupes verticales (parallèle à q_z) autour de $q_z = 0,6 \text{ nm}^{-1}$ sont données sur les figures III.15 (c) et (d) respectivement.

III.3 Etude de bicouches Ag/Al₂O₃ élaborées en incidence rasante sur substrat plan

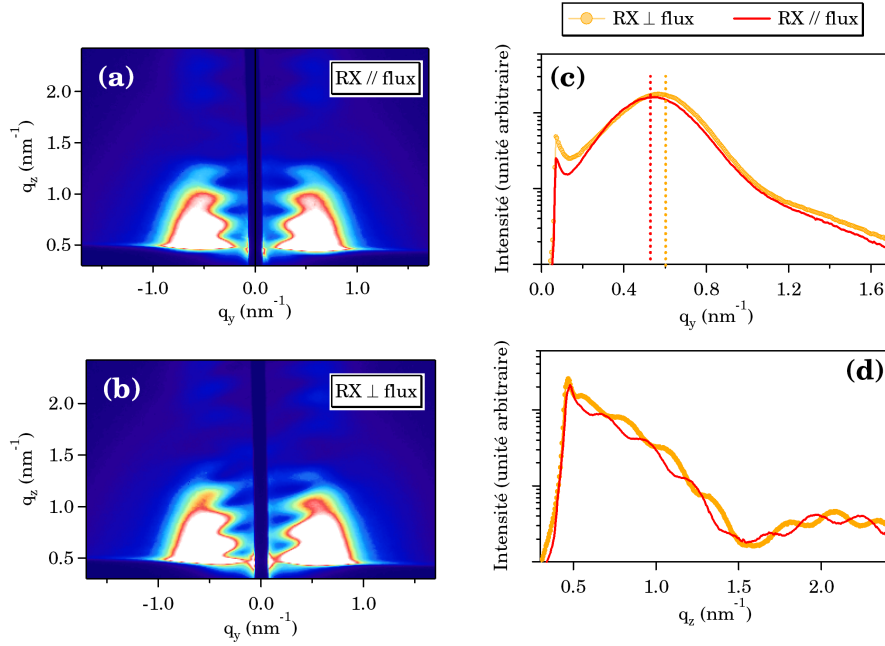


Figure III.15 – Clichés GISAXS de la bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃ lorsque les rayons X sont (a) parallèles au flux et (b) perpendiculaires au flux d’atomes incidents. Coupes parallèles à (c) l’axe q_y et (d) l’axe q_z des deux clichés.

A partir des coupes horizontales, des informations sur la taille dans le plan et l’organisation des particules suivant chaque direction L et T sont accessibles. En particulier, il apparaît une anisotropie d’organisation avec une position du pic d’interférence lorsque les rayons X sont parallèles au flux décalée vers les faibles valeurs de q_y , donc une distance moyenne entre particules suivant la direction L légèrement plus grande que celle suivant la direction T . Ces observations sont en accord avec celles de l’analyse des micrographies TEM des mêmes bicouches déposées sur une grille de carbone amorphe (tableau III.4).

L’extension verticale de la diffusion sur les coupes verticales (figure III.15 (d)) nous renseigne essentiellement sur la hauteur des particules et il peut être constaté une même décroissance pour chacune de deux courbes. Par ailleurs, comme déjà observé lors des analyses GISAXS de bicouches déposées en incidence normale sur des substrats plans (section 3.5, chapitre II), on distingue des oscillations verticales liées à la présence d’une rugosité corrélée à la position des nanoparticules, justifiant l’utilisation de la microscopie à force atomique pour analyser l’organisation des particules enterrées. Enfin, on peut montrer que le cliché de la figure III.15 (b) est légèrement « penché », ce qui traduit une forme dissymétrique des particules dans la direction parallèle au flux.

3.3 Analyse des réponses optiques

La figure III.16 présente les spectres du facteur de transmission en incidence normale des trois bicouches (a) Ag – 1 nm/Al₂O₃, (b) Ag – 2 nm/Al₂O₃ et (c) Ag – 3 nm/Al₂O₃ déposées sur substrat d'Al₂O₃ plan lorsque la lumière incidente est polarisée perpendiculairement (mode *L*) et parallèlement (mode *T*) au flux d'atomes d'argent.

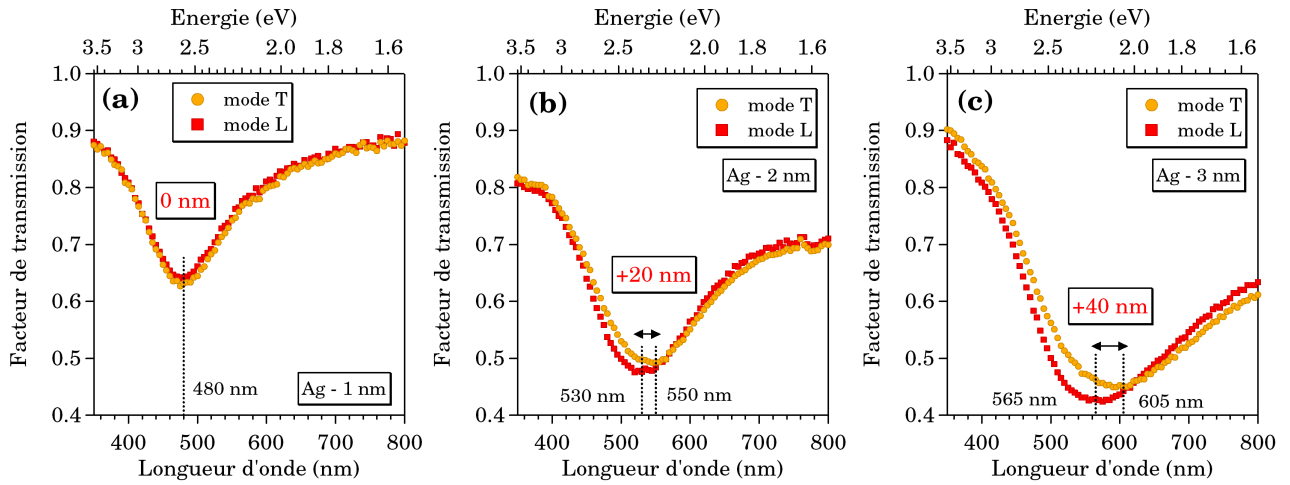


Figure III.16 – Spectres du facteur transmission en incidence normale de chaque bicouche selon une polarisation de la lumière perpendiculaire (mode *L*) et parallèle (mode *T*) au flux d'atomes d'argent sur Al₂O₃ plan.

Pour une épaisseur de 1 nm d'argent, il apparaît une unique résonance plasmon positionnée à 480 nm quelle que soit la polarisation, ce qui s'explique simplement par une organisation et une forme isotropes des particules dans le plan, comme observé lors de l'analyse de la fonction d'auto-corrélation de l'image topographique obtenue par AFM. Lorsque la quantité d'argent augmente, on distingue un déplacement général de la position spectrale de la résonance vers les grandes longueurs d'onde associée à un élargissement, ce qui traduit une diminution du rapport d'aspect hors du plan H/D des particules et une augmentation de la distribution (tableau III.3). Ces résultats sont en accord avec ceux déjà observés dans le cas de dépôts en incidence normale sur des substrats plans (chapitre II). Pour les épaisseurs de 2 nm et 3 nm, on observe d'autre part deux bandes de résonance plasmon avec deux minima distincts, positionnés à $\lambda_L = 530$ nm pour le mode *L* et $\lambda_T = 550$ nm pour le mode *T* dans le cas de la bicouche Ag – 2 nm, et à $\lambda_L = 565$ nm et $\lambda_T = 605$ nm dans le cas de la bicouche Ag – 3 nm. On constate que ce décalage spectral $\Delta\lambda = \lambda_T - \lambda_L$ est positif et augmente avec la quantité d'argent déposée.

Résumé

Dans cette section, nous avons étudié les effets de l'incidence rasante sur des bicouches Ag/Al₂O₃ déposées sur des **substrats plans** d'alumine. A partir des micrographies HAADF-STEM, nous avons pu mettre en évidence un allongement dans le plan des particules selon un axe parallèle à la direction du flux d'atomes d'argent (c.-à-d. selon la direction T) et des distances moyennes entre particules L_L et L_T différentes. Ceci s'est traduit par une dépendance de la réponse optique des particules selon la polarisation de la lumière incidente, parallèlement et perpendiculairement au flux. Enfin, en augmentant la quantité d'argent déposée, nous avons montré que cette double anisotropie (forme et organisation) augmente, si bien qu'il est possible d'accroître le décalage spectral $\Delta\lambda$.

4 Bicouches en incidence rasante sur des surfaces facettées d'alumine

Lorsque le dépôt d'atomes d'argent est réalisé à 20°C avec une intensité du courant de 25 mA et une géométrie rasante sur des **surfaces facettées** d'alumine, il est possible d'exploiter les effets d'ombrage de la surface facettée et d'élaborer des bicouches Ag/Al₂O₃ selon deux modes qui dépendent de l'orientation du flux atomique par rapport aux facettes de la surface [9]. Dans ce cas, on peut sélectionner le type de surface (terrasses ou marches) sur laquelle la croissance des particules a lieu. Par la suite, on parlera de mode « terrasses » lorsque les atomes d'argent arrivent sous une incidence rasante (5°) directement sur les terrasses (schématisé en rouge sur la figure III.17) et de mode « marches » lorsque les atomes d'argent arrivent sur les paquets de marches de la surface facettée (schématisé en bleu sur la figure III.17). Le dépôt d'alumine amorphe se fait toujours en incidence normale.

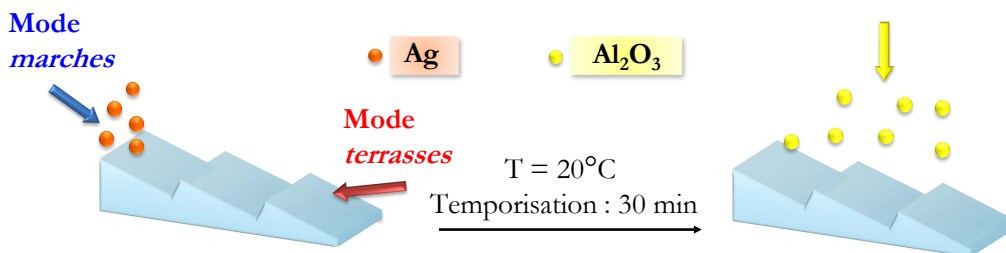


Figure III.17 – Séquence de dépôt en incidence rasante 5° sur substrat facetté.

4.1 Géométrie mode « terrasses »

Des bicouches Ag – X nm/ Al_2O_3 (où $X = 1$ nm , 2 nm et 3 nm) ont été élaborées selon le mode « terrasses » sur des surfaces d'alumine facettées désorientées 9° , dont la largeur moyenne des terrasses et la hauteur moyenne des marches sont de l'ordre de 70 nm et 11 nm respectivement. La figure III.18 présente les images AFM en mode signal d'erreur des bicouches (a) Ag – 1 nm/ Al_2O_3 , (b) Ag – 2 nm/ Al_2O_3 et (c) Ag – 3 nm/ Al_2O_3 . Les fonctions d'auto-corrélation des images topographiques correspondantes (figures A.25, A.26 et A.27 de l'annexe) sont données sur les figures III.18 (d)-(f). Les profils linéaires transversaux (en bleu) et longitudinaux (en vert) sont donnés en encart des figures III.18 (d)-(f).

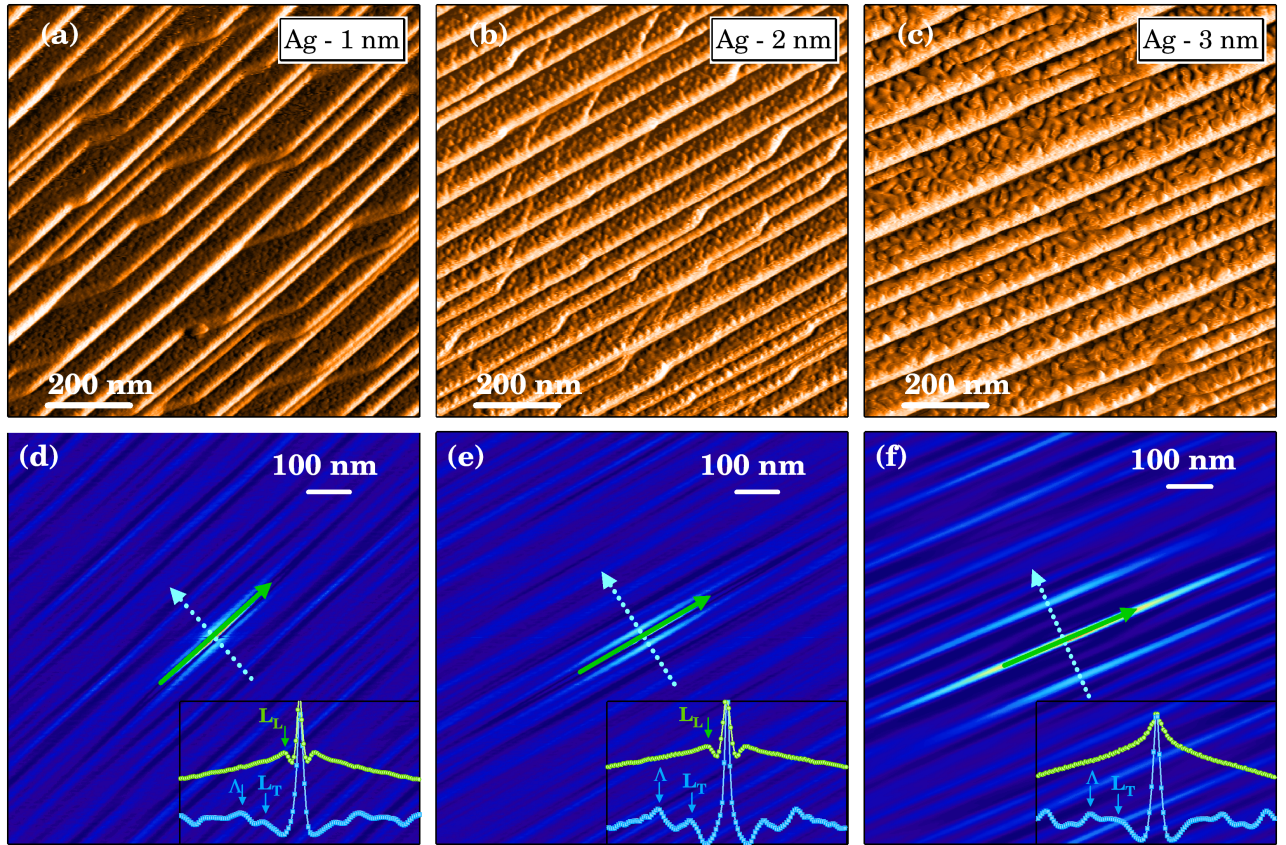


Figure III.18 – Images AFM en mode signal d'erreur de bicouches (a) Ag – 1 nm/ Al_2O_3 – 20 nm, (b) Ag – 2 nm/ Al_2O_3 – 20 nm et (c) Ag – 3 nm/ Al_2O_3 – 20 nm déposées selon le mode « terrasses » sur des surfaces d'alumine facettées. (d)-(f) Fonctions d'auto-corrélation avec en encart les profils linéaires selon les directions T (en bleu) et L (en vert).

En observant dans un premier temps les images en mode signal d'erreur, il apparaît que l'organisation dans le plan des particules recouvertes n'est plus isotrope. En effet, la géométrie

III.4 Bicouches en incidence rasante sur des surfaces facettées d'alumine

mode « terrasses » semble entraîner une nucléation préférentielle des particules **sous la forme de bandes** recouvrant la majeure partie des terrasses et uniquement celles-ci. A partir d'un simple calcul géométrique, schématisé sur la figure III.19, il est possible d'estimer la largeur de terrasse ombrée au cours du dépôt l . La largeur moyenne des terrasses Λ et la distance l peuvent s'exprimer en fonction de la hauteur moyenne des marches h et des angles α (angle de désorientation de la surface) et α_i (angle d'incidence rasante durant le dépôt) :

$$\Lambda = \frac{h}{\tan(\alpha)} \quad \text{et} \quad l = \frac{h}{\tan(\alpha + \alpha_i)} \quad (\text{III.1})$$

La proportion de surface ombrée, définie par $\tau = \frac{l}{\Lambda}$, peut alors s'écrire comme :

$$\tau = \frac{\tan(\alpha)}{\tan(\alpha + \alpha_i)} \quad (\text{III.2})$$

D'après les conditions de dépôt avec $\alpha = 9^\circ$ et $\alpha_i = 5^\circ$, τ est estimé à environ 64%. Cette valeur, bien plus faible que celle observée à partir de l'image AFM peut s'expliquer par une diffusion de surface des atomes d'argent initiée par le gradient de concentration présent à l'ombre des marches (noté A sur la figure III.19) [10, 11]. De plus, cette diffusion de surface pourrait être activée par l'énergie cinétique élevée des atomes déposés. En effet, des calculs SRIM (non présentés ici) ont permis de montrer que les atomes d'argent qui arrivaient sur la surface présentaient une énergie cinétique moyenne de l'ordre de 26 eV avec une déviation standard de l'ordre de 67 eV.

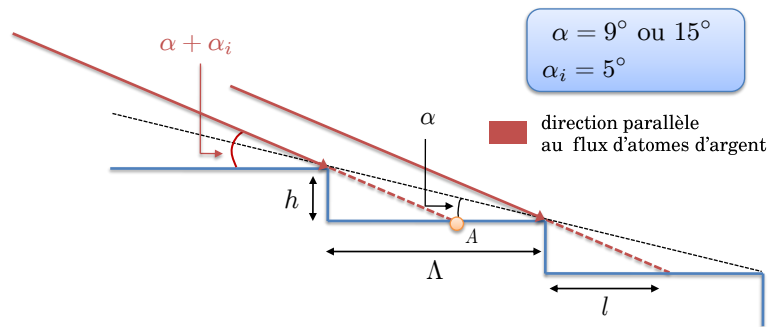


Figure III.19 – Vue schématique du dépôt selon une géométrie mode « terrasses ».

Les distances moyennes entre particules dans chaque direction longitudinale L et transversale T sont données dans le tableau III.5. Rappelons que dans cette configuration la direction L (resp. T) est perpendiculaire (resp. parallèle) au flux d'atomes d'argent incident. On peut constater une distance moyenne entre particules bien plus grande selon la direction T que celle

Chapitre III. Contrôle de l'organisation et de la réponse optique de nanoparticules d'argent

obtenue dans la direction L . Il est à noter que la distance moyenne L_T correspond à la distance moyenne centre à centre entre les particules sur toute la surface. Elle tient donc compte à la fois de la distance entre particules au sein d'une bande ($L_{intra-bandes}$) et de la distance moyenne entre chaque bande ($L_{inter-bandes}$) (figure III.20).

	L_L	L_T	L_L/L_T	Λ
	(nm)	(nm)		(nm)
Ag – 1 nm	15,6	34,2	0,46	62,1
Ag – 2 nm	20,5	36,1	0,57	69,3
Ag – 3 nm	–	41,9	–	67,4
Ag – 2 nm (2°)	–	52,7	–	69,4

Tableau III.5 – Distance moyenne entre particules selon les directions L et T , rapport des distances moyennes (L_L/L_T) et distance moyenne entre paquets de marches (Λ).

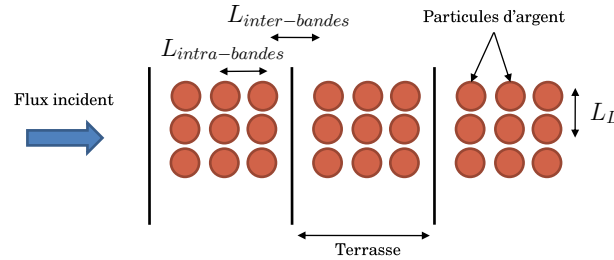


Figure III.20 – Vue schématique de la distance moyenne entre particules selon la direction transversale.

Lorsque la quantité d'argent augmente de 1 nm à 2 nm, on distingue une diminution de l'anisotropie d'organisation (augmentation du rapport des distances L_L/L_T), attribuée à une diminution de la densité surfacique des particules associée à une augmentation de leur taille dans le plan. La distance $L_{intra-bandes}$ augmente donc, ce qui suggère un poids plus important de la distance $L_{inter-bandes}$ dans la valeur de L_T de la bicouche Ag – 1 nm/ Al_2O_3 . On note par ailleurs que pour la bicouche Ag – 3 nm, la notion de particules individuelles disparaît car les particules sont trop proches les unes des autres dans la direction longitudinale pour définir une distance L_L . On remarque d'autre part que l'anisotropie d'organisation est différente de celle observée pour un même dépôt élaboré en incidence normale sur substrat facetté d'alumine (tableau III.1), puisqu'il y a une inversion du rapport des distances moyennes L_L/L_T avec $L_L/L_T > 1$ en incidence normale et $L_L/L_T < 1$ en incidence rasante. De plus, l'anisotropie

III.4 Bicouches en incidence rasante sur des surfaces facettées d'alumine

d'organisation des particules est fortement influencée par la structuration de la surface. En effet, en comparant les rapports des distances L_L/L_T pour un même dépôt réalisé en incidence rasante sur un substrat plan (tableau III.4) et sur un substrat facetté (tableau III.5), il apparaît que l'anisotropie d'organisation est plus grande lorsque le substrat est facetté. Enfin, il apparaît dans la direction transversale, un ordre à grande distance avec une périodicité Λ de l'ordre de 62 nm pour la bicouche Ag – 1 nm/Al₂O₃, 69 nm pour la bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃ et 67 nm pour la bicouche Ag – 3 nm/Al₂O₃, du même ordre de grandeur que la largeur moyenne des terrasses.

La figure III.21 présente les spectres du facteur de transmission en incidence normale des trois bicouches lorsque la lumière incidente est polarisée selon les direction T et L . Quelle que soit l'épaisseur déposée, il apparaît deux bandes de résonance plasmon avec deux minima de transmission distinctes, positionnés à $\lambda_T = 475$ nm et $\lambda_L = 497$ nm dans le cas de la bicouche Ag – 1 nm/Al₂O₃ et à $\lambda_T = 528$ nm et $\lambda_L = 598$ nm dans le cas de la bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃. Dans le cas de la bicouche Ag – 3 nm/Al₂O₃, on observe une résonance plasmon à $\lambda_T = 600$ nm et une absence de résonance dans la direction longitudinale (parallèlement aux paquets de marches). Lorsque la quantité d'argent déposé augmente, on observe donc un déplacement général des positions spectrales des résonances plasmon vers les grandes longueurs d'onde associé à un élargissement. Ceci est attribué, comme dans le cas de dépôts en incidence rasante sur un substrat plan, à une diminution du rapport d'aspect hors du plan H/D des particules. Par ailleurs, on remarque que le déplacement vers le rouge du mode longitudinal L est plus important que celui du mode transversal T . Cette tendance pourrait être reliée à un couplage plus fort entre particules dans la direction L [12, 13]. L'absence de résonance dans la direction L pour la bicouche Ag – 3 nm/Al₂O₃ pourrait s'expliquer par la présence de particules d'argent qui ont percolé dans la direction parallèle aux paquets de marches sous la forme de fils continu d'argent, si bien qu'il n'y a plus d'oscillation du nuage électronique possible mais conduction le long du fil métallique. Enfin, contrairement aux dépôts réalisés sur un substrat plan, la réponse optique selon les modes T et L est inversée. En effet, alors que dans le cas de substrat plan, on observe une position spectrale du mode T située vers les plus grandes longueurs d'onde que la position spectrale du mode L , c'est le contraire qui se produit lorsque le dépôt est réalisé sur substrat facetté. Ceci pourrait s'expliquer par un allongement des particules dans la direction L , c.-à-d. selon la direction parallèle aux paquets de marches et donc perpendiculaire au flux d'atomes d'argent incident.

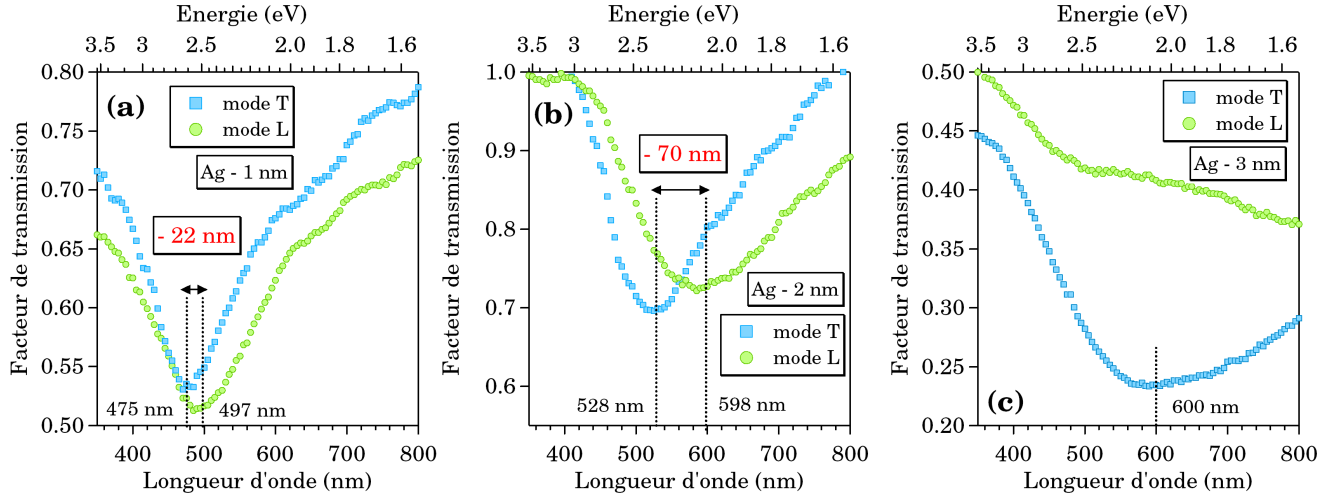


Figure III.21 – Spectres du facteur de transmission des bicouches (a) Ag – 1 nm/ Al_2O_3 – 20 nm, (b) Ag – 2 nm/ Al_2O_3 – 20 nm et (c) Ag – 3 nm/ Al_2O_3 – 20 nm élaborées en incidence rasante selon le mode « terrasses » selon une polarisation de la lumière perpendiculaire (mode T) et parallèle (mode L) aux marches de la surface facettée d'alumine.

4.1.1 Influence de l'angle d'incidence

Nous avons réalisé une bicouche Ag – 2 nm/ Al_2O_3 déposée selon le mode « terrasses » avec une incidence de 2° sur un substrat facetté d'alumine désorienté 15° . La figure III.22 présente l'analyse de l'image AFM en mode signal d'erreur de la bicouche. La fonction d'auto-corrélation de l'image topographique correspondante (figure A.28 de l'annexe) est donnée en (b) et le profils linéaires selon les directions T (en bleu) et L (en vert) sont présentés en (c).

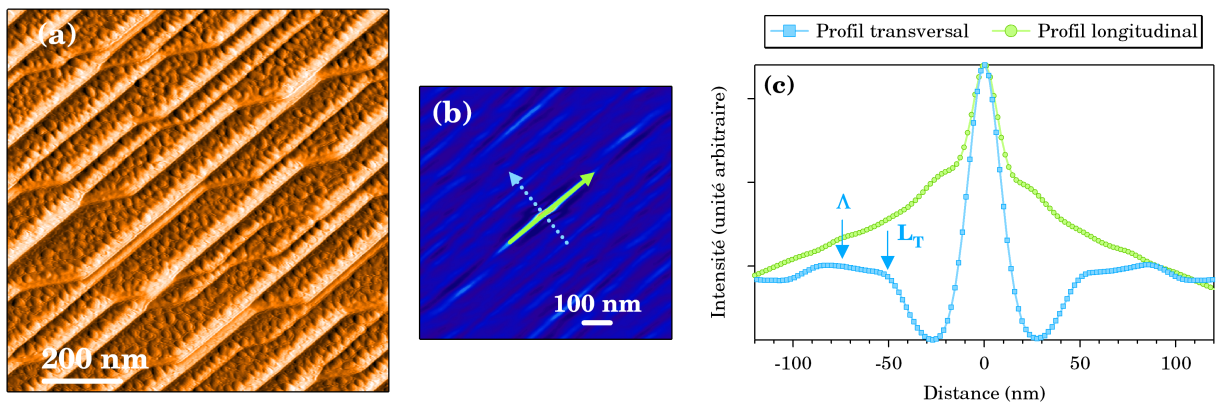


Figure III.22 – (a) Image en mode signal d'erreur de la bicouche Ag – 2 nm/ Al_2O_3 – 20 nm déposée en incidence rasante (2°) selon le mode « terrasses » sur une surface facettée d'alumine 15° . (b) Fonction d'auto-corrélation de l'image topographique correspondante. (c) Profils linéaires selon les directions transversale T (en bleu) et longitudinale L (en vert).

III.4 Bicouches en incidence rasante sur des surfaces facettées d'alumine

Les distance moyennes entre particules dans la direction T est donnée dans le tableau III.5. Lorsque l'angle d'incidence diminue de 5° à 2° , on note une augmentation de la distance moyenne entre particules dans la direction T . Dans la direction L , les particules sont trop proches les unes des autres pour déterminer une distance moyenne dans cette direction. Ceci pourrait s'expliquer par une limitation de la surface de nucléation et de la diffusion atomique au cours du dépôt. En effet, pour une incidence de 2° , la largeur de la terrasse ombrée au cours du dépôt est plus grande que pour une incidence rasante de 5° (la surface non ombrée attendue passe de 36% à 18% de la surface de la terrasse), si bien que la nucléation et la diffusion des atomes ainsi que la croissance des particules, limitées et restreintes à une surface plus petite en bord de terrasses, mènent à une augmentation de la taille des nanoparticules.

La figure III.23 présente la réponse optique de cette bicouche déposée en incidence rasante (2°) selon le mode « terrasses ». Alors qu'une résonance plasmon est présente selon le mode T (perpendiculaire aux paquets de marches) avec $\lambda_T = 526$ nm, il n'y a pas de phénomène de résonance plasmon suivant le mode L , témoignant d'une proximité importante des particules.

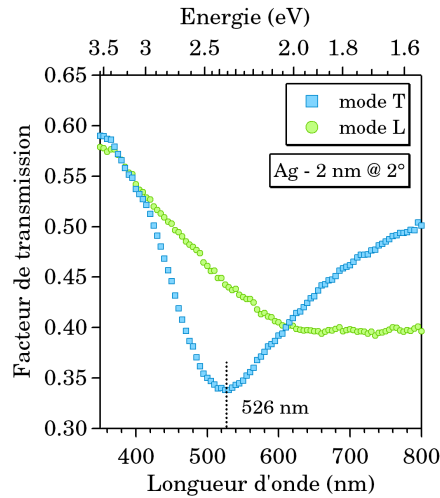


Figure III.23 – Spectre du facteur de transmission d'une bicouche Ag – 2 nm/ Al_2O_3 déposée selon le mode « terrasses » avec une incidence rasante de 2° .

4.2 Géométrie mode « marches »

Nous présentons dans cette section les propriétés structurales et optiques de bicouches Ag/ Al_2O_3 obtenues dans le mode « marches » qui consiste à déposer les atomes d'argent directement le long des marches de la surface facettée. Différentes épaisseurs d'argent (1 nm, 2 nm et 3 nm) ont été déposées sur des surfaces d'alumine facettées désorientées 9° avec une

largeur moyenne des terrasses de 70 nm et une hauteur moyenne des marches de 12 nm. Il apparaît très nettement sur les images AFM (figure III.24) en mode signal d'erreur une organisation anisotrope des particules dans le plan **sous la forme de chaînes linéaires** le long des marches de la surface d'alumine facettée. Les distances moyennes entre particules dans chaque direction (parallèle et perpendiculaire aux paquets de marches) sont données dans le tableau III.6.

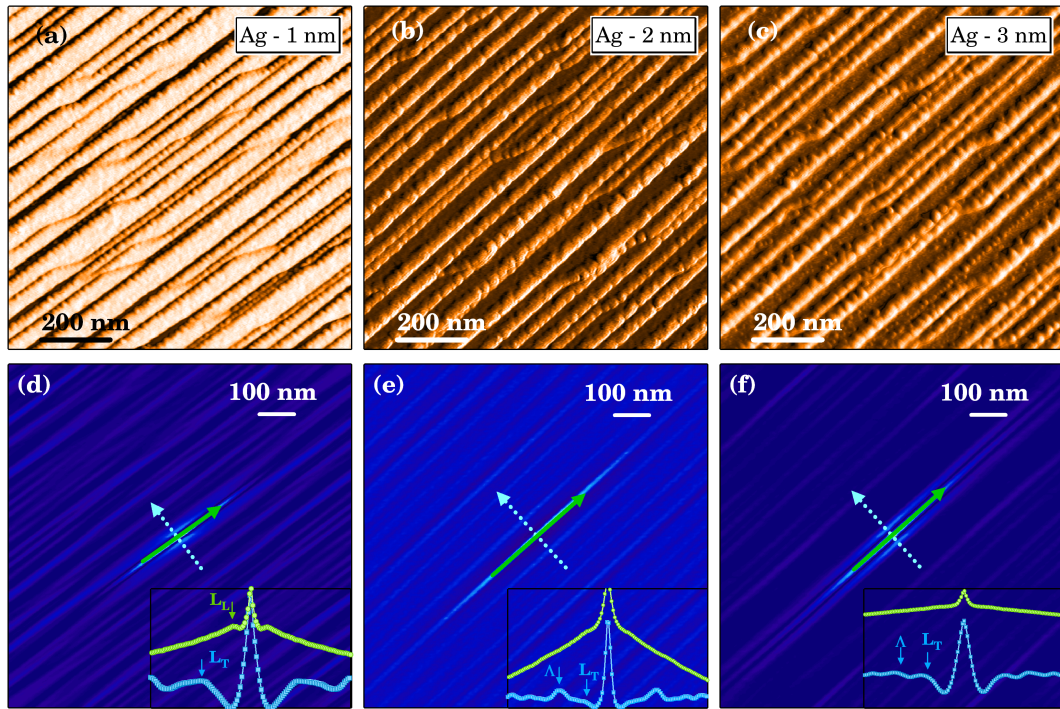


Figure III.24 – Images AFM en mode signal d'erreur de bicouches (a) Ag – 1 nm/ Al_2O_3 – 20 nm, (b) Ag – 2 nm/ Al_2O_3 – 20 nm et (c) Ag – 3 nm/ Al_2O_3 – 20 nm déposées selon le mode « marches » sur des surfaces d'alumine facettées. (d)-(f) Fonctions d'auto-corrélation correspondante et en encart profils linéaires transversaux (en bleu) et longitudinaux (en vert).

Dans le cas de la bicouche Ag – 1 nm/ Al_2O_3 , on peut constater une distance moyenne entre particules selon la direction L de $L_L = 20,5$ nm alors que selon la direction T , on n'observe qu'une distance moyenne de chaîne à chaîne, $\Lambda = 65,4$ nm, du même ordre de grandeur que la largeur moyenne des terrasses. Lorsque la quantité d'argent déposée augmente, il n'est plus possible de mesurer une distance moyenne entre particules dans la direction longitudinale car les particules sont trop proches les unes des autres et ne sont plus discernables individuellement. D'autre part, dans la direction perpendiculaire, il apparaît une distance moyenne entre particules L_T , différente de la largeur moyenne des terrasses Λ , attribuée à la présence d'une seconde chaîne de particules le long de la première (figure III.24 (b)-(c)). La distance moyenne Λ représente alors la distance entre chaque doublet de chaînes de particules.

III.4 Bicouches en incidence rasante sur des surfaces facettées d'alumine

	L_L	L_T	Λ
	(nm)	(nm)	(nm)
Ag – 1 nm	20,5	–	65,4
Ag – 2 nm	–	26,4	62,5
Ag – 3 nm	–	42,9	74,2

Tableau III.6 – Distance moyenne entre particules selon les directions L et T ainsi que la distance moyenne entre paquets de marches Λ .

Sur les spectres du facteur de transmission en incidence normale (figures III.25 (a),(b) et (c)), on note l'absence de résonance dans la direction longitudinale alors que la résonance plasmon selon la polarisation transversale T est toujours présente. Cette forte anisotropie optique est attribuée à l'organisation préférentielle des particules d'argent le long des marches de la surface facettée d'alumine. Une oscillation du nuage électronique n'est possible que dans la direction transversale alors qu'un phénomène de conduction des électrons semble avoir lieu dans la direction longitudinale. Enfin, lorsque la quantité d'argent déposé augmente, on observe un léger déplacement de la position spectrale de la résonance plasmon du mode transversal T vers les grandes longueurs d'onde, attribué à une légère diminution du rapport d'aspect hors du plan H/D , comme observé dans le cas de bicouches déposées en incidence rasante sur substrat plan.

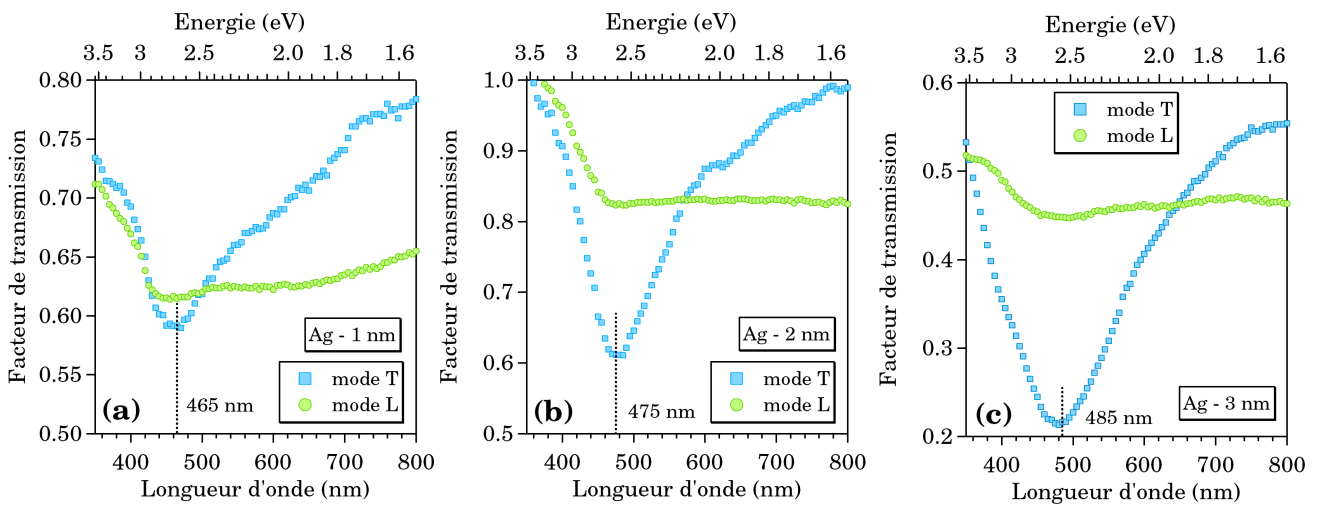


Figure III.25 – Spectres du facteur de transmission en incidence normale de la bicouche (a) Ag – 1 nm, (b) Ag – 2 nm et (c) Ag – 3 nm selon une polarisation de la lumière transversale et longitudinale.

4.3 Analyse qualitative par GISAXS

Comme dans le cas du dépôt sur substrat plan en incidence rasante (section 3.2), une analyse qualitative par GISAXS des bicouches Ag – 2 nm/Al₂O₃ déposées en incidence rasante (5°) selon le mode « terrasses » et selon le mode « marches » sur substrat facetté d'alumine a été effectuée. Une mesure de l'intensité diffusée est réalisée avec une orientation du faisceau X parallèle aux paquets de marches et perpendiculaire aux paquets de marches (figure III.26). Les coupes horizontales et verticales des clichés GISAXS obtenus avec le faisceau X perpendiculaire aux paquets de marches (figure III.26 (a)-(c)) sont données en (e) et (f) respectivement. Pour comparaison, nous avons ajouté les résultats GISAXS obtenus lors d'un même dépôt réalisé en incidence rasante sur substrat plan.

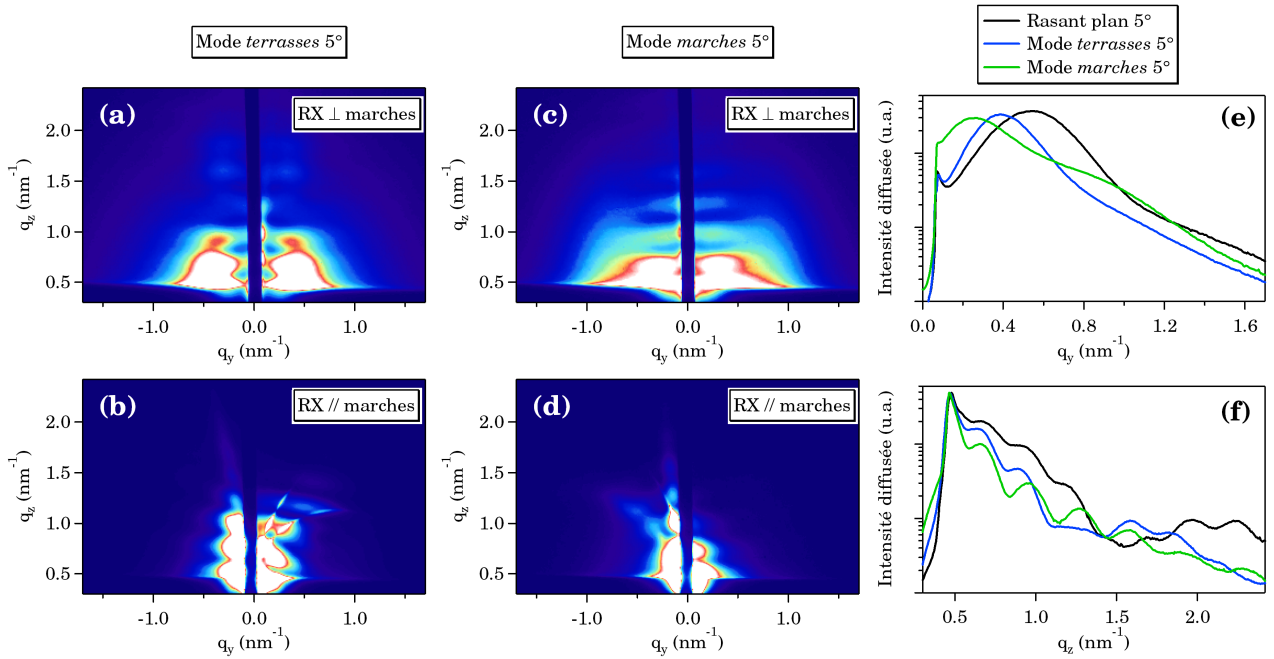


Figure III.26 – Clichés GISAXS de la bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃ 20 nm selon le mode « terrasses » lorsque le faisceau X est (a) perpendiculaire aux paquets de marches et (b) parallèle aux paquets de marches. (c)-(d) Clichés GISAXS de la bicouche déposée selon le mode « marches ». Coupes parallèles à (e) l'axe q_y et (f) l'axe q_z .

Une première observation des clichés (a)-(b) et (c)-(d) révèle que les intensités diffusées sont très différentes selon la direction du faisceau X, mettant en évidence la présence d'une forte anisotropie structurale des échantillons. Lorsque le faisceau X est orienté suivant la direction L (clichés (b) et (d)), on observe un signal GISAXS intense dominé par la diffusion de la surface facettée, ne permettant pas d'obtenir des informations structurales sur les nanoparticules d'argent.

III.4 Bicouches en incidence rasante sur des surfaces facettées d'alumine

Ceci n'est pas le cas lorsque le faisceau X est orienté suivant la direction T (clichés (a) et (c)) : à partir des coupes horizontales (figure III.26 (e)), on constate la présence d'un pic d'interférence, y compris dans le cas du mode « marches » (ce qui n'a pas été possible par l'analyse AFM), suggérant que le long des paquets de marches, l'argent n'est pas sous forme de fil continu mais plutôt sous forme de particules très proches les unes des autres. De plus, il apparaît que la position de ce pic est différente selon le mode de dépôt envisagé : les résultats suggèrent que $L_L(\text{rasant plan}) < L_L(\text{mode « terrasses »}) < L_L(\text{mode « marches »})$ et que par conséquent les diamètres selon la direction L sont différents avec $D_L(\text{rasant plan}) < D_L(\text{mode « terrasses »}) < D_L(\text{mode « marches »})$. Enfin, les coupes verticales (figure III.26 (f)) montrent une décroissance du signal diffusé plus importante pour le mode « marches » que pour le mode « terrasses », elle-même plus rapide que pour un dépôt sur substrat plan suggérant que $H(\text{rasant plan}) < H(\text{mode « terrasses »}) < H(\text{mode « marches »})$, confirmant ainsi une augmentation de la taille des particules puisque la même quantité d'argent est déposée sur des surfaces de plus en plus petites à cause des effets d'ombrage.

Résumé

Nous avons étudié l'organisation des particules d'argent sur des surfaces facettées d'alumine en exploitant les effets d'ombrage de la surface. Dans un premier temps, nous avons montré qu'en déposant les atomes métalliques uniquement sur les terrasses de la surface, une organisation préférentielle a lieu **sous la forme de bandes** de particules, entraînant une anisotropie de la réponse optique (présence de deux résonances plasmon). Dans un second temps, en orientant le flux atomique directement vers les marches de la surface, il a été possible d'élaborer des **chaînes linéaires** de particules le long des paquets de marches, présentant des propriétés optiques remarquables. En effet, nous avons pu mettre en évidence une absence de résonance plasmon dans la direction longitudinale, tandis que ce phénomène reste présent dans la direction transversale.

5 Discussion générale

5.1 Incidence normale sur substrat facetté

Au cours de l'étude d'une bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃ élaborée à 200°C avec une vitesse de dépôt de l'argent $v = 0,254$ nm/s en incidence normale sur une surface d'alumine facettée (section 2, p. 124), nous montrons que la présence de la structuration de la surface induit une nucléation des nanoparticules d'argent à la fois de manière isotrope sur les terrasses mais également le long des paquets de marches, avec un rapport des distances moyennes entre particules $L_L/L_T = 1,26$. Ce début d'organisation des particules mène à une dépendance de la position spectrale de la résonance plasmon à l'orientation du champ électrique incident selon une polarisation L et une polarisation T , avec un décalage spectral $\Delta\lambda = \lambda_T - \lambda_L = -25$ nm. Afin de tenter de limiter la nucléation des atomes sur les terrasses et induire une organisation plus prononcée des particules le long des paquets de marches, nous avons diminué dans un premier temps la température de dépôt de 200°C à 20°C. Il apparaît une faible diminution du rapport des distances L_L/L_T jusqu'à 1,23, c.-à-d. une diminution de l'anisotropie d'organisation des particules. Ceci peut être interprété à partir d'observations réalisées sur des bicouches déposées à température ambiante sur substrats plans, qui montrent que les longueurs de diffusion des atomes sur la surface diminuent et que la densité surfacique de particules augmente lorsque la température diminue, entraînant une diminution de leur distance moyenne centre à centre. Ces tendances ont également été observées au cours de divers travaux [4–7]. Dans le cas de substrats facettés, la présence de marches entraîne une diminution de la distance moyenne entre particules, si bien que le rapport L_L/L_T a tendance à diminuer. Cependant, bien que l'anisotropie d'organisation diminue, on observe une augmentation du décalage spectral $\Delta\lambda$ jusqu'à –40 nm. Nous avons diminué dans un second temps la vitesse de dépôt de l'argent de 0,254 nm/s à 0,064 nm/s, ce qui a conduit à une augmentation du rapport des distances L_L/L_T jusqu'à 1,14, attribuée comme précédemment à une augmentation de la densité surfacique des particules, comme nous avons déjà pu le constater lors de dépôts sur des substrats plans. Dans ce cas, la réponse optique révèle également un décalage spectral de –40 nm.

L'anisotropie d'organisation des nanoparticules d'argent est-elle à l'origine du décalage spectral $\Delta\lambda$ observé sur la réponse optique ? Afin de répondre à cette question, nous proposons de réaliser des simulations du spectre expérimental du facteur de transmission de la bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃ déposée à 20°C en incidence normale avec une faible vitesse de dépôt (figure III.11), en intégrant dans le modèle de Yamaguchi les paramètres issus de l'analyse HAADF d'une même bicouche déposée sur substrat plan (non présenté ici) et de la fonction d'auto-corrélation

(tableau III.1). Contrairement au chapitre II, on ne cherchera pas à ajuster la courbe simulée à la courbe expérimentale mais simplement à calculer la position spectrale des résonances plasmon. On fixe alors le paramètre A à 1. Nous présentons tout d'abord des simulations obtenues dans le cas de nanoparticules sphéroïdales d'argent (de demi-axes a_L et a_T dans les directions L et T identiques) réparties aléatoirement de manière isotrope dans le plan ou sur les noeuds d'un réseau rectangulaire, puis dans le cas d'une répartition aléatoire ou d'un réseau organisé de particules ellipsoïdales ($a_L \neq a_T$).

5.1.1 Cas de particules sphéroïdales réparties aléatoirement dans le plan

On considère une assemblée de particules d'argent sphéroïdales ($a_L = a_T$) identiques en forme et en taille réparties de manière aléatoire à la surface d'un substrat d'alumine et recouvertes par une couche diélectrique d'alumine amorphe (épaisseur de 20 nm). Les paramètres morphologiques utilisés pour modéliser le spectre du facteur de transmission sont regroupés dans le tableau III.7 sauf pour la distance moyenne entre particules. Celle-ci est déterminée à l'aide d'un profil radial de la fonction d'auto-corrélation (figure III.10 (b)), c.-à-d. qu'on pose $L = L_L = L_T = 19,05$ nm.

	d	L_T	L_L	$\widehat{H}$	$\widehat{D}$	$\widehat{H/\widehat{D}}$	A
	(μm^{-2})	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)		
Ag – 2 nm	5427	17,8	20,3	5,11	9,26	0,57	1

Tableau III.7 – Données utilisées pour la simulation du spectre optique de la bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃ – 20 nm.

Il apparaît sur le spectre simulé (figure III.27) une unique résonance plasmon située à 533 nm quelle que soit la polarisation de la lumière incidente (mode T et mode L). Il est clair que cette simulation, peu réaliste de la situation, ne permet pas d'expliquer l'anisotropie optique observée sur les spectres expérimentaux (figure III.11) et il semble nécessaire de considérer une anisotropie de forme et/ou d'organisation des particules sur la surface.

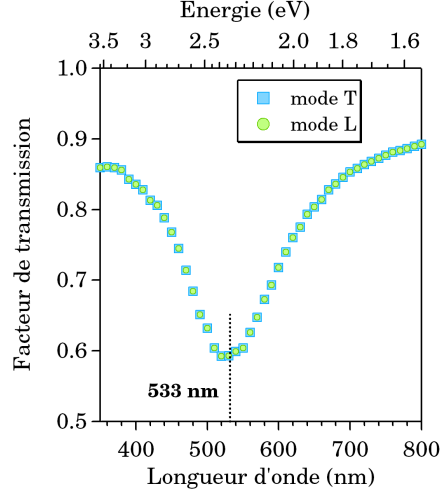


Figure III.27 – Spectre du facteur de transmission simulé de la bicouche Ag – 2 nm/ Al_2O_3 – 20 nm en supposant une assemblée de particules d'argent sphéroïdales réparties aléatoirement dans le plan.

5.1.2 Cas d'un réseau de chaînes de particules sphéroïdales

On considère maintenant un réseau rectangulaire de particules sphéroïdales ($a_L = a_T$) identiques en forme et en taille à la surface d'un substrat d'alumine et recouvertes par une couche diélectrique d'alumine amorphe (épaisseur de 20 nm). Le formalisme de ce modèle de particules organisées est détaillé en annexe, p. 177. Les paramètres morphologiques utilisés pour modéliser le spectre du facteur de transmission sont les mêmes que ceux présentés dans le tableau III.7. Contrairement à la simulation précédente, il apparaît sur la figure III.28 deux bandes de résonance plasmon distinctes, positionnées à $\lambda_T = 535$ nm et $\lambda_L = 520$ nm. Ce faible décalage spectral $\Delta\lambda = +15$ nm est attribué au couplage entre particules plus important dans la direction T que dans la direction L , donnant lieu à une résonance plasmon située plus loin vers le rouge selon la direction T . Ceci est contraire aux observations expérimentales. Bien que ce modèle mette en évidence deux bandes de résonance plasmon distinctes selon la polarisation de la lumière, il ne permet donc pas d'expliquer le décalage spectral observé expérimentalement avec $\lambda_T < \lambda_L$.

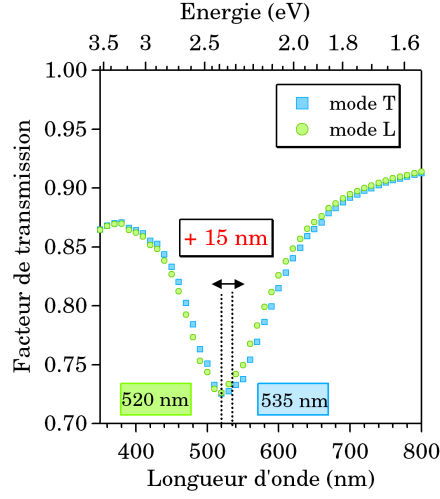


Figure III.28 – Spectre du facteur de transmission simulé de la bicouche Ag – 2 nm/ Al_2O_3 – 20 nm en supposant un réseau de chaînes de particules sphéroïdales.

5.1.3 Cas d'une répartition aléatoire de particules ellipsoïdales orientées toutes dans la même direction

On considère maintenant une répartition aléatoire de particules ellipsoïdales ($a_L \neq a_T$), identiques en forme et en taille, et orientées toutes dans la même direction L . Les paramètres morphologiques utilisés pour modéliser le spectre du facteur de transmission sont les mêmes que ceux présentés dans la section 5.1.1 avec la prise en compte d'un rapport d'aspect dans le plan $a_L/a_T \neq 1$. Un décalage spectral $\Delta\lambda = -40$ nm (figure III.29) est obtenu en supposant un rapport d'aspect dans le plan $a_L/a_T = 1,10$. Ainsi, il est possible d'expliquer l'anisotropie spectrale observée expérimentalement en supposant une assemblée de particules ellipsoïdales réparties aléatoirement et orientées toutes dans la même direction L . Cependant, l'analyse AFM met en évidence une organisation anisotrope des nanoparticules d'argent sur la surface.

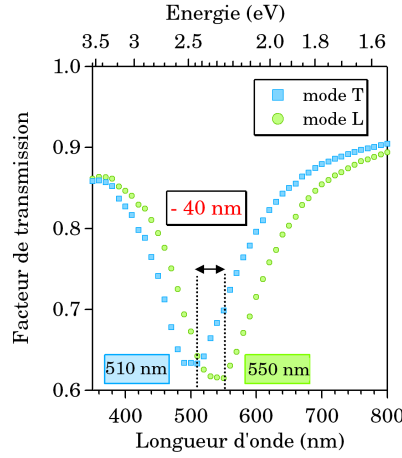


Figure III.29 – Spectre du facteur de transmission simulé de la bicouche Ag – 2 nm/ Al_2O_3 – 20 nm en supposant une répartition aléatoire de particules ellipsoïdales orientées toutes dans la même direction.

5.1.4 Cas d'un réseau de chaînes de particules ellipsoïdales

On suppose enfin un réseau rectangulaire de particules ellipsoïdales ($a_L \neq a_T$), identiques en forme et en taille, et orientées toutes dans le même sens selon la direction parallèle à L . Les paramètres morphologiques utilisés pour modéliser le spectre du facteur de transmission sont ceux utilisés dans la section 5.1.2, avec la prise en compte d'un rapport d'aspect dans le plan $a_L/a_T = 1, 12$. Cette valeur de a_L/a_T est très peu différente de celle obtenue en supposant une distribution aléatoire des particules orientées toutes dans le même sens. Ceci met en évidence que la forme dans le plan et l'orientation préférentielle des particules joue un rôle plus important que la différence de leurs distances moyennes. Il apparaît sur la figure III.30 deux bandes de résonance plasmon distinctes, positionnées à $\lambda_T = 510$ nm et à $\lambda_L = 550$ nm. Ainsi, pour expliquer les positions spectrales des modes T et L expérimentaux, il est nécessaire de considérer une assemblée de particules ellipsoïdales orientées préférentiellement dans la direction L , le long des paquets de marches.

Bien que le modèle optique proposé permette d'expliquer le décalage spectral observé, il suppose une assemblée de particules organisées en réseau sur la surface, monodisperse en forme et en taille, ce qui reste un peu différent des observations expérimentales réalisées par microscopie AFM (figure III.10 (a)). Toutefois, à partir des différents résultats de microscopie AFM et de les réponses optiques expérimentales et simulées, il est possible de représenter l'arrangement des nanoparticules sur la surface facettée d'alumine après un dépôt en incidence normale selon le schéma de la figure III.31.

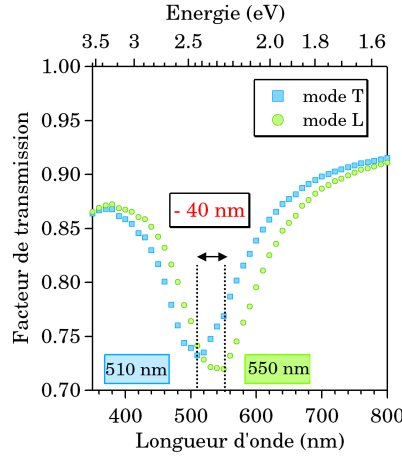


Figure III.30 – Spectre du facteur de transmission simulé de la bicouche Ag – 2 nm/ Al_2O_3 – 20 nm en supposant un réseau de chaînes de particules ellipsoïdales toutes orientées selon la direction L .

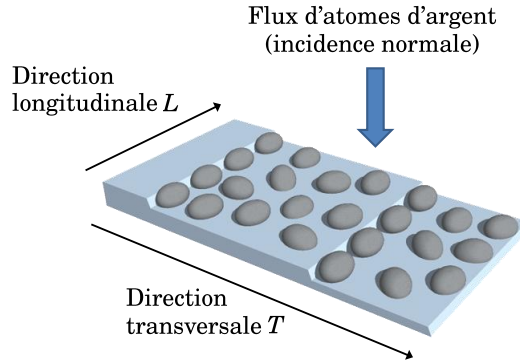


Figure III.31 – Schéma de l'arrangement des nanoparticules d'argent sur la surface facettée d'alumine après un dépôt en incidence normale.

5.2 Incidence rasante sur substrat plan

Pour contrôler l'organisation des particules sur la surface, nous avons utilisé une autre géométrie de dépôt en élaborant des bicouches Ag/ Al_2O_3 en incidence rasante. Dans un premier temps, nous avons étudié les effets de l'incidence rasante lors de dépôts sur des substrats plans. Dans cette configuration, on associe la direction parallèle au flux d'atomes d'argent à la direction transversale T et la direction perpendiculaire au flux d'atomes d'argent à la direction longitudinale L . Nous avons mis en évidence par TEM, qu'à partir d'une certaine épaisseur d'argent déposé comprise entre 1 nm et 2 nm, l'organisation des particules d'argent n'est plus isotrope sur la surface, avec un rapport des distances $L_L/L_T > 1$, et leur forme dans le plan présente un allongement préférentiel suivant la direction T ($\parallel_{flux}$), c.-à-d. avec un rapport d'aspect dans le plan projeté selon les directions T et L , $a_L/a_T < 1$. Des expériences de

Chapitre III. Contrôle de l'organisation et de la réponse optique de nanoparticules d'argent

GISAXS de mêmes bicouches déposées en incidence rasante sur des substrats plans d'alumine cristalline ont par ailleurs montré qu'il y a avait bien une légère anisotropie d'organisation des particules sur la surface. Cette double anisotropie (forme et organisation) pourrait s'expliquer par la géométrie du dépôt selon laquelle l'orientation du flux d'atomes d'argent impose une direction préférentielle de diffusion des atomes sur la surface plane. En effet, lorsque les atomes d'argent, dont l'énergie cinétique est élevée, arrivent sur la surface plane, ils vont diffuser suivant la direction parallèle au flux en favorisant une croissance latérale des particules selon cette même direction. Lorsque la quantité d'argent déposé augmente, on note d'une part une augmentation de l'anisotropie d'organisation des particules (c.-à-d. une augmentation du rapport L_L/L_T) couplée à une augmentation de l'anisotropie de forme dans le plan (c.-à-d. une diminution du rapport d'aspect projeté a_L/a_T). Pour une épaisseur d'argent de 3 nm, la réponse optique se traduit par un décalage spectral $\Delta\lambda = \lambda_T - \lambda_L = +40$ nm. Le signe (+) témoigne d'une position spectrale selon le mode T située plus loin vers le rouge que celle selon le mode L . Afin de comprendre les mécanismes responsables de ce décalage spectral, nous avons effectué des simulations du spectre expérimental du facteur de transmission de la bicouche Ag – 3 nm/ Al_2O_3 (figure III.16 (c)) en intégrant dans le modèle de Yamaguchi les paramètres issus de l'analyse HAADF (tableau III.3) et de la fonction d'auto-corrélation (tableau III.4).

La figure III.32 présente les spectres du facteur de transmission simulés en supposant (a) une assemblée de particules sphéroïdales réparties aléatoirement, (b) un réseau de chaînes de particules sphéroïdales et (c) un réseau de chaînes de particules ellipsoïdales orientées toutes selon la direction T . Les paramètres morphologiques utilisés pour modéliser les spectres du facteur de transmission sont présents dans le tableau III.8.

	d	L_T	L_L	$\widehat{H}$	$\widehat{D}$	$\widehat{H/\widehat{D}}$	A
	(μm^{-2})	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)		
Ag-3 nm	2514	17,4	21,2	6,67	13,56	0,49	1

Tableau III.8 – Données utilisées pour la modélisation du spectre optique de la bicouche Ag – 3 nm/ Al_2O_3 – 20 nm déposée avec une incidence rasante 5° sur substrat plan.

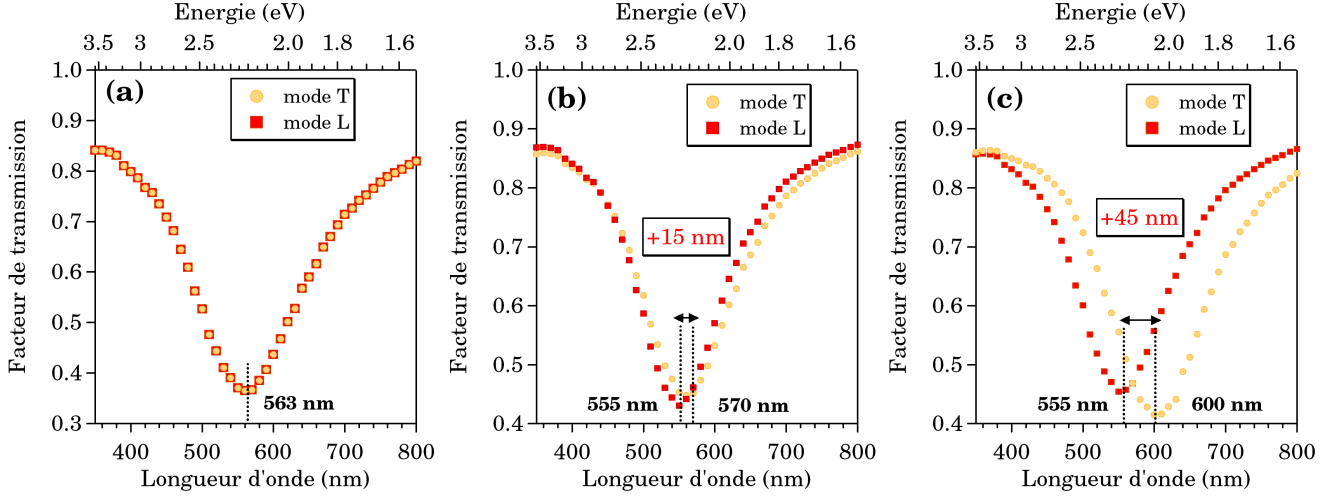


Figure III.32 – Spectres du facteur de transmission simulés de la bicouche Ag – 3 nm/Al₂O₃ – 20 nm en supposant (a) une assemblée de particules d’argent sphéroïdales réparties aléatoirement, (b) un réseau de chaînes de particules sphéroïdales et (c) un réseau de chaînes de particules ellipsoïdales orientées toutes suivant la direction T .

Comme précédemment, le modèle d’une organisation isotrope de particules sphéroïdales (figure III.32 (a)) ne permet pas d’expliquer l’anisotropie optique observée sur le spectre expérimental. Lorsque l’on prend en compte l’anisotropie d’organisation des particules en considérant un réseau rectangulaire de particules sphéroïdales ($a_L = a_T$) (figure III.32 (b)) avec des distances moyennes entre particules selon la direction T et L données dans le tableau III.4, il apparaît deux bandes de résonance plasmon distinctes, positionnées à $\lambda_L = 555$ nm et $\lambda_T = 570$ nm. Ce faible décalage spectral $\Delta\lambda = +15$ nm est dû aux distances entre particules voisines différentes selon chaque direction considérée. Cependant, bien que ce modèle mette en évidence une légère anisotropie optique, il ne permet pas d’expliquer le décalage spectral de +40 nm observé expérimentalement. Il semble nécessaire de considérer également l’anisotropie de forme dans le plan des particules. Sur la figure III.32 (c), on suppose cette fois un réseau rectangulaire de particules ellipsoïdales. Les paramètres morphologiques utilisés pour modéliser le spectre du facteur de transmission sont les mêmes que précédemment, avec la prise en compte du rapport d’aspect projeté $a_L/a_T = 0,95$ déterminé expérimentalement dans la section 3.1, p. 136 lors de l’analyse HAADF. On distingue deux bandes de résonance plasmon distinctes, positionnées à $\lambda_L = 555$ nm et à $\lambda_T = 600$ nm. Par rapport à la simulation précédente, la position spectrale de la résonance plasmon selon la direction L reste inchangée, tandis que selon la direction T elle se déplace vers le rouge, entraînant ainsi une augmentation du décalage spectral $\Delta\lambda$ jusqu’à +45 nm. Ces simulations numériques suggèrent donc que l’anisotropie optique est liée à une double contribution, à savoir une organisation des particules mais aussi un allongement préférentiel

des particules selon la direction parallèle au flux. L'arrangement des particules sur la surface plane après un dépôt en incidence rasante peut être alors illustré comme sur la figure III.33.

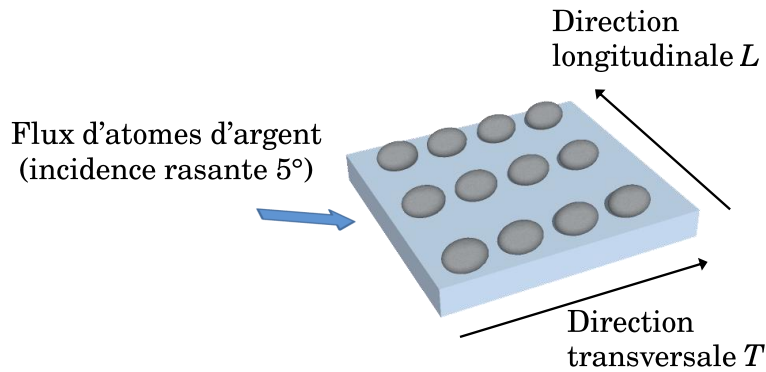


Figure III.33 – Schéma de l'arrangement des nanoparticules d'argent après un dépôt en incidence rasante sur une surface plane d'alumine .

5.3 Incidence rasante sur substrat facetté : mode « terrasses »

Des bicouches Ag – X nm/ Al_2O_3 (avec $X = 1$ nm, 2 nm et 3 nm) ont été élaborées en incidence rasante sur des substrats facettés d'alumine. La nanostructuration de la surface et la géométrie employée nous ont permis d'exploiter les effets d'ombrage liés au relief du substrat. Dans un premier temps, nous avons utilisé le mode « terrasses » qui consiste à diriger le flux d'atomes d'argent, parallèlement à la direction $[11\bar{2}0]$ (figure III.1 (a)), directement sur les terrasses avec un angle d'incidence de 5° . Dans ces conditions, les paquets de marches de la surface facettée d'alumine ombragent une partie des terrasses. Ce mode de dépôt mène à une nucléation préférentielle sur les terrasses, et uniquement sur celles-ci, sous la forme de **bandes de particules** recouvrant la majeure partie des terrasses. La surface réelle recouverte par les particules semble donc nettement plus grande que la surface théorique (environ 36% pour une incidence de 5° sur une surface facettée désorientée 9°), suggérant qu'une diffusion de surface des atomes d'argent est possible, induite par le gradient de concentration présent à l'ombre des paquets de marches et activée par l'énergie cinétique élevée des atomes incidents.

Pour une faible épaisseur d'argent déposé, on relève une forte anisotropie d'organisation des particules avec un rapport des distances $L_L/L_T < 1$. La distance moyenne entre particules L_T , contrairement aux dépôts en incidence rasante sur substrats plans, apparaît plus élevée que la distance moyenne L_L , car elle tient compte à la fois à la distance moyenne entre particules au sein d'une bande mais aussi à la distance moyenne entre bandes (schéma III.20). Lorsque la quantité d'argent augmente, l'augmentation du rapport des distances L_L/L_T est attribuée

à une diminution de la densité de particules sur la surface et à l'augmentation de leur taille. Pour une épaisseur d'argent déposé de 3 nm, il n'est plus possible de mesurer par AFM de distance moyenne entre particules selon la direction L , laissant supposer que les particules sont très proches les unes des autres dans cette direction. Bien que l'anisotropie d'organisation des particules diminue, il apparaît, au niveau des propriétés optiques, d'une part un déplacement important de la résonance plasmon selon le mode T attribué à un changement de forme des particules (c.-à-d. à une diminution du rapport d'aspect hors du plan H/D (voir chapitre II)), et d'autre part un déplacement plus important selon le mode L que selon le mode T , entraînant ainsi une augmentation du décalage spectral $|\Delta\lambda|$. On distingue même dans le cas du dépôt Ag – 3 nm/Al₂O₃ une disparition du mode L , qui pourrait être attribuée à une percolation des particules selon la direction L , favorable à une conduction des électrons plutôt qu'à une oscillation collective responsable du phénomène de résonance plasmon. Aussi, pour comprendre l'origine de cette forte anisotropie des propriétés optiques, nous avons effectué des simulations numériques du spectre expérimental du facteur de transmission de la bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃ selon le mode « terrasses » (figure III.21 (b)) en intégrant dans le modèle de Yamaguchi les paramètres issus de l'analyse HAADF (tableau III.3) et de la fonction d'auto-corrélation (tableau III.5).

La figure III.34 présente les spectres du facteur de transmission simulés en supposant (a) un réseau de chaînes de particules sphéroïdales et (b) un réseau de chaînes de particules ellipsoïdales orientées toutes selon la direction L . Les paramètres morphologiques utilisés pour modéliser les spectres du facteur de transmission sont présents dans le tableau III.9.

	d	L_T	L_L	$\widehat{H}$	$\widehat{D}$	$\widehat{H/D}$	A
	(μm^{-2})	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)		
Ag – 2 nm	3406	36,1	20,5	5,91	11,07	0,53	1

Tableau III.9 – Données utilisées pour la modélisation du spectre optique de la bicouche Ag – 2 nm/Al₂O₃ – 20 nm déposée avec une incidence rasante (5°) selon le mode « terrasses ».

Dans le cas d'une anisotropie d'organisation de particules sphéroïdales (figure III.34 (a)), on peut distinguer deux bandes de résonance plasmon distinctes, positionnées à $\lambda_T = 525$ nm et $\lambda_L = 550$ nm avec un décalage spectral $\Delta\lambda = -25$ nm. Comme dans le cas de simulations de bicouches déposées en incidence rasante sur substrats plans, ce modèle ne suffit pas pour expliquer le décalage spectral expérimental de -70 nm. Si l'on considère un réseau de particules ellipsoïdales toutes orientées selon la direction L (c.-à-d. selon un axe $\perp_{flux}$), avec un rapport d'aspect dans le plan $a_L/a_T = 1,17$ (figure III.34 (b)), on obtient deux bandes de résonance

Chapitre III. Contrôle de l'organisation et de la réponse optique de nanoparticules d'argent

plasmon distinctes, positionnées à $\lambda_T = 518$ nm et à $\lambda_L = 588$ nm, en assez bon accord avec celles du spectre expérimental. La prise en compte de l'anisotropie de forme dans le plan des particules, c.-à-d. de leur allongement selon la direction L ($\perp_{flux}$), permet donc de rendre compte du décalage spectral de -70 nm observé expérimentalement.

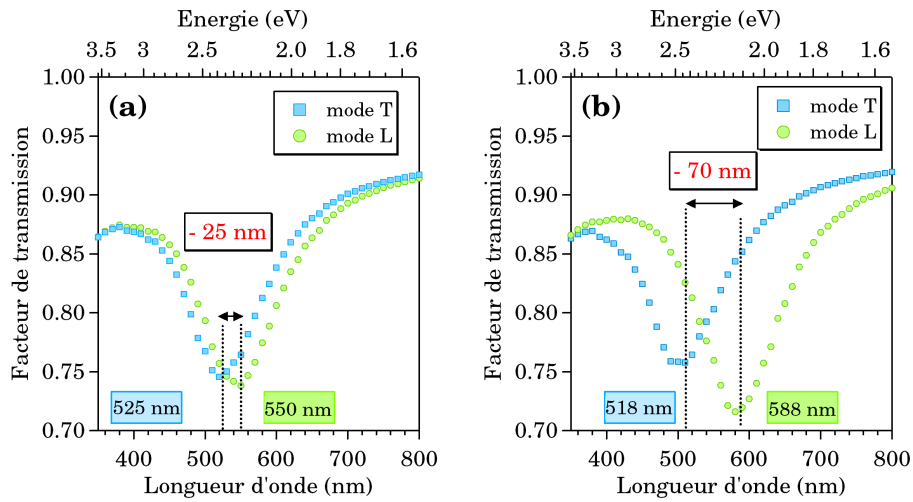


Figure III.34 – Spectres du facteur de transmission simulés de la bicouche Ag – 2 nm/ Al_2O_3 – 20 nm en supposant (a) un réseau de chaînes de particules sphéroïdales et (b) un réseau de chaînes de particules ellipsoïdales orientées toutes suivant la direction L .

Ainsi, les simulations numériques permettent de montrer que l'anisotropie spectrale est liée à la fois à l'anisotropie d'organisation des particules sur la surface, mais aussi à leur allongement dans le plan suivant un axe parallèle à L , c.-à-d. selon une direction contraire aux cas des dépôts réalisés en incidence rasante sur substrat plan. Ceci peut s'interpréter de la manière suivante. Dans le cas de dépôts en incidence rasante sur substrat plan, il n'y a pas de limitation physique (facettes, barrière d'énergie à franchir, ...) qui contraint la nucléation des atomes et la croissance des particules sur la surface dans une direction particulière, et on observe alors un allongement suivant la direction T parallèle au flux. Dans le cas des surfaces facettées, la présence d'une structuration de surface modifie fortement les mécanismes de croissance. Les paquets de marches en bord de chaque terrasse représentent une barrière énergétique importante à franchir, si bien que la diffusion et la nucléation des atomes, limitées par les bords de terrasses, auront tendance à suivre un axe parallèle à la direction L .

Aussi, nous proposons sur la figure III.35 un schéma de l'arrangement de particules d'argent déposées selon le mode « terrasses » sur des surfaces facettées d'alumine avec une incidence rasante de 5° .

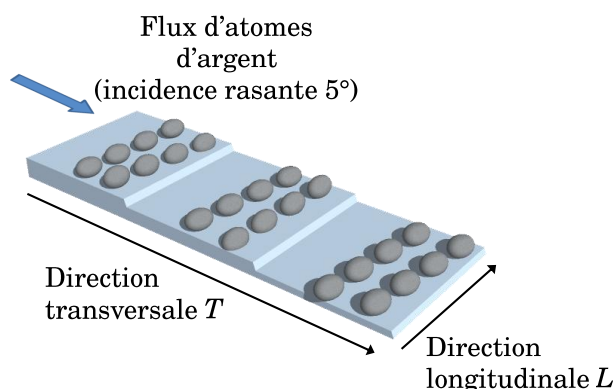


Figure III.35 – Schéma de l'arrangement des nanoparticules d'argent sur la surface facettée d'alumine après un dépôt selon le mode « terrasses » avec une incidence rasante 5°.

5.4 Incidence rasante sur substrat facetté : mode « marches »

Le mode de dépôt marches consiste à diriger avec un angle d'incidence de 5° le flux d'atomes d'argent, parallèlement à la direction $[11\bar{2}0]$, cette fois-ci directement sur les paquets de marches. Dans cette configuration, nous avons obtenu une organisation des particules uniquement le long des paquets de marches sous forme **de chaînes linéaires**. A partir d'une certaine épaisseur d'argent déposée (comprise entre 1 nm et 2 nm), il n'a pas été possible par AFM d'obtenir une distance moyenne entre particules selon la direction L , traduisant une grande proximité des particules. D'autre part, il apparaît selon la direction T , une distance L_T plus faible que la distance entre paquets de marches Λ , suggérant la formation d'une deuxième chaîne linéaire de particules. Ceci peut s'expliquer en considérant que la croissance latérale des particules est limitée par la largeur de la facette où a lieu la nucléation [3], c.-à-d. dans notre cas par la hauteur h des paquets de marches. Dès lors que les particules atteignent une taille de l'ordre de h (environ 10 nm-15 nm), les atomes d'argent incidents ne peuvent nucléer que le long de la première chaîne de particules formée. Les particules auront donc tendance à grossir plus facilement selon la direction longitudinale L (c.-à-d. le long des paquets de marches) et à s'allonger suivant cette direction (schéma III.36). De plus, des expériences GISAXS ont montré que la géométrie mode « marches » mène à des tailles de particules plus grandes que selon la géométrie mode « terrasses », compte tenu de la réduction de la surface de nucléation à cause des effets d'ombrage. Ces chaînes linéaires organisées de particules d'argent présentent une réponse optique fortement anisotrope avec une résonance plasmon piquée selon le mode T et une absence de résonance selon le mode L . Ces propriétés sont similaires à celles obtenues pour des particules déposées selon le mode « terrasses » avec une incidence rasante de 2°, ce qui suggère que l'arrangement des particules d'argent dans ce dernier cas pourrait se présenter

Chapitre III. Contrôle de l'organisation et de la réponse optique de nanoparticules d'argent

comme des chaînes (ou fines bandes) le long des bords de terrasses (schéma III.36 (b)). Un tel comportement optique traduit une oscillation du nuage électronique (donc un phénomène de résonance plasmon) suivant la direction T et une conduction électronique suivant la direction L , similaire à la réponse optique d'un film mince métallique (figure III.37).

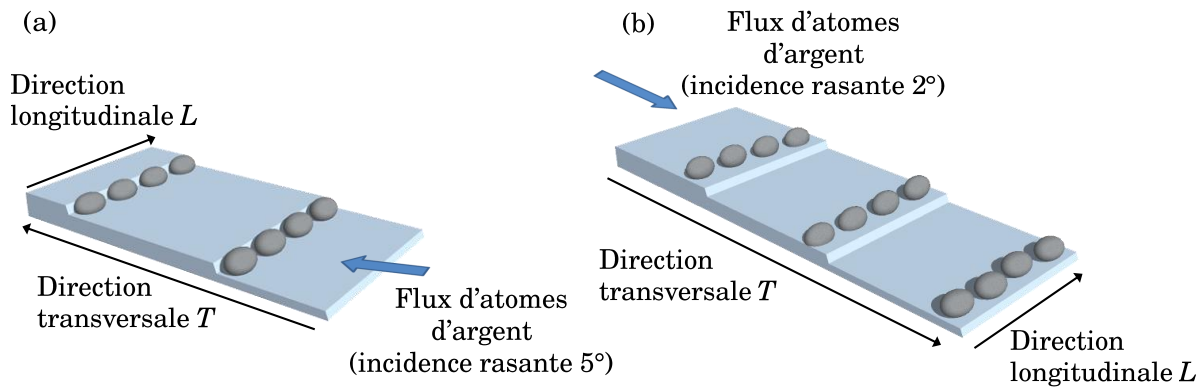


Figure III.36 – (a) Schéma de l'arrangement des nanoparticules d'argent sur la surface facettée d'alumine après un dépôt selon (a) le mode « marches » (5°) et (b) le mode « terrasses » avec une incidence rasante 2°.

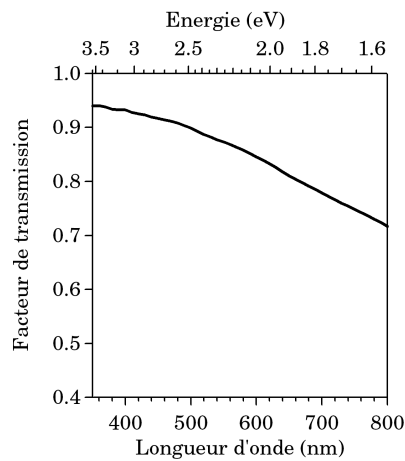


Figure III.37 – Spectre du facteur de transmission simulé d'un film mince d'argent d'épaisseur 10 nm déposé sur une surface d'alumine et recouvert par une couche diélectrique d'alumine amorphe d'épaisseur 20 nm.

6 Conclusion

Contrairement au chapitre II où les particules d'argent déposées en incidence normale sur substrats plans présentent une organisation isotrope dans le plan, nous avons montré ici que la présence d'une structuration de surface de type « terrasses et paquets de marches » induit une anisotropie à la fois d'organisation et de forme des particules, qui se traduit par une dépendance de la réponse optique à la polarisation de la lumière incidente selon le mode longitudinal L (polarisation parallèle aux paquets de marches) et le mode transversal T (polarisation perpendiculaire aux paquets de marches). En optimisant les conditions expérimentales (faible température de dépôt, faible vitesse de dépôt), il n'a pas été possible de favoriser une croissance préférentielle des particules uniquement le long des paquets de marches ou sur les terrasses lorsque le dépôt est réalisé en incidence normale. Des simulations des spectres du facteur de transmission ont permis de relier le faible décalage spectral $|\Delta\lambda|$ obtenu aux effets de forme (dans le plan) et d'orientation préférentielle des particules d'argent dans la direction parallèle aux paquets de marches, limités par les effets d'organisation. Une autre approche a alors consisté à utiliser une géométrie de dépôt différente en élaborant les bicouches Ag/Al₂O₃ en incidence rasante. Lorsque le dépôt est réalisé sur substrats plans de carbone amorphe, nous avons mis en évidence par TEM une anisotropie d'organisation et de forme dans le plan des particules avec un allongement préférentiel suivant la direction parallèle au flux d'atomes incidents. Ces observations ont été confirmées lors d'expériences GISAXS menées sur les mêmes bicouches déposées sur des substrats plans d'alumine cristalline. La réponse optique sur substrat d'alumine a montré un décalage spectral $\Delta\lambda$ entre les deux résonances plasmon, et des simulations numériques des spectres expérimentaux ont montré que cette anisotropie optique est liée à la fois à la présence d'une organisation des particules sur la surface mais aussi à leur orientation préférentielle suivant la direction parallèle au flux, c.-à-d. la direction T .

Lorsque les dépôts sont réalisés sur substrats facettés, nous avons pu exploiter les effets d'ombrage liés à la structuration de la surface en élaborant des systèmes auto-organisés selon deux modes de dépôt différents, le mode « terrasses » et le mode « marches ». Selon le mode « terrasses », les particules s'organisent uniquement sur les terrasses de la surface sous la forme de bandes ou de chaînes selon l'angle d'incidence, en présentant un allongement dans le plan préférentiellement suivant la direction L , contrairement à ce qui a pu être observé sur substrats plans. Ces bandes de particules présentent des propriétés optiques anisotropes avec des décalages spectraux $|\Delta\lambda|$ importants, attribués à une double anisotropie des particules (forme et organisation). A partir d'une certaine épaisseur d'argent déposée, le phénomène de résonance plasmon disparaît suivant la direction L , ce qui témoigne d'une forte proximité des

Chapitre III. Contrôle de l'organisation et de la réponse optique de nanoparticules d'argent

particules dans cette direction. Enfin, nous avons pu élaborer en utilisant le mode « marches », des systèmes auto-organisés sous la forme de chaînes linéaires de nanoparticules d'argent le long des paquets de marches avec des réponses optiques fortement anisotropes présentant une résonance plasmon uniquement selon le mode T et une absence de résonance selon le mode L (typique d'une réponse optique de film mince métallique).

Références bibliographiques

- [1] <http://www.surfacenet.de>. 122
- [2] V. A. SHCHUKIN AND D. BIMBERG. *Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces*. Rev. of Mod. Phys. **71**, 1125 (1999). 122
- [3] S. OKAMOTO, O. KITAKAMI, T. MIYAZAKI, Y. SHIMADA, Y. K. TAKAHASHI, AND K. HONO. *Assembly of FePt $L1_0$ nanoparticles grown on MgO(110) with self-organized groove structure*. J. Appl. Phys. **96**, 5217–5221 (2004). 126, 161
- [4] J. A. VENABLES, J. D. T. SPILLER, AND M. HANDBÜCKEN. *Nucleation and growth of thin films*. Rep. Prog. Phys. **47**, 399–459 (1984). 129, 130, 150
- [5] J. A. VENABLES. *Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics*. Phil. Mag. **27**, 697–738 (1973). 129, 150
- [6] C. R. HENRY. *Surface studies of supported model catalysts*. Surf. Sci. Rep. **31**, 231–325 (1998). 129, 130, 150
- [7] G. PALASANTZAS, T. VYSTAVEL, S. A. KOCH, AND J. TH. M. DE HOSSON. *Coalescence aspects of cobalt nanoparticles during in situ high-temperature annealing*. J. Appl. Phys. **99**, 024307 (2006). 129, 150
- [8] U. KREIBIG AND M. VOLLMER. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag, Berlin (1995). 131
- [9] S. CAMELIO, D. BABONNEAU, D. LANTAT, AND L. SIMONOT. *Self-organized growth and optical properties of silver nanoparticle chains and stripes*. Europhys. Lett. **79**, 47002 (2007). 139
- [10] A. SUGAWARA, G. G. HEMBREE, AND M. R. SCHEINFEIN. *Self-organized mesoscopic magnetic structures*. J. Appl. Phys. **82**, 5662–5669 (1997). 141

Références bibliographiques

- [11] M. HUTH, K. A. RITLEY, J. OSTER, H. DOSCH, AND H. ADRIAN. *Highly ordered Fe and Nb stripe arrays on faceted- Al_2O_3 ($10\bar{1}0$)*. Adv. Funct. Mater. **12**, 333 (2002). [141](#)
- [12] K. H. FUNG AND C. T. CHAN. *A computational study of the optical response of strongly coupled metal nanoparticle chains*. Optics Communications **281**, 855–864 (2008). [143](#)
- [13] P. G. KIK AND M. L. BRONGERSMA. *Surface Plasmon Nanophotonics*. Springer (2007). [143](#)

Conclusion générale et perspectives

Le premier objectif de ce travail de thèse, tel que nous l'avons défini en introduction, était de donner une interprétation claire aux effets de recouvrement observés sur la morphologie de particules de métaux nobles et sur leur réponse optique. Pour cela, nous avons élaboré sur des substrats plans des films nanocomposites, constitués de nanoparticules d'argent recouvertes par un matériau diélectrique (BN, Al_2O_3 , Y_2O_3 et Si_3N_4), par évaporation thermique par faisceau d'électrons et pulvérisation ionique alternée. L'utilisation de l'imagerie en champ sombre annulaire à grand angle en microscopie électronique en transmission à balayage (HAADF-STEM) a été la technique d'investigation principale qui, associée à une méthode originale d'analyse d'image, nous a permis de déterminer avec une grande précision les diverses informations statistiques morphologiques et structurales des nanoparticules. Des analyses par diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS) ont également été réalisées et les résultats ont permis de faire apparaître une rugosité de la surface de recouvrement corrélée à la position des particules. Au cours de ce travail, nous avons pu mettre en évidence une influence notable de la nature de la couche de recouvrement sur la morphologie des nanoparticules d'argent, avec une diminution de leur rapport d'aspect H/D qui diffère selon la nature de la matrice. Ces effets ont été identifiés comme liés essentiellement à des mécanismes thermodynamiques limités par des considérations cinétiques. Les films nanocomposites étudiés au cours de ce travail présentent tous une bande de résonance plasmon en incidence normale que nous avons modélisée en utilisant un modèle de milieu effectif basé sur celui de Yamaguchi *et al.* en y intégrant les paramètres morphologiques et structuraux issus de l'analyse HAADF-STEM. Le très bon accord obtenu entre les spectres expérimentaux et simulés permet de valider la méthode de caractérisation et d'analyse par HAADF-STEM. Une étude comparative des effets de forme et des effets d'interactions entre particules sur leur réponse optique a permis de montrer que la position de la résonance plasmon est principalement gouvernée par les effets de forme hors du plan. Ainsi, nous avons montré au cours de cette première étude qu'il est possible de contrôler la

forme de particules d'argent, et donc leurs propriétés optiques, en choisissant convenablement des matériaux de recouvrement avec des propriétés physico-chimiques appropriées.

Une deuxième partie de ce travail a concerné l'étude de l'organisation spatiale des nanoparticules en utilisant des substrats périodiquement structurés et l'influence de cette organisation sur la réponse optique. Nous nous sommes orientés sur des films nanocomposites Ag/Al₂O₃ élaborés par pulvérisation ionique sur des surfaces facettées d'alumine cristalline. Dans un premier temps, nous avons montré à l'aide de la microscopie à force atomique que la présence de cette structuration de surface, de type « terrasses et paquets de marches », induit une anisotropie d'organisation, de forme dans le plan et surtout une orientation préférentielle des particules d'argent, qui se traduit par une dépendance de leur réponse optique à la polarisation de la lumière incidente, selon le mode longitudinal L (polarisation parallèle aux paquets de marches) et le mode transversal T (polarisation perpendiculaire aux paquets de marches). Le décalage spectral observé $\Delta\lambda = \lambda_T - \lambda_L$ est négatif et reste assez faible car les effets d'anisotropie se compensent. Dans un second temps, en utilisant une géométrie de dépôt en incidence rasante sur des substrats plans de carbone amorphe, nous avons mis en évidence un allongement des particules dans le plan préférentiellement à la direction parallèle au flux d'atomes incidents. Ces observations ont également été confirmées par des analyses GISAXS menées sur des bicouches déposées sur des substrats plans d'alumine cristalline. Dans ce cas, la réponse optique des particules présente un décalage spectral $\Delta\lambda > 0$ entre les deux résonances plasmon qui a été reliée à l'anisotropie structurale (forme, orientation préférentielle et organisation) des films nanocomposites. La géométrie rasante a été appliquée lors de dépôts sur des substrats facettés. Nous avons alors pu exploiter les effets d'ombrage liés à la structuration de la surface en élaborant des systèmes auto-organisés selon deux modes de dépôt différents : le mode « terrasses » et le mode « marches ». Selon le mode « terrasses », les particules s'organisent uniquement sur les terrasses de la surface sous la forme de bandes. Ces bandes de particules présentent des propriétés optiques anisotropes avec des décalages spectraux $\Delta\lambda < 0$ importants. Le mode « marches » a quant à lui permis d'obtenir des systèmes auto-organisés sous la forme de chaînes linéaires de nanoparticules d'argent le long des paquets de marches avec des réponses optiques fortement anisotropes qui présentent une résonance plasmon lorsque la polarisation est perpendiculaire aux paquets de marches (mode T) uniquement.

Ces travaux ouvrent quelques perspectives dans le but de mieux comprendre les mécanismes qui gouvernent la croissance et l'organisation des nanoparticules métalliques. Concernant l'étude des effets de recouvrement des nanoparticules, un axe envisagé est le suivi *in situ* des propriétés

optiques de nanoparticules métalliques en cours de dépôt par une technique de spectroscopie de réflectivité différentielle qui consiste à mesurer en temps réel les variations de la réflectivité optique des particules. Avec une forte sensibilité aux modifications morphologiques des particules et à leur environnement local, cette technique peut permettre de préciser la nature (thermodynamique, chimique, mécanique, ...) des mécanismes mis en jeu lors de la croissance des particules et lors de leur recouvrement, et de quantifier la cinétique de chacun de ces mécanismes, notamment pendant la temporisation et pendant les premiers stades de recouvrement. Par ailleurs, dans notre travail, nous avons étudié l'organisation spatiale des particules déposées sur des substrats facettés avec des largeurs de terrasses et des hauteurs de marches peu différentes. Il serait intéressant de faire varier ces paramètres et étudier leur influence sur l'organisation des particules et sur la réponse optique. Une collaboration avec le laboratoire STPCM de l'ENSCI de Limoges qui réalise des surfaces vicinales d'oxydes dont la structuration, parfaitement maîtrisée, peut présenter une large gamme de largeur de terrasses et de hauteurs de marches, est actuellement en cours. Une autre approche envisagée au laboratoire est l'élaboration de surfaces structurées sous forme de rides obtenues par gravure aux ions Xe^+ d'un film mince d'alumine amorphe, et dont la période et l'amplitude peuvent être contrôlées à partir des conditions de gravure (température, angle d'incidence et énergie des ions, durée de gravure, ...). Enfin, une étude plus fondamentale des plasmons de volume et de surface des nanoparticules d'argent par spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS) est envisagée. Ce travail pourra être réalisé au laboratoire avec le microscope électronique en transmission équipé d'une sonde de taille nanométrique et d'un système d'analyse EELS. L'étude de la résonance d'une particule isolée et de celle d'une assemblée (chaînes, bandes, ...) en fonction de la morphologie, de l'environnement et de la distance aux premiers voisins pourra être entreprise.

Annexe

1 Formalisme du modèle de Yamaguchi et al.

1.1 Cas de particules réparties aléatoirement de manière isotrope dans le plan

Pour simplifier les calculs, on considère un ensemble de particules sphéroïdales de fonction diélectrique ε_m identiques en forme et en taille¹ réparties de manière aléatoire à la surface d'un substrat transparent de fonction diélectrique ε_{sub} et baignant dans un milieu de fonction diélectrique ε_{ext} . On s'intéresse au cas d'une excitation en incidence normale : un champ électrique extérieur $\vec{E}_{ext}$ est appliqué parallèlement à la surface du substrat (excitation dans le plan (x, y)).

La fonction diélectrique ε_{eff} du milieu effectif constitué de l'ensemble des particules permet de relier la polarisation macroscopique $\vec{P}$ du milieu au champ électrique macroscopique $\vec{E}_{ext}$ selon :

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_{eff} - \varepsilon_{ext})\vec{E}_{ext} \quad (1)$$

où ε_0 est la permittivité du vide.

Par ailleurs, la polarisation macroscopique $\vec{P}$ s'écrit comme la somme des polarisations microscopiques $\vec{p}$ des différentes particules supposées toutes identiques, $\vec{P} = N\vec{p}$ où N est le nombre de particules par unité de volume. $\vec{P}$ s'écrit donc :

$$\vec{P} = N\varepsilon_0\varepsilon_{ext}V\alpha\vec{E}_{loc} \quad (2)$$

1. Cela revient à pondérer le diamètre moyen $\hat{D}$ et la hauteur moyenne $\hat{H}$ de l'assemblée de particules.

où

★ V est le volume de la particule sphéroïdale défini par $V = \frac{\pi}{6} D^2 H$;

★ α correspond à la polarisabilité d'une particule définie par $\alpha = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{ext}}{\varepsilon_{ext} + f(\varepsilon_m - \varepsilon_{ext})}$

Elle s'écrit dans le cas de particules sphéroïdales en fonction de ε_{ext} , de ε_m et du facteur de dépolarisation f qui tient compte de la forme de la particule par la relation suivante [1] :

$$\begin{cases} f_{xy} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1+e^2}{e^3} (e - \arctan(e)) \right] & \text{dans le plan de la couche} \\ f_z = 1 - 2f_{xy} & \perp \text{ au plan de la couche} \end{cases} \quad (3)$$

avec $e = \left[\left(\frac{D}{H} \right)^2 - 1 \right]^{1/2}$

Remarque : Dans le cas plus général d'une particule ellipsoïdale (demi axes a_x , a_y , a_z) orientées selon le repère $Oxyz$, le facteur de dépolarisation s'obtient par la relation suivante [1] :

$$f_u = \frac{1}{2} a_x a_y a_z \int_0^\infty \frac{ds}{(a_u^2 + s) \sqrt{(a_x^2 + s)(a_y^2 + s)(a_z^2 + s)}} \quad (4)$$

avec $u = x, y$ ou z .

★ $\vec{E}_{loc}$ correspond au champ local « vu » par la particule.

Pour calculer $\vec{E}_{loc}$, on considère les particules comme des dipôles, que les interactions entre particules sont dipolaires et que l'influence de la présence du substrat se traduit par la présence d'un dipôle image (symétrique de la particule par rapport à l'interface matrice/substrat) (figure A.1) de polarisation $\vec{p}'$ définie par :

$$\vec{p}' = - \frac{\varepsilon_{sub} - \varepsilon_{ext}}{\varepsilon_{sub} + \varepsilon_{ext}} \vec{p} \quad (5)$$

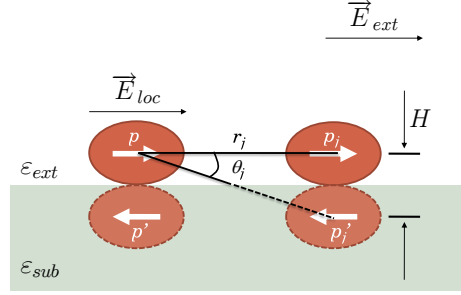


Figure A.1 – Vue schématique représentant le moment dipolaire p (resp. p') de particules (resp. de leur image miroir) déposées sur la surface d'un substrat.

Le champ local exercé sur une particule centrale résulte alors de trois contributions :

- le champ électrique macroscopique appliqué $\vec{E}_{ext}$;
- le champ $\vec{E}_{img}$ créé par le dipôle image ;
- le champ $\vec{E}_{int}$ créé par les autres particules (dipôles) et leurs dipôles images.

Connaissant le champ local $\vec{E}_{loc}$ on peut alors obtenir la valeur de la fonction diélectrique du milieu effectif ε_{eff} grâce aux relations (1) et (2) :

$$\varepsilon_0(\varepsilon_{eff} - \varepsilon_{ext})\vec{E}_{ext} = N\varepsilon_0\varepsilon_{ext}V\alpha\vec{E}_{loc} \quad (6)$$

1.1.1 Calcul du champ local

Calcul du champ E_{img} créé par l'image d'un dipôle p

Le champ créé par un dipôle p placé en O à la distance r d'un point M d'un milieu de fonction diélectrique ε_{ext} (figure A.2) s'écrit :

$$\vec{E}_{dip} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{ext}} \times \frac{3(\vec{p} \cdot \vec{u}_r)\vec{u}_r - \vec{p}}{r^3} \quad (7)$$

avec $\vec{u}_r$ un vecteur unitaire tel que $\overrightarrow{OM} = r\vec{u}_r$.

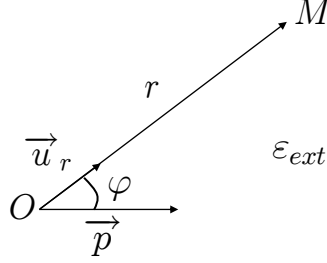


Figure A.2 – Schéma du champ créé en M par un dipôle p placé en O à la distance r .

Pour calculer le champ créé en O par le dipôle image, on pose alors $r = H$ et on remplace $\vec{p}$ par $\vec{p}'$. Dans le plan (x, y) (c.-à-d. $\varphi = \pm\pi/2$), le champ $\vec{E}_{img}$ s'écrit donc :

$$\vec{E}_{img} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ext}} \times \frac{\vec{p}'}{H^3} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ext}H^3} \times \frac{\epsilon_{sub} - \epsilon_{ext}}{\epsilon_{sub} + \epsilon_{ext}} \vec{p} \quad (8)$$

Calcul du champ E_{int} créé par les autres dipôles et leurs images

La contribution des particules voisines et de leurs images, $\vec{E}_{int}$, est calculée en négligeant la hauteur H des particules devant la distance entre particules r_j (c.-à-d. avec $\theta_j \cong 0$). Dans ces conditions, $\vec{p}_j$ et $\vec{p}'_j$ sont compris dans le plan et peuvent être décrits par un moment dipolaire effectif $\vec{p}''_j$ tel que :

$$\vec{p}''_j = \vec{p}_j + \vec{p}'_j = \frac{2\epsilon_{ext}}{\epsilon_{sub} + \epsilon_{ext}} \vec{p}_j. \quad (9)$$

Le champ E_{int} est alors donné par :

$$\vec{E}_{int} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ext}} \times \sum_j \frac{3(\vec{p}''_j \cdot \vec{u}_r) \vec{u}_r - \vec{p}''_j}{r^3} \quad (10)$$

D'après (9), on peut écrire :

$$\vec{E}_{int} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ext}} \times \frac{2\epsilon_{ext}}{\epsilon_{sub} + \epsilon_{ext}} \times \sum_j \frac{3(\vec{p} \cdot \vec{u}_r) \vec{u}_r - \vec{p}}{r^3} \quad (11)$$

Dans le plan (x, y) , il vient alors :

$$\vec{E}_{int} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ext}} \times \frac{2\epsilon_{ext}}{\epsilon_{sub} + \epsilon_{ext}} \times \sum_j \frac{3\cos^2\varphi'_j - 1}{r_j^3} \vec{p}_j \quad (12)$$

où φ'_j est l'angle dans le plan entre r_j et p''_j .

En utilisant les équations (8) et (12) qui interviennent dans le calcul du champ local $\vec{E}_{loc}$ et en supposant que toutes les particules ont la même polarisabilité α et le même volume V , c.-à-d. des moments dipolaires égaux $\vec{p} = \vec{p}_j = \epsilon_0\epsilon_{ext}\alpha V \vec{E}_{loc}$, on peut alors écrire :

$$\vec{E}_{loc} = \frac{\vec{E}_{ext}}{1 + \epsilon_0\epsilon_{ext}\alpha\beta} \quad (13)$$

où β est donné par :

$$\beta = -\frac{V}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ext}H^3} \times \frac{\epsilon_{sub} - \epsilon_{ext}}{\epsilon_{sub} + \epsilon_{ext}} - \frac{V}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ext}} \frac{2\epsilon_{ext}}{\epsilon_{sub} + \epsilon_{ext}} \sum_j \frac{3\cos^2\varphi'_j - 1}{r_j^3} \quad (14)$$

Le terme $\sum_j \frac{3\cos^2\varphi'_j - 1}{r_j^3}$, que l'on notera C tient compte de la contribution au champ local vu par la particule, des autres particules et de leurs images. Dans le cas d'une répartition aléatoire de particules sur une surface plane, nous avons vu, page 79, que l'organisation dans le plan est isotrope sans ordre à courte distance.

Le terme C peut s'écrire de la façon suivante :

$$C = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{3\cos^2\varphi' - 1}{r^3} N(r) r dr d\varphi' \quad (15)$$

où $N(r)$ est le nombre de particules par unité de surface $dS = r dr d\varphi'$ situées à la distance r et angle φ' de la particule centrale.

Avec :

$$\begin{cases} N(r) = 0 & \text{pour } r < L, L = \text{distance entre particules déterminée par TEM} \\ N(r) = d & \text{pour } r \geq L, d = \text{densité déterminée par TEM} \end{cases} \quad (16)$$

On a alors :

$$C = \int_{r=L}^{\infty} d \int_0^{2\pi} \frac{3\cos^2\varphi' - 1}{r^2} d\varphi' dr = \int_L^{\infty} \frac{d}{r^2} dr \underbrace{\int_0^{2\pi} (3\cos^2\varphi' - 1) d\varphi'}_{\pi} \quad (17)$$

Il vient $C = \frac{\pi d}{L}$ et l'équation (14) s'écrit :

$$\beta = -\frac{V}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ext}H^3} \times \frac{\epsilon_{sub} - \epsilon_{ext}}{\epsilon_{sub} + \epsilon_{ext}} - \frac{V}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ext}} \frac{2\epsilon_{ext}}{\epsilon_{sub} + \epsilon_{ext}} \frac{\pi d}{L} \quad (18)$$

1.1.2 Détermination de la fonction diélectrique effective

A partir des relations (1) et (2), on peut écrire dans le plan (x, y) :

$$\begin{aligned} \epsilon_0(\epsilon_{eff_{xy}} - \epsilon_{ext})\vec{E}_{ext} &= N\epsilon_0\epsilon_{ext}V\alpha\vec{E}_{loc} \\ &= N\epsilon_0\epsilon_{ext}V\frac{\epsilon_m - \epsilon_{ext}}{\epsilon_{ext} + f_{xy}(\epsilon_m - \epsilon_{ext})}\vec{E}_{loc} \end{aligned} \quad (19)$$

Il vient alors :

$$\begin{aligned} (\epsilon_{eff_{xy}} - \epsilon_{ext}) &= NV\frac{\epsilon_{ext}(\epsilon_m - \epsilon_{ext})}{\epsilon_{ext} + f_{xy}(\epsilon_m - \epsilon_{ext})} \times \frac{1}{1 + \epsilon_0\epsilon_{ext}\alpha\beta} \\ &= q\epsilon_{ext}\frac{\epsilon_m - \epsilon_{ext}}{\epsilon_{ext} + \left(\frac{\epsilon_0\epsilon_{ext}^2}{\epsilon_m - \epsilon_{ext}}\alpha\beta + f_{xy}(1 + \epsilon_0\epsilon_{ext}\alpha\beta)\right)(\epsilon_m - \epsilon_{ext})} \\ &= q\epsilon_{ext}\frac{\epsilon_m - \epsilon_{ext}}{\epsilon_{ext} + F_{xy}(\epsilon_m - \epsilon_{ext})} \end{aligned} \quad (20)$$

La fonction diélectrique effective s'écrit donc :

$$\epsilon_{eff_{xy}} = \epsilon_{ext} \left(1 + q\frac{\epsilon_m - \epsilon_{ext}}{\epsilon_{ext} + F_{xy}(\epsilon_m - \epsilon_{ext})} \right) \quad (21)$$

où $F_{xy} = \frac{\epsilon_0\epsilon_{ext}^2}{\epsilon_m - \epsilon_{ext}}\alpha\beta + f_{xy}(1 + \epsilon_0\epsilon_{ext}\alpha\beta)$ est le facteur de dépolarisation effectif qui prend en compte la forme des particules par l'intermédiaire de f_{xy} et les interactions entre particules et avec le substrat par l'intermédiaire de β .

Remarque : Dans le cas de particules ellipsoïdales réparties dans le plan de manière isotrope, mais orientées toutes **dans la même direction**, on définira de la même façon ε_{eff_u} (avec $u = x$ ou y) pour un champ incident dans la direction u :

$$\varepsilon_{eff_u} = \varepsilon_{ext} \left(1 + q \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{ext}}{\varepsilon_{ext} + F_u(\varepsilon_m - \varepsilon_{ext})} \right) \quad (22)$$

$$\text{avec } F_u = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{ext}^2}{\varepsilon_m - \varepsilon_{ext}} \alpha_u \beta + f_u (1 + \varepsilon_0 \varepsilon_{ext} \alpha_u \beta).$$

1.2 Cas de réseau de particules

L'extension du formalisme précédent à des cas présentant une organisation fortement anisotrope dans le plan pose problème à cause des effets d'images. Un cas peut toutefois être traité analytiquement en tenant compte des effets d'images et d'interactions entre particules : celui de particules ellipsoïdales identiques toutes orientées dans la même direction et réparties selon des rangées parallèles entre elles, pour un champ électrique excitateur parallèle ou perpendiculaire à ces rangées (excitation longitudinale ou transversale). On suppose que les particules de demi-axes (a_x, a_y) dans le plan sont réparties suivant un réseau rectangulaire de pas L_x (distance entre particules d'une même rangée) et de pas L_y (distance entre 2 rangées) (figure A.3). Du fait de cette périodicité, l'environnement de chaque particule est identique et sous un champ uniforme, toutes les particules présentent le même moment dipolaire dans le plan horizontal $\vec{p}_{xy}$.

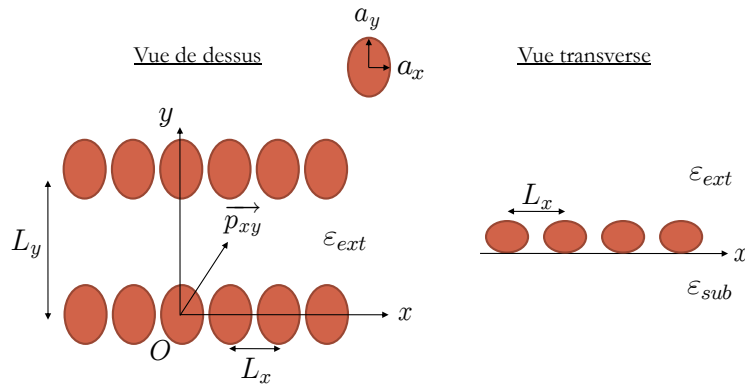


Figure A.3 – Vue schématique représentant des rangées de particules ellipsoïdales déposées sur la surface d'un substrat.

Comme présenté précédemment, le champ local exercé sur une particule placé en O (origine du repère Oxy) résulte de trois contributions :

- le champ électrique macroscopique appliqué $\vec{E}_{ext}$;
- le champ $\vec{E}_{img}$ créé par le dipôle image ;
- le champ $\vec{E}_{int}$ créé par les autres particules et leurs images.

1.2.1 Calcul du champ local

Calcul du champ E_{img} créé par l'image d'un dipôle p

Pour calculer le champ $\vec{E}_{img}$, on utilise l'équation (8) établie précédemment. Dans le cas de rangées de particules, le champ « image » dépend de l'orientation du champ excitateur (parallèle et perpendiculaire aux rangées de particules) et s'écrit dans le plan (x, y) :

$$\vec{E}_{img} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ext}} \times \frac{\vec{p}'}{H^3} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ext}H^3} \times \frac{\epsilon_{sub} - \epsilon_{ext}}{\epsilon_{sub} + \epsilon_{ext}} \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{u}_x \\ \vec{u}_y \end{pmatrix} \quad (23)$$

Calcul du champ E_{int} créé par les autres dipôles

Pour calculer le champ créé en O par les autres dipôles, on utilise l'équation (7). On écrit alors :

$$\vec{E}_{int} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ext}} \times \sum_{voisins\ i} \frac{3(\vec{p}_i \cdot \vec{u}_{ri}) \vec{u}_{ri} - \vec{p}_i}{r_i^3} \quad (24)$$

Deux cas de figures se présentent dans le plan (x, y) : (a) le champ excitateur parallèle et (b) perpendiculaire aux rangées de particules.

a) Excitation longitudinale : champ excitateur parallèle aux rangées de particules

La figure A.4 présente le cas d'un champ excitateur parallèle aux rangées de particules.

Dans ce cas, on a $\vec{E}_{ext} = \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$. Une particule placée sur la $k^{ième}$ ligne et sur la $j^{ième}$ colonne par rapport à la particule centrale placée en O , et pour une assemblée de particules identiques

entre elles, il est possible d'écrire : $\vec{p}_{kj} = \begin{pmatrix} p_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\vec{u}_{rj} = \begin{pmatrix} \cos \varphi_{kj} \\ \sin \varphi_{kj} \\ 0 \end{pmatrix}$.

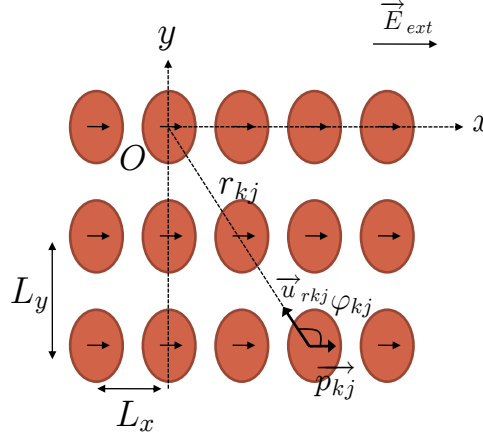


Figure A.4 – Vue schématique dans le cas d'un champ parallèle aux rangées de particules.

L'angle φ_{kj} et la distance r_{kj} s'expriment en fonction de Λ et L et s'écrivent :

$$\cos^2 \varphi_{kj} = \frac{(jL_x)^2}{k^2 L_y^2 + j^2 L_x^2} \quad \text{et} \quad r_{kj} = \sqrt{k^2 L_y^2 + j^2 L_x^2} \quad (25)$$

Le terme $3(\vec{p}_i \cdot \vec{u}_{ri})\vec{u}_{ri} - \vec{p}_i$ s'écrit sous la forme :

$$\begin{cases} 3p_x \cos^2 \varphi_{kj} - p_x &= (3 \cos^2 \varphi_{kj} - 1)p_x \\ 3p_x \cos \varphi_{kj} \sin \varphi_{kj} &\rightarrow \text{ce terme devient nul lorsqu'on somme sur toutes les particules.} \\ 0 & \end{cases}$$

On peut donc écrire le champ $\vec{E}_{int}$ suivant l'axe x (parallèlement aux rangées de particules) de la manière suivante :

$$\vec{E}_{int}(x) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ext}} \sum_j \sum_k \frac{2(jL_x)^2 - (kL_y)^2}{((kL_y)^2 + (jL_x)^2)^{5/2}} p_x \vec{u}_x \quad (26)$$

b) Excitation transversale : champ exciteur perpendiculaire aux rangées de particules

La figure A.5 présente le cas d'un champ exciteur perpendiculaire aux rangées de particules.

Dans ce cas, on a $\vec{E}_{ext} = \begin{pmatrix} 0 \\ E_y \\ 0 \end{pmatrix}$, $\vec{p}_{kj} = \begin{pmatrix} 0 \\ p_y \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\vec{u}_{rkj} = \begin{pmatrix} \cos \varphi_{kj} \\ \sin \varphi_{kj} \\ 0 \end{pmatrix}$.
 L'angle φ_{kj} s'exprime en fonction de L_x et L_y sous la forme :

$$\sin^2 \varphi_{kj} = \frac{(kL_y)^2}{(kL_y)^2 + (jL_x)^2} \quad (27)$$

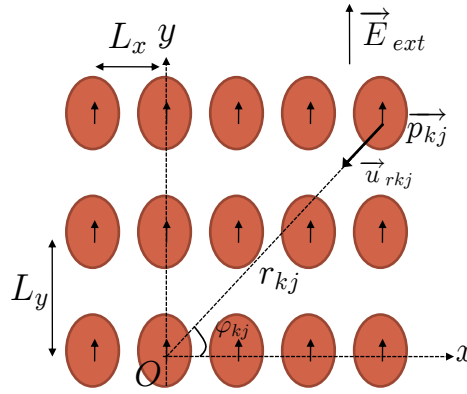


Figure A.5 – Vue schématique dans le cas d'un champ perpendiculaire aux rangées de particules.

Le terme $3(\vec{p}_i \cdot \vec{u}_{ri}) \vec{u}_{ri} - \vec{p}_i$ s'écrit sous la forme :

$$\begin{cases} 3p_y \sin \varphi_{kj} \cos \varphi_{kj} \rightarrow \text{ce terme devient nul lorsqu'on somme sur toutes les particules.} \\ 3p_y \sin^2 \varphi_{kj} - p_y \\ 0 \end{cases}$$

On peut donc écrire le champ $\vec{E}_{int}$ suivant l'axe y (perpendiculairement aux rangées de particules) de la manière suivante :

$$\vec{E}_{int}(y) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ext}} \sum_j \sum_k \frac{2(kL_y)^2 - (jL_x)^2}{((kL_y)^2 + (jL_x)^2)^{5/2}} p_y \vec{u}_y \quad (28)$$

Calcul du champ $E_{img+int}$ créé par les images des autres dipôles

Pour calculer le champ créé en O par les images des autres dipôles (figure A.6), on utilise l'équation (7). On écrit alors :

$$\vec{E}_{img+int} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ext}} \times \sum_{voisins} \frac{3(\vec{p}' \cdot \vec{u}'_r) \vec{u}'_r - \vec{p}'}{r'^3} \quad (29)$$

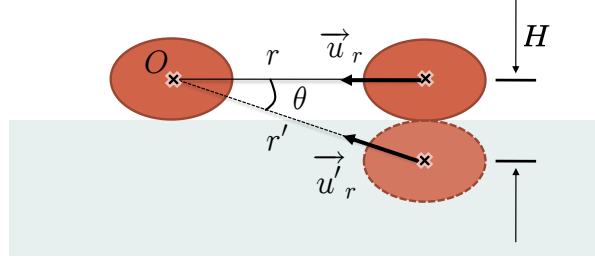


Figure A.6 – Vue schématique pour le calcul du champ créé en O par les images d'un dipôle.

Dans le plan (Oxy) , on peut écrire $\vec{u}_r = \begin{pmatrix} \cos \varphi_{kj} \\ \sin \varphi_{kj} \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\vec{u}'_r = \begin{pmatrix} \cos \varphi_{kj} \cos \theta \\ \sin \varphi_{kj} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix}$.

L'angle θ et la distance r' s'expriment en fonction de L_x , L_y et H de la manière suivante :

$$r' = \sqrt{(kL_y)^2 + (jL_x)^2 + H^2} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \cos^2 \theta = \frac{k^2 L_y^2 + j^2 L_x^2}{k^2 L_y^2 + j^2 L_x^2 + H^2} \\ \sin^2 \theta = \frac{H^2}{k^2 L_y^2 + j^2 L_x^2 + H^2} \end{cases}$$

A partir de l'équation (5) reliant $\vec{p}'$ à $\vec{p}$, il est possible de déterminer le champ $\vec{E}_{img+int}$ dans le plan (x, y) :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{img+int}(x) &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ext}} \frac{\epsilon_{sub} - \epsilon_{ext}}{\epsilon_{sub} + \epsilon_{ext}} \sum_j \sum_k \frac{2(jL_x)^2 - (kL_y)^2 - H^2}{((kL_y)^2 + (jL_x)^2 + H^2)^{5/2}} \vec{p}_x \\ \vec{E}_{img+int}(y) &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ext}} \frac{\epsilon_{sub} - \epsilon_{ext}}{\epsilon_{sub} + \epsilon_{ext}} \sum_j \sum_k \frac{2(kL_y)^2 - (jL_x)^2 - H^2}{((kL_y)^2 + (jL_x)^2 + H^2)^{5/2}} \vec{p}_y \end{aligned}$$

1.2.2 Détermination de la fonction diélectrique effective

Il est possible d'écrire que le champ local vu par chaque particule est la somme de 3 termes :

$$\vec{E}_{loc} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \vec{E}_{ext} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + \underbrace{E_{img}}_{\delta} \begin{pmatrix} \vec{p}_x \\ \vec{p}_y \end{pmatrix} + \underbrace{E_{int}}_{\gamma} \begin{pmatrix} \vec{p}_x \\ \vec{p}_y \end{pmatrix} + \underbrace{E_{img+int}}_{\chi} \begin{pmatrix} \vec{p}_x \\ \vec{p}_y \end{pmatrix} \quad (30)$$

Or on sait que : $\vec{p} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \varepsilon_{ext} V \alpha \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \vec{E}_{loc} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$

L'équation (30) s'écrit donc :

$$\vec{E}_{loc} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \vec{E}_{ext} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + \underbrace{\left(\delta \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + \gamma \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + \chi \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \right)}_{-K \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}} V \varepsilon_0 \varepsilon_{ext} \alpha \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \vec{E}_{loc} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

$$\vec{E}_{loc} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \frac{1}{1 + \varepsilon_0 \varepsilon_{ext} \alpha \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} K \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}} \vec{E}_{ext} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

Enfin, à l'aide de la relation (6), il est possible de déterminer la fonction diélectrique effective suivant chaque direction :

$$\varepsilon_{eff} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \varepsilon_{ext} \left[1 + q \frac{\alpha \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}}{1 + \varepsilon_0 \varepsilon_{ext} \alpha \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} K \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}} \right] \quad (31)$$

2 Fonction diélectrique d'un métal et effets de taille

Le modèle de Drude

La fonction diélectrique des particules ε_m a été déterminée à partir de mesures d'ellipsométrie spectroscopique sur une couche d'argent épaisse puis modifiée en introduisant un terme de correction incluant à la fois des effets de taille et des effets d'interface [2, 3]. En effet, en raison de leur taille nanométrique inférieure au libre parcours moyen des électrons, les parti-

2 Fonction diélectrique d'un métal et effets de taille

cules métalliques vont présenter des propriétés électroniques fortement modifiées par rapport à celles du matériau massif. Ainsi, ces effets de taille vont se manifester dans les propriétés optiques essentiellement par une augmentation du taux de collision optique des électrons. D'un point de vue classique, ceci correspond au fait que les collisions électrons-surface ne sont plus négligeables et doivent être prises en compte par rapport aux autres processus d'interaction tels que les interactions électron-électron, électron-phonon, électron-défaut, ...

La fonction diélectrique d'un métal est définie dans le modèle de Drude par :

$$\epsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_0)} + \chi_{coeur}, \quad (32)$$

où $\omega_p = \sqrt{n_e e^2 / \epsilon_0 m_e}$ est la pulsation de plasmon de volume du métal massif (valant 8,98 eV pour l'argent et 9,03 eV pour l'or) et n_e , e et m_e sont respectivement la densité volumique d'électrons de conduction, la charge et la masse effective de l'électron.

Le terme χ_{coeur} est une grandeur complexe essentiellement influencée par les transitions interbandes. Dans le cas des métaux nobles, ces transitions sont importantes et ont lieu entre la bande d et la bande de conduction $s - p$. Elles se manifestent par une augmentation notable de l'absorption lumineuse à partir d'une certaine énergie seuil, située dans le visible dans le cas de l'or (1,84 eV – 674 nm) et dans l'UV dans le cas de l'argent (3,9 eV – 318 nm).

Le terme Γ_0 est une constante d'amortissement (appelée fréquence ou taux de collision) caractéristique de l'ensemble des processus de collisions auxquels sont soumis les électrons défini par :

$$\Gamma_0 = \frac{\nu_f}{l}, \quad (33)$$

où ν_f est la vitesse de Fermi des électrons dans le métal et l le libre parcours moyen des électrons (de l'ordre de 50 nm dans l'argent et 40 nm dans l'or).

Correction de la fonction diélectrique du métal

Pour prendre en compte les effets de taille et d'interface, un modèle simple consiste à introduire au terme Γ_0 de façon phénoménologique un terme proportionnel à la fréquence de collision avec les surfaces. Le taux de collision total corrigé s'écrit donc de la manière suivante :

$$\Gamma = \Gamma_0 + A \frac{\nu_f}{R}, \quad (34)$$

où R est le rayon de la particule et A un paramètre d'amortissement, variant entre 0, 1 et 3 [3], qui inclut les différents processus de diffusion (collision avec la surface de la nanoparticule, interaction surface de la particule/matrice,...) [4, 5] et les effets chimiques à l'interface [6]. Le coefficient d'amortissement A est généralement défini par :

$$A = A_{taille} + A_{interface} \quad (35)$$

où A_{taille} , défini de manière classique comme une loi en $1/R$, va traduire les effets de collision et diffusion des électrons avec la surface (c.-à-d. liés à l'augmentation du rapport surface-sur-volume des particules) [7]. Ce terme est négligeable pour des particules assez grosses (typiquement $D > 25 - 30$ nm) mais reste prépondérant pour les tailles inférieures. Le deuxième terme $A_{interface}$ va quant à lui inclure les contributions chimiques à l'interface. Il est particulièrement fort lorsque les interfaces sont formées de matériaux chimisorbés ou de matériaux avec une forte ionicité [6].

3 Influence des différents paramètres sur la réponse optique

Les influences du diamètre moyen dans le plan $\langle D \rangle$, du rapport d'aspect H/D , de l'organisation dans le plan des particules, des interactions entre particules (liées à la distance moyenne $\langle L \rangle$ et à la densité de particules d) mais également de l'épaisseur de la couche composite (c.-à-d. l'épaisseur de la couche #2) et du coefficient d'amortissement A sur la position de la résonance plasmon sont présentées dans les pages suivantes.

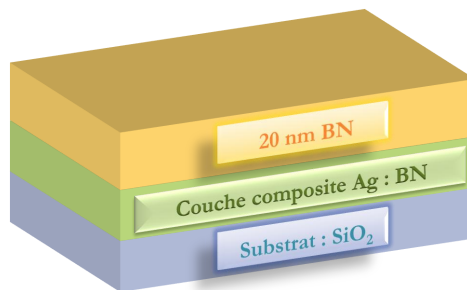


Figure A.7 – Empilement simple utilisé pour l'étude de l'influence des différents paramètres sur la réponse optique.

Modèle simple utilisé

Une structure simple est employée pour déterminer les différentes influences des paramètres sur la réponse optique (figure A.7). Initialement, nous avons considéré des particules sphéroïdales d'argent identiques de rapport d'aspect $H/D = 1$ (sphère), de diamètre moyen dans le plan $\langle D \rangle = 10$ nm avec une distance moyenne entre particules $L = 20$ nm et une densité de particules d . Le coefficient d'amortissement A défini dans le terme correctif de la fonction diélectrique du métal est fixé à 1. Les nanoparticules sont réparties aléatoirement sur la surface d'un substrat de silice et recouvertes par une couche diélectrique de BN d'épaisseur fixé 20 nm.

Influence de la taille des particules

La figure A.8 regroupe les réponses optiques simulées dans le cas de particules dont le diamètre dans le plan D varie de 6 à 12 nm.

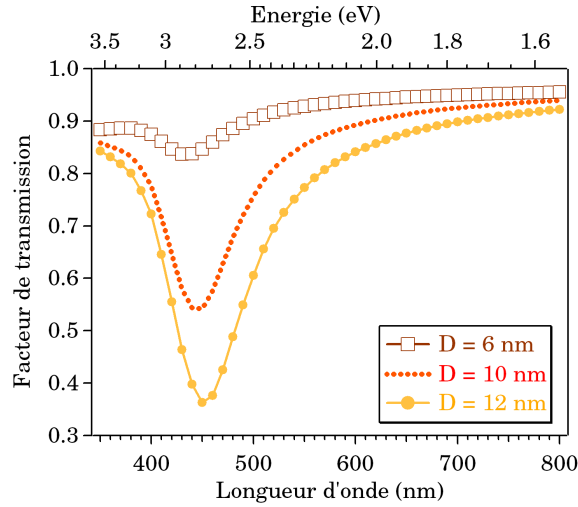


Figure A.8 – Influence du diamètre D des particules sur la réponse optique.

Il apparaît que l'amplitude de la résonance plasmon est multipliée par un facteur 5 lorsque la taille des particules double. L'effet principalement observé lorsque le diamètre dans le plan D des particules augmente est donc une augmentation de l'amplitude et un élargissement de la bande de résonance plasmon, avec une légère modification de la position spectrale (environ 10 nm).

Influence de la forme des particules dans le plan

La figure A.9 regroupe les réponses optiques simulées dans le cas de particules ellipsoïdales de demi-axes a_L et a_T , orientées toutes dans le même sens, dont le rapport d'aspect dans le plan a_L/a_T varie entre 0,5 et 2. Lorsque le rapport d'aspect $a_L/a_T = 1$ (particules sphéroïdales), on observe une unique résonance plasmon à $\lambda = 445$ nm quelle que soit la polarisation du champ électrique, parallèle au demi-axe a_L (mode L) et perpendiculaire au demi-axe a_T (mode T) de la particule. Lorsque le rapport d'aspect augmente ($a_L/a_T = 2$), il apparaît deux bandes de résonances plasmon distinctes, à $\lambda = 570$ nm selon le mode L et $\lambda = 370$ nm selon le mode T . Notons que si le rapport d'aspect $a_L/a_T = 0,5$, on observe une inversion des positions spectrales des résonances plasmon selon le mode T et le mode L par rapport à celles dans le cas d'un rapport d'aspect $a_L/a_T = 2$.

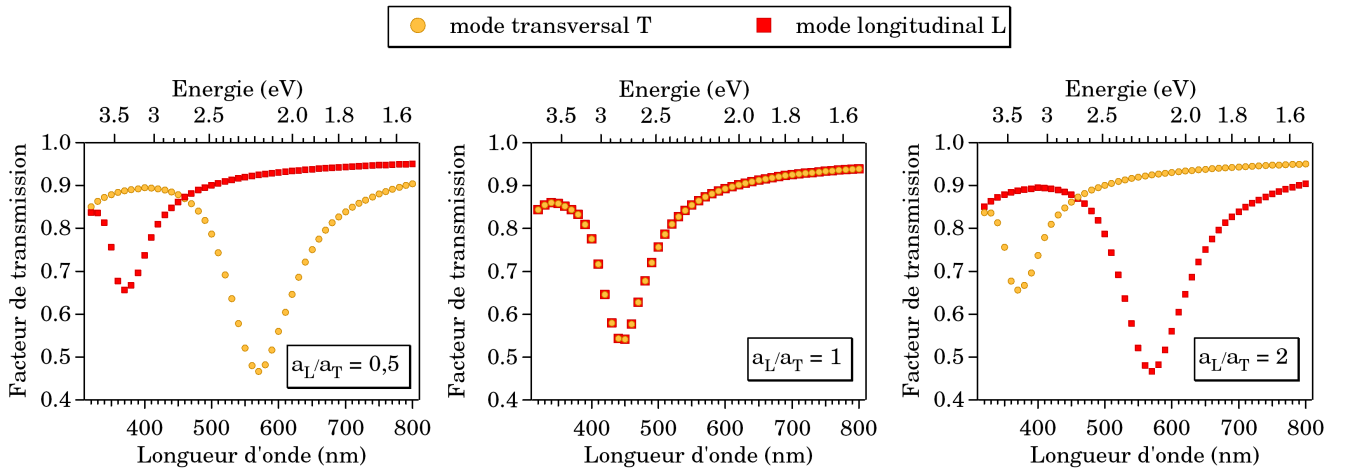


Figure A.9 – Influence du rapport d'aspect a_L/a_T des particules sur la réponse optique.

Influence de la forme des particules hors du plan

La figure A.10 regroupe les réponses optiques simulées dans le cas de particules dont le rapport d'aspect H/D varie entre 0,4 et 1 (sphère). Lorsque le rapport H/D diminue, on observe un décalage notable de la résonance plasmon vers les grandes longueurs d'onde (c.-à-d. vers le rouge). De manière plus précise, lorsque H/D passe de 1 (agrégat sphérique) à 0,4 (agrégat oblate), la résonance plasmon se déplace de 450 à 515 nm ($\Delta\lambda = 65$ nm). Notons également qu'au fur et à mesure que la bande se déplace vers les grandes longueurs d'onde, elle s'élargit et son amplitude augmente.

3 Influence des différents paramètres sur la réponse optique

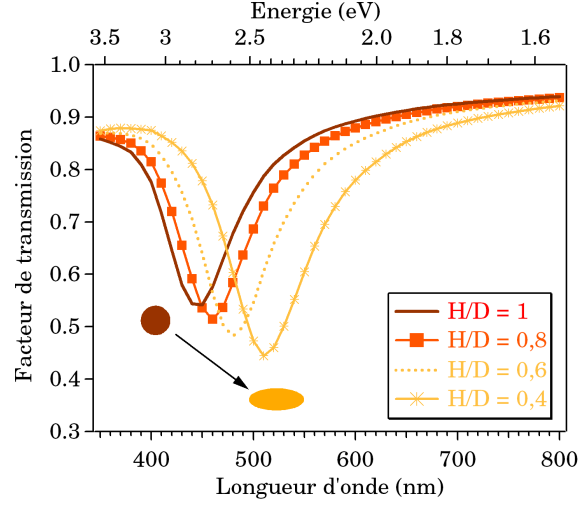


Figure A.10 – Influence du rapport d'aspect H/D des particules sur la réponse optique.

Influence des interactions entre particules

La figure A.11 regroupe les réponses optiques simulées lorsque (a) la densité surfacique d des particules et (b) la distance moyenne L entre particules augmente.

Lorsque la densité de particules augmente ou que la distance moyenne entre particules diminue, on observe un faible décalage de la résonance plasmon de quelques nanomètres. Plus précisément lorsque la distance entre particules passe de 25 à 15 nm (c.-à-d. lorsque les particules se rapprochent), on observe un décalage de la résonance plasmon vers le rouge de 7 nm. De même, pour une distance moyenne entre particules fixée, lorsque la densité surfacique passe de 1500 à 3500 particules par μm^{-2} , on observe un faible décalage de la résonance plasmon de 8 nm. Comparativement à l'influence de la forme sur la réponse optique, les interactions entre particules n'influencent que faiblement la position spectrale.

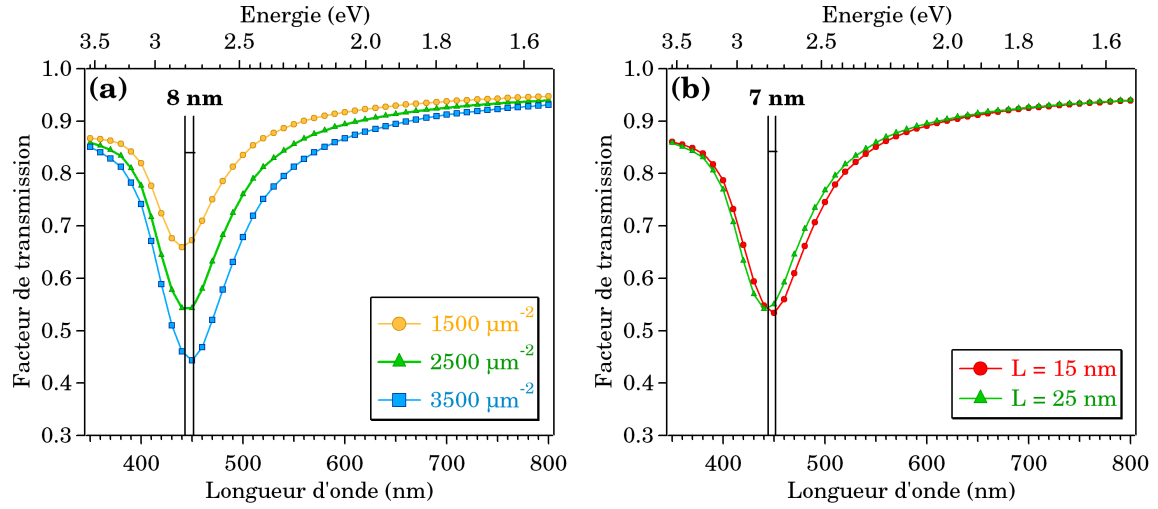


Figure A.11 – (a) Influence de la densité surfacique et (b) de la distance moyenne entre particules sur la réponse optique.

Influence du coefficient d'amortissement A

Le coefficient d'amortissement A est l'unique paramètre ajustable des simulations des spectres optiques mesurés. Il permet, comme mentionné en section 2, de prendre en compte les effets de taille des particules et les effets chimiques à l'interface avec la matrice. La figure A.12 présente les spectres du facteur de transmission calculés avec une variation du coefficient A de 0 (aucune correction) à 3 (fort amortissement).

Il apparaît lorsque A augmente un élargissement de la bande de résonance ainsi qu'une diminution de son amplitude. Notons également qu'aucune influence sur la position spectrale n'est observée.

3 Influence des différents paramètres sur la réponse optique

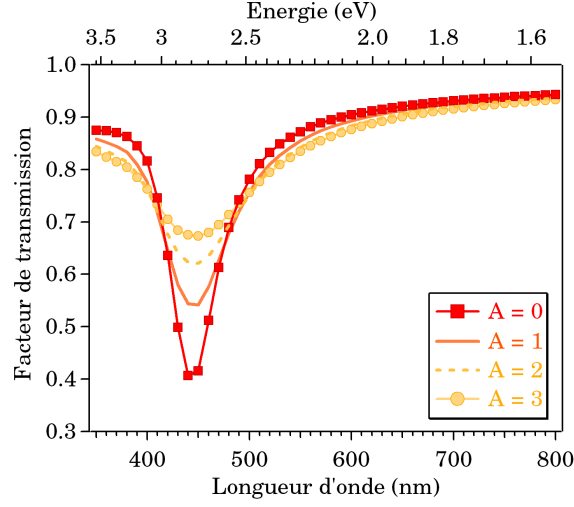


Figure A.12 – Influence du coefficient d'amortissement A sur la réponse optique.

Influence de l'épaisseur de la couche effective

La figure A.13 regroupe les réponses optiques simulées lorsque l'épaisseur de la couche composite effective (couche #2) augmente.

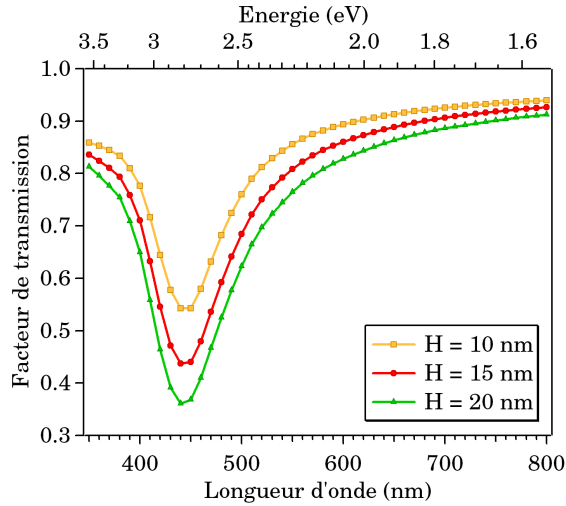


Figure A.13 – Influence de l'épaisseur de la couche effective sur la réponse optique.

Il apparaît une augmentation d'un facteur 3 de l'amplitude spectrale lorsque l'épaisseur de la couche composite² est multipliée par 4. Aucune influence de l'épaisseur de la couche composite sur la position de la résonance spectrale n'est observée.

2. Dans le formalisme de Yamaguchi, l'épaisseur de la couche composite est considérée comme égale à la hauteur H des particules.

Influence de l'organisation des particules

La figure A.14 présente les spectres du facteur de transmission calculés dans le cas de particules organisées sur une surface. Ici, la distance moyenne entre particules dans la direction parallèle (voir schéma sur la figure) a été fixée à 20 nm tandis que celle dans la direction perpendiculaire est augmentée avec un rapport $L_{\perp}/L_{\parallel}$ variant de 1 à 4.

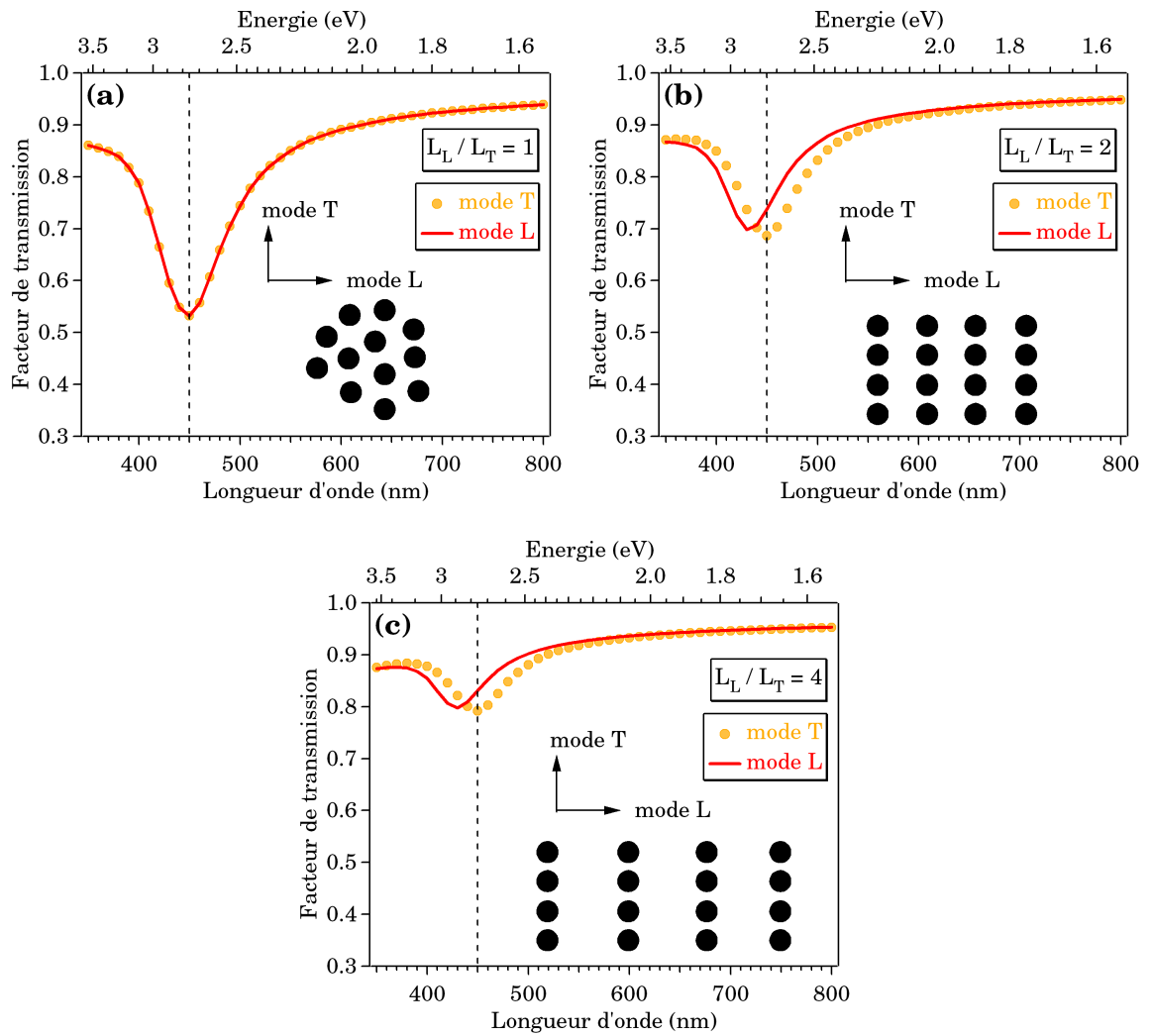


Figure A.14 – Influence de l'organisation des particules sur la réponse optique.

Pour deux orientations perpendiculaires du champ électrique et pour une organisation isotrope des particules sur la surface (figure A.14 (a)), on observe une unique bande de résonance située dans le cas présent à 450 nm. Lorsque l'organisation n'est plus isotrope (figure A.14 (b) et (c)), il apparaît deux bandes de résonance correspondant à chacune des deux orientations

du champ électrique. On parle alors de mode longitudinal, le long de la chaîne de particules, et de mode transversal, perpendiculairement à la chaîne de particules.

4 Limitations du formalisme de Yamaguchi

Le formalisme de Yamaguchi est particulièrement bien adapté aux bicouches étudiées dans le chapitre II : faibles taux de couverture et interactions entre les particules, particules sphéroïdales avec une faible anisotropie de forme. Il devient inadapté dans le cas de systèmes beaucoup plus denses où les particules sont à la limite de la percolation (fortes interactions entre particules) ou pour des systèmes complexes type coeur-coquille ou bien encore dans le cas de particules aux formes très anisotropes (rapport d'aspect H/D très grand ou très petit devant 1) [8]. Dans ces cas là, d'autres modèles plus complexes sont à envisager comme le théorie de Mie généralisée avec la prise en compte d'effets multipolaires, la théorie de la percolation ou bien encore la théorie de renormalisation optique [1].

5 Paramètres utilisés pour modéliser les spectres optiques

Les simulations des spectres expérimentaux présentés en section 2.4 et 3 ont été obtenues à partir des paramètres structuraux donnés ci-dessous.

	d	$\langle L \rangle$	$\widehat{H}$	$\widehat{D}$	$\widehat{H/D}$	A
	(μm^{-2})	(nm)	(nm)	(nm)		
Ag-2 nm	5807	14, 89	6, 43	8, 92	0, 73	1, 4
Ag-6 nm	1737	32, 58	9, 75	19, 02	0, 53	1

Tableau A.1 – Données utilisées pour la modélisation des spectres optiques Ag – 2 nm/BN – 20 nm et Ag – 6 nm/BN – 20 nm.

	d	$\langle L \rangle$	$\widehat{H}$	$\widehat{D}$	$\widehat{H/\widehat{D}}$	A
	(μm^{-2})	(nm)	(nm)	(nm)		
Ag – 3,8 nm/BN	2261	23,87	9,69	15,47	0,62	1
Ag – 3,8 nm/Al ₂ O ₃	2376	24,44	9,27	15,96	0,53	1,25

Tableau A.2 – Données utilisées pour la modélisation des spectres optiques Ag – 3,8 nm/BN – 20 nm et Ag – 3,8 nm/Al₂O₃ – 20 nm.

	d	$\langle L \rangle$	$\widehat{H}$	$\widehat{D}$	$\widehat{H/\widehat{D}}$	A
	(μm^{-2})	(nm)	(nm)	(nm)		
Ag – 3,8 nm/BN	2261	23,87	9,69	15,47	0,62	1
Si ₃ N ₄ /Ag/BN	2756	20,06	8,62	13,52	0,63	1,4
Si ₃ N ₄ /Ag/Al ₂ O ₃	2936	21,35	9,02	14,14	0,53	1,8

Tableau A.3 – Données utilisées pour la modélisation des spectres optiques Si₃N₄/Ag/BN et Si₃N₄/Ag/Al₂O₃.

	d	$\langle L \rangle$	$\widehat{H}$	$\widehat{D}$	$\widehat{H/\widehat{D}}$	A
	(μm^{-2})	(nm)	(nm)	(nm)		
$v = 0,05 \text{ nm/s}$	3369	19,77	7,58	12,34	0,60	1,25
$v = 0,5 \text{ nm/s}$	3276	19,12	7,84	11,24	0,64	1,3

Tableau A.4 – Données utilisées pour la modélisation des spectres optiques Ag/Al₂O₃ avec des vitesses de recouvrement différentes.

6 Calcul des indices de réfraction n_{xy} et coefficients d'absorption k_{xy} de la couche effective

	d	$\langle L \rangle$	$\widehat{H}$	$\widehat{D}$	$\widehat{H/\widehat{D}}$	A
	(μm^{-2})	(nm)	(nm)	(nm)		
Au/BN	2237	24,90	8,27	14,71	0,57	2
Au/Al ₂ O ₃	2487	23,39	7,93	14,57	0,56	2
Au/Y ₂ O ₃	2798	20,48	6,88	13,52	0,56	2

Tableau A.5 – Données utilisées pour la modélisation des spectres optiques Au/X.

6 Calcul des indices de réfraction n_{xy} et coefficients d'absorption k_{xy} de la couche effective

Nous présentons dans cette section les indices de réfraction n et les coefficients d'absorption k dans le plan horizontal (x, y) de la couche effective nanocomposite métal/diélectrique calculés à partir des paramètres morphologiques.

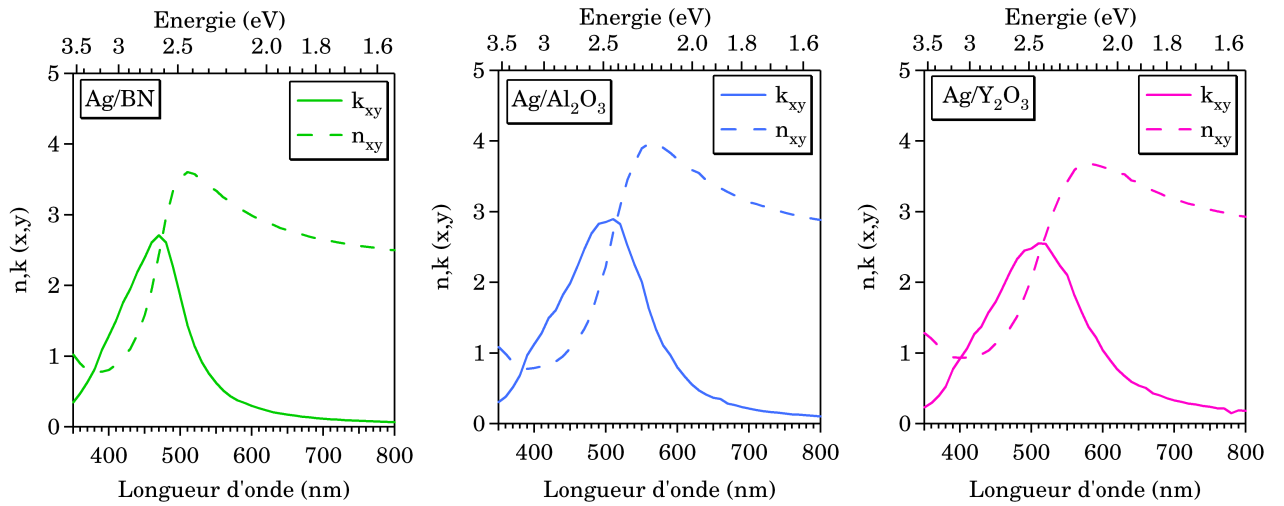


Figure A.15 – Indices de réfraction n et coefficients d'absorption k dans le plan (x,y) de chaque couche effective nanocomposite Ag/X calculés à partir des paramètres morphologiques.

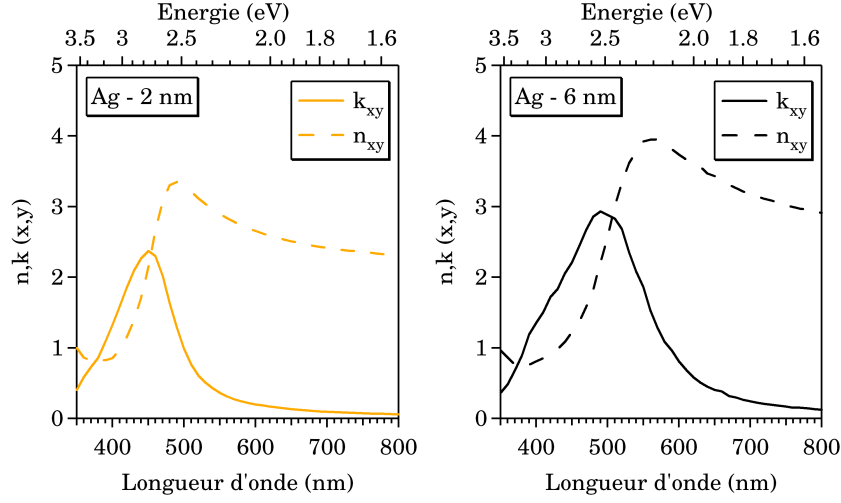


Figure A.16 – Indices de réfraction n et coefficients d'absorption k dans le plan (x,y) des couches effectives Ag – 2 nm/BN et Ag – 6 nm/BN calculés à partir des paramètres morphologiques.

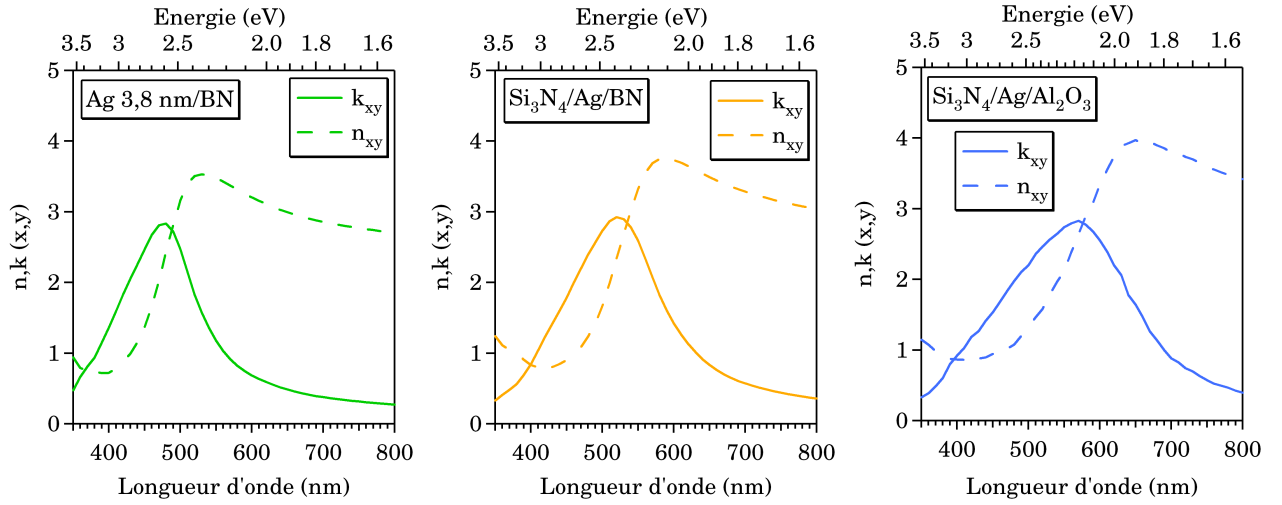


Figure A.17 – Indices de réfraction n et coefficients d'absorption k dans le plan (x,y) des couches effectives Ag – 3,8 nm/BN, Si₃N₄/Ag – 3,8 nm/BN et Si₃N₄/Ag – 3,8 nm/Al₂O₃ calculés à partir des paramètres morphologiques.

6 Calcul des indices de réfraction n_{xy} et coefficients d'absorption k_{xy} de la couche effective

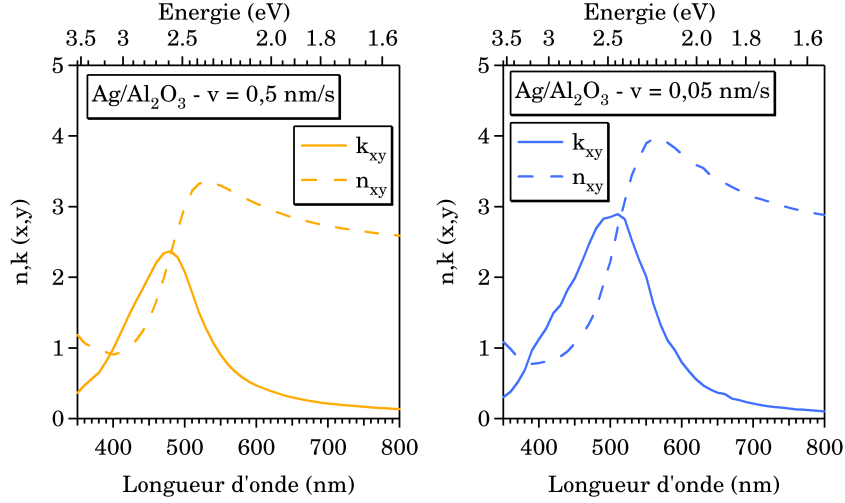


Figure A.18 – Indices de réfraction n et coefficients d'absorption k dans le plan (x,y) des couches effectives $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à $v = 0.5 \text{ nm/s}$ et $v = 0.05 \text{ nm/s}$ calculés à partir des paramètres morphologiques.

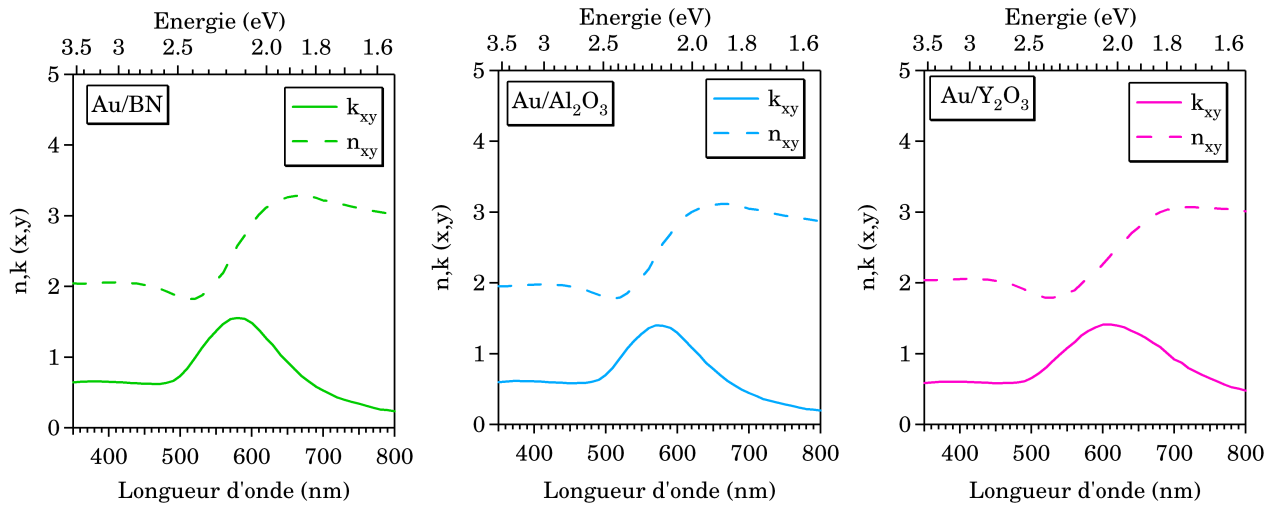


Figure A.19 – Indices de réfraction n et coefficients d'absorption k dans le plan (x,y) des couches effectives Au/X calculés à partir des paramètres morphologiques.

7 La microscopie à force atomique (AFM)

Afin de comprendre et d'interpréter les effets d'organisation des particules métalliques présentés dans cette étude, nous avons caractérisé la topographie de la surface des films minces par microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy). L'intérêt de cette technique réside dans le fait qu'elle permet d'obtenir des images à très fort contraste topographique, et permet d'explorer, d'analyser et d'imager la proche surface à l'échelle atomique.

Principe général

L'analyse topographique des films minces par AFM a été effectuée à l'aide d'un microscope MultiMode Veeco (Digital Instruments) avec une résolution verticale de l'ordre de 0,01 nm et une résolution latérale de l'ordre de quelques nanomètres selon le mode de fonctionnement utilisé. Le principe de l'AFM est présenté sur la figure A.20.

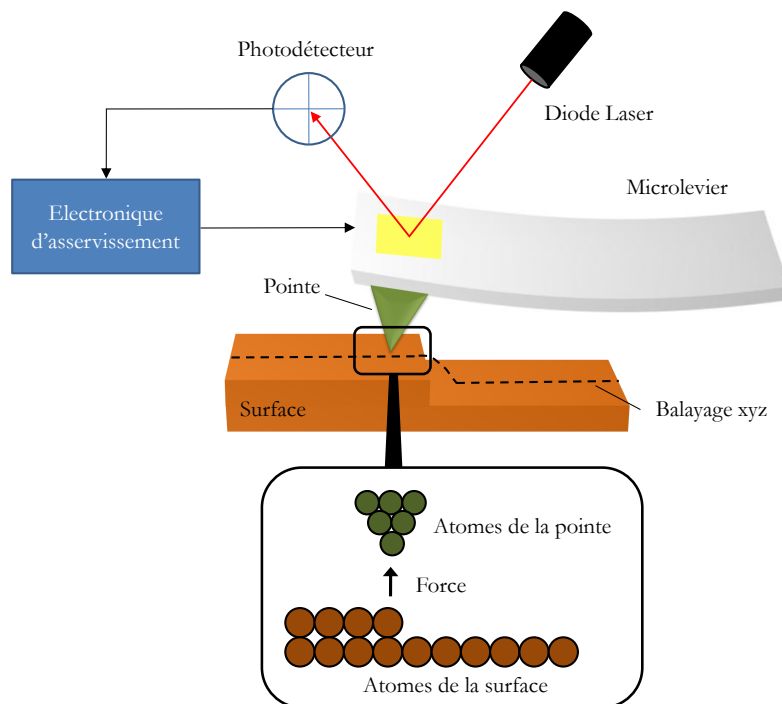


Figure A.20 – Principe du microscope à force atomique.

7 La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique, dérivée de la microscopie à effet tunnel³ (STM pour Scanning Tunneling Microscopy), est une technique basée sur la mesure des forces d'interaction existant entre une sonde idéalement atomique (en général une pointe de nitrure de silicium) montée à l'extrémité d'un bras de microlevier très flexible et les particularités structurales de la surface d'un échantillon conducteur ou isolant. La sonde peut interagir de deux manières différentes avec la surface, avec attraction par les forces de Van Der Waals ou répulsion du fait de la soumission des électrons du nuage électronique à la répulsion électrostatique. La mesure des déformations du microlevier s'effectue le plus souvent grâce à la déviation d'un faisceau lumineux (diode laser) réfléchi vers un photodétecteur par la face supérieure du levier. Cette mesure donne alors une valeur précise de la force d'interaction entre la surface sondée et la pointe et permet de révéler directement la topographie de la surface.

Généralement, trois modes d'utilisation de l'AFM sont possibles : le mode « contact », le mode « non-contact » et le mode contact intermittent appelé mode « tapping ». Ceci est illustré sur la figure A.21. Dans cette étude, seul le mode tapping a été utilisé.

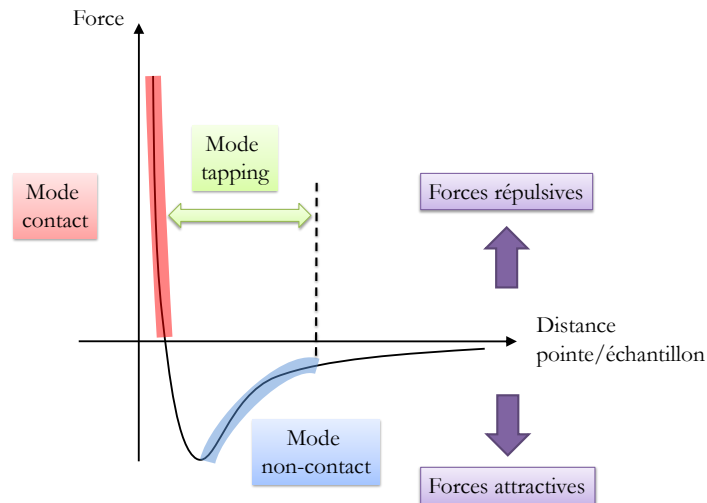


Figure A.21 – Modes d'utilisation de l'AFM.

3. La différence entre l'AFM et le STM réside dans la mesure prise en compte lors de la rétroaction : le STM utilise le courant tunnel tandis que l'AFM utilise la déviation du levier, c.-à-d. indirectement les forces d'interaction entre la sonde et la surface.

Mode contact

Le mode « contact » utilise les forces répulsives de très courte portée (quelques nm au maximum). La pointe appuie sur la surface, puis est repoussée en entraînant une déviation du levier. Deux modes d'imagerie sont alors possibles : le mode *hauteur* et le mode *force*.

Le mode *hauteur*, ou mode à force constante, est le plus couramment utilisé. Il consiste à maintenir constante la déflexion du microlevier pendant le balayage par une boucle d'asservissement qui pilote le déplacement d'une céramique piézo-électrique sous l'échantillon. Les lignes d'équiforces sont ainsi interprétées comme la topographie de l'échantillon et le contraste de l'image est uniquement dû au déplacement en z de la céramique piézoélectrique.

Le mode *force*, ou mode à hauteur constante, consiste à maintenir la hauteur de l'échantillon constante et à enregistrer la déflexion du microlevier. Ce mode donne des informations topographiques mais introduit une limite dans le choix de l'échantillon. En effet, il doit être très peu rugueux de manière à ce que le microlevier puisse suivre la surface sans être endommagé. Le contraste de l'image est ici dû aux variations locales de forces.

Mode non-contact

Le mode « non-contact » correspond à des distances pointe-surface importantes de l'ordre de quelques Å à quelques 100 Å, pour lesquelles les forces d'interaction sont attractives. Difficile à gérer, il est très peu utilisé en pratique, parce que ces forces sont faibles et nécessitent un environnement à faible bruit. Par ailleurs, la couche de contamination naturellement présente sur la surface vient largement affecter les mesures.

Mode tapping

Le mode contact intermittent ou mode « tapping », développé par Digital Instruments, est de loin le plus utilisé et correspond à une combinaison des deux modes précédents. Il consiste à faire vibrer le microlevier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude suffisamment élevée (généralement supérieure à 20 nm) de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon pour limiter les forces de friction, et lorsqu'elle interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive), l'amplitude décroît.

La variation de l'amplitude d'oscillation est alors utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la

morphologie de la surface. Généralement, deux images sont enregistrées, une image hauteur qui représente la topographie de la surface et une image amplitude qui représente la variation de la racine carrée de l'amplitude (signal d'erreur) avant la boucle de régulation.

8 Images topographiques AFM présentées dans le chapitre III

Dans le chapitre III, les fonctions d'auto-corrélation présentées en encart des images AFM en mode signal d'erreur ont été calculées à partir des images topographiques AFM données ci-dessous.

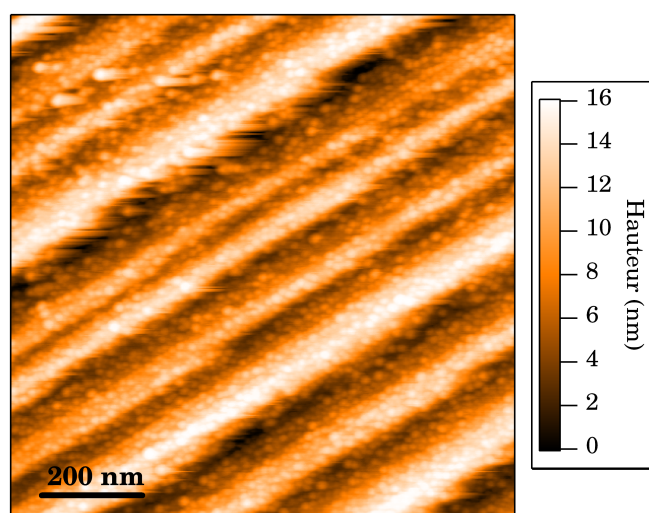


Figure A.22 – Image topographique AFM de la bicouche Ag – 2 nm/ Al_2O_3 – 20 nm élaborée en incidence normale à 200°C.

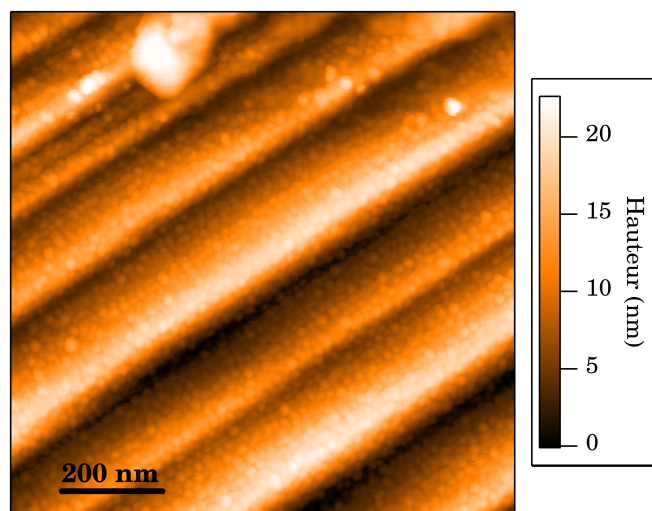


Figure A.23 – Image topographique AFM de la bicouche Ag – 2 nm/ Al_2O_3 – 20 nm élaborée en incidence normale à température ambiante.

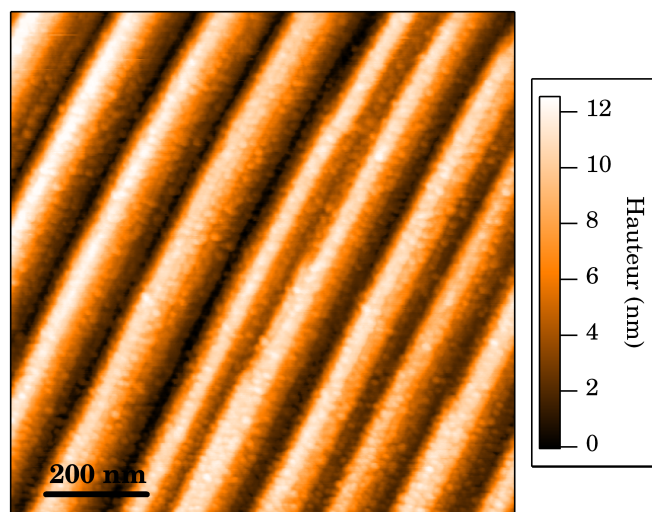


Figure A.24 – Image topographique AFM de la bicouche Ag – 2 nm/ Al_2O_3 – 20 nm élaborée en incidence normale à température ambiante avec une vitesse de dépôt de 0,064 nm/s.

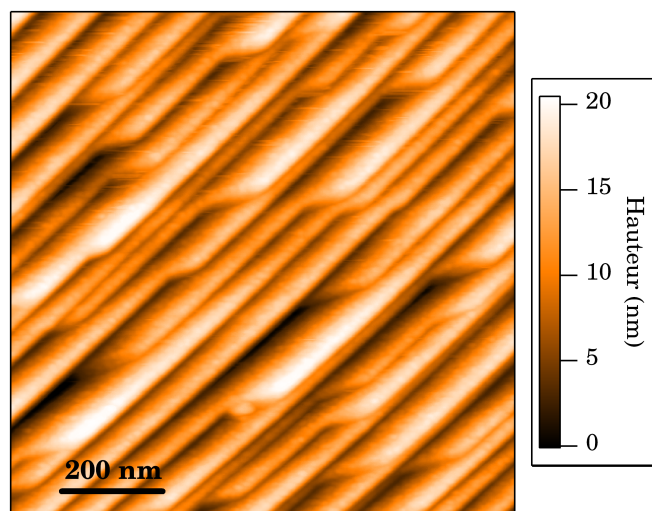


Figure A.25 – Image topographique AFM de la bicouche Ag – 1 nm/ Al_2O_3 – 20 nm élaborée en incidence rasante 5° selon le mode « terrasses ».

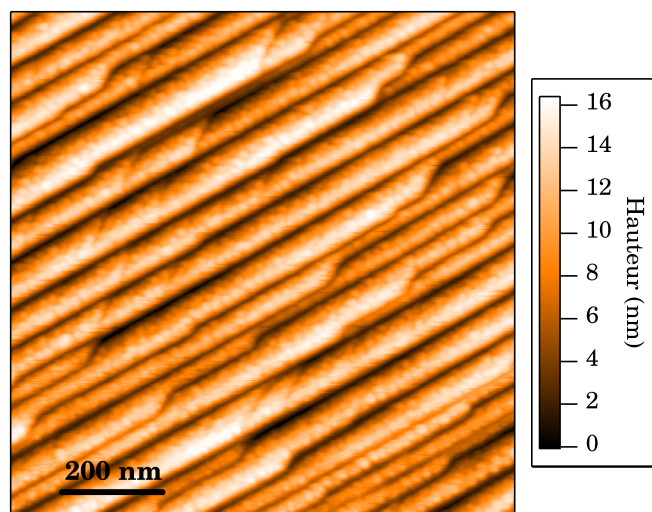


Figure A.26 – Image topographique AFM de la bicouche Ag – 2 nm/ Al_2O_3 – 20 nm élaborée en incidence rasante 5° selon le mode « terrasses ».

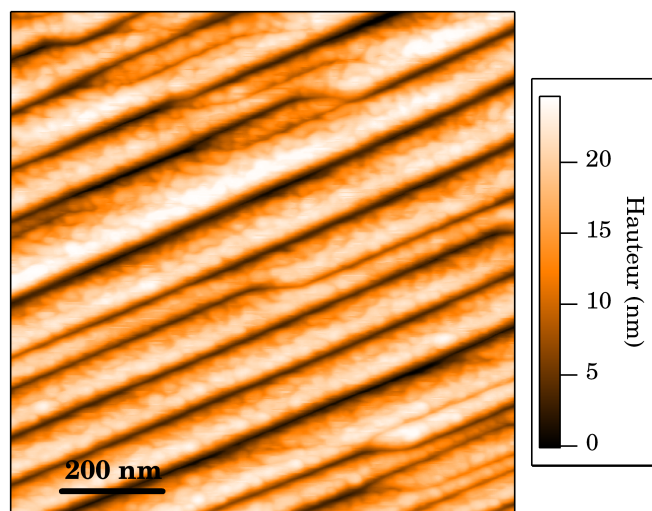


Figure A.27 – Image topographique AFM de la bicouche Ag – 3 nm/ Al_2O_3 – 20 nm élaborée en incidence rasante 5° selon le mode « terrasses ».

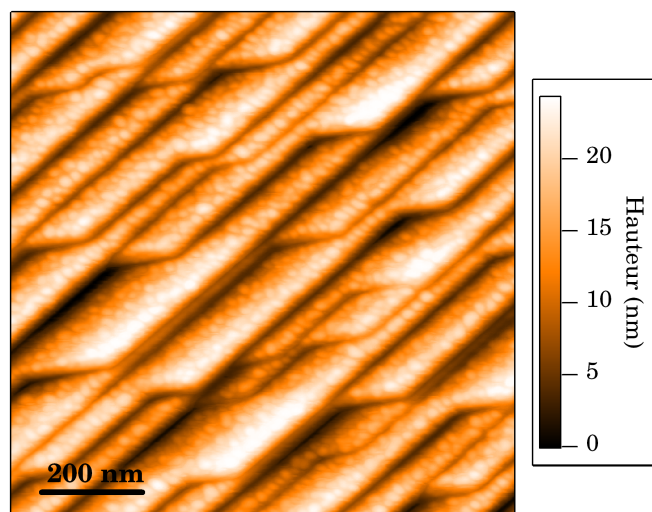


Figure A.28 – Image topographique AFM de la bicouche Ag – 2 nm/ Al_2O_3 – 20 nm élaborée en incidence rasante 2° selon le mode « terrasses ».

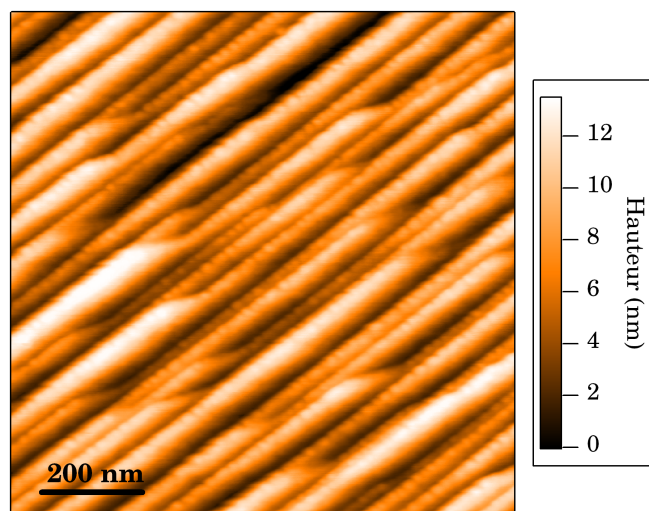


Figure A.29 – Image topographique AFM de la bicouche Ag – 1 nm/ Al_2O_3 – 20 nm élaborée en incidence rasante 5° selon le mode « marches ».

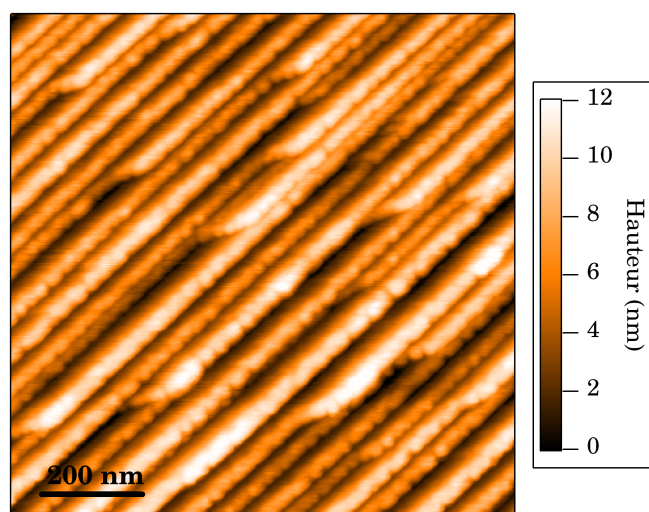


Figure A.30 – Image topographique AFM de la bicouche Ag – 2 nm/ Al_2O_3 – 20 nm élaborée en incidence rasante 5° selon le mode « marches ».

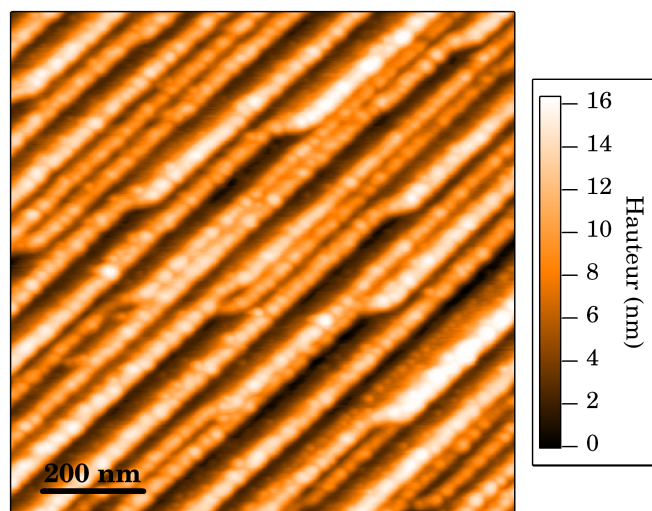


Figure A.31 – Image topographique AFM de la bicouche Ag – 3 nm/ Al_2O_3 – 20 nm élaborée en incidence rasante 5° selon le mode « marches ».

Références bibliographiques

- [1] S. BERTHIER. *Optique des milieux composites*. Polytechnica (1993). [172](#), [191](#)
- [2] U. KREIBIG AND M. VOLLMER. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag, Berlin (1995). [182](#)
- [3] U. KREIBIG AND L. GENZEL. *Optical absorption of small particles*. Surf. Sci. **156**, 678 (1985). [182](#), [184](#)
- [4] U. KREIBIG AND C. V. FRAGSTEIN. *The limitation of electron mean free path in small silver particles*. Z. Phys. A **224**, 307 (1969). [184](#)
- [5] P. APELL AND D. R. PENN. *Optical properties of small metal spheres : surface effects*. Phys. Rev. Lett. **50**, 1316–1319 (1983). [184](#)
- [6] H. HÖVEL, S. FRITZ, A. HILGER, U. KREIBIG, AND M. VOLLMER. *Width of cluster plasmon resonances : Bulk dielectric functions and chemical interface damping*. Phys. Rev. B **48**, 18178 (1993). [184](#)
- [7] A. PINCHUK, U. KREIBIG, AND A. HILGER. *Optical properties of metallic nanoparticles : influence of interface effects and interband transitions*. Surf. Sci. **557**, 269–280 (2004). [184](#)
- [8] V. A. FEDOTOV, V. I. EMEL'YANOV, K. F. MACDONALD, AND N. I. ZHELUDEV. *Optical properties of closely packed nanoparticle films : spheroids and nanoshells*. J. Opt. A : Pure Appl. Opt. **6**, 155–160 (2004). [191](#)

L'objectif de ce travail est d'ajuster la position spectrale de la résonance plasmon de surface de nanoparticules de métaux nobles dispersées dans une matrice diélectrique en contrôlant leur morphologie et leur organisation spatiale. Nous montrons que lorsque la croissance est réalisée sur des substrats plans, il est possible de jouer sur la nature de la matrice pour modifier le rapport d'aspect hauteur sur diamètre H/D des particules, et donc leur réponse optique. Des analyses structurales quantitatives menées par microscopie électronique en transmission à balayage (HAADF-STEM) font apparaître que H/D est une fonction décroissante du diamètre D , indépendamment de la quantité de métal déposé. Afin de comprendre ces effets de la matrice sur les propriétés structurales et optiques des particules, différentes études (influence du métal et de la quantité déposés, présence d'une couche tampon, influence des conditions d'élaboration, vitesse de recouvrement des particules, ...) sont menées et des simulations numériques des spectres du facteur de transmission sont réalisées en intégrant dans un modèle de Yamaguchi les paramètres structuraux issus de l'analyse HAADF. Une autre approche consiste à utiliser des surfaces d'alumine nanostructurées afin d'induire une organisation surfacique des particules et ainsi entraîner une anisotropie de leurs propriétés optiques. Nous montrons que selon la géométrie de dépôt utilisée (incidence normale, incidence rasante, orientation et angle d'incidence du flux atomique), il est possible par effet d'ombrage de sélectionner le type de facettes sur lesquelles la croissance a lieu, et par conséquent d'organiser les nanoparticules d'argent sur la surface sous forme de bandes ou de chaînes linéaires, dont les propriétés optiques présentent une dépendance à la polarisation de la lumière incidente.

Mots clés : films minces nanocomposites, nanoparticules métalliques, mécanismes de croissance, auto-organisation, HAADF-STEM, propriétés optiques, résonance plasmon de surface

The aim of this work is to adjust the spectral position of the surface plasmon resonance of noble-metal nanoparticles embedded in a dielectric matrix by tailoring their morphology and their spatial organization. We show that when the growth is performed on plane substrates, it is possible to modify the aspect ratio of the particles H/D , and thus their optical response by changing the nature of the matrix. Quantitative structural analyzes carried out by using high angle annular dark field scanning transmission electronic microscopy (HAADF-STEM) imaging reveal that H/D is a decreasing function of the diameter D , independently of the deposited metal amount. In order to understand these effects of the matrix on the structural and optical properties of the particles, various studies (influence of the metal and deposited amount, presence of a buffer layer, influence of the elaboration conditions, covering rate of the particles, ...) are presented and numerical simulations of the optical spectra are proposed by integrating the structural parameters from the HAADF analysis in a model of Yamaguchi. A second step consists in using nanostructured sapphire surfaces in order to induce a surface organization of the particles, and thus to involve an anisotropy of their optical properties. We show that according to the geometry used during the deposition (normal incidence, grazing incidence, orientation and angle of incidence of atomic flux), it is possible to select the type of facets on which the growth takes place (shadowing effect) and consequently to elaborate self-organized systems of metal nanoislands constituted of stripes or linear chains of particles, whose optical properties display a light-polarization dependence.

Keywords : Nanocomposite thin films, metallic nanoparticles, growth mechanisms, self-organization, HAADF-STEM, optical properties, surface plasmon resonance