Croissance, nanostructure et réponse optique de films minces d'agrégats d'argent dans des matrices diélectriques

Johann A. Toudert

▶ **To cite this version:**

Johann A. Toudert. Croissance, nanostructure et réponse optique de films minces d'agrégats d'argent dans des matrices diélectriques. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Poitiers, 2005. Français. NNT : . tel-00502443

HAL Id: tel-00502443
https://theses.hal.science/tel-00502443

Submitted on 15 Jul 2010

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.

THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

Diplôme National - Arrêté du 30 mars 1992

ECOLE DOCTORALE : SCIENCES POUR L'INGENIEUR
DOMAINE DE RECHERCHE : MILIEUX DENSES ET MATERIAUX

Présentée par

Johann TOUDERT

Croissance, nanostructure et réponse optique de films minces d'agrégats d'argent dans des matrices diélectriques

Directeur de thèse : **T. GIRARDEAU**
Co-direction : **S. CAMELIO, D.BABONNEAU**

Soutenue le 1er décembre 2005

JURY

M. JAOUEN	Professeur, LMP, Université de Poitiers	*Président*
J.L. VIALLE	Professeur, LASIM, Université de Lyon I	*Rapporteur*
C. RICOLLEAU	Professeur, LMPQ, ESPCI Paris	*Rapporteur*
J. GONZALO	Chargé de Recherche CSIC, Instituto de Optica, Madrid	*Examinateur*
T. GIRARDEAU	Professeur, LMP, Université de Poitiers	*Examinateur*
S. CAMELIO	Maître de Conférences, LMP, ESIP Poitiers	*Examinatrice*
D. BABONNEAU	Chargé de Recherche CNRS, LMP, Poitiers	*Invité*

Remerciements

Ce manuscrit vient conclure trois années d'un travail de recherche qui n'aurait pu être mené convenablement sans l'aide de plusieurs personnes qu'il convient de remercier. Point ici de métaphore homérique, faisons simple et concis. Merci donc à ceux ou celles qui ont jugé ce travail ou ont contribué à son bon déroulement au LMP, parmi lesquels : Michel Jaouen, Jean-Louis Vialle, Christian Ricolleau, José Gonzalo, Thierry Girardeau, Sophie Camelio, David Babonneau, Florence Lignou, Philippe Guérin, et Marie-Françoise Denanot. Merci à Agustin Rodriguez Gonzalez-Elipe, Paco Yubero et Juan Pedro Espinos de m'avoir accueilli à l'Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla durant un mois et demi, et de m'avoir fait profiter de leur débit impressionnant de conseils et d'idées ! Merci à ceux qui, parmi les thésards du LMP ou de l'ICMSE ont, pour diverses raisons, été d'une compagnie importante durant ces trois ans. Je pense en particulier à Aurélien, Yves et Ana.

Durant ces trois années de thèse, j'ai eu aussi la chance d'enseigner la physique en tant que moniteur. Je tiens ici tout particulièrement à remercier Christiane Jaouen, alors responsable de l'enseignement de la physique, de m'avoir fait confiance en me permettant d'avoir accès à un vaste panel de disciplines toutes intéressantes.

Ces trois années ont été remplies de discussions, lectures, sorties et rencontres extra professionnelles globalement enrichissantes. Parmi ceux et celles qui ont compté durant cette période, je pense aux p'tits potes des soirées au BM's (spéciale dédicace à Franz) ainsi qu'à Antonine, personnification de l'énergie. Enfin, je n'oublie pas mes parents, pour leur soutien (et pas que depuis trois ans).

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 9

CHAPITRE I - Théorie de la réponse optique d'agrégats métalliques en matrice diélectrique 15

1-GENERALITES SUR LES PROPRIETES OPTIQUES DES MATERIAUX..... 17

A-Fonction diélectrique d'un matériau ; réponse optique d'un matériau homogène 17
B-Cas des métaux 19
C-Cas des diélectriques..... 21

2-REPONSE OPTIQUE D'UNE SPHERE METALLIQUE ISOLEE DANS UNE MATRICE DIELECTRIQUE DANS L'APPROXIMATION DIPOLAIRE 22

3-REPONSE D'UNE ASSEMBLEE D'AGREGATS METALLIQUES EN MATRICE DIELECTRIQUE : LES MODELES DE MILIEU EFFECTIF 23

A-Principe..... 24
B-Les modèles de Maxwell-Garnett et Bruggeman..... 25
a-La formule de Maxwell-Garnett (J.C Maxwell-Garnett, 1904)..... 27
b-La formule de Bruggeman (D.A.G. Bruggeman, 1935)..... 28
c-Exemples de n_{eff} et k_{eff} simulés à l'aide des modèles de Maxwell-Garnett et Bruggeman : importance de l'effet des interactions sur la réponse optique des nanocomposites..... 29
C-Influence de la forme des agrégats : modèle de Maxwell-Garnett étendu..... 31
a-Cas d'un agrégat ellipsoïdal 31
b-Cas d'une assemblée d'agrégats sphéroïdaux 33
D- Influence des différents paramètres sur k_{eff}..... 35
a-Influence de ϵ_i 35
b-Influence de ϵ_m..... 36
c-Influence de f..... 37
d-Influence de la forme des agrégats..... 38

4-LES EFFETS DE TAILLE 41

A-Effets de taille extrinsèques : échec de l'approximation dipolaire électrique 41
B-Effets de taille intrinsèques : influence de la taille sur les propriétés électriques des agrégats 43
a-Le phénomène de « spill-out » *44*
b-La perturbation des oscillations collectives des électrons de conduction par les interfaces *46*

5-CONCLUSION 49

CHAPITRE II - Elaboration de nanocomposites céramique-métal 49

1-ETAT DE L'ART DES TECHNIQUES D'ELABORATION DE NANOCOMPOSITES CERAMIQUE-METAL 52

A-Techniques chimiques 52
B-Techniques physiques 53
a-Implantation ionique *53*
b-Dépôt d'agrégats *54*
c-Les techniques de PVD (Physical Vapor Deposition) *55*

2-CHOIX POUR CETTE ETUDE 57

A-Contexte local 57
B-Conditions d'élaboration 58
C-Choix des matériaux 60

CHAPITRE III - Croissance et réponse optique de nanocomposites élaborés par co-dépôt 63

1-INTRODUCTION 66

2-RESULTATS PRELIMINAIRES : AG-SI_3N_4 1.5 MM ET AG-BN 1 MM 67

A-Etude structurale 67
a-Film mince AS 1.5 mm *67*
b-Film mince AB 1mm *77*
B-Propriétés optiques 82
a-Description des spectres expérimentaux *82*
b-Interprétation des spectres expérimentaux *82*
c-Spectres de transmission en incidence oblique *85*

3-INFLUENCE DE LA QUANTITE D'ARGENT DEPOSEE ET DE LA NATURE DE LA CIBLE DIELECTRIQUE 86

A-Etude structurale 86
a-Influence de l_{Ag} pour une cible de nature donnée 87
b-Influence de la nature de la cible pour l_{Ag} donné 88
B-Propriétés optiques 89

4-INFLUENCE DES CONDITIONS D'ASSISTANCE 90

A-Etude structurale 90
a-Influence de la composition du faisceau d'assistance 91
b-Influence de l'intensité du faisceau d'assistance 92
B-Propriétés optiques 93
a-Incidence normale 93
b-Incidence oblique 94

5-INFLUENCE D'UNE POST-IRRADIATION 96

A-Etude structurale 96
a-Evolution structurale due à l'irradiation 97
b-Origine de l'évolution structurale 98
B-Propriétés optiques 99

6-CONCLUSION 100

CHAPITRE IV- Croissance et réponse optique de nanocomposites élaborés par dépôt alterné 101

1-INTRODUCTION 104

2-TRICOUCHES NE METTANT EN JEU QU'UN SEUL DIELECTRIQUE (D1 = D2) 105

A-Etude topologique et structurale 106
a-Analyse quantitative des images TEM en vue plane 106
b-Analyse quantitative des images TEM en vue transverse 110
c-Résultats de l'étude statistique et discussion 112
d-Etude de la structure cristalline par microscopie électronique haute résolution 120
B-Propriétés optiques et corrélations (qualitatives) avec les données structurales 121
a-Spectres de transmission 121
b-Influence de l'épaisseur effective d'argent sur la position des modes de résonance. 124
c-Influence de la matrice 125

3- DECOUPLAGE ET IDENTIFICATION DES EFFETS DE D1 ET D2 128

A-Etude structurale 129
a-Influence de D1 ..... *130*
b-Influence de D2 ..... *130*
B-Propriétés optiques et corrélations (qualitatives) avec les données structurales 133

4-EFFET D'UNE TEMPORISATION AVANT LE DEPOT DE D2 135

A-Etude structurale 135
B-Discussion finale du modèle de croissance des tricouches 138
C-Propriétés optiques et corrélations (qualitatives) avec les données structurales 139

5-POST-TRAITEMENTS 140

A-post-irradiation par faisceau d'ions 141
B-Recuits sous vide 142

6-CONCLUSION 143

CHAPITRE V - Muticouches et caractérisation par REELS. Résultats préliminaires et perspectives 145

1-VERS UNE CROISSANCE AUTO-ORGANISEE DES AGREGATS : MULTICOUCHES 148

A- Structure 150
B- Propriétés optiques 154
C- Perspectives 155

2-EXCITATION DE PLASMONS PAR DES FAISCEAUX D'ELECTRONS : CARACTERISATION PAR REELS 157

A-Premiers résultats 158
B-Perspectives 160

CONCLUSION GENERALE 161

ANNEXES *167*

1- LA DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X EN INCIDENCE RASANTE…….159

A-Principe 170
B-Intensité diffusée par une assemblée de particules identiques 171
a-Expression du facteur de forme pour des particules sphéroïdales 172
b-Expression du facteur de structure pour un système tridimensionnel de sphères dures 174
c-Expression du facteur de structure pour un système bidimensionnel de sphères dures 177
C-Intensité diffusée par une assemblée polydisperse de particules : l'approximation de monodispersité locale 178
D-Intensité diffusée en incidence rasante : l'approximation de Born de l'onde distordue . 179
a-Cas d'agrégats supportés 179
b-Cas d'agrégats dispersés dans un milieu semi-infini 181
c-Cas d'empilements de couches minces composites et continues 182
E-Méthode de dépouillement quantitatif des spectres GISAXS des échantillons co-déposés 183

2-LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (TEM)..... 184

3-CARACTERISATION DES PROPRIETES OPTIQUES..... 186

A-Mesures de transmission spectrale..... 186
B-Ellipsométrie spectroscopique 187

4-FLUORESCENCE X 188

Croissance, nanostructure et réponse optique de films minces d'agrégats d'argent dans des matrices diélectriques..... 201

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES *189*

Introduction générale

« There is plenty of room at the bottom »
Richard Feynman

Durant les dernières décennies, l'intérêt porté aux matériaux nanostructurés (ou nanomatériaux) tant du point de vue fondamental que des applications technologiques n'a cessé de croître, du fait notamment de leurs propriétés physiques originales car notablement différentes de celles des matériaux massifs.

Parmi ces matériaux, on trouve les nanocomposites céramique-métal (ou nanocermets), qui sont constitués d'agrégats métalliques nanométriques (de taille comprise typiquement entre 1 nm et 100 nm) dispersés dans une matrice céramique isolante. Selon la nature chimique des agrégats, ces matériaux peuvent présenter des propriétés optiques (résonance plasmon pour les agrégats de métal noble (Ag, Au, Cu), émission lumineuse par des agrégats semi-conducteurs), magnétiques (agrégats ferromagnétiques mono-domaine à forte coercivité), ou électriques (blocage de coulomb) intéressantes faisant d'eux des candidats sérieux pour des applications technologiques de pointe.

Dans ce manuscrit, on s'intéresse aux nanocomposites céramique-métal noble en vue d'applications dans le domaine de l'optique. Le phénomène physique le plus intéressant dans ce domaine est la résonance plasmon au sein des agrégats, qui consiste en l'excitation de l'oscillation collective de leurs électrons de conduction sous l'effet d'une onde électromagnétique. Cette résonance se manifeste dans la réponse optique du matériau composite sous la forme d'une bande d'absorption située dans le visible. De plus, elle induit une exacerbation du champ électrique local au niveau des agrégats responsable de la forte susceptibilité non linéaire du matériau, dont les temps de réponse sont en général très courts. Il est alors envisageable d'utiliser ces nanocomposites dans le domaine du filtrage optique ou comme « briques élémentaires » de dispositifs opto-électroniques ultra rapides, **à condition toutefois d'être en mesure d'ajuster leurs propriétés optiques, intimement liées à leur nanostructure ainsi qu'à la nature de leurs constituants.**

L'objectif de ce travail de thèse est donc de synthétiser par pulvérisation ionique des films minces nanocomposites céramique–métal noble à la structure contrôlée de manière aussi précise que possible, dans le but d'ajuster la position spectrale de leur(s) bande(s) d'absorption plasmon. Un intérêt tout particulier sera porté au contrôle de la forme des agrégats et à son influence sur la réponse optique du matériau composite.

Dans le chapitre I, nous présenterons le formalisme classique destiné à la description de la réponse optique linéaire des matériaux nanocomposites, afin de mettre en évidence les paramètres chimiques et structuraux influençant de manière notable la position de leur(s) bande(s) d'absorption plasmon. Sur la base du modèle de Maxwell-Garnett généralisé, nous montrerons que la nature du métal et du diélectrique, ainsi que l'intensité des interactions entre agrégats, et surtout leur forme jouent un rôle important dans la réponse optique des

matériaux composites. Nous porterons un intérêt particulier aux agrégats sphéroïdaux (d'axe de révolution orienté suivant la direction de croissance z du film mince), pour lesquels deux modes de résonance plasmon peuvent être excités selon l'orientation du champ électrique appliqué : les modes (1,1) et (1,0), correspondant respectivement à l'oscillation collective des électrons de conduction des agrégats perpendiculairement à l'axe z et suivant cet axe. La position spectrale des bandes d'absorption correspondantes dépend du rapport hauteur (H) sur diamètre (D) des agrégats. L'influence de la taille des agrégats sur la position des bandes d'absorption sera aussi envisagée, via des effets de taille extrinsèques (« gros » agrégats) et intrinsèques (« très petits agrégats »).

Le chapitre II consistera en un état de l'art succinct des différentes méthodes aussi bien chimiques que physiques couramment employées pour élaborer des matériaux nanocomposites céramique-métal et des possibilités qu'elles offrent en terme de contrôle de la composition et de la structure de ces matériaux. Parmi elles, l'accent sera mis sur la technique de dépôt par pulvérisation ionique utilisée dans cette étude, qui laisse entrevoir la possibilité de contrôler la forme des agrégats. Nous présenterons notamment les différents modes de dépôt permettant d'accéder à des morphologies d'agrégats différentes : co-dépôt et dépôt alterné du métal et de l'espèce diélectrique. Les généralités concernant les conditions d'élaboration ainsi que les matériaux choisis pour cette étude (métal : Ag, céramique : BN ou Si_3N_4) seront ensuite présentées.

L'étude de l'influence de différents paramètres d'élaboration sur la structure et les propriétés optiques des films minces Ag-D (D = BN ou Si_3N_4 présentant des propriétés optiques peu différentes) obtenus par co-dépôt et dépôt alterné (tricouches D/Ag/D) fera l'objet des chapitres III et IV respectivement. La structure des films minces y sera caractérisée par les techniques complémentaires de diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS) et microscopie électronique en transmission (TEM) en vue plane et transverse. Leurs propriétés optiques seront étudiées par des mesures de transmission spectrale en incidence normale et oblique.

Dans le chapitre III, l'influence de la nature de la matrice, mais aussi de la quantité d'argent déposée et des conditions d'assistance par un faisceau d'ions de faible énergie sera étudiée. Nous montrerons en particulier que ces dernières jouent un rôle notable sur le rapport H/D des agrégats, celui-ci étant aussi fortement affecté par une post-irradiation aux ions énergétiques.

Dans le chapitre IV, nous verrons comment évolue la forme des agrégats dans le cas de tricouches selon la nature de la matrice et la quantité d'argent déposée. Afin de mieux appréhender les phénomènes physiques responsables des formes observées, nous étudierons

l'influence de la nature de la couche diélectrique supportant les agrégats mais aussi de la couche les recouvrant, puis l'évolution temporelle de leur forme avant recouvrement.

Dans chacun de ces deux chapitres, les données structurales obtenues permettront d'une part de discuter les mécanismes de croissance des films minces élaborés, tant du point de vue thermodynamique que cinétique, et pourront d'autre part être confrontées aux propriétés optiques. L'évolution de la position de la (des) bande(s) d'absorption plasmon en fonction de la structure des matériaux sera discutée qualitativement sur la base du modèle de Maxwell-Garnett.

Le chapitre V est dédié à des résultats préliminaires laissant entrevoir des perspectives intéressantes à ce travail.

Elles sont en partie centrées autour de l'élaboration et de l'étude des propriétés optiques de films minces d'agrégats auto-organisés en matrice diélectrique. Dans le cas de multicouches Ag-Si_3N_4, nous présenterons les résultats d'une étude portant sur l'influence de l'épaisseur des couches diélectriques déposées entre les couches d'agrégats sur la forme et l'organisation de ces derniers, et les corrélations avec les propriétés optiques de ces multicouches. Une méthode originale d'analyse des micrographies obtenues par TEM en vue transverse sera utilisée pour étudier l'organisation des agrégats de couche à couche.

La technique de spectroscopie des pertes d'énergie des électrons en réflexion (REELS) connaît actuellement un net regain d'intérêt qui s'explique en particulier par l'adéquation entre la taille des structures à analyser et l'épaisseur sondée par les électrons (quelques nm). Dans l'esprit de ce travail de thèse, l'intérêt de cette technique est qu'elle offre la possibilité de caractériser les résonances plasmon avec une sonde électronique et non photonique. Les résultats préliminaires concernant l'analyse de films minces Ag-diélectrique par REELS seront donc présentés.

Notons enfin que la description des techniques de caractérisation utilisées au cours de cette thèse (GISAXS, TEM…) sera effectuée en annexe.

CHAPITRE I

Théorie de la réponse optique d'agrégats métalliques en matrice diélectrique

« Nous vivons à l'ombre du réel »
Crazy Horse

L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence la réponse optique linéaire particulière des matériaux nanocomposites céramique-métal (nanocermets), constitués d'agrégats métalliques noyés dans une matrice diélectrique. Ce comportement particulier est lié à l'existence du phénomène de résonance plasmon de surface des électrons de conduction des agrégats). Cette approche théorique va permettre aussi d'estimer l'influence des paramètres physico-chimiques (morphologie, répartition des agrégats, composition…) de ces matériaux sur leur réponse optique. On se limite ici au cas d'agrégats suffisamment gros pour justifier un traitement classique (i.e. basé sur des calculs d'électromagnétisme) et suffisamment petits pour se placer dans l'approximation quasi-statique dipolaire.

Il est nécessaire dans un premier temps d'introduire les grandeurs (fonction diélectrique, indice de réfraction, coefficient d'absorption…) permettant la description des propriétés optiques linéaires de matériaux quelconques. Il apparaît aussi important de connaître les propriétés optiques des composants des nanocermets, c'est-à-dire des matériaux diélectriques et métalliques homogènes pris séparément sous forme de matériaux massifs.

1-Généralités sur les propriétés optiques des matériaux

A-Fonction diélectrique d'un matériau ; réponse optique d'un matériau homogène

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique $\boldsymbol{E}$ de pulsation ω (par exemple celui d'une onde électromagnétique incidente), il se polarise. Dans le cas limite des faibles champs (qu'on supposera toujours valable par la suite), la polarisation macroscopique $\boldsymbol{P}$ du matériau supposé isotrope varie linéairement avec $\boldsymbol{E}$, selon

$$\boldsymbol{P} = \epsilon_0 \chi(\omega) \boldsymbol{E} \qquad \text{(Eq. I-1)}$$

où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide et $\chi(\omega)$ la susceptibilité du matériau.

On introduit le vecteur déplacement électrique $\boldsymbol{D}$, défini par :

$$\boldsymbol{D} = \epsilon_0 \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P} \qquad \text{(Eq. I-2)}$$

ainsi que la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$[1] du matériau :

$$\boldsymbol{D} = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \boldsymbol{E} \qquad \text{(Eq. I-3)}$$

On déduit des équations I-1, I-2 et I-3, que :

[1] ϵ_0 a la dimension d'une permittivité diélectrique, et $\epsilon(\omega)$ est une grandeur sans dimension.

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) \qquad \text{(Eq. I-4)}$$

Dans le cas où le champ électrique est sinusoïdal, $\epsilon(\omega)$ est complexe et s'écrit sous la forme :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \qquad \text{(Eq. I-5)}$$

Elle est reliée à l'indice de réfraction $n(\omega)$ et au coefficient d'absorption $k(\omega)$, qui caractérisent respectivement la réfraction et l'absorption par le matériau par les relations :

$$\epsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - k(\omega)^2 \qquad \text{(Eq. I-6a)}$$
$$\text{et} \quad \epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) \qquad \text{(Eq. I-6b)}$$

La réponse optique d'un matériau hétérogène quelconque, pour lequel $\epsilon(\omega)$, $n(\omega)$ et $k(\omega)$ dépendent du point du matériau considéré, résulte de la contribution des phénomènes d'absorption, de réfraction mais aussi de la diffusion lumineuse par les hétérogénéités si la taille de celles-ci n'est pas négligeable devant la longueur d'onde λ du rayonnement incident.

Dans le cas de matériaux homogènes, pour lesquels $\epsilon(\omega)$, $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont uniformes, aucune diffusion lumineuse n'est observée. Leurs propriétés optiques peuvent alors être décrites par $n(\omega)$ et $k(\omega)$ (ou $\epsilon(\omega)$) .

En particulier, la perte d'intensité $\Delta I(z, \omega)$ d'une onde lumineuse (de longueur d'onde dans le vide λ_0 et d'intensité initiale I_0) au cours de la traversée d'une épaisseur z de matériau, qui est alors uniquement due à l'absorption par le milieu, s'écrit :

$$\Delta I(z, \omega) = I_0(1-\exp(-4\pi k(\omega)z/\lambda_0)) \qquad \text{(Eq. I-7)}$$

Par ailleurs, les coefficients de réflexion et de transmission à l'interface entre deux milieux homogènes sont liés à leurs indices de réfraction et coefficients d'absorption par les relations de Fresnel. Ainsi, dans le cas d'un film homogène d'épaisseur t déposé sur un substrat, que l'on rencontrera souvent par la suite, la connaissance de $n(\omega)$ et $k(\omega)$ (et aussi bien sûr de t et des propriétés du substrat) permet d'accéder aux grandeurs mesurées expérimentalement de manière courante, tels que les spectres de transmission et de réflexion du système film/substrat.

B-Cas des métaux

L'équation I-4 peut être appliquée au cas d'un métal. La susceptibilité $\chi(\omega)$ d'un métal est la somme de deux contributions : celle des électrons (quasi-libres) de la bande de conduction $\chi_{\text{Drude}}(\omega)$ reproduite par le modèle de Drude, et celle des électrons (liés) des niveaux de plus faible énergie (ou électrons de cœur), dont ceux de la bande de valence, $\chi_{\text{core}}(\omega)$.
On peut alors écrire que :

$$\epsilon(\omega)=1+\chi_{Drude}(\omega)+\chi_{core}(\omega) \qquad \text{(Eq. I-8)}$$

Le calcul de $\chi_{\text{drude}}(\omega)$ est basé sur une détermination classique de la polarisation **P [Perez]**, considérée comme résultant localement des contributions des moments dipolaires associés aux électrons de conduction du métal qui oscillent sous l'action de **E**. Ces derniers sont aussi soumis à une force de frottement fluide, qui résulte de l'ensemble des processus de collisions qu'ils subissent au sein du matériau (interactions électron-électron, électron-phonon, électron-défaut, électron-joint de grain…). Cette force est proportionnelle à une constante Γ (appelée fréquence de collision) liée au libre parcours moyen l des électrons par :

$$\Gamma = \frac{v_F}{l} \qquad \text{(Eq. I-9)}$$

où v_F est la vitesse de Fermi.

La susceptibilité $\chi_{drude}(\omega)$ s' écrit alors :

$$\chi_{drude}(\omega) = -\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega+i\Gamma)} \qquad \text{(Eq. I-10)}$$

avec ω_p, la pulsation plasmon de volume : $\omega_p = e\sqrt{\frac{n_e}{\varepsilon_0 m_e}}$ (Eq. I-11)

où n_e est la densité volumique d'électrons de conduction, e la charge de l'électron, m_e sa masse.

La susceptibilité $\chi_{\text{core}}(\omega)$ est en général une grandeur complexe, essentiellement influencée par les transitions interbandes (entre la bande de conduction et la bande de valence du métal). Ces transitions ont lieu dans une gamme d'énergies situées au-delà du seuil interbande, caractéristique du gap entre bande de conduction et bande de valence. Les valeurs du seuil interbande de plusieurs métaux nobles sont présentés dans le tableau I-1.

métal	Cu	Ag	Au
Seuil interbande	2.1 eV (590 nm)	3.9 eV (318 nm)	1.84 eV (674 nm)

Tableau I-1 : Valeur du seuil interbande des métaux nobles

On peut observer à partir du tableau I-1 que les transitions interbandes ont lieu dans le visible dans le cas du cuivre et de l'or, et dans l'ultra violet (UV) dans le cas de l'argent. Les transitions interbandes se manifestent par une absorption lumineuse notable, qui se traduit par une augmentation de la partie imaginaire de $\chi_{core}(\omega)$ à partir du seuil interbande. Une telle augmentation est visible sur la figure I-1, qui représente les composantes réelle et imaginaire (notées ϵ^d_1 et ϵ^d_2) de $\chi_{core}(\omega)$ dans le cas de l'or et de l'argent.

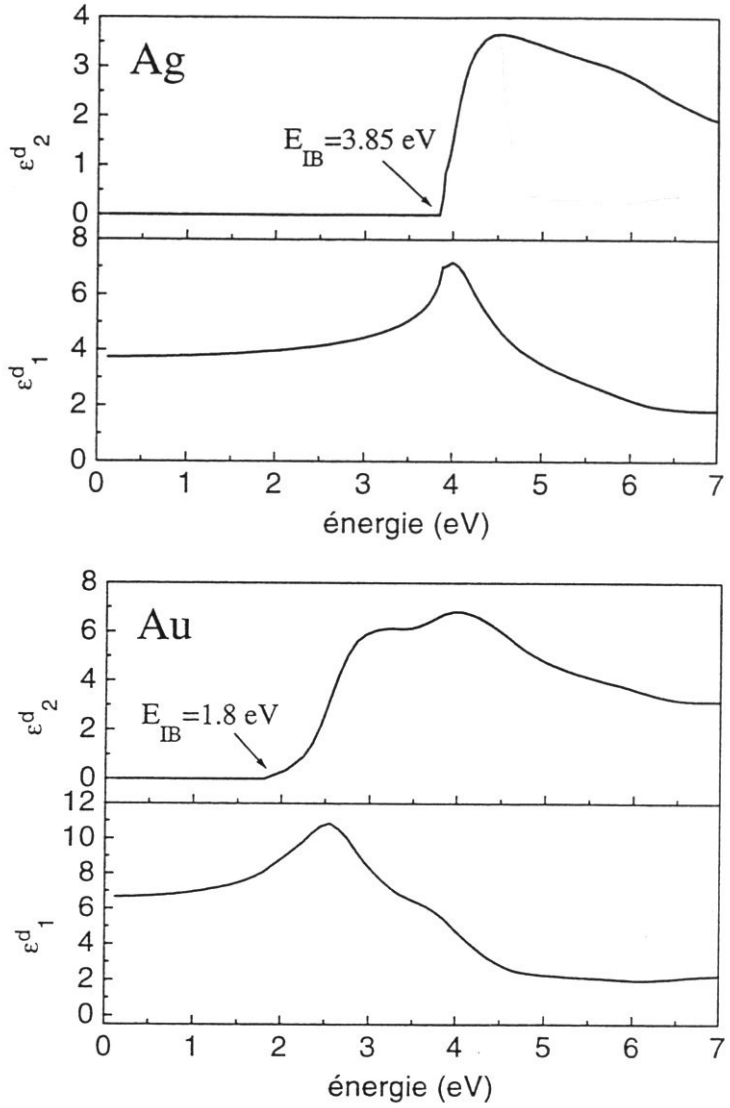

Figure I-1 : Partie réelle (ϵ^d_1 sur le graphe) et imaginaire (ϵ^d_2) de la composante de la fonction diélectrique du métal liée aux électrons de cœur (i.e. χ_{core}) dans le cas de l'argent et de l'or **[Palpant]**.

On peut y noter aussi qu'en dessous du seuil interbande, la partie imaginaire est nulle, et la partie réelle prend une valeur constante que l'on appellera polarisation de cœur (P_{coeur}). On peut alors écrire :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + P_{coeur} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \qquad \text{(Eq. I-12)}$$

C-Cas des diélectriques

Dans le cas des diélectriques, bons isolants, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption sont en général bien décrits dans la gamme spectrale envisagée (visible, proche UV et proche infra rouge) par une loi de Cauchy :

$$n(\lambda_0) = A + \frac{B}{\lambda_0^{\,2}} + \frac{C}{\lambda_0^{\,4}} \qquad \text{(Eq. I-13a)}$$

$$k(\lambda_0) = \frac{D}{\lambda_0} + \frac{E}{\lambda_0^{\,3}} + \frac{F}{\lambda_0^{\,5}} \qquad \text{(Eq. I-13b)}$$

où λ_0 est la longueur d'onde de la lumière dans le vide et A,B,C,D,E,F des coefficients caractéristiques de la nature du diélectrique considéré.

La figure I-2 présente l'évolution de n et k en fonction de λ_0 pour différents oxydes et nitrures, qui ont tous la particularité d'être transparents dans le visible ($k \approx 0$), et d'y présenter un indice de réfraction quasi-indépendant de la fréquence. Par conséquent, leur réponse optique dans le visible pourra être totalement décrite par un indice de réfraction constant

$n \approx A$, ou bien par leur fonction diélectrique relative ϵ, constante et réelle : $\epsilon \approx A^2$.

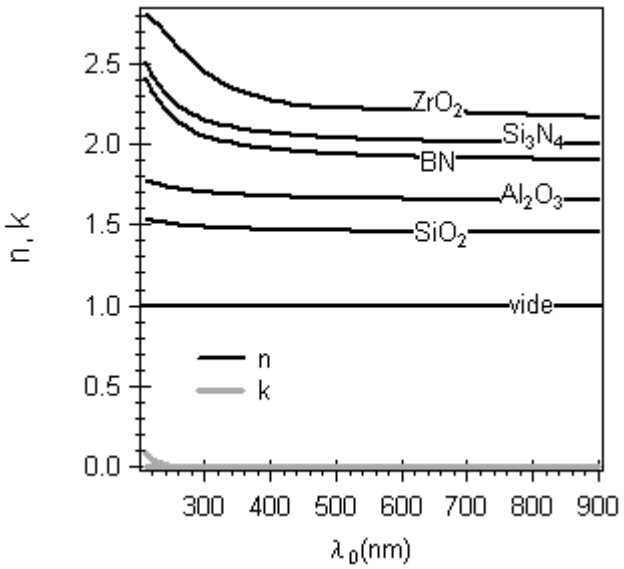

Figure I-2 : Indice de réfraction n et coefficient d'absorption k de plusieurs nitrures et oxydes : ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2, Si_3N_4 **[Palik]** et h-BN polycristallin **[Schubert1997]**. k est voisin de zéro pour tous les matériaux envisagés ici.

2-Réponse optique d'une sphère métallique isolée dans une matrice diélectrique dans l'approximation dipolaire

Le cas le plus simple que l'on puisse étudier est celui d'un agrégat métallique sphérique noyé dans une matrice diélectrique.

Soit une inclusion métallique sphérique de rayon R, de fonction diélectrique relative $\epsilon_i(\omega)$, isolée dans une matrice diélectrique de fonction diélectrique relative $\epsilon_m(\omega)$. L'ensemble est soumis à une onde électromagnétique plane de pulsation ω dont le champ électrique est noté $\boldsymbol{E_0}$, et dont la longueur d'onde λ est supposée très grande par rapport à R. On est alors en régime quasi-statique (c'est-à-dire que la propagation des ondes dans l'agrégat peut être négligée, ce qui permet d'appliquer les lois de l'électrostatique) et dans l'approximation dipolaire (seul le terme dipolaire électrique sera considéré lors du calcul de la réponse optique). Dans ces conditions, en résolvant l'équation de Laplace pour le potentiel électrique, et en tenant compte des relations de continuité à l'interface agrégat/matrice, on montre que le champ électrique $\boldsymbol{E_i}$ à l'intérieur de l'agrégat est uniforme et oscille aussi à la pulsation ω. Il s'écrit :

$$\boxed{\boldsymbol{E}_i = \frac{3\varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon_i(\omega)+2\varepsilon_m(\omega)}\boldsymbol{E_0}} \qquad \text{(Eq. I-14)}$$

A l'extérieur de l'agrégat sphérique, le potentiel est égal à la somme du potentiel appliqué et du potentiel crée par un dipôle placé au centre de l'agrégat. Le moment dipolaire $\boldsymbol{p}$ de ce dipôle s'écrit :

$$\boldsymbol{p} = 4\pi R^3 \varepsilon_0 \varepsilon_m(\omega)\frac{\varepsilon_i(\omega)-\varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon_i(\omega)+2\varepsilon_m(\omega)}\boldsymbol{E_0} \qquad \text{(Eq. I-15)}$$

La polarisabilité $\alpha(\omega)$ d'un dipôle plongé dans un milieu de fonction diélectrique relative $\epsilon_m(\omega)$ et soumis à un champ $\boldsymbol{E_0}$ de pulsation ω est définie par la relation :

$$\boldsymbol{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_m(\omega)\alpha(\omega)\boldsymbol{E_0} \qquad \text{(Eq. I-16)}$$

Dans le cas présent, on obtient alors :

$$\boxed{\alpha(\omega) = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon_i(\omega) - \varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon_i(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega)}} \qquad \text{(Eq. I-17)}$$

Dans le cas où le numérateur des équations I-14 et I-17 varie peu avec ω, le champ électrique $\boldsymbol{E_i}$ à l'intérieur de la sphère et la polarisabilité $\alpha(\omega)$ présentent un caractère résonant lorsque le module de $\varepsilon_i(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega)$ est maximal.

En écrivant $\varepsilon_i(\omega) = \varepsilon_{i1}(\omega) + i\varepsilon_{i2}(\omega)$ et en considérant que $\varepsilon_m(\omega)$ est réel, cela se produit lorsque :

$$(\varepsilon_{i1}(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega))^2 + \varepsilon_{i2}^2(\omega) = 0 \qquad \text{(Eq. I-18)}$$

A l'aide de l'équation I-12, en considérant que $\varepsilon_{i2}(\omega)$ et $\varepsilon_m(\omega)$ varient peu avec ω, et en négligeant la contribution des électrons liés, l'équation I-18 est vérifiée pour une pulsation ω_s telle que:

$$\boxed{\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_m}}} \qquad \text{(Eq. I-19)}$$

Cette pulsation correspond à la fréquence propre (fréquence de résonance) d'oscillation des électrons de conduction de la sphère métallique plongée dans la matrice diélectrique, par rapport à sa carcasse ionique. Ce phénomène, appelé « résonance plasmon de surface », qui n'existe pas dans un métal massif, résulte du confinement des électrons de conduction à l'intérieur de la sphère. L'équation I-19, obtenue après plusieurs approximations, montre que la position spectrale de cette résonance dans le cas d'une sphère métallique isolée dans une matrice diélectrique dépend de la nature du métal, via ω_p et de celle de la matrice, via ϵ_m.

3-Réponse d'une assemblée d'agrégats métalliques en matrice diélectrique : les modèles de milieu effectif

Les nanocomposites rencontrés en général ne peuvent être décrits par un modèle aussi simple que celui présenté dans le paragraphe I-2 : en particulier, les agrégats ne sont pas

nécessairement sphériques, et sont rarement totalement isolés les uns des autres (ils peuvent interagir électromagnétiquement). L'influence de la forme et des interactions peut être prise en compte en utilisant divers modèles. Tant que la taille des inclusions reste négligeable devant la longueur d'onde du rayonnement incident, on utilise couramment des modèles dits de milieu effectif.

A-Principe

Lorsque l'on éclaire un milieu hétérogène par un rayonnement de longueur d'onde très supérieure à la taille des hétérogénéités (qui sont ici les agrégats métalliques dispersés dans la matrice diélectrique), on peut négliger les phénomènes de diffusion lumineuse par ces dernières. Le milieu étudié peut alors être décrit simplement comme un milieu homogène présentant la même réponse optique à l'échelle macroscopique. Le comportement optique de ce milieu homogène – appelé milieu effectif – peut être décrit à l'aide de grandeurs effectives, telles que son indice de réfraction effectif n_{eff} et son coefficient d'absorption effectif k_{eff} , ou bien sa fonction diélectrique effective ϵ_{eff} .

Divers modèles du plus simple au plus complexe **[Kreibig,Berthier]** ont été proposés afin de calculer ϵ_{eff} [2]. Le plus élaboré est celui de Bergman **[Bergman1978, Bergman1979]**, qui prend en compte de manière précise la topologie (morphologie et répartition des agrégats dans la matrice) et la composition du matériau. Il peut alors être appliqué pour déterminer les propriétés optiques des matériaux les plus complexes. Il est basé sur la résolution d'une équation aux potentiels en régime quasi-statique, prenant en compte la topologie exacte du matériau considéré. La fonction diélectrique effective du matériau s'écrit alors :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \left(1 - f \int_0^1 \frac{g(u)}{s-u} du \right) \text{ avec } s = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m - \varepsilon_i}$$

où f est la fraction volumique d'agrégats, définie comme le rapport du volume occupé par les agrégats et du volume total du matériau composite, ϵ_m et ϵ_i les fonctions diélectriques de la matrice et du métal massifs, et g(u) une fonction déterminée à partir de la topologie du matériau. Le calcul de g(u) devient vite très complexe. Aussi, l'emploi de modèles plus simples semble préférable lorsque l'on souhaite décrire de manière **qualitative** l'influence des paramètres physico-chimiques du matériau sur ses propriétés optiques. Les deux modèles simples fréquemment employés pour décrire les propriétés optiques de nanocomposites sont ceux de Maxwell-Garnett **[MaxwellGarnett1904]** et Bruggeman **[Bruggeman1935]**. Ils

[2] En toute rigueur, on devrait écrire $\epsilon_{eff}(\omega)$. Cette notation simplifiée sera toujours utilisée par la suite pour les fonctions diélectriques et les polarisabilités afin d'améliorer la lisibilité des équations, bien que ces grandeurs dépendent toujours de ω.

correspondent aux cas limites d'agrégats interagissant faiblement et fortement entre eux respectivement.

B-Les modèles de Maxwell-Garnett et Bruggeman

Ils reposent sur un calcul de la fonction diélectrique effective analogue à celui effectué pour déterminer la fonction diélectrique de matériaux isolants.

Soit une assemblée d'agrégats métalliques distribués de manière homogène **dans le vide**, éclairés par une onde électromagnétique de longueur d'onde très supérieure à leur taille. Les agrégats se polarisent alors et peuvent être considérés comme des dipôles.
Le milieu composite est découpé en éléments de volume $d\tau$ contenant chacun un grand nombre d'agrégats. On peut considérer alors que chacun de ces éléments de volume contient un matériau homogène, siège d'une polarisation macroscopique $\boldsymbol{P}$ et d'un champ électrique macroscopique $\boldsymbol{E}$ uniformes. La fonction diélectrique effective relative ϵ_{eff} de ce matériau effectif homogène vérifie, d'après les équations I-2 et I-3:

$$\boldsymbol{P} = (\varepsilon_0 \varepsilon_{eff} - \varepsilon_0)\boldsymbol{E} \qquad \text{(Eq. I-20)}$$

La polarisation macroscopique $\boldsymbol{P}$ est la somme des moments dipolaires $\boldsymbol{p}$ des agrégats contenus dans l'élément de volume $d\tau$. Afin d'exprimer $\boldsymbol{P}$, on suppose que les agrégats en question peuvent être regroupés en familles *j* d'agrégats identiques, contenant N_j agrégats de polarisabilité α_j par unité de volume. Chaque agrégat est soumis au champ local $\boldsymbol{E_{loc}}$ (supposé indépendant de l'agrégat considéré), résultante du champ électrique macroscopique $\boldsymbol{E}$ et des champs électriques crées par tous les autres dipôles-agrégats. D'après l'équation I-16, en posant $\epsilon_m = 1$ (puisque les agrégats sont répartis dans le vide), on montre que tous les agrégats d'une famille *j* présentent le même moment dipolaire $\boldsymbol{p_j}$ qui vérifie :

$$\boldsymbol{p_j} = \varepsilon_0 \alpha_j \boldsymbol{E_{loc}} \qquad \text{(Eq. I-21)}$$

$\boldsymbol{P}$ s'écrit alors sous la forme :

$$\boldsymbol{P} = \sum_j N_j p_j = \sum_j \varepsilon_0 N_j \alpha_j \boldsymbol{E_{loc}} \qquad \text{(Eq. I-22)}$$

Le problème à résoudre est maintenant celui du calcul de $\boldsymbol{E_{loc}}$ agissant sur un agrégat quelconque situé en un point O, et plus précisément celui de la contribution des autres

dipôles-agrégats au champ local. En toute rigueur, cette contribution peut être obtenue en sommant les champs individuels crées par chacun des dipôles-agrégats au point O.
Il existe cependant une méthode permettant de simplifier les calculs : celle du champ local de Lorentz. Une cavité sphérique de centre O sépare l'espace en deux régions. Les agrégats proches, à l'intérieur de la cavité, agissent individuellement sur l'agrégat central, alors que les dipôles éloignés agissent comme un continuum. Le champ local peut alors s'écrire :

$$\boldsymbol{E}_{loc} = \boldsymbol{E} + \boldsymbol{E}_{ind} + \boldsymbol{E}_{cont} \qquad \text{(Eq. I-23)}$$

où $\boldsymbol{E}_{ind}$ et $\boldsymbol{E}_{cont}$ sont respectivement les contributions des agrégats proches et éloignés.

$\boldsymbol{E}_{cont}$ est le champ macroscopique crée par un milieu de fonction diélectrique ϵ_{eff} de polarisation macroscopique $\boldsymbol{P}$ uniforme dans lequel la cavité a été percée. Il s'écrit **[Perez]**:

$$\boldsymbol{E}_{cont} = \frac{\boldsymbol{P}}{\boldsymbol{3\varepsilon}_0} \qquad \text{(Eq. I-24)}$$

$\boldsymbol{E}_{ind}$ peut être obtenu en sommant les champs électriques crées en O par les dipôles-agrégats situés dans la cavité de permittivité diélectrique ϵ_0 . Cette somme s'annule dans certains cas, tels que celui d'une répartition cubique ou purement aléatoire des agrégats **[Böttcher]**. Dans la suite, on impose $\boldsymbol{E}_{ind} = 0$, ce qui revient à considérer que l'agrégat central est le seul présent dans la cavité, comme représenté dans la figure I-3.

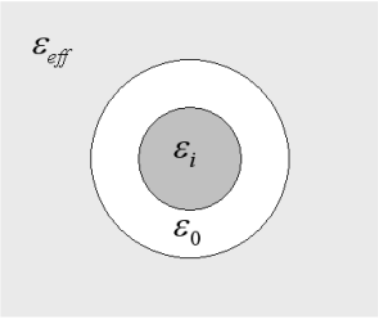

Figure I-3 : Représentation schématique de l'environnement vu par un agrégat dans le cadre du modèle de la sphère de Lorentz ($\boldsymbol{E}_{ind} = 0$)

Le champ local auquel est soumis cet agrégat vérifie dans ces conditions :

$$\boldsymbol{E}_{loc} = \boldsymbol{E} + \frac{\boldsymbol{P}}{\boldsymbol{3\varepsilon}_0} \qquad \text{(Eq. I-25)}$$

D'après les équations I-20, I-22 et I-25, on arrive alors à :

$$\frac{\varepsilon_{e_{ff}} - 1}{\varepsilon_{e_{ff}} + 2} = \frac{1}{3}\sum_j N_j \alpha_j \qquad \text{(Eq. I-26)}$$

En supposant que la famille *j* est composée d'agrégats métalliques sphériques de rayon R_j, de fonction diélectrique $\varepsilon_{i,j}$, l'équation I-17 conduit à :

$$\alpha_j = 4\pi R_j^3 \frac{\varepsilon_{i,j} - 1}{\varepsilon_{i,j} + 2} \qquad \text{(Eq. I-27)}$$

En combinant les équations I-26 et I-27, et en introduisant la fraction volumique f_j qui représente la fraction de l'élément de volume occupée par les agrégats de la famille j, qui s'écrit :

$$f_j = \frac{4}{3}\pi R_j^3 N_j \qquad \text{(Eq. I-28)}$$

On obtient :

$$\boxed{\frac{\varepsilon_{e_{ff}} - 1}{\varepsilon_{e_{ff}} + 2} = \sum_j f_j \frac{\varepsilon_{i,j} - 1}{\varepsilon_{i,j} + 2}} \qquad \text{(Eq. I-29)}$$

Le même type de calcul peut être mené dans le cas où le milieu dans lequel baignent les agrégats est une matrice de fonction diélectrique relative ϵ_m ou ϵ_{eff}. Ces deux cas conduisent respectivement aux formules pionnières de Maxwell-Garnett et Bruggeman.

a-La formule de Maxwell-Garnett (J.C Maxwell-Garnett, 1904)

On considère que les agrégats, sphériques, sont répartis de manière homogène dans une matrice de fonction diélectrique relative ϵ_m : comme le montre la figure I-4, cette fonction diélectrique est alors aussi celle du matériau remplissant la cavité de Lorentz.

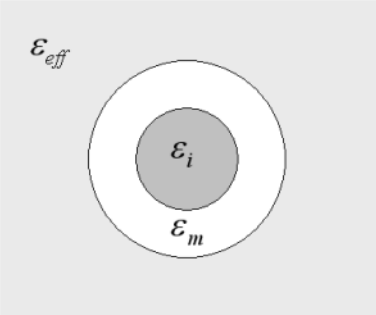

Figure I-4 : représentation schématique de l'environnement vu par un agrégat dans le cadre du modèle de Maxwell-Garnett

L'extérieur de la cavité est le milieu effectif dont la fonction diélectrique relative ϵ_{eff} vérifie :

$$\frac{\varepsilon_{e_{ff}} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{e_{ff}} + 2\varepsilon_m} = \sum_j f_j \frac{\varepsilon_{i,j} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{i,j} + 2\varepsilon_m} \qquad \text{(Eq. I-30)}$$

Ce résultat suggère que ϵ_{eff} dépend de la nature des constituants du matériau composite (par l'intermédiaire de leur fonction diélectrique) et de la fraction volumique de chaque famille d'agrégats. L'équation I-30 a été établie par Maxwell-Garnett en 1904 : elle est adaptée aux systèmes au sein desquels les interactions dipolaires directes entre agrégats se compensent (arrangements cubiques) ou peuvent être négligées (faible fraction volumique d'agrégats). Dans ce dernier cas, la limite de validité de la formule a été estimée pour une fraction volumique totale f d'agrégats [3] de l'ordre de 10% **[Berthier]** au grand maximum, au-delà de laquelle il est nécessaire de prendre en compte de manière discrète les interactions entre agrégats voisins.

b-La formule de Bruggeman (D.A.G. Bruggeman, 1935)

On considère cette fois que les agrégats baignent dans le milieu effectif de fonction diélectrique relative ϵ_{eff}. Autrement dit, comme le montre la figure I-5, l'agrégat central remplit toute la cavité, entourée par le milieu effectif. On remplace alors dans l'équation I-30 ϵ_m par ϵ_{eff}.

[3] Telle que $f = \sum_j f_j$

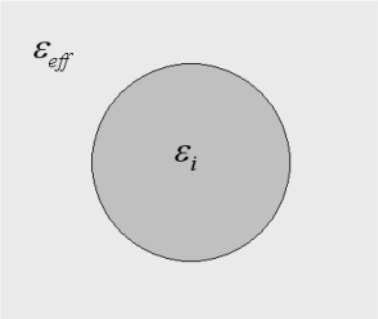

Figure I-5 : Représentation schématique de l'environnement vu par un agrégat dans le cadre du modèle de Bruggeman

On obtient alors la formule de Bruggeman, qui suggère que ϵ_{eff} dépend de la nature des constituants du matériau composite (par l'intermédiaire de leur fonction diélectrique) et de la fraction volumique de chaque famille d'agrégats:

$$\sum_j f_j \frac{\varepsilon_{i,j} - \varepsilon_{e_{ff}}}{\varepsilon_{i,j} + 2\varepsilon_{e_{ff}}} = 0 \qquad \text{(Eq. I-31)}$$

En faisant baigner les agrégats dans le milieu effectif, l'approche de Bruggeman revient à considérer que chaque agrégat interagit directement avec tous les autres agrégats du milieu. Elle conduit donc à une surestimation des interactions.

c-Exemples de n_{eff} et k_{eff} simulés à l'aide des modèles de Maxwell-Garnett et Bruggeman : importance de l'effet des interactions sur la réponse optique des nanocomposites

On a vu que le modèle de Maxwell-Garnett suppose que les interactions entre agrégats sont faibles alors que celui de Bruggeman les surestime. Il est donc possible, en comparant les propriétés optiques simulées à l'aide de ces deux modèles, d'avoir une idée de l'effet des interactions entre agrégats. La figure I-6 représente l'évolution de n_{eff} et k_{eff} obtenus à l'aide des deux modèles en fonction de la longueur d'onde dans le vide λ_0 du rayonnement incident, dans le cas d'agrégats d'argent sphériques, dispersés dans une matrice de Si_3N_4, et une fraction volumique de 10%. Les fonctions diélectriques utilisées pour le métal et la matrice sont celles des matériaux massifs trouvées dans la littérature **[Palik]**.

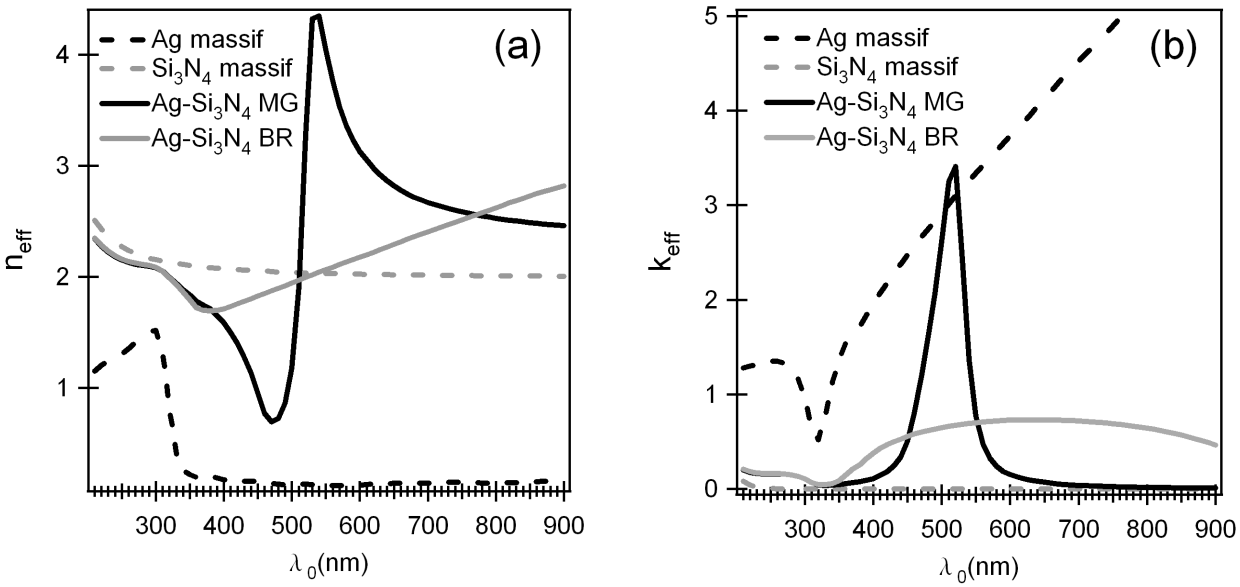

Figure I-6 : Spectres de (a) n_{eff} et (b) k_{eff} simulés à partir des modèles de Maxwell-Garnett (MG) et Bruggeman (BR) pour des agrégats d'argent dans une matrice de Si_3N_4 et une fraction volumique de 10%. Les fonctions diélectriques des constituants sont celles des matériaux massifs, dont l'indice et le coefficient d'absorption sont aussi représentés.

Les spectres de k_{eff} présentent une bande d'absorption dans le visible quel que soit le modèle utilisé. L'existence de cette bande, qui n'apparaît pas dans le cas de l'argent et du Si_3N_4 sous forme de matériaux massifs, ne peut être expliquée par les transitions interbandes de l'argent qui ont lieu à des longueurs d'onde inférieures à 318 nm, position du seuil interbande (voir tableau I-1). L'établissement de ces transitions se manifeste par une légère augmentation de k_{eff} lorsque λ_0 diminue, à partir de 320 nm environ, comme attendu. La bande d'absorption observée dans le visible résulte alors uniquement du phénomène de résonance plasmon des électrons de conduction des agrégats d'argent. Notons que ce phénomène se traduit aussi par des fluctuations de n_{eff} autour de la position spectrale de la résonance. Par la suite, on s'intéressera uniquement aux caractéristiques de la bande d'absorption, c'est-à-dire uniquement aux variations de k_{eff}.

En comparant les spectres de k_{eff} relatifs au modèle de Maxwell-Garnett (faibles interactions entre agrégats) et au modèle de Bruggeman (fortes interactions), on observe bien que les interactions entre agrégats peuvent influer de manière notable sur la position, l'amplitude et la largeur de la bande de résonance plasmon.

C-Influence de la forme des agrégats : modèle de Maxwell-Garnett étendu

Dans cette thèse, on s'intéresse essentiellement au cas de matériaux composites, au sein desquels les agrégats sont bien séparés les uns des autres et qui présentent une bande de résonance plasmon bien marquée. Le modèle de Maxwell-Garnett apparaît alors plus approprié que celui de Bruggeman pour reproduire les propriétés optiques de tels matériaux.

Sous sa forme d'origine, il reste toutefois limité au cas d'agrégats sphériques. Il est donc nécessaire de le modifier afin qu'il s'applique au cas plus général d'agrégats non sphériques. On peut introduire l'influence de la forme des agrégats sur leur réponse optique en raisonnant dans un premier temps sur un seul agrégat, qu'on suppose ellipsoïdal[4].

a-Cas d'un agrégat ellipsoïdal

Soit un agrégat métallique ellipsoïdal, d'axes x, y, z de longueur respective a, b, c, de fonction diélectrique ϵ_i, plongé dans une matrice diélectrique de fonction diélectrique ϵ_m (figure I-7). Sa polarisabilité α_u selon l'axe u (u = x, y ou z) s'écrit :

$$\alpha_u = \frac{\pi}{6} abc \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_u(\varepsilon_i - \varepsilon_m)} \qquad \text{(Eq. I-32)}$$

où L_u est le coefficient de dépolarisation de l'agrégat selon l'axe u. Les L_u dépendent de la forme de l'agrégat, et vérifient la relation :

$$\sum_u L_u = 1 \qquad \text{(Eq. I-33)}$$

[4] La forme ellipsoïdale est, après la sphère, celle dont les propriétés optiques sont les plus simples à modéliser. De plus, elle représente souvent une bonne approximation des formes d'agrégats rencontrés dans les nanocomposites.

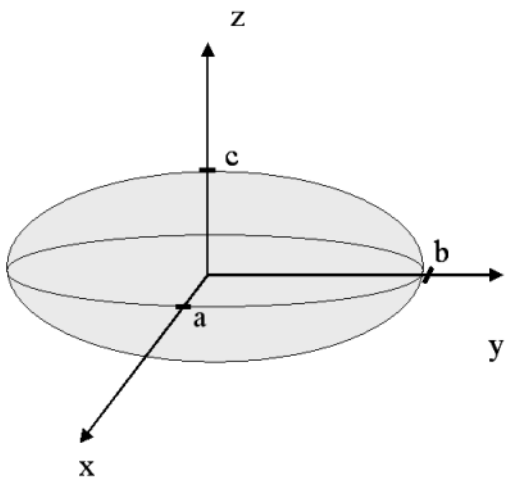

Figure I-7 : Schéma d'un agrégat ellipsoïdal

Dans le cas d'un agrégat sphérique, pour lequel a = b = c, $L_x = L_y = L_z = 1/3$, la polarisabilité α et donc la réponse optique de l'agrégat sont indépendantes de l'orientation du champ excitateur.

Dans le cas d'un ellipsoïde quelconque, les L_u doivent être calculés numériquement **[Bohren]** ; on a $L_x \neq L_y \neq L_z \neq 1/3$, et par suite $\alpha_x \neq \alpha_y \neq \alpha_z$. La réponse optique d'un agrégat ellipsoïdal dépend alors de l'axe (x, y ou z) selon lequel le champ excitateur est appliqué.

Dans le cas d'un agrégat sphéroïdal d'axe de révolution z, de diamètre D = a = b, et de hauteur H = c, on a alors : $L_x = L_y = L_{xy}$. La valeur de L_{xy} a été déterminée analytiquement :

$$L_{xy} = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{1-e^2}{2e^3}\left(\ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right) - 2e\right)\right] \quad \text{avec} \quad e = \left[1 - \left(\frac{D}{H}\right)^2\right]^{1/2} \qquad \text{si } D < H \qquad \text{(Eq. I-34a)}$$

$$L_{xy} = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{1+e^2}{e^3}\left(e - \arctan(e)\right)\right] \quad \text{avec} \quad e = \left[\left(\frac{D}{H}\right)^2 - 1\right]^{1/2} \qquad \text{si } D > H \qquad \text{(Eq. I-34b)}$$

L_z peut ensuite être déterminé à partir de l'équation I-33. A l'aide de l'équation I-32, on arrive alors à $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_{xy} \neq \alpha_z$. La réponse optique de l'agrégat est donc différente selon que le champ excitateur est orienté dans le plan horizontal ou suivant l'axe z.

b-Cas d'une assemblée d'agrégats sphéroïdaux

Le seul système contenant des agrégats anisotropes dont la fonction diélectrique effective peut être déterminée de manière analytique simple est constitué d'une assemblée d'agrégats métalliques sphéroïdaux, d'axe de révolution z (figure I-8), dispersés dans une matrice isolante de fonction diélectrique ϵ_m.

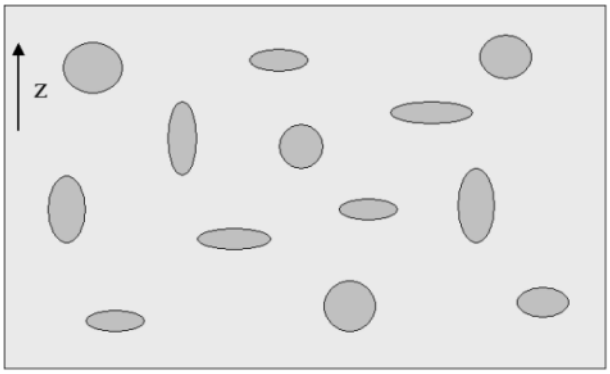

Figure I-8 : Schéma en vue transverse d'une assemblée d'agrégats sphéroïdaux polydisperses en forme et en taille (i.e. de tailles et formes différentes) dispersés dans une matrice

On suppose comme précédemment que l'on peut les répartir en familles j d'agrégats identiques. La famille j contient N_j agrégats par unité de volume, définis par leur diamètre D_j, leur hauteur H_j, et leur fonction diélectrique $\epsilon_{i,j}$. Leurs facteurs de dépolarisation $L_{p,j}$ sont reliés à D_j et H_j par l'intermédiaire des équations I-33 et I-34. Leur polarisabilité $\alpha_{u,j}$ est reliée à H_j, D_j, $\epsilon_{i,j}$ et $L_{u,j}$ par l'équation I-32.

La fonction diélectrique effective $\epsilon_{eff,u}$ du matériau peut être calculée par la même méthode que celle utilisée pour établir l'équation I-26. On obtient alors :

$$\frac{\varepsilon_{e_{ff},u}-\varepsilon_m}{\varepsilon_{e_{ff},u}+2\varepsilon_m}=\frac{1}{3}\sum_j N_j\alpha_{j,u} \qquad \text{(Eq. I-35)}$$

Après substitution des $\alpha_{p,j}$, on obtient la formule de Maxwell-Garnett étendu :

$$\boxed{\frac{\varepsilon_{e_{ff},u}-\varepsilon_m}{\varepsilon_{e_{ff},u}+2\varepsilon_m}=\frac{1}{3}\sum_j f_j\frac{\varepsilon_{i,j}-\varepsilon_m}{\varepsilon_m+L_{u,j}(\varepsilon_{i,j}-\varepsilon_m)}} \qquad \text{(Eq. I-36)}$$

Dans le cas où tous les agrégats sont identiques[5] (figure I-9), l'équation I-36 devient :

[5] Cette situation idéale ne sera vraisemblablement jamais rencontrée dans des matériaux réels. Elle va toutefois permettre d'évaluer l'influence de la forme des agrégats sur la réponse optique du matériau.

$$\frac{\varepsilon_{e_{ff},u} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{e_{ff},u} + 2\varepsilon_m} = \frac{f}{3} \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_u(\varepsilon_i - \varepsilon_m)} \qquad \text{(Eq. I-37)}$$

que l'on peut aussi écrire sous la forme :

$$\boxed{\varepsilon_{e_{ff},u} = \varepsilon_m \left(1 + f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + (L_u - \frac{f}{3})(\varepsilon_i - \varepsilon_m)} \right)} \qquad \text{(Eq. I-38)}$$

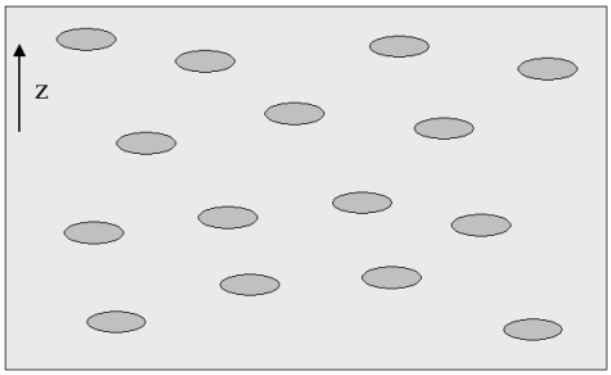

Figure I-9 : Schéma en vue transverse d'une assemblée d'agrégats sphéroïdaux monodisperses (en forme et en taille) dispersés dans une matrice

Lorsque le champ excitateur est orienté selon la direction p, il apparaît alors que la réponse optique de l'assemblée d'agrégats dépend :

- de la fonction diélectrique ϵ_m , liée à la nature de la matrice.
- de la fonction diélectrique ϵ_i du métal.
- de la fraction volumique d'agrégats f.
- de la forme des agrégats par l'intermédiaire de L_p.

Il apparaît de plus que l'orientation du champ électrique excitateur joue un rôle dans le cas d'agrégats non sphériques. On a alors $L_{xy} \neq L_z$, d'où $\epsilon_{eff,xy} \neq \epsilon_{eff,z}$: la réponse optique du matériau n'est pas la même selon que le champ excitateur est orienté dans le plan xy où selon l'axe z. Dans le cas d'agrégats sphériques, $\epsilon_{eff,xy} = \epsilon_{eff,z}$, le matériau est optiquement isotrope.

On se propose maintenant de mettre en évidence l'influence de ces différents paramètres sur le coefficient d'absorption k_{eff} par des simulations.

D- Influence des différents paramètres sur k_{eff}

Les spectres du coefficient d'absorption k_{eff} du milieu effectif ont été calculés à partir de l'équation I-38. Les fonctions diélectriques du métal et du diélectrique sont celles des matériaux massifs correspondants **[Palik]**. Dans un premier temps, on étudie l'influence de ϵ_i, ϵ_m, f, dans le cas d'agrégats sphériques, qui présentent une réponse optique isotrope. Les spectres simulés sont alors indépendants de l'orientation du champ électrique excitateur.

a-Influence de ϵ_i

Les spectres du coefficient d'absorption k_{eff} obtenus dans le cas d'une matrice de Si_3N_4 contenant des agrégats sphériques d'argent, d'or, ou de cuivre, avec une fraction volumique de 10% sont présentés sur la figure I-10.

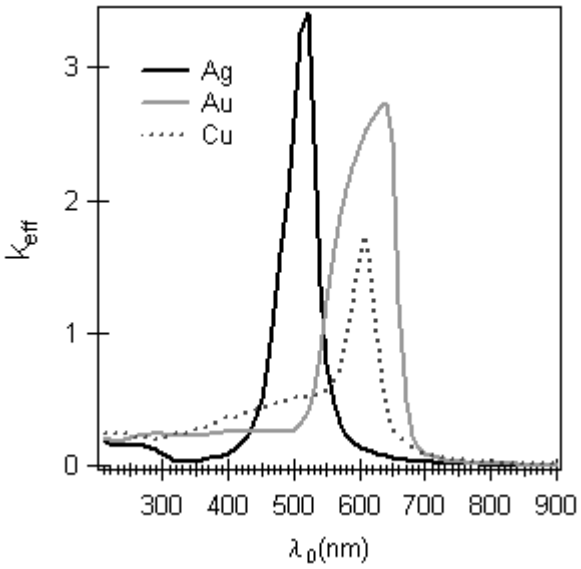

Figure I-10 : Spectres de k_{eff} obtenus dans le cas d'une matrice de Si_3N_4 contenant des agrégats sphériques d'argent, d'or, ou de cuivre, avec une fraction volumique de 10%

On observe dans chaque cas la présence d'une bande d'absorption située dans le visible, dont la position, la forme, la largeur et l'amplitude dépendent de la nature du métal. Dans le cas de l'argent, la bande d'absorption est fine et symétrique. On a montré précédemment (voir **I-3-B-c**) qu'elle résulte exclusivement du phénomène de résonance plasmon des électrons de conduction des agrégats, les transitions interbandes se produisant dans l'UV. La finesse et l'amplitude de cette résonance plasmon justifient l'utilisation de l'argent dans de nombreux travaux de ce domaine de recherche et notamment ceux faisant l'objet de cette thèse. Dans le cas du cuivre, le seuil interbande se situe à 590 nm (**I-1-B**). La présence des

transitions interbande est à l'origine de l'existence de l'épaulement observé à gauche du pic de résonance plasmon qui apparaît à 600 nm. Dans le cas de l'or, le seuil interbande se situe à 674 nm : les transitions interbandes aussi bien que la résonance plasmon contribuent à l'apparition de la bande d'absorption asymétrique observée vers 640 nm.

L'élaboration de nanocomposites céramique-métal résulte notamment du souhait de faire apparaître des phénomènes non observés dans les matériaux massifs : dans le cas présent, il s'agit du phénomène de résonance plasmon. Ici, on souhaite mettre en évidence l'influence de la topologie et de la composition de matériaux composites sur les caractéristiques de leur bande d'absorption plasmon. Aussi, on va s'intéresser uniquement au cas de composites argent-diélectrique, pour lesquels on pourra observer ce phénomène dans le visible sans exciter les transitions interbandes, situées dans l'UV.

b-Influence de ϵ_m

La figure I-11 regroupe les spectres du coefficient d'absorption k_{eff} dans le cas d'agrégats sphériques d'argent répartis dans le vide (n = 1, k = 0; ϵ_m = 1), dans des matrices de SiO_2 (n = 1.5, k = 0; ϵ_m = 2.25) ou de Si_3N_4 (n = 2, k = 0; ϵ_m = 4), avec une fraction volumique f = 10%.

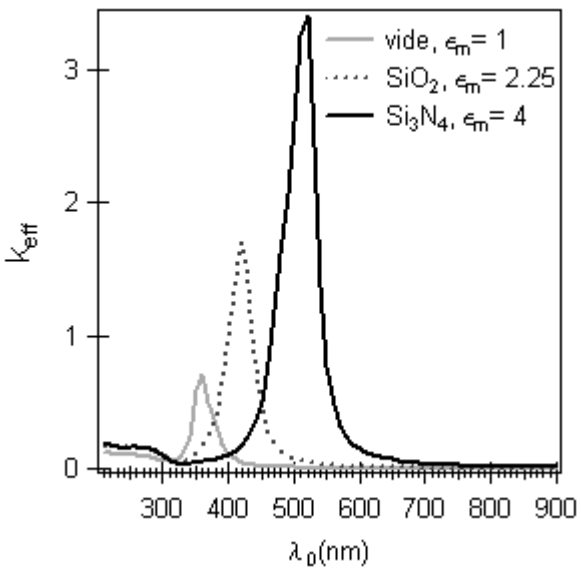

Figure I-11 : Spectres de k_{eff} dans le cas d'agrégats sphériques d'argent répartis dans le vide et dans des matrices de SiO_2 ou de Si_3N_4 , avec une fraction volumique f = 10%.

Lorsque l'indice de la matrice augmente, on observe un décalage de la bande de résonance vers le rouge, ainsi qu'une augmentation de sa largeur et de son amplitude. Notons

que le choix d'un diélectrique à haut indice tel que le Si_3N_4 permet d'obtenir une bande de résonance située dans le visible, alors qu'elle est proche de l'UV dans le cas d'une matrice de SiO_2.

c-Influence de *f*

La fraction volumique f est un indicateur de l'intensité des interactions entre agrégats : plus f est élevée, plus celles-ci sont intenses. La figure I-12a regroupe les spectres du coefficient d'absorption k_{eff} dans le cas d'agrégats sphériques d'argent répartis dans une matrice de Si_3N_4, avec des fractions volumiques f valant 10%, 20% ou 30%. On observe qu'une augmentation de la fraction volumique d'agrégats (et donc de l'intensité des interactions) induit un élargissement, un accroissement d'amplitude et un décalage vers les grandes longueurs d'onde de la bande de résonance plasmon. Comme le montre la figure I-12b, la position spectrale de la résonance évolue en fonction de la fraction volumique de manière quasi linéaire : elle augmente de 60 nm lorsque f passe de 10% à 30%.

Remarquons ici que ces prévisions sont probablement grossières, puisque la prise en compte des interactions par le modèle simple de Maxwell-Garnett reste approximative lorsque f est supérieure à 10%. La détermination précise de leur influence sur la réponse optique de nanocomposites nécessite une modélisation plus complexe **[Wang2005]**. Les simulations effectuées dans ce paragraphe, à défaut d'avoir une portée quantitative, permettent néanmoins de dégager de manière simple des tendances quant à l'évolution de la position de la bande de résonance plasmon avec f.

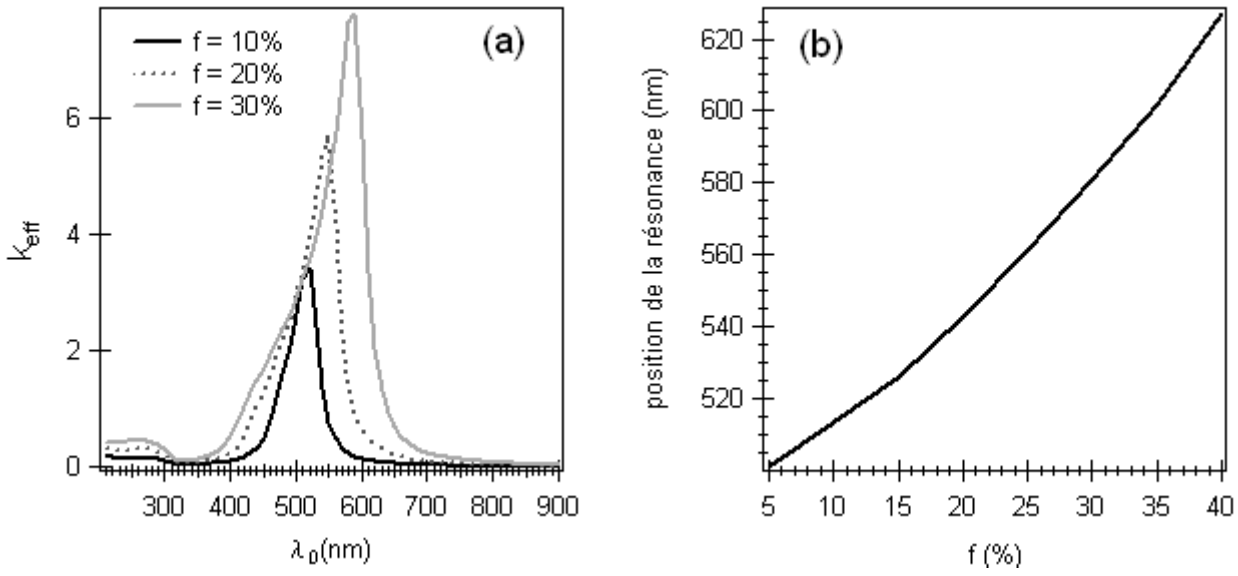

Figure I-12 : (a) Spectres de k_{eff} dans le cas d'agrégats sphériques d'argent répartis dans une matrice de Si_3N_4, avec des fractions volumiques f de 10%, 20% ou 30%.

(b) Evolution de la position spectrale de la résonance plasmon d'agrégats sphériques d'argent répartis dans une matrice de Si_3N_4 en fonction de la fraction volumique.

d-Influence de la forme des agrégats

Le coefficient d'absorption k_{eff} a été calculé dans le cas d'agrégats d'argent répartis dans une matrice de Si_3N_4, pour des agrégats sphériques (H/D = 1) et sphéroïdaux : « galet » ou oblate (H/D = 0.5) et « cigare » ou prolate (H/D = 2).

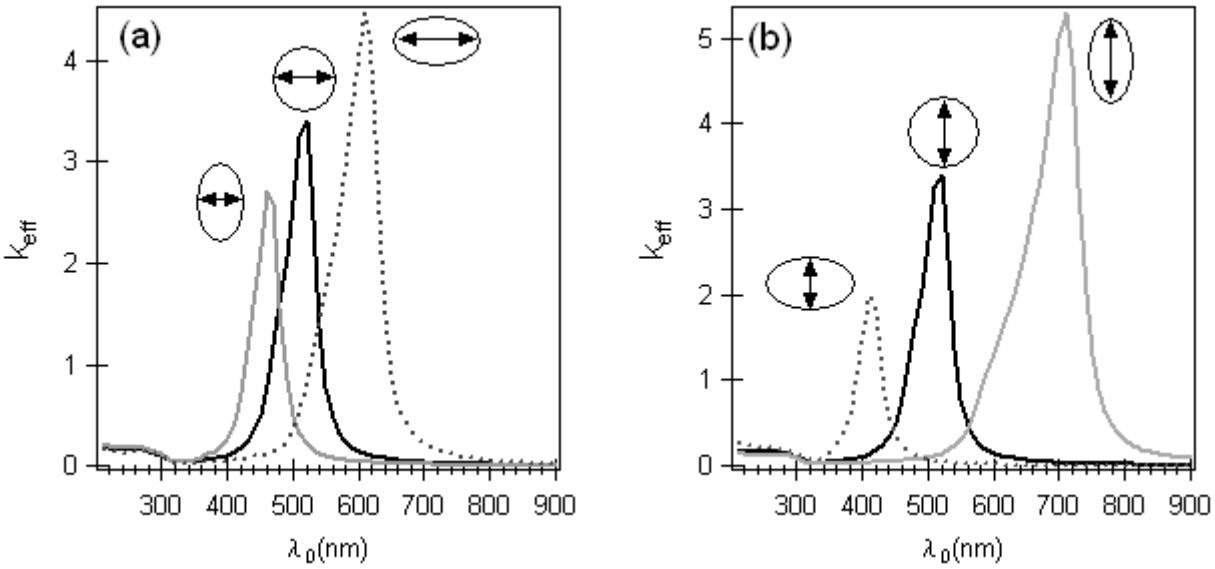

Figure I-13 : Spectres de k_{eff} dans le cas d'agrégats d'argent sphériques (H/D = 1, trait noir), « galet » (H/D = 0.5, pointillés), « cigare » (H/D = 2, trait gris) dispersés dans une matrice de Si_3N_4, avec une fraction volumique f = 10%, et pour une orientation du champ électrique excitateur (a) dans le plan xy, (b) selon l'axe z. L'orientation du champ électrique est schématisée par les flèches.

Pour les deux orientations du champ excitateur (dans le plan xy et selon l'axe z), on observe la présence d'une bande d'absorption, quelle que soit la forme des agrégats. Les bandes observées sur les figures I-13a et I-13b correspondent à l'oscillation résonante des électrons selon deux modes : mode (1,1) (dans le plan xy) et mode (1,0) (selon l'axe z) respectivement. Dans le cas d'agrégats sphériques, on vérifie bien que le matériau est isotrope optiquement : les modes (1,1) et (1,0) apparaissent tous deux à 510 nm. Lorsque le rapport H/D des agrégats augmente, on observe un décalage du mode (1,1) vers bleu (Fig I-13a) et un décalage du mode (1,0) vers le rouge (Fig I-13b). De manière plus précise, lorsque H/D passe de 0.5 à 2, les modes (1,1) et (1,0) se déplacent respectivement de 610 à 460 nm, et de 410 à 710 nm. Notons par ailleurs que la bande d'absorption associée aux modes (1,1) comme (1,0) s'élargit et voit son amplitude augmenter à mesure que ces derniers se déplacent vers les grandes longueurs d'onde. L'évolution de la position spectrale des deux modes en fonction de H/D est représentée sur la figure I-14.

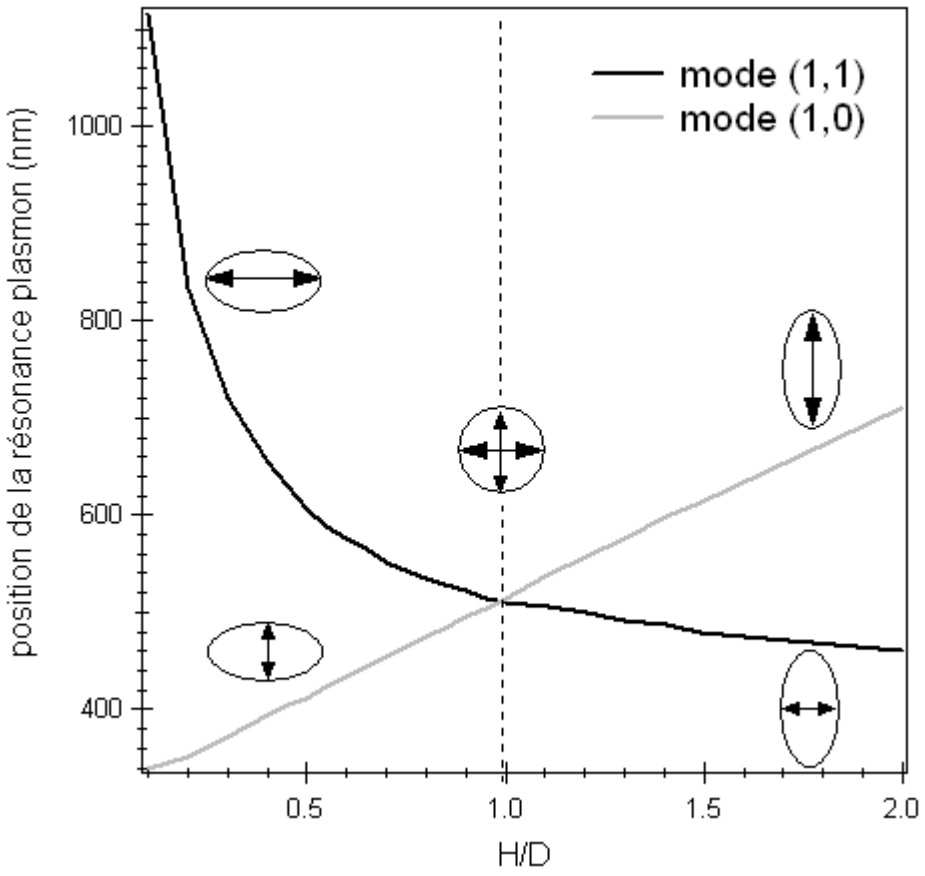

Figure I-14 : Evolution de la position spectrale des modes (1,0) et (1,1) en fonction du rapport H/D d'agrégats d'argent dispersés dans une matrice de Si_3N_4, avec une fraction volumique f = 10%

Confondus dans le cas d'agrégats sphériques, les deux modes s'éloignent l'un de l'autre à mesure que les agrégats deviennent plus anisotropes. Dans le cas d'agrégats « galet », le mode (1,0) est situé à une plus faible longueur d'onde que le mode (1,1). Le contraire se produit pour des agrégats « cigare ».

Ainsi, d'un point de vue expérimental, si l'on parvient à exciter le mode (1,1) et le mode (1,0) d'agrégats sphéroïdaux (tous de même axe de révolution) dispersés dans une matrice diélectrique et à déterminer leur position spectrale, il semble envisageable d'en déduire le rapport H/D. Dans le cas de films minces nanocomposites déposés sur un substrat transparent dans le visible, une telle procédure est réalisable en effectuant des mesures de transmission spectrale à différents angles d'incidence et pour différentes polarisations de l'onde incidente.

En figure I-15 est représenté un film mince nanocomposite contenant une assemblée d'agrégats sphéroïdaux monodisperses en forme et en taille et présentant une symétrie de révolution autour de la direction de croissance du film. Lorsque l'on éclaire ce film en incidence normale (figure I-15a), le champ électrique incident (les champs $\boldsymbol{E_S}$ et $\boldsymbol{E_P}$ sur la

figure correspondent aux polarisations de l'onde incidente dites « S » et « P » respectivement) est orienté dans le plan du film. Ainsi, quelle que soit la polarisation de l'onde incidente, seul le mode (1,1) des agrégats est excité. Il en va de même en incidence oblique et polarisation S (figure I-15b), puisque le champ électrique excitateur reste orienté dans le plan du film mince. En polarisation P, en revanche, le champ excitateur est constituée d'une composante dans le plan de la couche ($\boldsymbol{E_{P,xy}}$), et d'une composante selon l'axe de révolution des agrégats ($\boldsymbol{E_{P,z}}$), qui vont exciter les modes (1,1) et (1,0) respectivement. Ainsi, en effectuant des mesures de transmission en incidence normale (polarisation rectiligne quelconque) et oblique en polarisation P, il est possible d'attribuer chaque bande d'absorption à un mode de résonance. Dans le cas de film composites très minces (d'épaisseur variant de quelques nm à quelques dizaines de nm), le minimum de transmission associé à chacun de ces modes de résonance apparaît à une position spectrale voisine de celle du maximum de k_{eff} correspondant : il est alors a priori possible de caractériser **qualitativement** la forme des agrégats par des mesures de transmission pour différents angles d'incidence et polarisations du champ électrique excitateur.

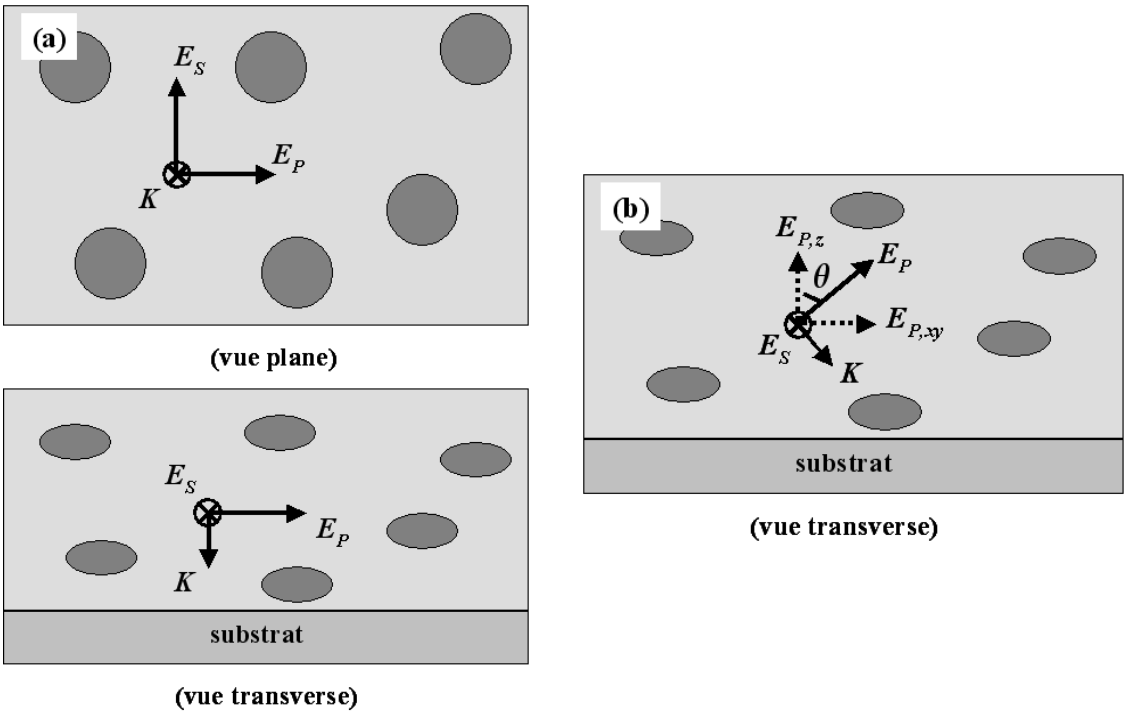

Figure I-15 : Orientation du champ électrique excitateur pour une polarisation S ou P de l'onde incidente, (a) en incidence normale, (b) en incidence oblique.

4-Les effets de taille

Les simulations effectuées dans la partie précédente suggèrent qu'il est possible d'influer de façon notable sur la position, la largeur et l'amplitude de la (des) bande(s) de résonance plasmon d'agrégats métalliques dispersés dans une matrice isolante en jouant sur la nature du métal, de la matrice, sur la fraction volumique et la forme des agrégats.

Le modèle utilisé suggère que la taille des agrégats n'influe pas sur leur réponse optique, en contradiction avec les résultats de nombreuses études expérimentales **[Kreibig1970, Kreibig, Palpant, Palpant1998]**. Ces études ont permis de mettre en évidence différents effets responsables de la dépendance en taille de la réponse optique des agrégats. Il convient de faire le point sur ces effets (dits effets de taille) et d'évaluer l'importance du rôle qu'ils jouent dans la détermination des propriétés optiques des nanocomposites étudiés dans le cadre de cette thèse.

On les regroupe en deux classes selon la gamme de tailles dans laquelle on se place :

- des effets liés à une modification des propriétés électriques intrinsèques des agrégats lorsque leur taille diminue, ou effets intrinsèques.
- des effets purement électrodynamiques qui apparaissent lorsque la taille des agrégats n'est plus négligeable devant la longueur d'onde du rayonnement incident, dits extrinsèques.

A-Effets de taille extrinsèques : échec de l'approximation dipolaire électrique

Lorsque la taille des agrégats constituant le matériau composite n'est plus négligeable devant la longueur d'onde du rayonnement incident, l'approximation quasi-statique dipolaire n'est plus valide : on ne peut plus négliger la propagation des ondes électromagnétiques au sein des agrégats ni les termes multipolaires du potentiel électrique. On ne peut par ailleurs plus utiliser le concept de milieu effectif, puisque l'hétérogénéité trop marquée du matériau fait apparaître des phénomènes de diffusion des ondes lumineuses.

La perte d'intensité d'une onde lumineuse lorsqu'elle traverse le matériau (ou extinction lumineuse) n'est alors plus décrite par l'équation I-7 qui considère uniquement les pertes dues à l'absorption. Elle résulte de la contribution des phénomènes d'absorption et de diffusion. Dans le cas d'agrégats sphériques et isolés elle s'écrit :

$$\Delta I(z, \omega) = I_0(1-\exp(-\gamma_{ext}(\omega)z)) \qquad \text{(Eq. I-39)}$$

où γ_{ext} est la constante d'extinction, somme des constantes de diffusion γ_{sca} et d'absorption γ_{abs}.

Ces constantes ont été déterminées de manière électrodynamique exacte par Mie **[Mie1908]** en 1908 en résolvant les équations de Maxwell dans le cas d'une sphère métallique par décomposition des champs électrique et magnétique en une somme de termes multipolaires. Il a montré que les constantes d'absorption et de diffusion pouvaient aussi se décomposer en une somme de termes multipolaires dont l'importance dépend de la taille des agrégats. Lorsque cette dernière est faible ($R << \lambda$), seul le terme d'absorption dipolaire est significatif : le spectre d'extinction est dominé par une bande d'extinction fine due à l'absorption plasmon « dipolaire » mise en évidence dans la partie **I-3-B-c**. Lorsque la taille des agrégats augmente, l'importance des termes d'absorption et de diffusion d'ordre plus élevé s'accroît et n'est plus négligeable. Ce phénomène se traduit par un décalage et un étalement vers le rouge de la bande d'extinction (voire l'apparition de bandes supplémentaires) comme on peut le voir sur la figure I-16 dans le cas d'agrégats d'argent de diamètre supérieur à 25 nm.

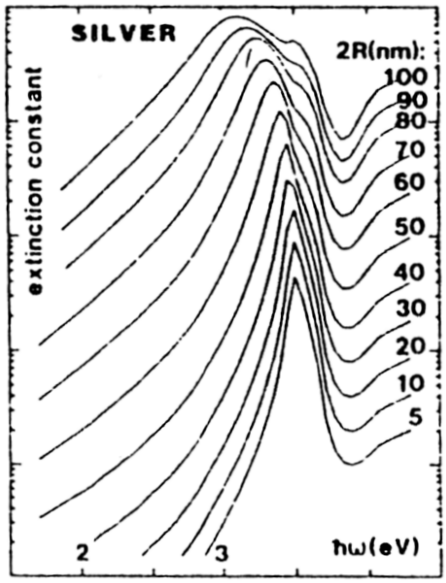

Figure I-16 : Influence des effets de taille extrinsèques sur les spectres d'extinction d'agrégats d'argent : les spectres ont été simulés à l'aide de la théorie de Mie **[Kreibig]** pour des agrégats sphériques monodisperses en taille, dispersés dans le vide.

Dans le cadre de cette thèse, le rayon des agrégats élaborés ne dépassera pas 25 nm : il semble donc légitime de négliger ces effets de taille dits « extrinsèques » et de travailler dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique en utilisant des modèles de milieu effectif.

B-Effets de taille intrinsèques : influence de la taille sur les propriétés électriques des agrégats

On a considéré jusqu'à présent que les agrégats peuvent être considérés comme des inclusions métalliques dont les propriétés électriques sont décrites par la fonction diélectrique du métal massif, et séparées du milieu environnant par une frontière nette. Un très grand nombre de résultats expérimentaux, dont voici quelques exemples, remettent en cause la légitimité de cette approche.

Les indices de réfraction n_{eff} et coefficients d'absorption k_{eff} , ainsi que la fraction volumique f (toujours inférieure à 10%) de films minces composites Ag-Al_2O_3 et Au-Al_2O_3 obtenus par LECBD[6] constitués d'agrégats sphériques (de diamètre respectif 4 nm et 3 nm) ont été déterminés par ellipsométrie par Palpant et al. **[Palpant, Palpant1998]**. Les valeurs expérimentales de n_{eff} et k_{eff} ont alors été comparées à celles obtenues à l'aide de la formule de Maxwell-Garnett (équation I-38, avec L_p = 1/3, et les valeurs de f expérimentales), en choisissant la fonction diélectrique du métal massif pour décrire les propriétés électriques des agrégats. Il apparaît en particulier que la bande d'absorption plasmon théorique est nettement plus intense et étroite que celle observée expérimentalement, quel que soit le métal. De plus, dans le cas de l'or, on note une légère différence (de 0.04 eV, soit 10 nm environ) entre les positions théorique et expérimentale de la bande de résonance plasmon.

Les spectres d'extinction d'agrégats métalliques dispersés dans une matrice de verre ont été mesurés en fonction de la nature du métal (Ag, Au ou Cu) et de la taille moyenne des agrégats (diamètre moyen variant de 2 à 13 nm) **[Kreibig1970b, Kreibig1977, Kreibig1974]**. Ces spectres sont présentés sur la figure I-17.

L'effet le plus spectaculaire observé lorsque la taille des agrégats diminue consiste en un élargissement et un amortissement de la bande d'absorption plasmon, quel que soit la nature du métal (un très faible décalage vers le bleu est observé dans le cas du cuivre et de l'or). Dans chacune des trois séries d'échantillons (Ag-SiO_2, Au-SiO_2, Cu-SiO_2), lorsque la taille moyenne des agrégats diminue, leur forme demeure sphérique, et la fraction volumique varie très peu (elle diminue légèrement mais reste de l'ordre de quelques %). L'élargissement et l'amortissement de la bande de résonance observés ne sont pas expliqués par le modèle de Maxwell-Garnett, qui n'est donc pas adapté pour reproduire avec exactitude le comportement optique des nanocomposites, même dans le cas où les interactions entre agrégats sont négligeables. La raison de cette inadaptation réside sans doute dans la façon dont on modélise les agrégats, i.e. comme des inclusions métalliques ayant les propriétés électriques du métal massif séparées du milieu environnant par une frontière nette. Il est en effet fort envisageable

[6] Low Energy Cluster Beam Deposition, cette technique sera présentée ultérieurement.

que la taille finie des agrégats et la nature de l'interface avec la matrice jouent un rôle sur le comportement des électrons de conduction des agrégats, c'est-à-dire sur les propriétés intrinsèques de ces derniers.

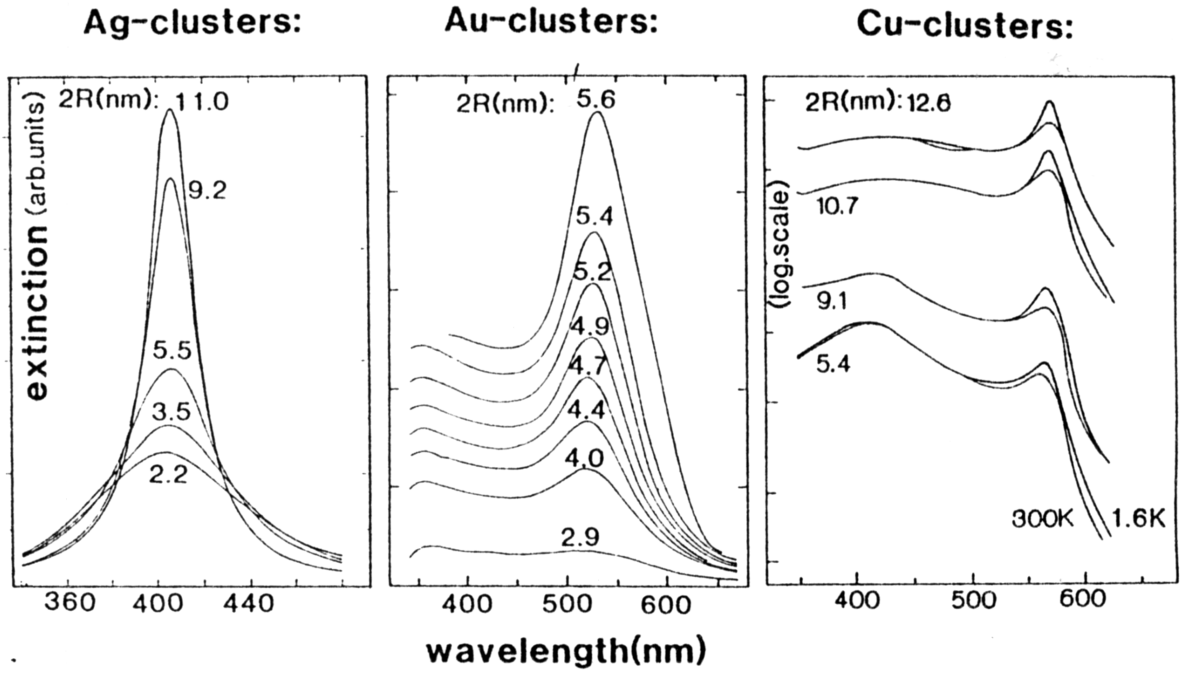

Figure I-17 : Spectres d'extinction expérimentaux d'agrégats de métaux nobles isolés dans une matrice de silice, en fonction de leur taille. (d'après **[Kreibig1970b, Kreibig1977, Kreibig1974]**)

a-Le phénomène de « *spill-out* »

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été entreprises afin de comprendre par quels phénomènes les propriétés électroniques des agrégats peuvent être influencées par leur taille finie et la présence des interfaces. Une présentation succincte des phénomènes les plus étudiés et de leur influence sur les caractéristiques de la résonance plasmon est présentée ici.

Jusqu'à présent, l'hypothèse a été qu'un agrégat sphérique pouvait être considéré comme une sphère à l'intérieur de laquelle les densités électroniques et ioniques sont égales et nulles en dehors. Cependant, il est bien connu **[Lang1971]** qu'à la surface d'un matériau métallique dont la carcasse ionique est décrite comme un milieu homogène à bord raide (jellium), les fonctions d'onde des électrons de conduction débordent au-delà du jellium (phénomène de « *spill-out* ») sur une épaisseur δ_{SO} de quelques dixièmes de nanomètre. Dans le cas d'un agrégat sphérique, les électrons de conduction sont alors contenus dans une sphère de rayon $R + \delta_{SO}$ supérieur au rayon R du jellium : le « *spill-out* » induit donc une diminution de la densité moyenne $n_e(R)$ d'électrons de conduction par rapport au cas du métal massif (n).

Comme le montre la relation approchée I-40, cette diminution est d'autant plus prononcée que le rayon du jellium est plus petit.

$$n_e(R) \approx \frac{n}{1+3\frac{\delta_{SO}}{R}} \qquad \text{(Eq. I-40)}$$

L'effet du spill-out sur les caractéristiques de la bande de résonance plasmon peut être évalué en remplaçant la densité d'électrons de conduction n_e du métal massif par $n_e(R)$ dans l'expression de ω_p (équation I-11). On obtient alors une fonction diélectrique du métal $\epsilon_i(R)$ tenant compte du phénomène de spill-out qui dépend de la taille des agrégats. On peut alors l'utiliser pour effectuer des simulations à l'aide du modèle de Maxwell-Garnett. L'effet d'une diminution de taille est alors un décalage vers le rouge de la bande de résonance (comme cela est représenté sur la figure I-19). Notons que ce décalage reste très faible (quelques nm pour une variation de R de quelques nm) tant que le rayon des agrégats reste supérieur à 2 nm. Ce décalage vers le rouge de la résonance plasmon quand R diminue a effectivement été observé sur des agrégats alcalins (Kn et Lin) étudiés en vol libre **[Brechignac1992, Brechignac1993]**.

En ce qui concerne les agrégats de métaux nobles (Cu, Ag, Au) donc en particulier les agrégats d'argent sur lesquels porte ce travail, la question du décalage de fréquence de la résonance plasmon est plus complexe, l'effet du « *spill-out* » des électrons de conduction n'étant pas seul à intervenir. Il faut aussi prendre en compte les effets d'écrantage dus aux électrons d. Dans le cas du métal massif, ceci se fait de manière macroscopique et phénoménologique en faisant intervenir la susceptibilité diélectrique $\chi_{core}(\omega)$. Dans le cas des agrégats, l'écrantage par les électrons d est moins efficace au voisinage de la surface que dans le volume interne. On est donc amené considérer l'agrégat comme formé d'un cœur (partie centrale) polarisable comme le matériau massif (de susceptibilité $\chi_{core}(\omega)$ associée aux électrons d) entourée d'une coquille d'épaisseur δ_D très faible (inférieure à la distance interatomique) où l'écrantage n'existe plus **[Palpant1998, Gaudry 2003, Fedrigo1993, Zhao1996]**. Ce défaut d'écrantage au voisinage de la surface a un effet opposé à celui du « *spill-out* » : il induit un décalage vers le bleu de la résonance plasmon lorsque la taille de l'agrégat diminue.

Le décalage réel de la bande de résonance plasmon sera donc le résultat de la compétition entre les deux effets précédemment cités (« *spill-out* » et défaut d'écrantage par les électrons d) qui induisent l'un et l'autre des décalages de la fréquence de résonance mais dans des sens opposés. Dans le cas des agrégats d'argent, les deux effets se compensent pratiquement et la fréquence de résonance plasmon est en première approximation indépendante de la taille des agrégats.

b-La perturbation des oscillations collectives des électrons de conduction par les interfaces

On a pu voir que la fonction diélectrique d'un métal dépend du libre parcours moyen ℓ de ses électrons de conduction (équations I-10 et I-12). Dans un matériau massif, où le libre parcours moyen est limité par les interactions inélastiques électrons-électrons et électrons-défauts, ℓ est de l'ordre de 50 nm. Dans le cas d'agrégats, les électrons peuvent être diffusés inélastiquement à l'interface. Ainsi, lorsque la taille des agrégats diminue, les collisions des électrons avec l'interface deviennent de plus en plus probables, ce qui a pour conséquence une diminution de leur libre parcours moyen et donc équivaut à une perturbation accrue de leurs oscillations d'ensemble. La fréquence de collision dépend alors du rayon de l'agrégat et peut s'écrire **[Kreibig]**:

$$\Gamma(R) = \Gamma_\infty + A\frac{v_F}{R} \qquad \text{(Eq. I-41)}$$

où Γ_∞ est la fréquence de collision dans le cas du métal massif. Si l'on traite le problème du point de vue de la mécanique classique, A est une constante dont la valeur dépend de l'allure de la distribution angulaire de la probabilité de diffusion à l'interface.

De la même façon que pour le « *spill-out* », on peut injecter $\Gamma(R)$ dans l'équation I-12 pour obtenir la fonction diélectrique des agrégats $\epsilon_i(R)$, puis utiliser le modèle de Maxwell-Garnett. Il apparaît alors que la limitation du libre parcours moyen par la surface des agrégats influe essentiellement sur la forme de la bande d'absorption plasmon via $\Gamma(R)$. Comme le montre la figure I-18 dans le cas d'agrégats d'argent, on observe alors un fort amortissement (i.e. un élargissement et une diminution d'intensité) de la bande de résonance lorsque R diminue pour R inférieur à 20 nm environ. Cet amortissement de la bande d'absorption est donc lié à une perturbation accrue des oscillations d'ensemble des électrons de conduction. On observe aussi un léger décalage vers le rouge, mais uniquement pour des valeurs de rayon inférieures à environ 2 nm.

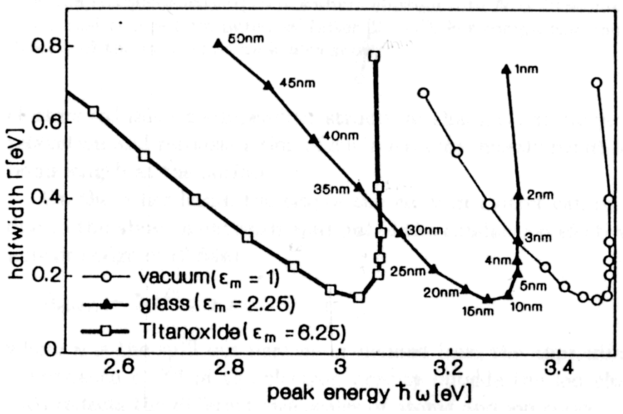

Figure I-18 : Evolution de la position et de la largeur de la bande d'extinction plasmon d'agrégats d'argent sphériques dispersés dans un milieu isolant en fonction de leur rayon et de la nature de l'isolant. Les spectres ont été calculés à l'aide la théorie de Mie en utilisant une fonction diélectrique de Drude modifiée à l'aide de l'équation I-40 pour les agrégats. L'évolution observée pour des rayons supérieurs à 20 nm est due aux effets de taille extrinsèques. **[Kreibig]**

Par ailleurs, à diamètre égal, une augmentation de A induit aussi un amortissement de la bande d'absorption. Autrement dit, si l'on suppose que $\Gamma(R)$ est le seul paramètre qui influe sur la largeur de cette bande, et que si R et Γ_∞, la forme des agrégats, la nature de la matrice et la fraction volumique sont connus, on doit pouvoir extraire des bandes d'absorption plasmon expérimentales la valeur de A, caractéristique du processus de diffusion à l'interface, en utilisant par exemple le modèle de Maxwell-Garnett. Une procédure de ce type a permis à Hövel *et al.* **[Hövel1993, Hilger2001]** de montrer que le coefficient A d'agrégats d'argent dépend de leur environnement : ils ont obtenu une valeur de 0.25 dans le cas d'agrégats libres (i.e. dans le vide). La valeur de A augmente si l'on dépose les agrégats sur un substrat diélectrique, augmente à nouveau si on les recouvre par un diélectrique de même nature. Elle dépend aussi de la nature du diélectrique. Ainsi, il apparaît que la nature de l'interface joue un rôle notable dans la perturbation des oscillations des électrons de conduction du métal à la résonance plasmon. A ce propos, notons que Persson *et al.* **[Persson1991]** on proposé une interprétation plus fine de la signification du coefficient A que celle évoquée plus haut. Ils ont expliqué la perturbation des oscillations collectives des électrons du métal à l'interface par un échange dynamique d'électrons entre la bande de conduction du métal et des niveaux d'énergie inoccupés de la matrice diélectrique.

Les deux phénomènes présentés ci-dessus ne sont certainement pas les seuls responsables des effets de taille intrinsèques observés sur les propriétés optiques des nanocomposites. On peut en citer d'autres, tels que :

- la diminution du paramètre de maille des agrégats lorsque leur taille diminue **[Cai2001]**, qui induit une augmentation de leur densité moyenne d'électrons de conduction (décalage vers le bleu de la bande de résonance).
- la discrétisation de la structure électronique du métal. Ce phénomène n'est attendu que dans le cas d'agrégats contenant au plus quelques dizaines d'atomes.
- la dépendance en taille du seuil interbande,
- etc…

Ainsi, plusieurs phénomènes induisent des effets de taille intrinsèques dans la réponse optique des nanocomposites céramique-métal. Les caractéristiques de la résonance plasmon de ces derniers résultent alors vraisemblablement de la contribution plus ou moins marquée de ces phénomènes, dont les effets peuvent s'opposer ou se renforcer. Il apparaît donc impossible de dégager une loi générale décrivant avec précision l'évolution de la position et de la forme de la résonance plasmon en fonction de la taille des agrégats.

Toutefois, dans la gamme de tailles envisagées dans cette thèse (diamètre moyen supérieur à 3 nm dans la plupart des cas), les tendances dégagées pour chacun des phénomènes semblent indiquer, comme le montre la figure I-19, que la position de la bande

d'absorption plasmon ne peut varier tout au plus que de quelques nanomètres voire quelques dizaines de nanomètres (ce qui est faible par rapport aux décalages que l'on peut obtenir par exemple en faisant varier la forme des agrégats), et que l'effet le plus notable d'une diminution de la taille des agrégats est un amortissement de la bande d'absorption. Un tel comportement est notamment observé expérimentalement de manière courante dans le cas d'agrégats d'argent en matrice diélectrique **[Kreibig1970b, Palpant, Kreibig1985, Hövel1993]**.

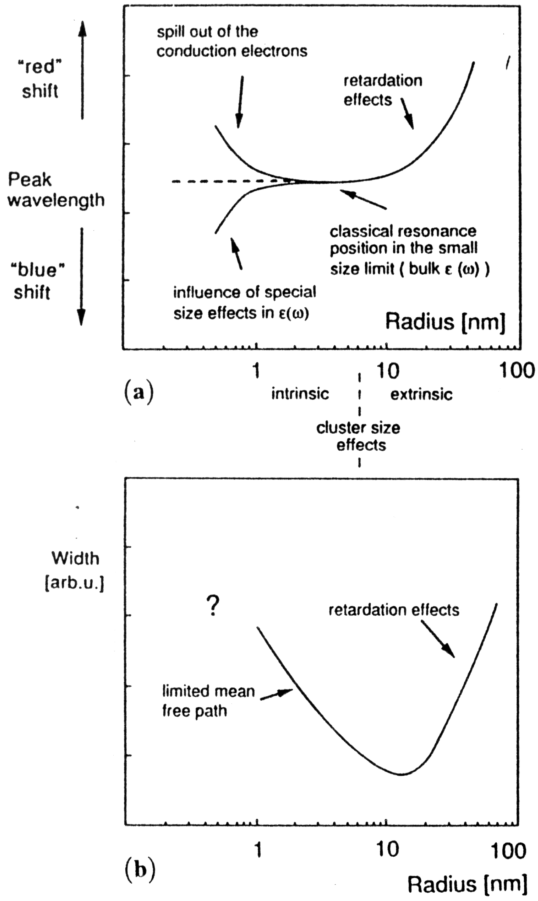

Figure I-19 : Schéma récapitulatif des prévisions théoriques de l'évolution de (a) la position spectrale et (b) la largeur de la bande d'extinction plasmon en fonction du rayon des agrégats en tenant compte des effets de taille intrinsèques et extrinsèques **[Kreibig]**.

5-Conclusion

Dans la gamme de tailles d'agrégats considérée dans cette thèse (diamètres moyens compris entre 3 et 25 nm), les propriétés optiques des matériaux composites métal-diélectrique étudiés peuvent être décrites **qualitativement** dans l'approximation quasi-statique dipolaire et en utilisant le modèle de milieu effectif de Maxwell-Garnett. Ce dernier montre que le spectre d'extinction de ces composites est dominé par la présence de la bande d'absorption liée au phénomène de résonance plasmon des électrons des agrégats, qui a lieu dans le visible. Il permet aussi de mettre en évidence les principaux paramètres physico-chimiques influant sur la position et la forme de la (des) bande(s) de résonance : nature des constituants, fraction volumique (qui traduit l'intensité des interactions) et forme des agrégats, auxquels viennent s'ajouter les effets de taille intrinsèques. Il apparaît que tous ces paramètres influent de manière notable sur la forme de la bande de résonance. En revanche, en ce qui concerne sa position, les effets de taille jouent un rôle moins important que la nature des constituants, la fraction volumique et la forme des agrégats. Il semble donc envisageable, en suivant les tendances dégagées à partir des simulations effectuées dans ce chapitre, de piloter la position de la (des) bande(s) de résonance plasmon en jouant notamment sur la forme des agrégats, mais aussi sur les interactions entre eux.

Le modèle de milieu effectif de Maxwell-Garnett généralisé, qui présente l'avantage d'être facilement utilisable, sera utilisé par la suite afin de discuter de l'évolution de la réponse optique des matériaux nanocomposites élaborés en fonction de leur structure et de leur composition. Nous nous intéresserons essentiellement à l'évolution de la position de la (des) bande(s) d'absorption plasmon en fonction de ces paramètres. Il faut toutefois garder à l'esprit que cette discussion restera purement **qualitative**, du fait des limitations du modèle, concernant notamment la prise en compte des interactions.

CHAPITRE II

Elaboration de nanocomposites céramique-métal

« Toutes nos analyses nous montrent dans la vie un effort pour remonter la pente que la matière descend »

Henri Bergson

1-Etat de l'art des techniques d'élaboration de nanocomposites céramique-métal

Les techniques d'élaboration de nanocomposites céramique-métal peuvent être réparties en deux groupes : les techniques « chimiques » et « physiques ». Cette partie vise à faire le point sur les possibilités qu'elles offrent, notamment en terme de choix des constituants, de contrôle de la morphologie et de la répartition des agrégats.

A-Techniques chimiques

Elles sont particulièrement simples à mettre en œuvre. Elles reposent essentiellement sur la synthèse d'agrégats par une méthode colloïdale : des sels métalliques (d'or, d'argent, de cuivre…) sont dissous en solution aqueuse (cas des solutions colloïdales) ou polymère (cas des techniques sol-gel), réduits par ajout d'un agent chimique réducteur. La diffusion du métal en solution conduit alors à sa condensation en agrégats. Dans le cas d'un solvant polymère, un recuit conduit à la formation d'une matrice solide plus ou moins poreuse contenant les agrégats. Dans le cas de solutions colloïdales, l'évaporation du solvant permet de récupérer les agrégats, qu'il est possible de filtrer selon leur taille. On peut ensuite les encapsuler, notamment par de la silice **[Mulvaney2000]** ou des molécules organiques (« surfactants ») **[Paul2003]**, qui forment alors une couche protectrice d'épaisseur ajustable. Les particules ainsi modifiées peuvent ensuite être utilisées comme briques élémentaires de nanocomposites auto-organisés qui peuvent présenter une distribution de tailles très étroite, comme le montre la figure II-1. Une étude plus détaillée de ce type de techniques peut être trouvée notamment dans la revue de P. Moriarty **[Moriarty2000]**.

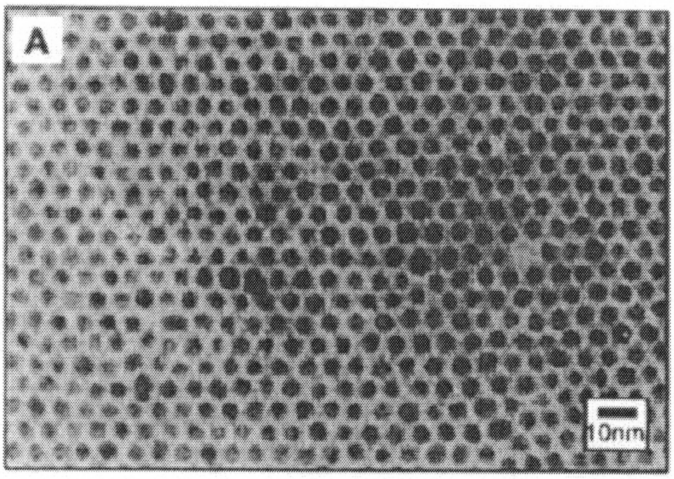

Figure II-1 : Image TEM d'un super-réseau d'agrégats d'or sélectionnés en taille (3.7 nm) et passivés par des thiols déposés sur un substrat de MoS_2 **[Andres1996]**

B-Techniques physiques

Elles nécessitent un appareillage plus lourd que les techniques chimiques. De manière générale, elles permettent de former des matériaux hors-équilibre et donc de synthétiser des systèmes métastables en terme de composition et/ou morphologie des agrégats.

a-Implantation ionique

Cette technique consiste à bombarder une matrice avec un faisceau d'ions énergétiques (de l'ordre de la centaine d'eV jusqu'à plusieurs MeV). Dans le cas où l'espèce ionique est métallique et la matrice diélectrique, la diffusion des ions implantés (immiscibles avec le diélectrique) conduit à leur agrégation. Notons que l'implantation d'ions d'une espèce diélectrique dans une matrice métallique peut aussi conduire à la formation d'agrégats métalliques, comme par exemple dans le cas du système C-Ag **[Thune2000]**. Le choix indépendant du métal et de la matrice parmi un très grand nombre de matériaux permet d'effectuer diverses combinaisons binaires, telles que Au-MgO **[VanHuis2003]**, Cu-verre **[Magruder1994]**, Cu-Al_2O_3 **[Stepanov2002]**, Ag-SiO_2 **[Liu1998]**, Fe-C **[Babonneau2000a]**, mais aussi des combinaisons ternaires permettant la formation d'agrégats d'alliage (Au + Cu, Au + Ag dans de la silice fondue) **[Gonella2001]**. De plus, il est possible d'augmenter la taille moyenne des agrégats en augmentant la dose d'ions implantée à flux constant ou le flux à dose constante **[Magruder1994],** ou bien en augmentant la température du diélectrique **[Magruder1992]**.

Cette méthode présente toutefois un certain nombre d'inconvénients. Un endommagement de la matrice par les ions incidents est probable. De plus, la distribution non-uniforme des ions implantés en profondeur se traduit par une dispersion en taille des agrégats. Un autre inconvénient de l'implantation ionique en tant que technique d'élaboration est qu'elle ne permet pas a priori de contrôler la forme des agrégats: ces derniers sont toujours quasiment sphériques. Néanmoins, il convient de noter que l'implantation ionique peut aussi être utilisée comme un moyen de modifier la structure de matériaux nanostructurés déjà élaborés. Ainsi, par exemple, il est possible de former des agrégats métalliques en irradiant une tricouche continue diélectrique/métal/diélectrique par des ions lourds à haute énergie (de l'ordre du MeV) **[Pivin2004]**. L'irradiation de nanocomposites constitués d'agrégats répartis aléatoirement dans une matrice de verre Bk7 par des ions Si d'énergie 3 MeV induit la formation de rangées d'agrégats suivant la direction du faisceau d'ions **[Penninkhof2003]**. On observe par ailleurs la déformation plastique de particules de silice sphériques sous l'action d'un faisceau d'ions Xe d'énergie variant entre 300 keV et 4 MeV **[VanDillen2003]**.

Dans l'optique d'obtenir des matériaux nanocomposites à la topologie contrôlée, il semble donc que l'implantation ionique soit assez peu adaptée en qualité de technique d'élaboration proprement dite, mais beaucoup plus lorsqu'on l'utilise pour effectuer des post-traitements sur des matériaux préalablement élaborés.

b-Dépôt d'agrégats

Un autre moyen d'élaborer des nanocomposites consiste à produire les agrégats en phase libre indépendamment de la matrice. Il est possible de choisir le métal et le diélectrique parmi de nombreuses espèces, d'où un très grand nombre de combinaisons binaires possibles. Les agrégats sont formés par vaporisation (par ablation laser **[Perez1997]**, par évaporation thermique **[Hilger2001]**…) d'une cible métallique de la nature souhaitée. La condensation de la vapeur métallique au contact d'un gaz noble froid aboutit à la formation d'agrégats sphériques polydisperses en taille. Leur taille moyenne peut être ajustée en jouant sur la nature, la pression et la température du gaz noble utilisé. La distribution de tailles peut être considérablement réduite par photo-ionisation des agrégats puis sélection de la taille voulue par spectrométrie de masse. Les agrégats, dont l'énergie cinétique est faible, sont sélectionnés et peuvent alors être déposés. La matrice diélectrique est obtenue par évaporation ou pulvérisation d'une cible diélectrique de nature choisie. Les deux espèces (agrégats métalliques et atomes/ions de diélectrique) sont alors déposés alternativement (dépôt alterné) ou simultanément (co-dépôt) sur un substrat :

- dans le cas des co-dépôts, la répartition des agrégats est homogène dans la matrice. Il est possible d'ajuster indépendamment le flux d'agrégats et la vitesse de dépôt du diélectrique, et donc de faire varier la fraction volumique de métal. Tant que cette dernière reste faible, il est possible de l'ajuster sans modifier la forme des agrégats, qui reste sphérique. Toutefois, lorsque la fraction volumique augmente trop, des phénomènes de coalescence peuvent avoir lieu et modifier la forme des agrégats **[Palpant]**.

- dans le cas de dépôts alternés, il est possible de déposer les agrégats directement sur un substrat homogène ou structuré (afin d'obtenir un réseau 2D d'agrégats plus ou moins organisés **[Bardotti2002]**), d'élaborer des sandwiches diélectrique/agrégats/diélectrique ou des multicouches. Les quantités d'agrégats et les épaisseurs des couches diélectriques sont ajustables indépendamment les unes des autres. En particulier, Hövel *et al.* **[Hövel1997]** ont fait varier la quantité d'agrégats d'argent déposée sur des substrats de quartz afin d'étudier son influence sur les spectres d'extinction optique du matériau. Ils ont ainsi montré que, pour des faibles taux de couverture de la surface par les agrégats, ceux-ci sont quasiment sphériques, c'est-à-dire que leur énergie cinétique avant impact avec le substrat était probablement insuffisante pour les déformer. Pour des taux de couverture plus élevés

(supérieurs à 10%), l'évolution de la réponse optique suggère une augmentation de l'importance des interactions électromagnétiques entre agrégats et/ou d'une diminution de leur rapport hauteur sur diamètre H/D, due à des phénomènes de coalescence.

Un autre moyen semble envisageable pour obtenir des agrégats non sphériques : il s'agit de faire varier l'énergie cinétique des agrégats incidents, dans le but d'induire leur déformation plus ou moins prononcée à l'impact avec le substrat, comme le suggèrent les simulations de dynamique moléculaire menées par Haberland *et al.* **[Haberland1995]**. Bien qu'il semble possible d'utiliser la technique de dépôt d'agrégats pour jouer sur la forme de ces derniers, son principal atout reste de permettre la synthèse de nanoparticules sphériques de taille bien définie. Elle a alors été essentiellement utilisée, en ce qui concerne l'optique, dans le but d'étudier l'influence de la taille d'agrégats nanométriques libres[7] **[Hilger2001, Hövel1993]**, supportés, supportés recouverts **[Hilger2001, Hövel1993]**, ou codéposés **[Palpant1998]** sur les caractéristiques de leur bande de résonance plasmon. De telles études requièrent de déposer des quantités très faibles d'agrégats avec une énergie cinétique très faible afin qu'ils restent sphériques et très éloignés les uns des autres afin de minimiser les interactions.

Pour plus de détails sur les techniques de dépôt d'agrégats et leur potentialités, voir la revue de C. Binns **[Binns2001]**.

c-Les techniques de PVD (Physical Vapor Deposition)

La PVD consiste en la condensation d'un matériau en phase vapeur sur un substrat, sans réaction chimique avec ce dernier. Les différentes techniques de PVD se différencient par la méthode employée pour générer la vapeur, qui influe notamment sur la gamme d'énergie cinétique des espèces qui la constituent. Toutefois, cette dernière reste suffisamment faible pour que seule la diffusion des entités déposées à la surface du substrat ait lieu. On distingue ainsi l'évaporation thermique **[Dureuil]**, l'épitaxie par jets moléculaires **[Carrey]**, l'ablation laser pulsée **[Dureuil, Barnes2002]**, la pulvérisation par faisceau d'électrons ou d'ions…

Quelle que soit la technique, le mode d'utilisation le plus classique pour élaborer des nanocomposites métal-isolant (de nombreux exemples sont donnés dans les revues de Campbell **[Campbell1997]**, Henry **[Henry1998]** et Brune **[Brune1998]**) consiste à déposer sur le substrat isolant uniquement l'espèce métallique. Si la diffusion de cette dernière à la surface du substrat est suffisamment activée, la croissance du dépôt se fait selon le mécanisme de Volmer-Weber qui conduit à la formation d'agrégats métalliques supportés

[7] Les bâtis utilisés sont en effet dotés de spectrophotomètres permettant d'effectuer des mesures d'absorption lumineuse in-situ sur les agrégats en phase libre.

[Moriarty2000]. Selon la nature des espèces métallique et diélectrique, il est envisageable d'influer sur la forme d'équilibre des agrégats **[Henry1998, Kern]**, mais la cinétique de croissance de tels matériaux joue aussi un rôle important sur leur topologie finale (forme, taille moyenne et distribution de tailles, répartition des agrégats). On peut ainsi influencer cette dernière en jouant sur la nature et l'état de surface du substrat (possibilité d'une organisation 2D des agrégats **[Fort2003, Santra2002]**), sa température **[Dureuil2001, Wenzel1999, Carrey2002, …]**, la quantité de métal déposée **[Dureuil2001, Andersson1976, Granqvist1977, Normann1978, Muzard]**, le flux **[Carrey2001]**, l'énergie cinétique des atomes incidents **[Andreazza2002]**, en laissant « vieillir » les agrégats in-situ **[Byon2002, Pattabi1997],** et éventuellement en assistant la croissance par un faisceau de particules (ions ou photons) plus ou moins énergétique. L'assistance par un faisceau d'ions induit la création de défauts et favorise vraisemblablement la diffusion des espèces par transfert d'énergie cinétique. Lorsque la croissance est assistée par un faisceau laser, l'énergie de ce dernier est absorbée fortement par les agrégats dont la longueur d'onde de résonance plasmon est très proche de la longueur d'onde du rayonnement incident, ce qui induit leur dissolution. On voit alors tout l'intérêt d'une assistance au laser, qui peut permettre, par dissolution des agrégats « indésirables », de ne permettre la croissance que de ceux résonant dans une gamme de longueurs d'onde donnée, c'est à dire de contrôler notamment la forme des agrégats. C'est précisément ce qui a été réalisé par l'équipe de F. Träger **[Stietz1999, Stietz2001]** qui a montré que, lors de dépôts d'argent sur verre assistés par un faisceau laser, le rapport H/D des agrégats sphéroïdaux obtenus est lié à la longueur d'onde du laser et peut être ajusté par valeurs supérieures (forme « cigare ») ou inférieures à 1 (forme « galet »). Notons que, hormis le cas de cette étude récente, les agrégats obtenus par dépôt d'une espèce métallique sur substrat diélectrique sont toujours plus étalés dans le plan du substrat que selon la direction de croissance (formes « galet », réseaux de percolation **[Muzard, Andersson1976…]**). De plus, ils sont répartis dans un plan, celui du substrat, et sont laissés sans protection contre les phénomènes d'altération chimique (par les gaz atmosphériques notamment), qui peuvent influer notablement sur leurs propriétés physiques **[Stietz1999, Brandt1997]**.

Lorsque le bâti utilisé le permet, une couche diélectrique peut être déposée in-situ pour recouvrir les agrégats supportés afin de les isoler chimiquement de l'atmosphère. Un tel mode (dit de dépôt alterné) peut aussi permettre de déposer sur le substrat une couche diélectrique tampon sur laquelle les agrégats vont croître, ou d'élaborer des sandwiches diélectrique/agrégats métalliques/diélectrique **[Carrey, Dureuil2001]**, des multicouches discontinues **[Babonneau 2000, Gonzalo2003, Cho2004, Micha]**, constituées d'une succession de couches diélectriques et d'agrégats métalliques. Les agrégats sont alors répartis en volume dans le matériau, avec une périodicité verticale qu'il est possible d'ajuster en jouant sur l'épaisseur des couches diélectriques déposées.

Un autre moyen – moins étudié – d'obtenir des nanocomposites métal-isolant au sein desquels les agrégats sont répartis en volume consiste à déposer simultanément les espèces diélectrique et métallique (co-dépôt) : ce mode de dépôt se caractérise par un mécanisme de croissance quelque peu différent qui peut conduire à des morphologies d'agrégats non observées dans le cas d'un dépôt alterné (agrégats « cigare », allongés selon la direction de croissance du film **[Dakka2000, Lee1994, Babonneau]**). Bien entendu, les paramètres d'élaboration déjà évoqués dans le cas de dépôts métalliques sur des substrats jouent également un rôle sur l'établissement de la topologie des matériaux co-déposés.

2-Choix pour cette étude

A-Contexte local

Plusieurs études concernant l'élaboration par PVD, la caractérisation et l'étude de certaines propriétés d'agrégats métalliques supportés ou de films minces nanocomposites métal/diélectrique ont été menées par le passé au Laboratoire de Métallurgie Physique. Des dépôts alternés ont été réalisés par pulvérisation ionique pour former des couches discontinues d'or sur des substrats carbonés, dans le cadre des thèses de D.Thiaudière **[Thiaudière]** et S. Muzard **[Muzard]**, afin d'étudier la structure puis les mécanismes de croissance de ces matériaux. S. Muzard a montré en particulier que les agrégats d'or formés présentent un rapport H/D inférieur à 1, et qu'une augmentation de la quantité d'or déposée favorise une croissance latérale des agrégats, c'est à dire une diminution de H/D. D'autre part, la structure, les mécanismes de croissance ainsi que les propriétés tribologiques et/ou magnétiques de co-dépôts carbone-métal (C-Cu, C-Ag, C-Pt, C-Fe) élaborés par pulvérisation ionique ont été étudiés par D. Babonneau **[Babonneau]**. Les agrégats répartis au sein de ces films co-déposés présentent une forme sphérique ou « cigare », selon que le dépôt est assisté par un faisceau d'ions énergétiques (Ar^+, 100 keV) ou non assisté. Par ailleurs, dans le cas de dépôts Fe-C non assistés, il a été montré qu'une augmentation de la quantité de fer déposée induit une augmentation du rapport H/D des agrégats.

Les techniques d'élaboration par PVD présentes au laboratoire permettent donc de contrôler de manière significative la structure des films nanocomposites synthétisés, et en particulier la forme des agrégats métalliques qu'ils contiennent ainsi que leur fraction volumique. Les simulations effectuées au chapitre I prévoient une forte influence de ces deux paramètres sur les propriétés optiques des nanomatériaux. Il est donc envisageable d'utiliser les techniques d'élaboration par PVD dont nous disposons afin d'élaborer des nanocomposites aux propriétés optiques contrôlées.

La première étude menée au laboratoire concernant l'influence de la structure de nanocomposites métal-diélectrique sur leurs propriétés optiques portait sur des films minces Cu-Si_3N_4 co-déposés élaborés par pulvérisation ionique **[Girardeau2001].** Elle a entre autres permis de mettre en évidence l'existence d'une bande d'absorption dans le visible due au phénomène de résonance plasmon au sein des agrégats de cuivre dispersés dans la matrice de Si_3N_4. Cette thèse se situe dans le prolongement de cette dernière étude : son objectif est d'élaborer des nanocomposites métal-isolant (nitrure) à la topologie (répartition et surtout forme des agrégats) contrôlée, et ainsi d'être en mesure d'ajuster leur réponse optique (plus précisément la position de leur résonance plasmon). Une telle étude, couplant l'élaboration des matériaux, une analyse aussi fine que possible de leur structure (notamment par les techniques de microscopie électronique en transmission et diffusion centrale des rayons X en incidence rasante, présentées en annexe), et la caractérisation de leurs propriétés optiques (par des mesures de transmission spectrale ou d'ellipsométrie, voir annexe) pourrait par ailleurs apporter des éléments nouveaux à la discussion des relations structure/propriétés optiques, que des modèles simples tels que celui de Maxwell-Garnett ne décrivent que qualitativement.

B-Conditions d'élaboration

Les matériaux étudiés dans ce travail ont été élaborés par la technique de pulvérisation ionique à double faisceau d'ions (DIBS), en utilisant une enceinte de dépôt Nordiko 3000 dont une photographie est présentée en figure II-2. Le vide à l'intérieur de l'enceinte (pression avant dépôt : 10^{-8} bar) est assuré par deux pompes cryogéniques. Un premier canon radiofréquence (canon principal ou « de pulvérisation », RF = 13.56 MHz) délivre des ions argon d'énergie cinétique ajustable via la tension d'accélération du canon. Le faisceau d'ions ainsi formé est envoyé avec un angle d'incidence de 45° sur la cible à pulvériser[8], fixée sur l'une des quatre faces d'un porte-cible orientable. Par de simples rotations du porte-cible autour de son axe, il est alors possible de réaliser la pulvérisation séquentielle des cibles choisies. Les espèces pulvérisées se déposent sur des substrats fixés à un porte-objet chauffant et tournant, parallèle à la cible et situé à environ 30 cm de cette dernière[9]. La température des substrats peut être ajustée de l'ambiante jusqu'à 800°C, à l'aide d'un four à lampe placé à l'arrière du porte-objet. 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 mélange. Ces ions, de faible énergie cinétique

[8] Ce faisceau est focalisé sur le centre de la cible à l'aide de grilles concaves en molybdène et d'un iris elliptique en tantale.
[9] Cette configuration permet d'obtenir des couches minces homogènes en épaisseur et en composition dans une zone d'environ 15 cm de diamètre.

(de quelques eV à quelques dizaines d'eV) permettent d'assister la croissance des couches minces déposées pour par exemple en contrôler la stœchiométrie en azote ou en oxygène. Notons que deux canons à électrons sont utilisés afin de neutraliser les ions incidents et d'empêcher l'accumulation de charges à la surface des matériaux en cours de croissance. Enfin, soulignons que tout le processus d'élaboration du matériau peut être automatisé, moyennant l'établissement préalable d'une procédure nécessitant une saisie des paramètres de dépôt (nature de la séquence, température, conditions d'assistance…). Il est donc possible, sans trop de peine, d'élaborer des empilements complexes de couches.

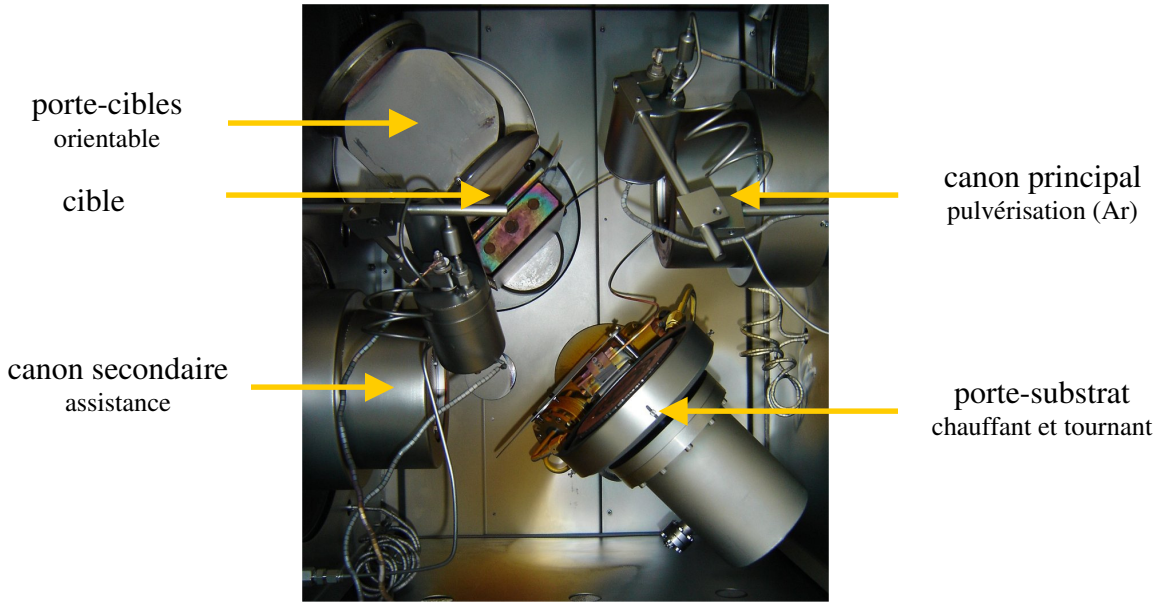

Figure II-2 : Photographie de l'enceinte Nordiko 3000.

Durant toute cette étude, la tension et l'intensité du canon « de pulvérisation » ont été fixées à 1.2 kV et 80 mA, respectivement, les substrats (silicium, silice fondue, NaCl, grilles de cuivre recouvertes d'une membrane de carbone) étant maintenus à 200°C pendant la croissance[10]. Sauf indication contraire, la croissance des films minces élaborés a été assistée par un faisceau d'ions azote généré par le canon secondaire sous la tension de 50 V et avec une intensité de 40 mA, le but de cette assistance étant d'assurer la bonne stœchiométrie des nitrures déposés. Par ailleurs, l'emploi de cibles métalliques et diélectriques pures pulvérisés alternativement, nous a permis d'élaborer des **tricouches** diélectrique/métal/diélectrique ou des **multicouches** (mode de **dépôt alterné**). Dans ce cas, la quantité de matériau déposée lors de la pulvérisation de chaque cible, métallique ou diélectrique, peut être ajustée en faisant varier la durée du dépôt. D'autre part, nous avons aussi utilisé des cibles « composites », fabriquées en fixant une (ou plusieurs) barrette(s) métallique(s) sur une cible diélectrique,

[10] L'étude de l'influence de la température sur la structure et les propriétés optiques des nanocomposites, bien que digne d'intérêt n'a pas été effectuée ;

permettant ainsi le **co-dépôt** de l'espèce diélectrique et d'une (ou plusieurs) espèce(s) métallique(s). Il est alors possible d'influer sur le rapport des quantités de métal et de diélectrique déposées en ajustant la largeur des barrettes métalliques employées.

C-Choix des matériaux

Les constituants choisis pour cette étude sont :

- l'argent, car il permet d'observer une bande d'absorption plasmon plus marquée et étroite que les autres métaux nobles (voir Chapitre I).

- l**e nitrure de silicium amorphe (Si_3N_4) et le nitrure de bore (BN)**, afin d'étudier l'influence de la nature de la matrice sur la structure et la réponse optique des composites. Les propriétés optiques de ces nitrures ont été caractérisées par des mesures d'ellipsométrie spectroscopique effectuées sur des films minces étalons de Si_3N_4 et de BN déposés sur substrat de Si recouvert d'une couche native de SiO_2, obtenus par pulvérisation ionique en utilisant la machine Nordiko. En décrivant chacun des films comme une couche homogène isotrope d'épaisseur t dont l'indice de réfraction n et le coefficient d'absorption k obéissent à une loi de Cauchy, un bon accord entre les courbes d'ellipsométrie simulées et expérimentales[11] a été trouvé (figure II-3). Ainsi, un indice n quasi constant dans le visible valant 2 et 1.8 respectivement pour Si_3N_4 et BN, des valeurs de k voisines de zéro dans le visible, et des valeurs de t en accord avec celles déterminées par réflectivité X ont été obtenues. En divisant la valeur de t obtenue pour le film de Si_3N_4 (resp. BN) par la durée du dépôt, on obtient les vitesses de dépôt respectives de ces diélectriques : **0.07 nm.s^{-1}** pour Si_3N_4 et **0.025 nm.s^{-1}** pour BN, soit une vitesse presque trois fois plus faible pour le BN. Notons que la vitesse de dépôt pour une cible d'argent est en comparaison beaucoup plus élevée : elle vaut environ **0.25 nm.s^{-1}**.

Ces deux diélectriques sont donc transparents ; leur indice, proche de 2, est élevé. L'indice mesuré du Si_3N_4 est similaire à celui relevé dans la littérature dans le cas de nitrure de silicium amorphe non poreux **[Palik]**. Par ailleurs, en ce qui concerne la valeur de 1.8 obtenue pour le BN, elle est légèrement inférieure à celle du BN cubique (c-BN, $n_{c\text{-}BN}$ = 2.15, **[Poerschke]**), nettement supérieure à celle du BN amorphe (a-BN, $n_{a\text{-}BN}$ = 1.25, **[Schubert1997]**), et comprise entre celle de l'indice ordinaire (n_o = 2.17, **[Poerschke]**) et de l'indice extraordinaire (n_e = 1.65, **[Poerschke]**) du BN hexagonal (h-BN) monocristallin.

[11] L'ajustement a été effectué simultanément sur les spectres Tan(Ψ) et Cos(Δ) mesurés pour des angles d'incidence de 65, 70, 75°.

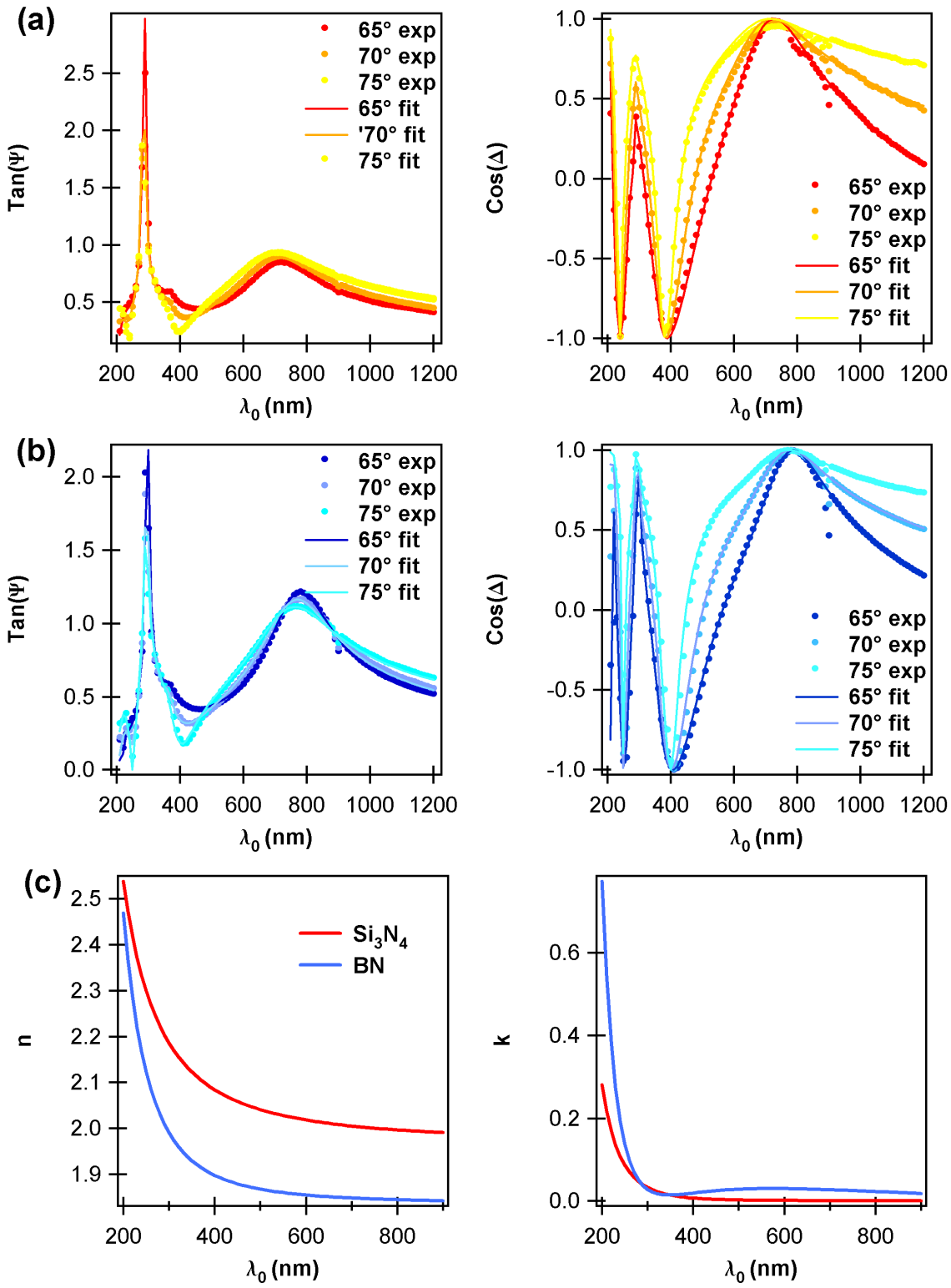

Figure II-3 : Spectres des paramètres ellipsométriques Tan(Ψ) et Cos(Δ) mesurés pour des angles d'incidence de 65, 70, 75° sur des films étalons de (a) Si_3N_4 et (b) BN d'épaisseurs respectives 103 nm et 118 nm, et spectres simulés ajustés correspondants, (c) indice n et coefficient d'absorption k des deux films.

Rappelons que l'indice ordinaire (resp. extraordinaire) du h-BN correspond à une orientation du vecteur d'onde du rayonnement incident selon l'axe c (resp. perpendiculairement à l'axe c, i.e. dans un plan basal (002)) de la maille hexagonale,

représentée sur la figure II-4. Dans la mesure où la réponse optique du film étalon de BN est bien décrite par un modèle isotrope, celle ci n'est vraisemblablement pas composée de h-BN monocristallin, mais pourrait contenir du c-BN. Toutefois, l'absence de la bande d'absorption correspondant au mode de vibration transverse optique du c-BN (attendue à 1080 cm^{-1} comme le montre la figure II-5b) dans le spectre infra-rouge (Fourier Transform Infra Red ou FTIR) du film étalon de BN, présenté sur la figure II-5a, exclut la présence de ce composé. Les deux bandes observées à 1400 et 760 cm^{-1} apparaissent à des positions voisines de celles observées dans le cas du h-BN. Elles correspondent respectivement au mode d'élongation des liaisons B-N dans le plan basal (1380 cm^{-1}) et au mode de courbure hors du plan basal des liaisons B-N-B (780 cm^{-1}). Le film étalon étant constitué de h-BN, anisotrope optiquement, il est alors surprenant qu'un dépouillement des spectres d'ellipsométrie ait pu être effectué avec succès en supposant ce film mince comme isotrope optiquement. Pour cette raison, un nouveau dépouillement de ces spectres a été entrepris en considérant le film mince comme une couche anisotrope uniaxe. La croissance de films minces de h-BN sur substrat amorphe conduisant souvent à une orientation préférentielle de l'axe c dans le plan de la couche **[Zapien2001]**, l'axe optique (qui correspond à l'axe c de la maille hexagonale) de la couche anisotrope uniaxe a été orienté dans le plan de celle ci. L'indice ordinaire et l'indice extraordinaire obtenus (resp. 1.90 et 1.84) sont très voisins, confirmant la quasi-isotropie optique de la couche. L'origine de cette quasi-isotropie reste à déterminer. Elle pourrait cependant s'expliquer par une structure polycristalline du film mince de h-BN, la désorientation des grains venant compenser leur anisotropie optique intrinsèque et rendant ainsi le matériau faiblement anisotrope macroscopiquement, comme l'ont montré Schubert *et al.* dans le cas de grains dont les axes c sont distribués dans un cône d'angle θ **[Schubert1997]**.

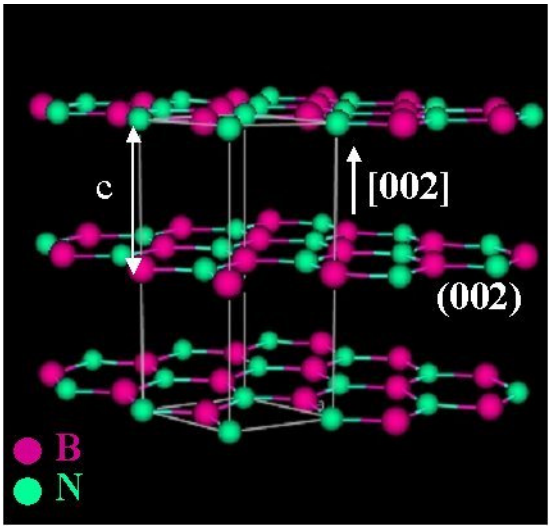

Figure II-4 : Schéma d'une maille de h-BN

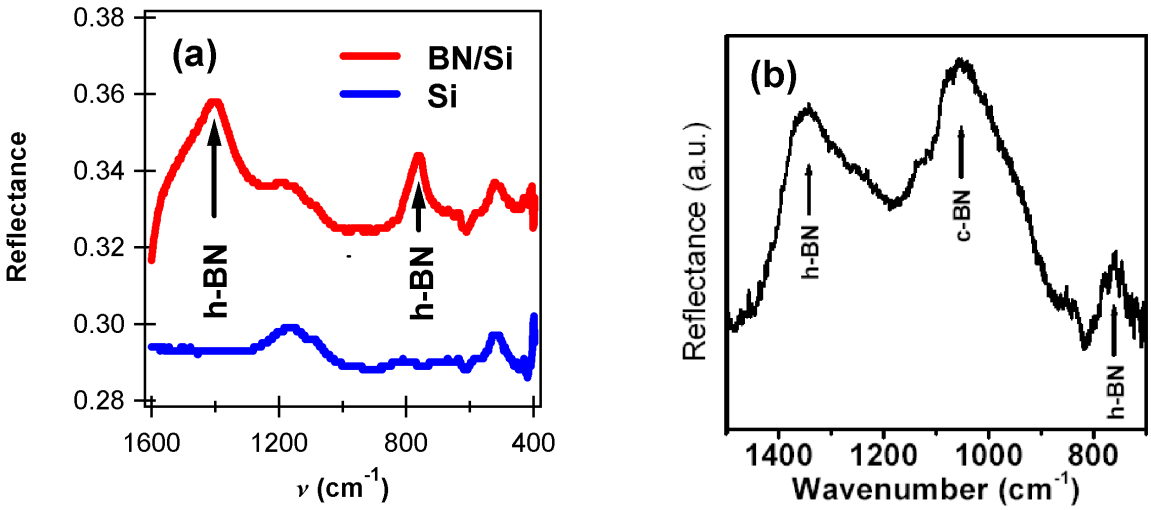

Figure II-5 : Spectres FTIR en réflexion (a) d'un film mince étalon de BN, (b) d'un film constitué de h-BN et de c-BN **[Xingzhao2002]**

CHAPITRE III

Croissance et réponse optique de nanocomposites élaborés par co-dépôt

« Il y a des moments dans l'existence où le temps et l'étendue sont plus profonds, et le sentiment de l'existence intensément augmente »
Charles Baudelaire

1-Introduction

Comme l'ont suggéré les chapitres I et II, la structure – et donc les propriétés optiques – de nanocomposites céramique-métal élaborés par PVD sont influencées tant par les aspects thermodynamiques que cinétiques de leur croissance. Il est donc possible de contrôler ces propriétés en jouant sur divers paramètres, tels que le mode de dépôt, la nature des espèces déposées, la quantité de métal déposée, les conditions d'assistance par un faisceau de particules… Ce chapitre vise donc à étudier la structure et les propriétés optiques de nanocomposites Ag-diélectrique (BN ou Si_3N_4) élaborés par co-dépôt, et ceci en faisant varier les paramètres suivants :

- la concentration en argent, ajustée en faisant varier la largeur l_{Ag} de la barrette métallique employée.
- la nature de la cible diélectrique (BN ou Si_3N_4).
- les conditions d'assistance, c'est à dire l'intensité et la nature du faisceau d'assistance.

Le tableau III-1 regroupe les données concernant les conditions d'élaboration des films minces étudiés dans ce chapitre : séquence de dépôt employée (nature et épaisseur visée des couches déposées), largeur de la barrette d'argent, conditions d'assistance (intensité et nature du faisceau d'assistance), ainsi que leur nomenclature. La structure de ces films sera étudiée non seulement par des techniques d'imagerie locale (microscopie électronique en transmission et microscopie à force atomique), mais aussi et surtout par diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS). Leurs propriétés optiques seront quant à elles caractérisées par des mesures de transmission spectrale. Dans un premier temps, la structure et les propriétés optiques des films minces AS 1.5 mm et AB 1 mm seront détaillées à titre d'exemple typique. Puis les résultats de l'étude de l'influence des paramètres cités plus haut seront discutés. Le chapitre sera conclu par l'étude de l'influence d'une post-irradiation sur la structure et les propriétés optiques des films minces co-déposés.

Nomenclature	Séquence	l_{Ag} (mm)	Assistance	
			Nature	Intensité (mA)
AS 1.5 mm	Ag - Si_3N_4 (40 nm)	1.5	N 10 sccm	40
AS 2.5 mm		2.5		
AB 1 mm	Ag - BN (40 nm)	1		
AB 1.5 mm		1.5		
SASS N40	Si_3N_4 (3 nm) / Ag - Si_3N_4 (32 nm) / Si_3N_4 (12 nm)	2	N 10 sccm	40
SASS NAr40			N-Ar 10-5 sccm	40
SASS N80			N 10 sccm	80
BABB N40	BN (3 nm)/ Ag - BN (32 nm) / BN (12 nm)	1	N 10 sccm	40
BABB NAr40			N-Ar 10-5 sccm	40
BABB N80			N 10 sccm	80

Tableau III-1 : conditions d'élaboration et nomenclature des films minces co-déposés : séquence de dépôt[12] (nature et épaisseur des couches déposées), largeur l_{Ag} de la barrette d'argent, conditions d'assistance (intensité et nature du faisceau d'assistance).

2-Résultats préliminaires : Ag-Si_3N_4 1.5 mm et Ag-BN 1 mm

A-Etude structurale

a-Film mince AS 1.5 mm

ETUDE DE LA STRUCTURE DU FILM DANS LE PLAN DU SUBSTRAT PAR HRTEM ET AFM

La figure III-1 regroupe une micrographie HRTEM en fond clair (Fig. III-1a), un cliché de diffraction électronique (Fig. III-1b) ainsi qu'une image AFM (Fig. III-1c) relatifs au film AS 1.5 mm. Sur la micrographie HRTEM, on observe au sein de la matrice amorphe de contraste clair un grand nombre de petites entités dont la forme (quasi-circulaire) et la taille (nanométrique) sont difficiles à déterminer avec précision à cause des effets de projection inhérents à l'observation par microscopie électronique en transmission. On peut noter par ailleurs la présence d'entités plus grosses de forme projetée quasi-circulaire et de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Le spectre de diffraction électronique est constitué d'anneaux correspondant au diagramme de poudres de l'argent cubique faces centrées (cfc), ce qui suggère que les entités sont des agrégats d'argent d'orientation cristalline aléatoire. Les

[12] La séparation de deux espèces par un tiret signifie qu'elles sont co-déposées, et la séparation par une barre oblique signifie un dépôt alterné des espèces.

taches de diffraction superposées aux anneaux pourraient quant à elles correspondre aux entités les plus volumineuses qui seraient donc elles aussi des agrégats d'argent d'orientation cristalline aléatoire. L'image AFM de la surface montre la présence d'îlots, dont la taille varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, distribués aléatoirement sur la surface du film. On peut estimer une distance moyenne entre eux de l'ordre de 100 nm.

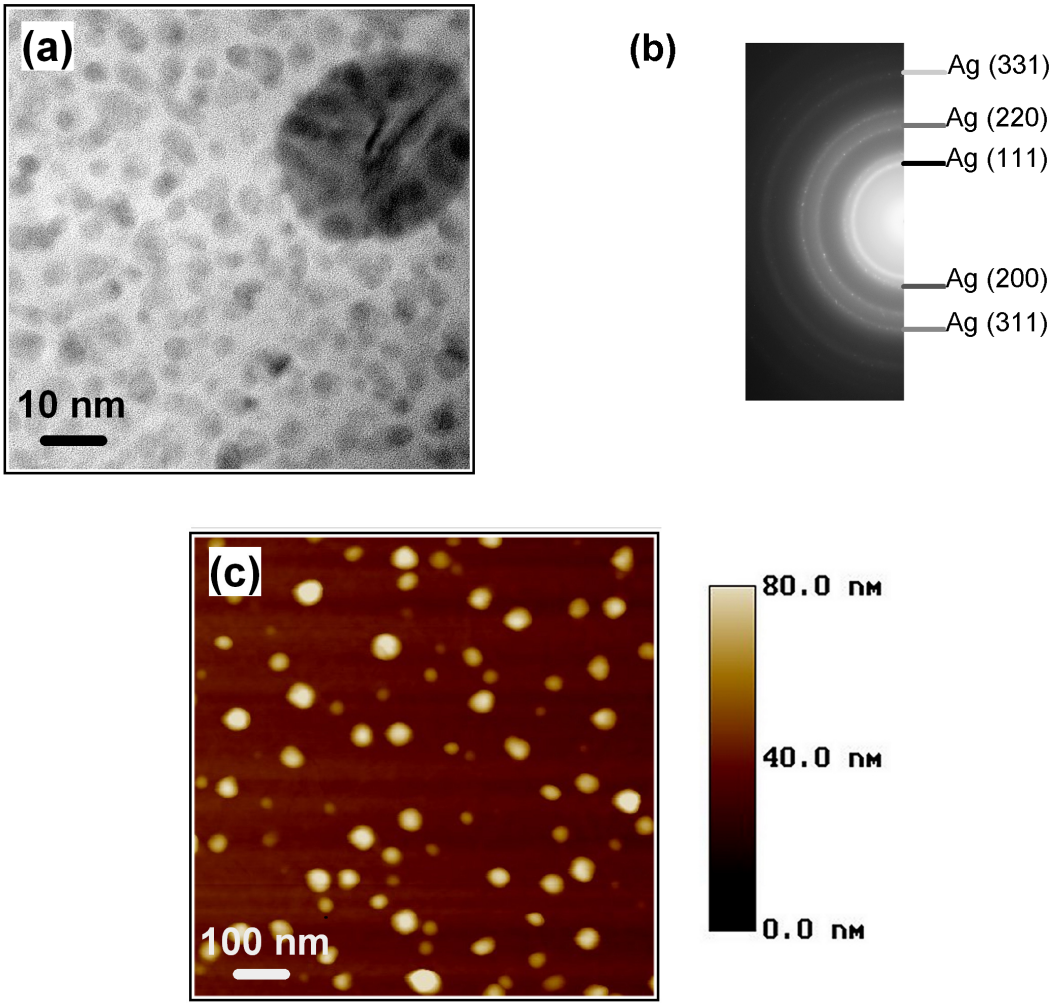

Figure III-1 : (a) micrographie HRTEM en champ clair, (b) cliché de diffraction électronique, et (c) image AFM en mode tapping correspondant au film mince AS 1.5 mm.

ETUDE DE LA STRUCTURE DU FILM SUIVANT SA DIRECTION DE CROISSANCE PAR HRTEM

La figure III-2a présente une micrographie de HRTEM en vue transverse obtenue dans le cas du film AS 1.5 mm. On y observe que le substrat est revêtu d'un film composite supportant des îlots :

- le film composite contient les « petits » agrégats observés par microscopie électronique en transmission en vue plane. Comme précédemment, les effets de

projection interdisent une détermination précise de leur forme projetée dans le plan de la micrographie. Cependant, celle-ci semble elliptique et allongée suivant la direction de croissance du film, qui comme l'a suggéré l'observation des micrographies TEM en vue plane, serait aussi leur axe de révolution. Il apparaît donc raisonnable de décrire ces agrégats comme des sphéroïdes de rapport H/D > 1, c'est à dire de forme « cigare », dont le grand axe mesure quelques nanomètres. Notons de plus que l'épaisseur de la couche composite est voisine de 40 nm (c'est à dire l'épaisseur de la couche que formerait le Si_3N_4 s'il était déposé seul), ce qui suggère que la fraction volumique d'argent dans la couche n'excède pas quelques %.

- Les îlots présentent une forme plutôt allongée dans le plan du film mince. Comme l'ont montré les observations faites en AFM et HRTEM en vue plane, ils présentent de plus une symétrie de révolution autour de la direction de croissance du film mince. On peut donc légitimement les décrire comme des sphéroïdes de rapport H/D < 1, c'est à dire de forme « galet ». Ces îlots sont cristallisés, comme le montre la figure III-2b.

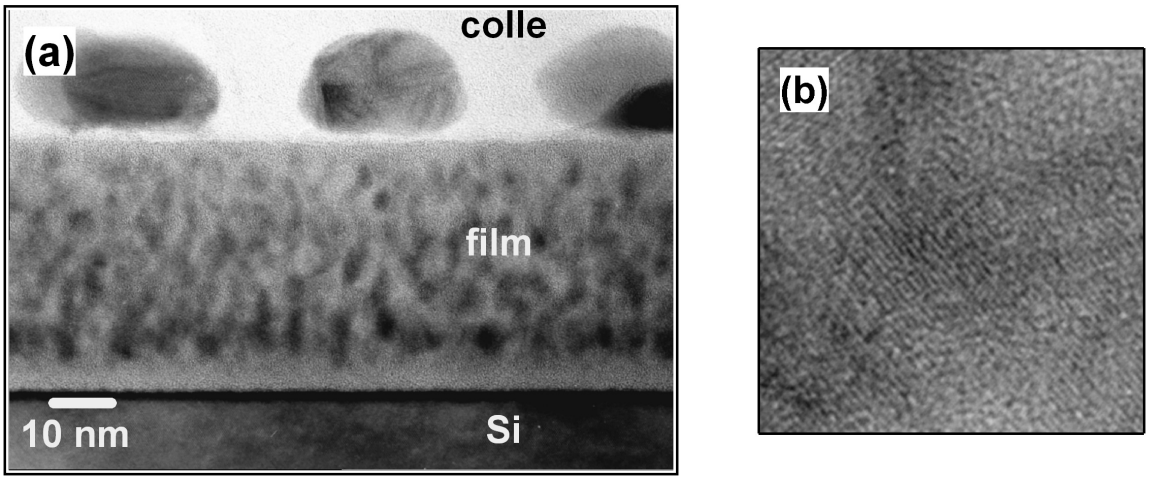

Figure III-2 : (a) micrographie HRTEM en vue transverse relative au film AS 1.5 mm,
(b) structure cristalline d'un îlot.

ORIGINE DES DEUX FAMILLES D'AGREGATS ET DE LEUR MORPHOLOGIE

La forme « cigare » des agrégats dispersés dans la matrice diélectrique résulte probablement d'une croissance colonnaire de ceux-ci, déjà mise en évidence dans plusieurs études [**Babonneau, Dakka2000, Lee1994**]. Une explication possible a été proposée [**Babonneau**] : durant le co-dépôt, les espèces métallique et diélectrique arrivent simultanément à la surface de la couche en cours de croissance. Au tout début du dépôt, les atomes de métal incidents diffusent sur le substrat, et s'agrègent pour former des îlots, selon un mécanisme analogue à celui de Volmer-Weber. L'espace qui sépare ces derniers est

progressivement comblé par du diélectrique (Figure III-3a). Les atomes métalliques incidents suivants diffusent alors sur la surface diélectrique. Deux cas se présentent alors pour chacun d'entre eux (Figure III-3b) :

- son énergie cinétique est suffisante pour qu'il diffuse jusqu'à la face émergeante d'un agrégat métallique en cours de croissance. Il s'y fixe alors (la formation d'une liaison métal-métal est favorisée par rapport à celle d'une liaison métal-diélectrique) et contribue à la croissance colonnaire de l'agrégat.
- son énergie cinétique est insuffisante, il est piégé sur le diélectrique et permet d'amorcer la croissance d'un nouvel agrégat.

L'espace entre les colonnes et les nouveaux agrégats est progressivement comblé par du diélectrique. Les atomes métalliques incidents suivants peuvent alors être piégés par des agrégats existants ou former de nouveaux germes (Figure III-3c). On peut donc ainsi former des agrégats allongés (« cigare ») comme ceux de la figure III-3d, à condition bien sûr que les atomes de métal incidents se fixent préférentiellement sur des agrégats en cours de croissance et n'amorcent pas la croissance de nouveaux germes.

Ici, l'énergie cinétique des espèces diffusant à la surface de la couche composite en cours de croissance est donc suffisante dans les conditions d'assistance utilisées (azote, 50 eV, 40 mA) pour permettre la croissance de colonnes au détriment de la formation de nouveaux agrégats.

Par ailleurs, la présence d'îlots a déjà été remarquée dans le cas de co-dépôts Ag-diélectrique tels que Ag-TiO_2 [**Dakka2000**], C-Ag [**Babonneau**] et a été expliquée de la façon suivante : à la fin du co-dépôt, les atomes d'Ag qui constituent les agrégats « cigare » qui émergent en surface ou sont proches de celle ci parviennent à diffuser à la surface du film composite, à se regrouper, et former des îlots de taille importante. Il a été de plus mis en évidence que le dépôt d'une couche de carbone sur la couche composite immédiatement après la fin du co-dépôt empêche la formation de ces îlots.

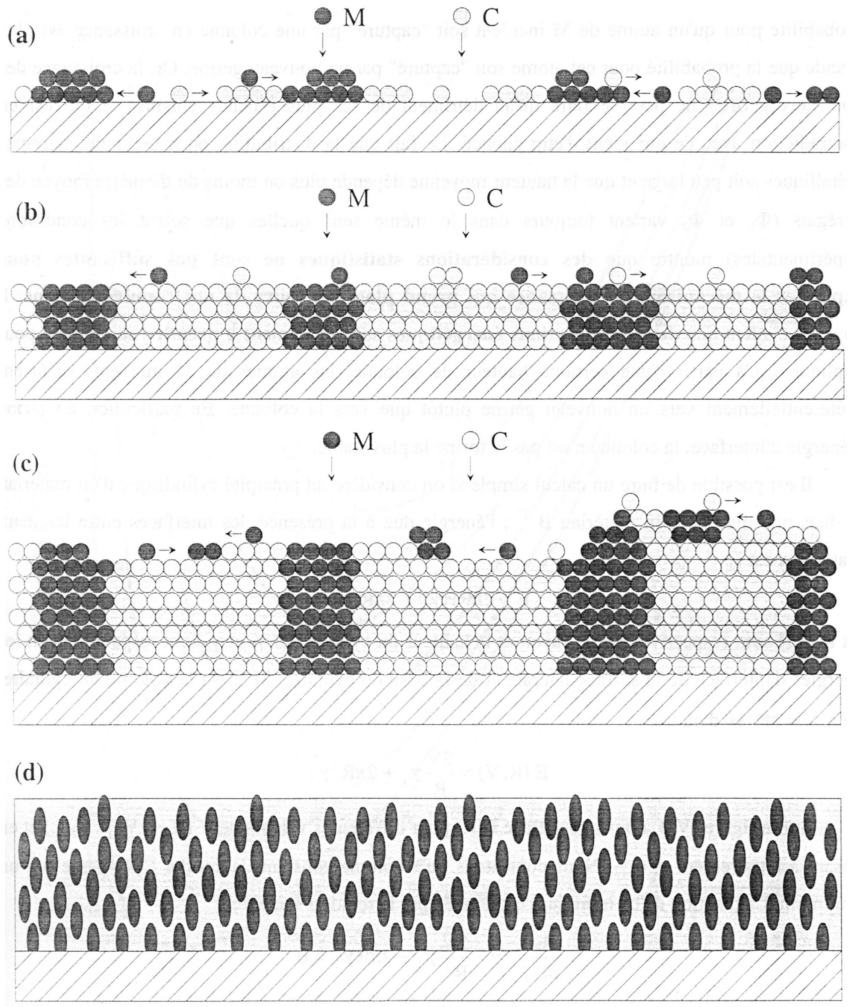

Figure III-3 : (a), (b), (c) Etapes du mécanisme de croissance probable pour la croissance d'un film nanocomposite métal-isolant par codépôt de l'espèce métallique (M) et diélectrique (sur ce schéma, le carbone, C), et (d) structure finale d'un tel matériau **[Babonneau]**.

Résumé

Il ressort de cette étude morphologique par microscopie électronique en transmission haute-résolution et microscopie à force atomique, que le film AS 1.5 mm consiste en une couche mince composite au sein de laquelle les agrégats d'argent cfc sont de taille nanométrique et de forme « cigare » et résultent d'une croissance colonnaire. Cette couche supporte des agrégats d'argent cfc plus gros et de forme « galet ». Les informations obtenues concernant notamment la forme, la taille et l'organisation des agrégats « cigare » dans la couche composite ne sont toutefois que de nature qualitative. En effet, la faible statistique permise par les observations en vue transverse, et surtout les effets de projection interdisent une analyse structurale plus poussée par TEM. Afin d'extraire des informations plus quantitatives, il est nécessaire d'avoir recours à une autre technique de caractérisation : la diffusion centrale des rayons X en incidence rasante ou GISAXS.

ETUDE DE LA STRUCTURE DU FILM PAR GISAXS

Lorsqu'un faisceau X est envoyé sur des hétérogénéités de densité électronique de dimensions comparables à sa longueur d'onde, il est diffusé par celles-ci. La répartition angulaire de l'intensité diffusée autour du faisceau direct dépend alors de la morphologie et de l'organisation spatiale des hétérogénéités. Lorsque la technique de diffusion centrale des rayons X est mise en œuvre en incidence rasante (GISAXS), elle est particulièrement adaptée au cas de films minces, puisque le faisceau X réfracté (ou « faisceau sonde ») se propage uniquement dans une zone superficielle dont l'épaisseur (variant de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres) peut être ajustée en faisant varier l'angle d'incidence α (voir **annexe N°1**).

Lorsque $\alpha \approx \alpha_c$:

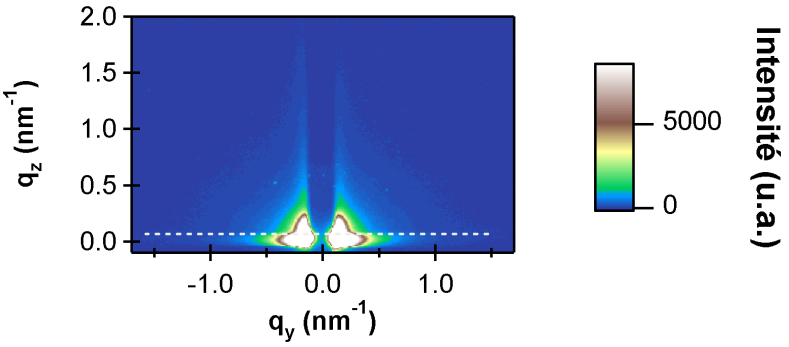

Figure III-4 : Spectre GISAXS du film mince AS 1.5 mm avec $\alpha = 0.27°$: le trait en pointillés correspond à la zone d'intégration de I(q) pour déterminer le rayon de giration horizontal R_{gy}

La figure III-4 représente le spectre GISAXS du film mince AS 1.5 mm pour un angle d'incidence voisin de l'angle critique α_c du matériau (angle de réflexion totale), obtenu sur la ligne D22 du Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE). Dans ce cas, le faisceau sonde se propage à la surface du film ; on observe alors un signal diffusé par les entités présentes en surface. Ce signal consiste en deux taches intenses très proches de l'origine de l'espace réciproque (et partiellement masquées par le beam-stop central) caractéristiques des agrégats supportés déjà observés par TEM et AFM, avec une distance inter-agrégats Λ_{xy} élevée (~100 nm). Dans ces conditions, les agrégats peuvent être considérés comme infiniment éloignés les uns des autres (ou isolés). L'intensité dans la direction $\boldsymbol{q}$ de l'espace réciproque s'écrit alors (voir **annexe N°1**) :

$$I_{isolé}(\boldsymbol{q}) = a.P(\boldsymbol{q})$$

où P($\boldsymbol{q}$) est le facteur de forme, qui dépend de la forme et de la taille des agrégats, et a est une constante.

Si les agrégats étaient sphériques (H/D = 1), P($\boldsymbol{q}$) serait décrit par la formule de Rayleigh **[Guinier]** et ne dépendrait que de la norme q du vecteur $\boldsymbol{q}$. L'intensité $I_{isolé}(\boldsymbol{q})$ consisterait alors en une tache isotrope centrée sur l'origine de l'espace réciproque (voir **annexe N°1**). Dans ce cas, la courbe $Ln[P(q)] = f(q^2)$ présenterait une partie décroissante linéaire au voisinage de l'origine, dont la pente p serait liée au rayon de giration R_g des agrégats par la relation $R_g = (-3p)^{1/2}$ **[Guinier]**, puis à leur rayon R selon $R = (5/3)^{1/2}R_g$. Notons que pour une assemblée polydisperse d'agrégats, le rayon de giration favorise la contribution des grosses particules : afin d'estimer le rayon moyen <R>, on considère alors que $<R> \approx R_g$. Dans le cas présent, les agrégats ne sont pas sphériques mais sphéroïdaux, ce qui se traduit par une anisotropie du facteur de forme et de la figure de diffusion. La détermination du diamètre moyen <D> et de la hauteur moyenne <H> des agrégats passe alors par la mesure du rayon de giration dans la direction latérale (// q_y) et dans la direction verticale (// q_z) respectivement. Afin de déterminer <D>, nous avons donc intégré I($\boldsymbol{q}$) sur une bande orientée parallèlement à l'axe q_y (Figure III-5a), puis tracé la courbe $Ln[I(q_y)] = f(q_y^2)$ (Figure III-5b). Celle ci présente une partie décroissante linéaire au voisinage de $q_y = 0$, dont la pente p_y est liée au rayon de giration « latéral » R_{gy} par la relation $R_{gy} = (-3p_y)^{1/2}$. La valeur obtenue pour <D> en utilisant la relation $<D> \approx 2\ R_{gy}$ (système polydisperse) est de 24 nm, en accord avec l'ordre de grandeur dégagé des observations de TEM et d'AFM. La même procédure effectuée parallèlement à l'axe q_z permet d'estimer une hauteur <H> de 14 nm, confirmant ainsi la forme « galet » des îlots de surface.

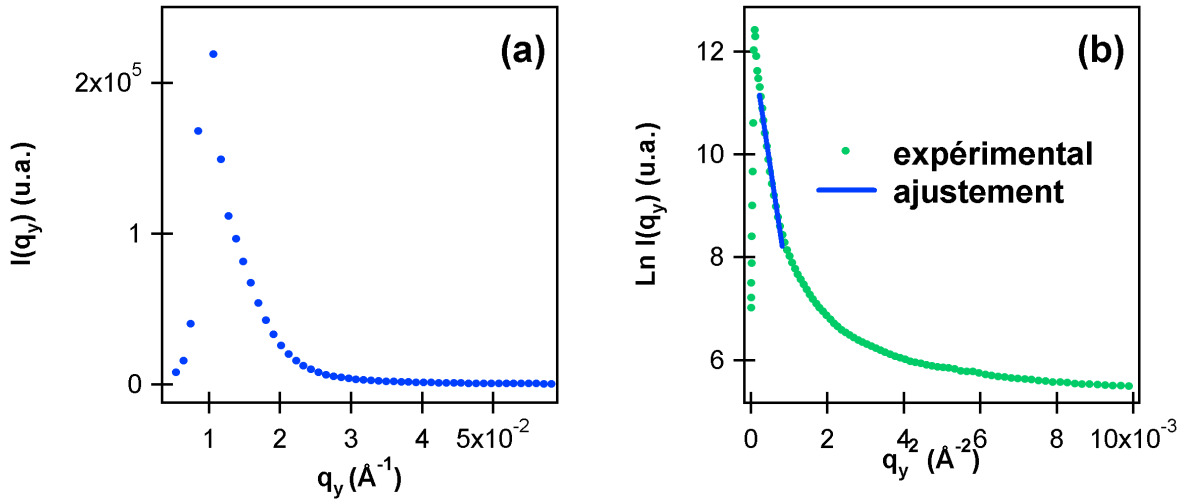

Figure III-5 : (a) Intensité diffusée $I(q_y)$ suivant l'axe de coupe horizontal représenté sur la figure III-4, (b) courbe $Ln[I(q_y)] = f(q_y^2)$.

Lorsque $\alpha > \alpha_c$:

La figure III-6a représente le spectre GISAXS du film mince AS 1.5 mm pour un angle d'incidence supérieur à l'angle critique ($\alpha \approx \alpha_c + 0.03°$). Dans ces conditions, le faisceau sonde pénètre dans la couche composite. On observe alors le signal diffusé par les agrégats dispersés dans la matrice de Si_3N_4, qui consiste en deux taches symétriques par rapport au beam-stop en partie masquées par le signal caractéristique des îlots de surface. Afin d'éliminer ces derniers, l'échantillon AS 1.5 mm a été frotté avec un chiffon imbibé d'éthanol. Après « nettoyage » (figure III-6b), les taches correspondant à la diffusion par les îlots de surface ont disparu, ce qui montre que ces derniers ont bien été éliminés. On observe alors plus nettement les taches résultant de la diffusion par les agrégats dispersés dans la matrice. On note des différences d'aspect et de position de ces taches avant et après « nettoyage ». Ces différences ne sont toutefois pas liées à une évolution de la forme et de l'organisation des agrégats distribués dans la matrice, mais plutôt à la disparition du halo central qui masquait leur allure réelle. La répartition et la morphologie des agrégats dispersés dans la matrice diélectrique du film AS 1.5 mm peuvent donc être étudiées à partir du spectre GISAXS de l'échantillon « nettoyé ».

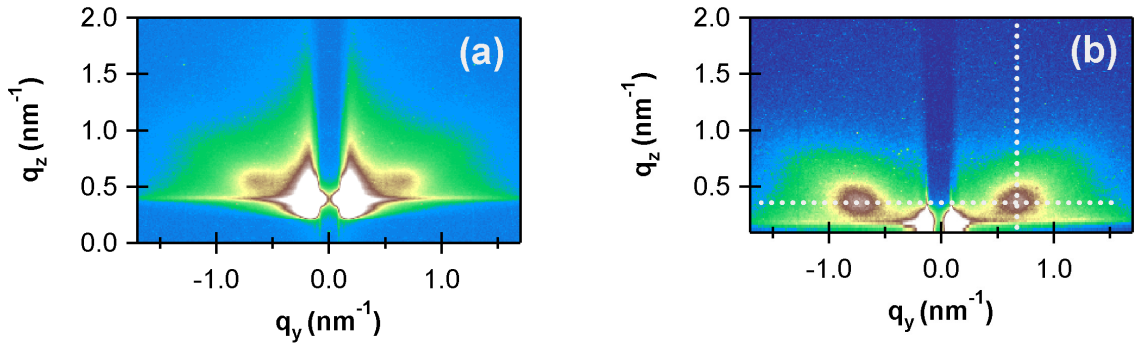

Figure III-6 : Spectres GISAXS avec $\alpha = 0.30°$ d'un échantillon AS 1.5 mm (a) avant, (b) quelques minutes après un « nettoyage » à l'éthanol (spectre corrigé des effets de transmission et d'absorption).

La présence de taches symétriques bien distinctes du beam-stop vertical mais très proches de l'axe $q_z = 0$ suggère que les agrégats dispersés dans la matrice sont **corrélés spatialement** (agrégats non isolés) **essentiellement dans la direction latérale (// q_y)**. Dans ce cas, l'intensité $I_{MA}(\boldsymbol{q})$ diffusée dépend aussi de leur organisation et est décrite en première approximation dans le cadre de l'approximation monodisperse (MA) par (voir **annexe N°1**) :

$$I_{MA}(\boldsymbol{q}) = a.P(\boldsymbol{q}).S(\boldsymbol{q})$$

où $S(\boldsymbol{q})$ est le facteur de structure, lié à l'organisation des agrégats. Dans la mesure où les corrélations spatiales sont intenses dans la direction latérale et faibles suivant la direction de

croissance du film mince, il semble légitime de décrire l'organisation des agrégats par un facteur de structure « 2D » de la forme $S(q_y)$ dont l'expression est donnée en **annexe N°1**. Ce facteur de structure repose sur un modèle de sphères dures : il suppose que les agrégats de diamètre latéral D sont au centre de sphères de diamètre D' = C.D elles-mêmes répartis dans un plan parallèle au substrat. L'ordre de l'empilement des sphères dans le plan est traduit par la compacité « 2D » : η (voir **annexe N°1**).

L'emploi de la méthode du rayon de giration décrite plus haut est alors peu légitime si l'on souhaite obtenir des informations structurales quantitatives fiables, car le facteur de forme des agrégats n'est plus le seul à influer sur l'allure du spectre d'intensité diffusée. Si l'approximation monodisperse est plus appropriée, elle suppose le système d'agrégats étudié monodisperse en taille, ce qui n'est pas le cas ici.

L'analyse quantitative des données expérimentales passe donc par une simulation effectuée dans le cadre de l'approximation locale monodisperse (LMA) qui permet de prendre en compte la polydispersité du système. Ce dernier est considéré comme un ensemble de sous-systèmes monodisperses, chaque sous-système regroupant une fraction f(D) du nombre total d'agrégats. L'intensité $I_{LMA}(\boldsymbol{q})$ diffusée par l'ensemble est alors la somme incohérente des intensités diffusées par chacun des sous-systèmes, pondérée par f(D). On obtient :

$$I_{LMA}(\boldsymbol{q}) = a\int f(D)P(\boldsymbol{q})S(\boldsymbol{q})\,dD$$

On ajuste alors le facteur de forme, le facteur de structure et la distribution de tailles f(D) jusqu'à obtenir un bon accord entre le spectre GISAXS calculé à partir du modèle et le spectre expérimental. Dans le cas présent, le facteur de forme utilisé est celui d'une sphéroïde de rapport hauteur/diamètre H/D dont l'expression analytique est donnée en **annexe N°1**. Le facteur de structure choisi est, pour les raisons évoquées plus haut, le facteur de structure « 2D » $S(q_y)$. La distribution de tailles dans le plan est supposée obéir à une loi log-normale de largeur à mi-hauteur w, centrée sur le diamètre moyen <D>. Les paramètres ajustables sont alors : <D>, w, C, η, le rapport moyen <H/D>, plus un facteur de proportionnalité a. Afin de déterminer la valeur de ces paramètres, un ajustement numérique itératif (dont la procédure est décrite en **annexe N°1**) a été effectué sur deux profils d'intensité diffusée tirés du spectre GISAXS corrigé des effets de transmission et d'absorption (Fig. III-6b). Les profils d'intensité diffusée suivant les deux axes de coupe sont représentés sur les figures III-7a et III-7b, ainsi que les courbes correspondant au meilleur ajustement.

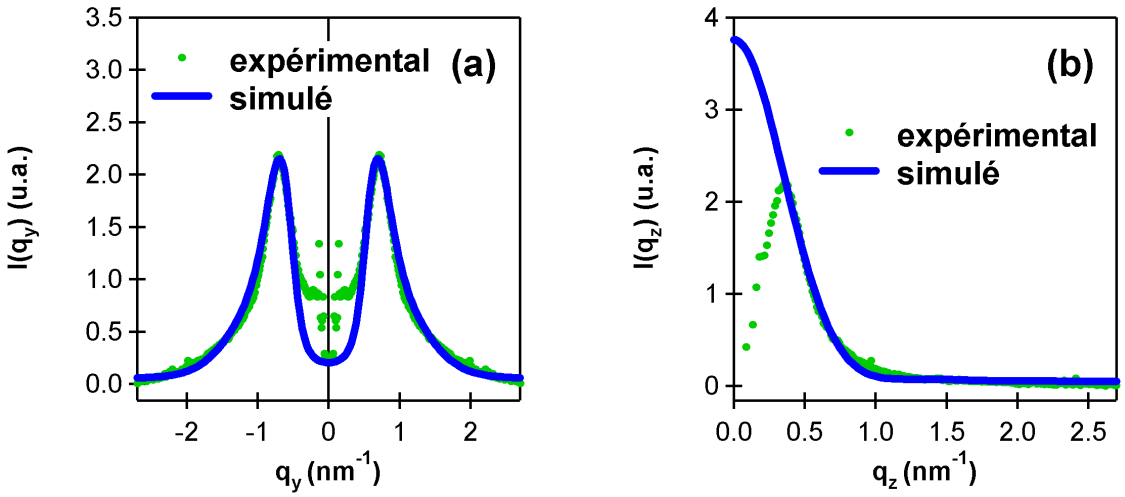

Figure III-7 : (a) Profils expérimental et simulé d'intensité diffusée suivant l'axe de coupe horizontal, (b) profils expérimental et simulé d'intensité diffusée suivant l'axe de coupe vertical.

Les valeurs obtenues pour <D>, w, C, η et <H/D> sont présentées dans le tableau III-2, ainsi que la distance entre agrégats dans le plan Λ_{xy} obtenue à partir de la position du maximum q_{max} du facteur de structure simulé ($\Lambda_{xy} = 2\pi / q_{max}$).

<D> (nm)	w (nm)	C	η	Λ_{xy} (nm)	<H/D>
3.1	1.5	2.5	0.35	7.8	2.0

Tableau III-2 : valeurs de <D>, w, C, η et <H/D> extraites de l'ajustement numérique (film AS 1.5 mm) et valeur de Λ_{xy} correspondante..

Le diamètre moyen obtenu de 3.1 nm est en accord avec les observations effectuées sur la figure III-1a, et le rapport <H/D> = 2 est bien celui d'agrégats « cigare ».

Dans le cas d'un arrangement « 3D » d'agrégats sphériques de diamètre D, encapsulés dans des coquilles de diamètre D' = C.D empilées avec la compacité η, la fraction volumique f d'agrégats vaut :

$$f = \eta / C^3 \quad \text{(Eq. III-1)}$$

Cette relation n'est pas rigoureusement valable ici, puisque les grandeurs extraites de l'ajustement sont relatives à la structure d'une assemblée d'agrégats sphéroïdaux dans le plan dans lequel elles sont distribuées. La valeur obtenue, f = 2.2%, bien qu'approximative et probablement sous-estimée, est caractéristique d'une faible concentration en agrégats.

Le GISAXS donne des informations structurales en accord avec l'analyse par TEM et AFM. Ces informations sont tout à fait complémentaires de celles obtenues grâce aux techniques d'imagerie locale car elles sont quantitatives et moyennées sur un très grand nombre d'agrégats (~10^{12}). C'est donc cette technique qui sera utilisée durant toute la suite de ce chapitre pour caractériser la topologie des films minces codéposés, à commencer par le film AB 1 mm.

b-Film mince AB 1mm

Les spectres GISAXS du film mince AS 1.5 mm ont été enregistrés sur la ligne DW31B du LURE pour plusieurs angles d'incidence.

Lorsque $\alpha \approx \alpha_c$:

Le spectre GISAXS enregistré au voisinage de l'angle critique présenté sur la figure III-8 montre la présence de deux taches (d'abscisse q_{ymax} et $-q_{ymax}$) symétriques par rapport au beam-stop et très proches de ce dernier qui témoignent de la présence d'agrégats faiblement corrélés spatialement supportés par le film mince. Ces deux taches sont plus distinctes du beam-stop que dans le cas du film mince AS 1.5 mm, ce qui suggère que les îlots sont plus proches les uns des autres dans le cas présent. Il est ici possible d'estimer la distance moyenne entre agrégats dans le plan et leur diamètre moyen en étudiant le profil d'intensité diffusée suivant un axe de coupe horizontal, ainsi que leur hauteur suivant un axe de coupe vertical d'abscisse q_{ymax}. Ces axes de coupe sont représentés sur la figure III-8.

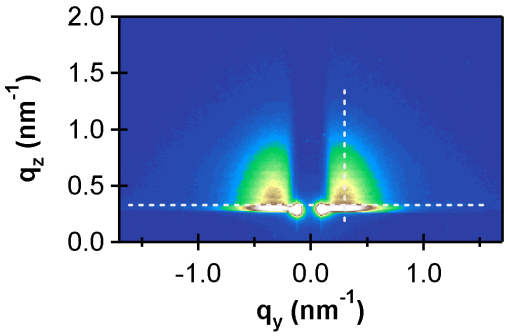

Figure III-8 : spectre GISAXS du film mince AB 1mm pour α = 0.22°. Les lignes pointillées représentent les directions de coupe.

Suivant l'axe horizontal (Fig. III-9a), le maximum du profil d'intensité en q_{ymax} est clairement visible. La valeur de la distance $\Lambda_{xy} \approx 2\pi/q_{ymax}$ entre agrégats est de 21 nm. Le diamètre moyen <D> des agrégats, estimé selon la méthode « du rayon de giration »[13], à

[13] L'emploi de la méthode du rayon de giration et la détermination de Λ_{xy} en utilisant la relation $\Lambda_{xy} \approx 2\pi/q_{ymax}$ sont légitimes dans le cas de faibles corrélations spatiales entre agrégats (annexe N°1) comme c'est le cas ici.

partir de la pente p_y de la partie décroissante de la fonction $LnI(q_y) = f(q_y^2)$ (Fig. III-9b) au voisinage de q_{ymax}^2 vaut : $\langle D \rangle \approx 2R_{gy} = 7.4$ nm. Suivant l'axe vertical (Fig. III-9c), la mesure de la pente p_z de la partie décroissante de la fonction $LnI(q_z) = f(q_z^2)$ (Fig. III-9d) permet d'estimer la valeur de la hauteur moyenne $\langle H \rangle$ des agrégats, telle que $\langle H \rangle \approx 2R_{gz} = 5.0$ nm. Le rapport $\langle H \rangle / \langle D \rangle$ vaut alors 0.67 : il est caractéristique d'agrégats « galet ».

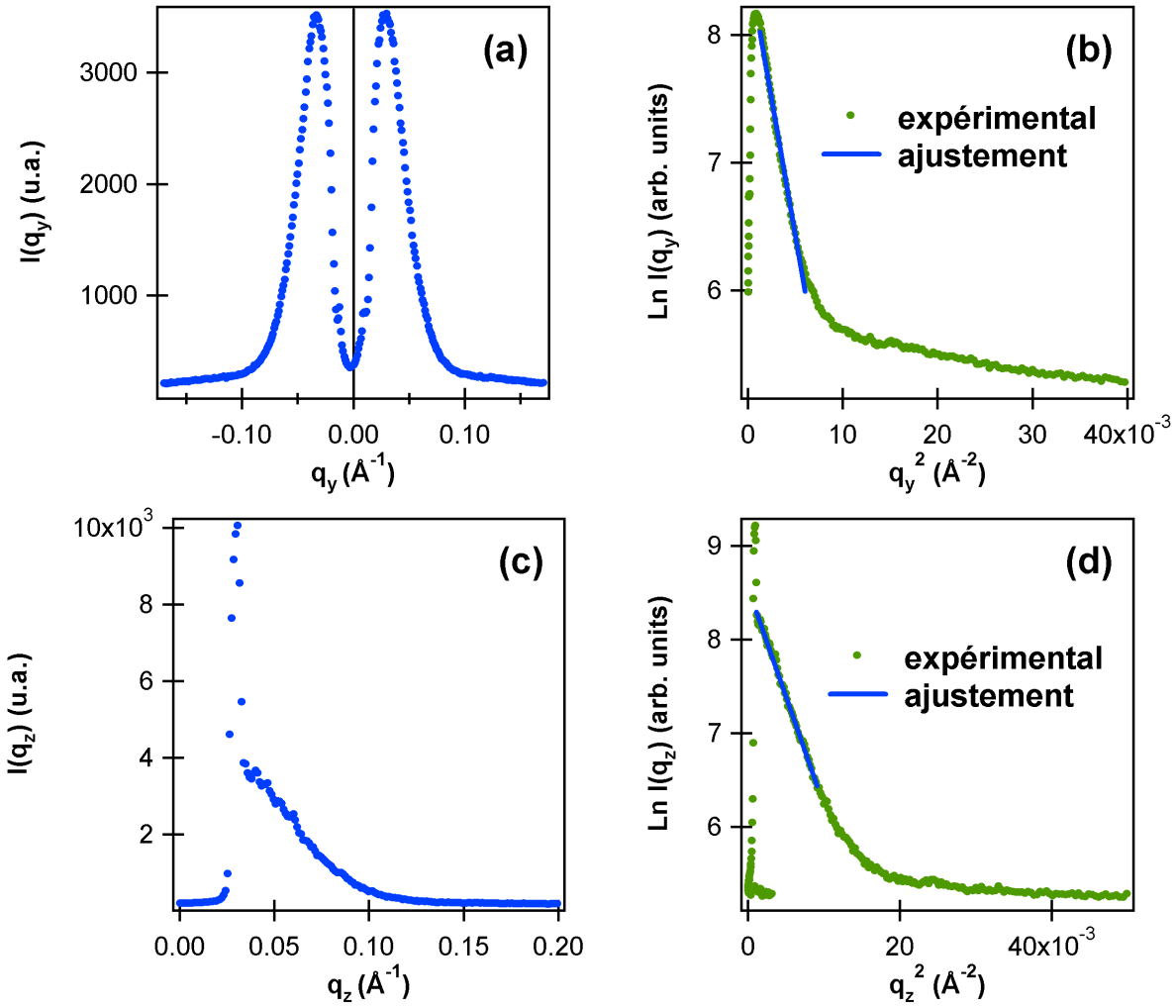

Figure III-9 : Film mince AB 1mm, angle critique : profils d'intensité diffusée et graphes de Ln I(q) = f(q^2), (a) et (b) suivant l'axe de coupe horizontal, (c) et (d) suivant l'axe de coupe vertical.

Lorsque $\alpha > \alpha_c$:

Sur le spectre GISAXS du film AB 1 mm enregistré pour un angle d'incidence supérieur à l'angle critique (Figure III-10a), on observe l'apparition d'un anneau résultant de la diffusion par des agrégats dispersés dans la matrice de BN.

Comme dans le cas du film AS 1.5 mm, la surface d'un échantillon AB 1 mm a été « nettoyée » à l'éthanol. L'effet d'un tel traitement est d'éliminer les îlots d'argent de la

surface du film, comme le montre la figure III-10b qui ne présente plus de taches liées à la diffusion par ceux-ci. La modification de l'aspect de l'anneau suite au « nettoyage » est encore une fois liée à la disparition du signal diffusé par les îlots. La morphologie et l'organisation des agrégats distribués dans la matrice diélectrique peuvent alors être déterminées de façon fiable à partir du spectre de l'échantillon « nettoyé ». Sur ce spectre, la forme annulaire de la figure de diffusion atteste de **corrélations spatiales entre agrégats à la fois dans le plan horizontal et suivant la direction de croissance du film mince,** c'est à dire d'une **organisation 3D** (à la différence du film AS 1.5 mm présentant une organisation plutôt 2D). Le facteur de structure approprié pour décrire l'organisation des agrégats est donc un facteur de structure « 3D », de la forme $S(q_y, q_z)$, dont l'expression est donnée en **annexe N°1**. Par ailleurs, la forme de l'anneau elliptique et allongée suivant l'axe horizontal est caractéristique d'agrégats « cigare ».

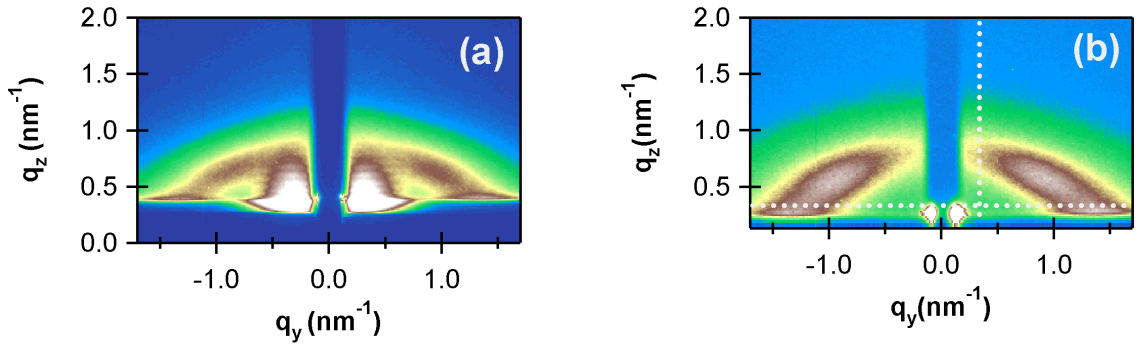

Figure III-10 : spectres GISAXS du film mince AB 1mm avec $\alpha = 0.30°$ (a) avant, (b) quelques minutes après nettoyage à l'éthanol (spectre corrigé des effets de transmission et d'absorption).

Une analyse quantitative du spectre a été effectuée selon la même méthode que pour le film AS 1.5 mm. Les profils d'intensité diffusée selon les axes de coupe horizontal et vertical sont représentés respectivement sur les figures III-11a et III-11b. Un ajustement analogue à celui détaillé plus haut a été réalisé, en utilisant le facteur de structure « 3D » $S(q_y, q_z)$, et le facteur de forme d'une sphéroïde. Les profils d'intensité diffusée simulés en utilisant les valeurs de a, <D>, w, C, η, et <H/D> extraites de l'ajustement, caractéristiques de la taille, de l'organisation et de la forme des agrégats sont présentées sur les figures III-11a et III-11b. Les valeurs de ces paramètres sont regroupées dans le tableau III-3, ainsi que la valeur de Λ_{xy} correspondante. Enfin, le spectre GISAXS 2D calculé à partir de ces valeurs (Fig. III-11c) montre que le modèle utilisé permet de reproduire correctement les données expérimentales sur tout le domaine angulaire considéré.

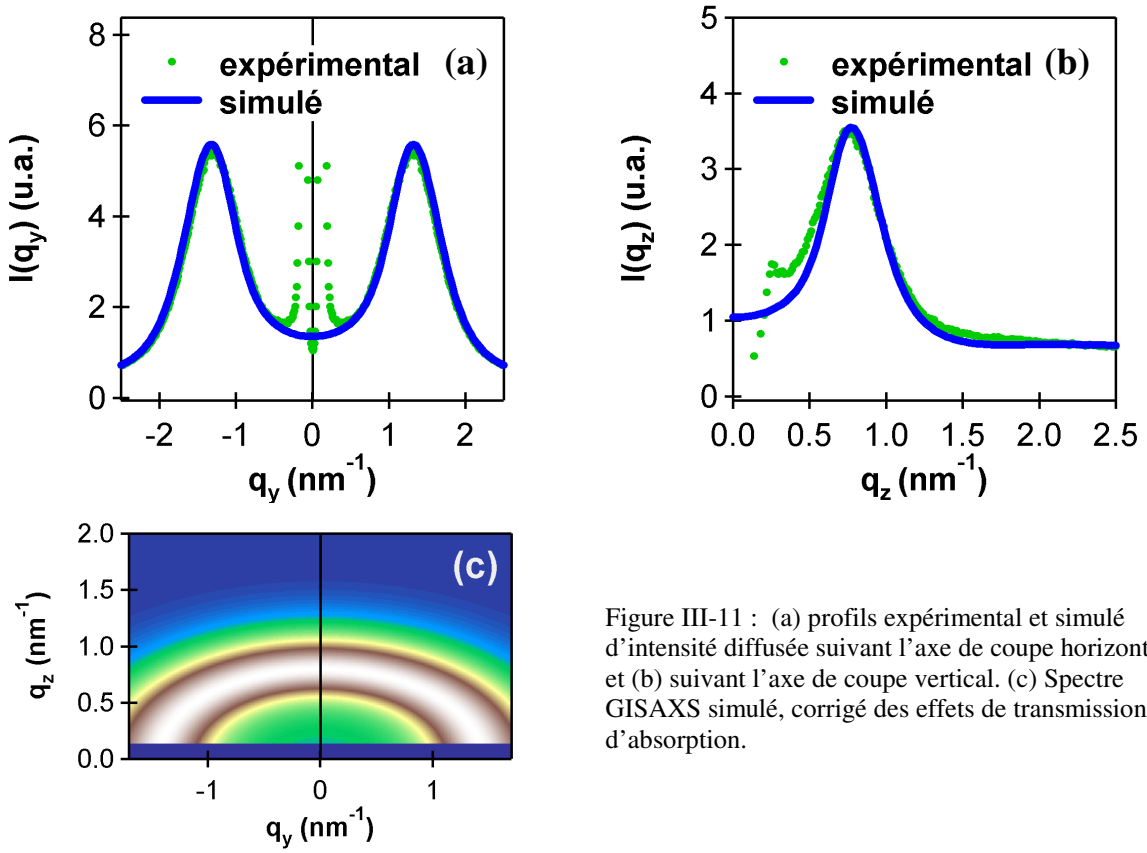

Figure III-11 : (a) profils expérimental et simulé d'intensité diffusée suivant l'axe de coupe horizontal, et (b) suivant l'axe de coupe vertical. (c) Spectre GISAXS simulé, corrigé des effets de transmission et d'absorption.

<D> (nm)	w (nm)	C	η	Λ_{xy} (nm)	<H/D>
2.7	0.8	1.4	0.36	4.0	1.8

Tableau III-3 : Valeurs de <D>, w, C, η et <H/D> extraites de l'ajustement numérique (film AB 1 mm) et valeur de Λ_{xy} correspondante.

Le rapport <H/D> = 1.8 est en accord avec la présence d'agrégats « cigare » dispersés dans la matrice. Notons que la distance entre agrégats dans le plan Λ_{xy} = 4.0 nm est très nettement inférieure à celle obtenue dans le cas du film AS 1.5 mm (7.8 nm), alors que le diamètre moyen des agrégats varie peu d'un film à l'autre (il est plus faible de 12% dans le cas du film AB 1mm). Ces résultats montrent que la densité d'agrégats est notablement plus élevée dans le cas du film AB 1 mm. On peut également estimer la fraction volumique f en utilisant l'équation III-1, qui est bien adaptée au cas d'une organisation 3D des agrégats ; on obtient ainsi f = 13%, c'est à dire une valeur plus élevée que dans le cas du film AS 1.5 mm (2,2%), malgré une largeur de barrette plus petite. Si la précision de la valeur obtenue dans le cas du film AS 1.5 mm est discutable, une fraction volumique plus élevée dans le cas du film AB 1 mm peut s'expliquer par la valeur de la vitesse de dépôt du BN (0.025 nm.s^{-1}) plus faible que celle du Si_3N_4 (0.07 nm.s^{-1}), la vitesse de pulvérisation de l'argent restant constante quel que soit le diélectrique.

Remarquons par ailleurs que la faiblesse des corrélations verticales entre agrégats dans le cas du film AS 1.5 mm peut s'expliquer par une distance inter-agrégats élevée suivant la direction de croissance et non négligeable devant l'épaisseur du film, liée à une fraction volumique plus faible que dans le cas du film AB 1 mm pour lequel les corrélations verticales sont nettement observables bien qu'atténuées par rapport aux corrélations latérales du fait de l'épaisseur finie du film.

Notons que, selon un mécanisme dont la cinétique est assez lente, la formation d' îlots se renouvelle après nettoyage, comme le montre le spectre GISAXS présenté sur la figure III-12a enregistré deux jours après nettoyage, sur lequel les taches liées à l'existence de gros îlots sont réapparues. Cette formation d' îlots peut être évitée à condition de recouvrir la couche composite in-situ immédiatement après la fin du co-dépôt, comme le montre la figure III-12b.

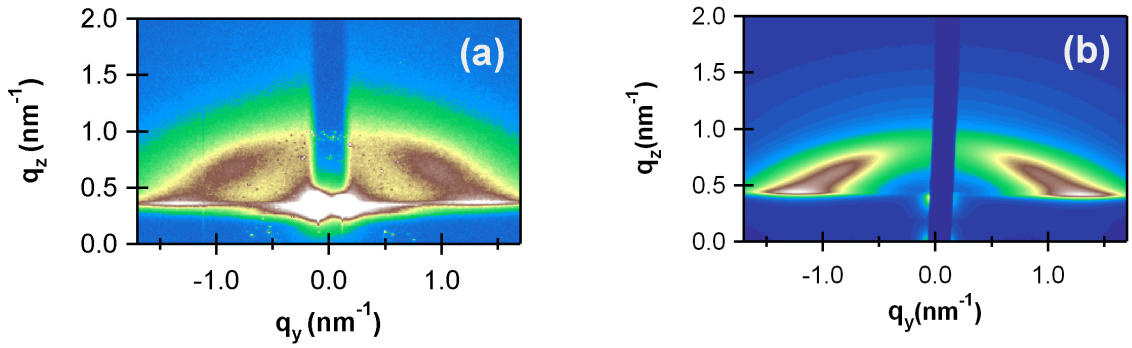

Figure III-12 : Spectres GISAXS au-delà de l'angle critique : (a) du film AB 1mm enregistré 2 jours après nettoyage à l'éthanol, (b) d'un film Ag-BN co-déposé (l_{Ag} = 1.5 mm) recouvert in-situ immédiatement après la fin du co-dépôt par une couche de BN.

Résumé

Hormis les différences d'organisation, vraisemblablement liées à des différences de concentrations, les films AS 1.5 mm et AB 1 mm présentent des caractéristiques comparables : ils consistent tous deux en une couche composite contenant des agrégats d'argent nanométriques de forme « cigare » (de rapport <H/D> peu différents et voisins de 2) répartis dans la matrice diélectrique, avec une faible fraction volumique (au plus de l'ordre de 15%). Une telle morphologie des agrégats résulte d'un mécanisme de croissance colonnaire propre au co-dépôt. La couche composite supporte des agrégats d'argent de forme « galet », dont la taille est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Ces îlots, peu adhérents, sont vraisemblablement formés par diffusion d'atomes d'argent provenant des agrégats « cigare » proches de la surface. Leur formation peut être évitée moyennant un recouvrement de la couche composite in-situ juste après la fin du co-dépôt par une couche diélectrique.

B-Propriétés optiques

a-Description des spectres expérimentaux

La figure III-13 représente les spectres de transmission en incidence normale des films AS 1.5 mm et AB 1 mm. Chaque spectre présente une unique bande d'absorption, apparaissant à une longueur d'onde quasiment identique : elle se situe à 420 nm (resp. 415 nm) dans le cas du film AS 1.5 mm (resp. AB 1 mm). Notons par ailleurs qu'elle est plus intense dans le cas du film AB 1 mm ce qui peut s'expliquer par une concentration en argent plus élevée.

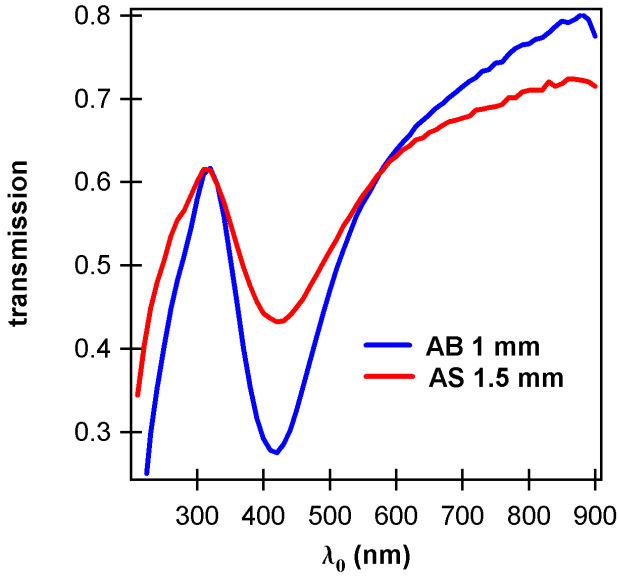

Figure III-13 : Spectres de transmission en incidence normale des films AS 1.5 mm et AB 1.0 mm.

b-Interprétation des spectres expérimentaux

La bande de résonance observée sur chaque spectre résulte de l'excitation du mode de résonance plasmon (1,1) des agrégats. Les simulations effectuées dans le chapitre I prévoient notamment que la forme des agrégats influe notablement sur la position de ce mode. La présence d'une unique bande d'absorption dans chaque spectre est donc a priori surprenante : l'existence de deux familles d'agrégats de formes notablement différentes (« cigare » dispersés dans la matrice et « galet » à la surface du film) devrait conduire à l'apparition de deux bandes d'absorption, associées à chacune des familles. Il apparaît donc nécessaire de clarifier l'origine de l'unique bande observée, dans un premier temps à l'aide de simulations utilisant le modèle de Maxwell-Garnett telles que celles effectuées dans le chapitre I. Notons à ce stade que pour des fractions volumiques comprises entre 0 et 15%, ces simulations prévoient que la position du mode (1,1) d'une couche nanocomposite céramique-métal est quasi indépendante de f (Fig. I-12b) : le maximum du coefficient d'absorption k se décale

vers le rouge de seulement 15 nm lorsque f varie de 0 à 15%. Dans le cas des films minces co-déposés étudiés ici, la fraction volumique des agrégats dispersés en matrice est effectivement comprise dans cette gamme. Le choix de la valeur de f à utiliser lors des simulations visant à reproduire la réponse optique des films co-déposés a donc peu d'influence : pour plus de simplicité, on utilisera dans un premier temps la valeur de 10%.

Pour des agrégats d'argent sphériques (H/D = 1) dispersés dans une matrice de Si_3N_4 (resp. BN), avec une fraction volumique de 10%, les simulations effectuées dans le chapitre I prévoient la présence d'une résonance plasmon [mode (1,1), voir Fig. I-14] à 510 nm (resp. 480 nm). Pour des agrégats de forme « cigare », ces simulations prévoient l'apparition du mode (1,1) à une plus faible longueur d'onde que celui d'agrégats sphériques. Une bande d'absorption expérimentale située à 420 nm (resp. 415 nm) suggère donc une résonance plasmon associée aux agrégats « cigare » dispersés dans la matrice. Si la contribution de ces derniers est donc probable, la possibilité d'une contribution des agrégats « galets » distribués en surface reste tout de même à étudier. En se basant sur les résultats du chapitre I, on s'attend à ce que la bande d'absorption associée au mode (1,1) d'agrégats « galet » soit décalée vers le rouge par rapport à celle d'agrégats sphériques (Figs. I-13a et I-14). Ainsi, le mode (1,1) d'agrégats « galet » dispersés dans une matrice de Si_3N_4 (resp. BN) est donc attendu au delà de 510 nm (resp. 480 nm). Toutefois, les agrégats « galets » peuvent être considérés en première approximation comme baignant dans un milieu d'indice intermédiaire entre celui de la matrice ($n_{Si3N4} = 2.0$ ou $n_{BN} = 1.8$) qui les supporte et celui de l'air ($n_{air} = 1$) qui les entoure **[Kreibig]**. Etant donné qu'une diminution d'indice induit un décalage vers les faibles longueurs d'onde des bandes d'absorption (voir paragraphe **I-3-D-b**), il est possible que le mode (1,1) des agrégats « galets » apparaisse à une longueur d'onde inférieure à 510 nm (resp. 480 nm), cette contribution se superposant à celle des agrégats « cigare » noyés dans la matrice. Par conséquent, la bande d'absorption observée expérimentalement peut être due à l'une ou l'autre des deux familles d'agrégats ou bien résulter des contributions des deux.

Comme démontré dans le chapitre I, il est possible d'influer sur la position du mode de résonance plasmon (1,1) en modifiant la nature de l'environnement des agrégats. Ainsi, si l'on recouvre de Si_3N_4 les agrégats « galet » répartis à la surface du film AS 1.5 mm, induisant ainsi une augmentation de l'indice de leur environnement, leur mode (1,1) doit se décaler vers le rouge[14]. L'environnement des agrégats « cigare » initialement dispersés dans la matrice de Si_3N_4 doit quant à lui rester inchangé, tout comme la position de leur mode (1,1). Ainsi, si l'unique bande d'absorption observée expérimentalement résulte effectivement

[14] en supposant que la forme des agrégats « galet » n'est pas modifiée par le dépôt de la couche de recouvrement.

de superposition des modes (1,1) des deux familles, le recouvrement des agrégats de surface doit provoquer la séparation de cette bande en deux bandes distinctes : l'une correspondant aux agrégats « cigare » plongés dans la matrice de Si_3N_4, située à une position spectrale voisine de celle de la bande unique initiale et d'amplitude moindre, et l'autre, décalée vers le rouge, correspondant aux agrégats « galet » baignant désormais dans du Si_3N_4. Par ailleurs, le recouvrement d'un échantillon « nettoyé » ne présentant donc pas d'îlots ne doit pas provoquer l'apparition d'une seconde bande d'absorption. C'est effectivement ce que l'on observe, comme le montre la figure III-14, qui représente les spectres de transmission en incidence normale du film AS 1.5 mm : brut, recouvert d'une couche de Si_3N_4 de 20 nm d'épaisseur, ou nettoyé à l'éthanol puis recouvert quelques minutes plus tard.

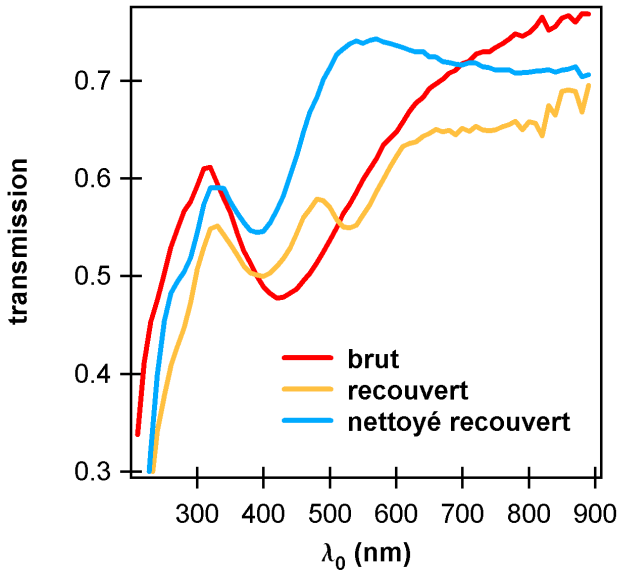

Figure III-14 : Spectres de transmission en incidence normale de trois échantillons AS 1.5 mm : brut, recouvert d'une couche de Si_3N_4, nettoyé à l'éthanol puis recouvert quelques minutes plus tard d'une couche de Si_3N_4.

Suite au dépôt de la couche de recouvrement sur le film brut, on observe bien deux bandes d'absorption : l'une située à 395 nm correspondant au mode (1,1) des agrégats « cigare », l'autre située à 525 nm correspondant au mode (1,1) des agrégats « galet ». Celle-ci n'est pas présente sur le spectre du film nettoyé puis recouvert d'une couche de Si_3N_4, ce qui confirme que les îlots initialement présents à la surface du film brut ont bien été enlevés suite au « nettoyage », et que la formation de nouveaux îlots n'a pas eu lieu. Ces résultats montrent donc que l'unique bande d'absorption du film AS 1.5 mm brut résulte des contributions des deux familles d'agrégats. Le fait que la bande de résonance du film AS 1.5 mm non recouvert (à 420 nm) soit voisine de celle du film AB 1 mm (415 nm) suggère plusieurs remarques :

- **la position spectrale du mode (1,1) des agrégats « cigare » doit être quasiment la même dans le cas des deux films**, ce qui suppose que les différences d'indice du BN et du Si_3N_4 (resp. 1.8 et 2) et les différences de morphologie traduites par le rapport <H/D> des agrégats dispersés dans les matrices de BN et de Si_3N_4 (resp. 1.8 et 2) sont trop faibles pour influer de manière notable la position du mode (1,1), ou bien que

leurs effets se compensent. Les simulations effectuées dans le chapitre I confortent ces hypothèses : pour une forme d'agrégats donnée, un faible décalage (de 30 nm) vers le rouge de la position spectrale du mode (1,1) est attendu lorsque l'indice augmente de 1.8 à 2, alors que dans une matrice donnée, un faible décalage (de 10 nm) vers le bleu est attendu lorsque H/D augmente de 1.8 à 2.

- **le mode (1,1) des agrégats « galet » apparaît à une position dépendant peu de la nature du film composite (Ag-BN ou Ag-Si_3N_4) qui les supporte.** De la même façon que ci-dessus, ce comportement pourrait s'expliquer par une influence faible des différences de morphologies et d'indice d'un film à l'autre ou bien une compensation de leurs effets.

c-Spectres de transmission en incidence oblique

En incidence oblique et pour une polarisation P de l'onde incidente, une deuxième bande d'absorption apparaît, comme le montre la figure III-15 qui représente les spectres de transmission en incidence normale et oblique du film AS 1.5 mm. Cette deuxième bande est située à une longueur d'onde plus grande que celle associée au mode (1,1) des deux familles d'agrégats, et correspond donc au mode de résonance (1,0) des agrégats « cigare », d'après les simulations présentées dans le chapitre I. Dans le cas d'agrégats « galet », ces simulations prévoient que le mode (1,0) se situe à une longueur d'onde plus faible que le mode (1,1). Le mode (1,0) des îlots est ici invisible car vraisemblablement situé dans l'ultra violet, dans une gamme de longueurs d'ondes où la matrice de Si_3N_4 est elle aussi fortement absorbante.

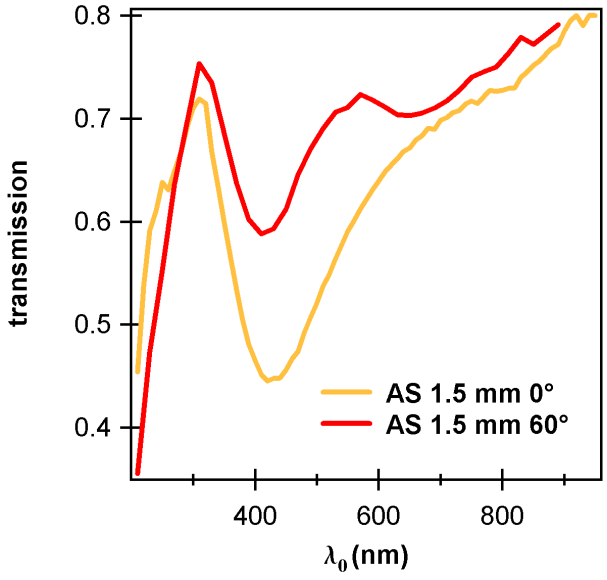

Figure III-15 : Spectres de transmission en incidence normale et oblique (60°) en polarisation P du film AS 1.5 mm.

Résumé

Les spectres de transmission en incidence normale des films minces AS 1.5 mm et AB 1 mm présentent une unique bande d'absorption qui résulte de la contribution des modes de résonance (1,1) des agrégats « cigare » dispersés dans la matrice diélectrique et des agrégats « galet » supportés par le film composite. Cette bande d'absorption apparaît à une position semblable (420 et 415 nm) quel que soit le film considéré, en accord avec les valeurs de l'indice de réfraction du BN et du Si_3N_4, avec le rapport H/D des différents agrégats présents et la faible différence entre les fractions volumiques.

3-Influence de la quantité d'argent déposée et de la nature de la cible diélectrique

Afin d'étudier l'influence de la nature de la cible diélectrique utilisée (BN ou Si_3N_4) et de la quantité d'argent déposée sur la structure et les propriétés optiques des films composites Ag-diélectrique, des films AS 2.5 mm et AB 1.5 mm ont été élaborés. Ces films, dont les conditions d'élaboration sont présentées dans le tableau III-1, ont fait l'objet d'une caractérisation structurale par des mesures de GISAXS et d'une caractérisation optique, identiques à celles réalisées pour les films AS 1.5 mm et AB 1 mm.

A-Etude structurale

Les spectres GISAXS des deux films enregistrés à l'angle critique et au delà de l'angle critique présentent des caractéristiques comparables à celles des films AS 1.5 mm et AB 1 mm, suggérant l'existence de deux familles d'agrégats : des îlots supportés à la surface de la couche composite, et des agrégats dispersés dans la matrice diélectrique. Les spectres GISAXS des films AS 2.5 mm et AB 1.5 mm enregistrés au delà de l'angle critique ont fait l'objet d'une analyse identique à celle effectuée pour les deux films précédents. Les valeurs des paramètres extraites de cette analyse pour les quatre films étudiés sont regroupées dans le tableau III-4, ainsi que les valeurs de Λ_{xy} correspondantes.

Film	<D> (nm)	w (nm)	C	η	Λ_{xy} (nm)	<H/D>	f (%)
AS 1.5 mm	3.1	1.5	2.5	0.35	7.8	2.0	2.2
AS 2.5 mm	4.5	1.5	1.9	0.23	8.6	1.7	3.4
AB 1 mm	2.7	0.8	1.4	0.36	4.0	1.8	13
AB 1.5 mm	3.3	1.1	1.3	0.49	4.3	1.8	22

Tableau III-4 : Valeurs de <D>, w, C, η et <H/D> extraites des ajustements numériques effectués sur les spectres GISAXS au delà de l'angle critique, pour les films AS 1.5 mm, AS 2.5 mm, AB 1mm, et AB 1.5 mm, en utilisant la méthode décrite en III-2-A-a. Les valeurs de Λ_{xy} et de f (calculée à partir de la relation III-1) ont été ajoutées.

a-Influence de l_{Ag} pour une cible de nature donnée

Quelle que soit la nature de la cible, l'augmentation de l_{Ag} induit un grossissement des agrégats dans le plan du substrat, ainsi qu'une légère augmentation de Λ_{xy}. On observe de plus une légère diminution de <H/D> dans le cas d'une cible de Si_3N_4, alors que cette grandeur n'évolue pas dans le cas d'une cible de BN. La fraction volumique f augmente avec l_{Ag}.

L'influence de la quantité de métal déposée sur la taille, la forme et la répartition des agrégats a fait l'objet de nombreuses études dans le cas de dépôts (alternés) d'une espèce métallique sur substrat diélectrique **[Venables1984, Henry1998, Campbell1997]**. Lors des premiers stades de croissance, les atomes incidents diffusent à la surface du substrat jusqu'à rencontrer un défaut ou un autre adatome, ils forment alors un germe qui va croître par capture d'autres atomes métalliques. Durant cette étape dite de « germination-croissance », l'apport d'adatomes métalliques provoque une augmentation du nombre d'agrégats par unité de surface (ou densité surfacique d'agrégats) ainsi qu'une augmentation de leur taille. Lorsque la fraction de la surface couverte par les agrégats (ou taux de couverture) dépasse une valeur critique, ces derniers peuvent coalescer. Le phénomène de coalescence **[Nichols1966]** consiste en la rencontre de deux (ou plus) agrégats fixes (coalescence statique) ou mobiles sur la surface (coalescence dynamique)[15], qui forment alors une unique entité plus grosse, et de manière générale plus étalée dans le plan (rapport H/D plus faible) que les agrégats qui l'ont formé. Lorsque le régime de coalescence est établi, une augmentation de la quantité de métal déposée induit donc une diminution de la densité surfacique d'agrégats (et par conséquent une augmentation de la distance Λ_{xy} qui les sépare) ainsi qu'une augmentation de leur diamètre et une diminution du rapport H/D moyen.

[15] La valeur de la valeur critique du taux de couverture dépend notamment de la nature (statique ou dynamique) du phénomène de coalescence, et donc du coefficient de diffusion des agrégats sur la surface.

Dans le cas des films AS 1.5 mm et AS 2.5 mm, pour lesquels on observe une augmentation de Λ_{xy} et de <D> lorsque l_{Ag} augmente, il est donc vraisemblable que le régime de coalescence soit établi, ce qui pourrait aussi expliquer la diminution de H/D. Dans le cas des films AB 1 mm et AB 1.5 mm, il est probable que le régime de coalescence soit établi aussi. Toutefois, aucune diminution de H/D n'est à noter lorsque l_{Ag} augmente, ce qui pourrait être lié à un effet de concentration. En effet, dans le cas de films minces C-Fe co-déposés, une nette augmentation de <H/D> a été observée lorsque la largeur l_{Fe} de la barrette de fer employée augmente **[Babonneau]** (la concentration en fer variant de 10 à 75 at%). Ce comportement est expliqué par l'accroissement avec l_{Fe} de la fraction de la surface du film en cours de croissance couverte par les faces émergeantes des agrégats, qui implique une augmentation de la probabilité de capture des atomes métalliques incidents par ces agrégats, favorisant ainsi leur croissance colonnaire au détriment de la formation de nouveaux germes.

Dans le cas de nos films minces, un tel comportement n'est pas observé, peut être à cause d'une compétition entre effets de coalescence et de concentration. Dans le cas des films AS 1.5 mm et AS 2.5 mm, en particulier, il est possible que l'effet de l'augmentation du taux de couverture des faces émergeantes des agrégats avec l_{Ag} soit trop faible pour surclasser celui des phénomènes de coalescence. Afin de tester l'hypothèse de l'existence d'une compétition entre effets liés à la coalescence et à l'augmentation du taux de couverture des faces émergeantes des agrégats, il aurait été nécessaire de faire varier la quantité d'argent déposée dans une plus large gamme.

b-Influence de la nature de la cible pour l_{Ag} donné

Afin d'étudier l'influence de la nature de la cible, on peut comparer les valeurs des grandeurs structurales associées à deux films co-déposés en utilisant une barrette métallique de même largeur : les films AS 1.5 mm et AB 1.5 mm. La fraction volumique est plus forte dans le cas du film AB 1.5 mm que pour AS 1.5 mm, ce qui s'explique encore une fois par la valeur plus élevée du rapport des vitesses de dépôt de l'argent et du diélectrique dans le cas où ce dernier est du BN. Compte tenu de la fraction volumique plus forte dans le cas du film AB 1.5 mm, on pourrait s'attendre à ce que les agrégats y soient nettement plus gros. Cependant, <D> est peu différent d'un film à l'autre (l'écart est de seulement 10%). Remarquons de plus que Λ_{xy} est 1.8 fois plus grande dans le cas du film AS 1.5 mm. Ce comportement particulier de <D> et de Λ_{xy} est caractéristique d'une diffusion d'argent (sous forme d'atomes ou d'agrégats) plus difficile sur une surface de BN que sur une surface de Si_3N_4.

B-Propriétés optiques

Les spectres de transmission en incidence normale des quatre films étudiés présentent tous une unique bande d'absorption dont les positions sont présentées dans le tableau III-5.

Film	AS 1.5 mm	AS 2.5 mm	AB 1mm	AB 1.5 mm
position (nm)	420	420	415	430

Tableau III-5 : Position des bandes d'absorption des films minces AS 1.5 mm, AS 2.5 mm, AB 1mm, et AB 1.5 mm

La position de la bande d'absorption diffère peu d'un échantillon à l'autre. L'influence de l_{Ag} (dans la gamme de valeurs mises en jeu) et de la nature de la cible diélectrique (BN ou Si_3N_4) sur la structure des films minces élaborés est donc insuffisante pour modifier de manière notable la position de cette bande de résonance, en accord qualitatif avec les prévisions du modèle de Maxwell-Garnett. Les simulations effectuées en utilisant ce modèle prévoient par exemple que la diminution du rapport H/D d'agrégats d'argent dispersés dans une matrice de Si_3N_4 de 2 à 1.7, couplée à une augmentation de f de 2.2 à 3.4% (ordre de grandeur estimé des fractions volumiques des films AS 1.5 mm et AS 2.5 mm) doit induire un (faible) décalage vers le rouge de 5 nm.

Résumé

L'étude de la structure des films minces co-déposés Ag-BN et Ag-Si_3N_4 (présentant deux familles d'agrégats : agrégats « cigare » dispersés dans la matrice diélectrique et îlots « galet » en surface) élaborés en utilisant des barrettes d'argent de largeur l_{Ag} différentes montre des variations de la taille, forme et répartition des agrégats « cigare » dispersés dans la matrice diélectrique en fonction de la nature de cette dernière et de l_{Ag}. Ces variations suggèrent l'existence de phénomènes de coalescence durant la croissance de ces films et montrent que la diffusion d'argent est plus difficile sur une surface de BN que sur une surface de Si_3N_4. Les variations observées restent toutefois faibles, notamment en ce qui concerne le rapport <H/D> des agrégats qui reste voisin de 2 quelle que soit la nature de la cible diélectrique. Ces variations sont insuffisantes pour affecter de manière notable la réponse optique des films élaborés, en accord avec les prévisions du modèle de Maxwell-Garnett.

4-Influence des conditions d'assistance

Afin d'étudier l'influence des conditions d'assistance sur la structure et les propriétés optiques de dépôts BN/Ag-BN/BN (notés BABB) et Si_3N_4/Ag-Si_3N_4/Si_3N_4 (notés SASS)[16], dont les conditions d'élaboration sont présentées dans le tableau III-1, trois types d'assistance différents ont été utilisés durant l'étape de co-dépôt :

- Une assistance dans des conditions « standard » par un faisceau d'ions azote d'énergie 50 eV et d'intensité 40 mA. Les films obtenus dans ces conditions sont notés : SASS N40 et BABB N40.
- Une assistance par un mélange azote (5 sccm) – argon (10 sccm), d'énergie 50 eV et d'intensité 40 mA. Les films obtenus dans ces conditions sont notés : SASS NAr40 et BABB NAr40.
- Une assistance par un faisceau d'ions azote d'énergie 50 eV plus intense, d'intensité 80 mA. Les films correspondants sont notés : SASS N80 et BABB N80.

A-Etude structurale

La figure III-16 rassemble les spectres GISAXS obtenus au delà de l'angle critique pour ces six échantillons. Les mesures ont été effectuées sur la ligne D2AM de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Remarquons à ce stade qu'aucun de ces spectres ne présente de tache de diffusion intense ramassée autour de l'origine de l'espace réciproque telles que celles observées dans le cas des films AS 1.5 mm et AB 1 mm. La formation d'îlots d'argent volumineux en surface a donc bien été évitée grâce au dépôt de la couche diélectrique de recouvrement. Hormis cette différence, l'allure des spectres est analogue à celle observée dans le cas des films AS 1.5 mm et AB 1 mm, et caractéristique de petits agrégats de forme « cigare » : la figure de diffusion de chaque film SASS présente deux taches elliptiques aplaties symétriques par rapport au beam-stop (typique d'une organisation 2D), alors que dans le cas des films BABB, on observe un anneau aplati (typique d'une organisation 3D). La forme de cet anneau, comme la forme et la position des taches de diffusion dans le cas des films SASS, évolue en fonction des conditions d'assistance, ce qui suggère que ces dernières influent notablement sur la forme et la répartition des agrégats dans la matrice diélectrique.

[16] Contrairement aux échantillons AB et AS, les co-dépôts sont suivis d'un dépôt de matrice seule, dans le but d'éviter la formation d'îlots en surface.

a-Influence de la composition du faisceau d'assistance

Quelle que soit la nature de la matrice diélectrique et pour une intensité donnée du faisceau d'assistance (40 mA), l'adjonction d'ions argon au faisceau d'assistance induit un aplatissement des structures constituant le spectre de diffusion : dans le cas d'une matrice de BN, on assiste par exemple à un aplatissement de l'anneau qui suggère qu'une assistance par un faisceau d'ions azote et argon conduit à la formation d'agrégats de forme « cigare » plus prononcée que lorsque le co-dépôt est assisté par un faisceau d'azote pur (voir **annexe N°1**). Afin de quantifier l'influence de la composition du faisceau d'assistance notamment sur la forme et la taille des agrégats, les spectres GISAXS des films SASS N40, SASS NAr40, BABB N40 et BABB NAr40 ont été analysés suivant la procédure utilisée en III-2-A-a. Les valeurs des paramètres structuraux extraites sont regroupées dans le tableau III-6.

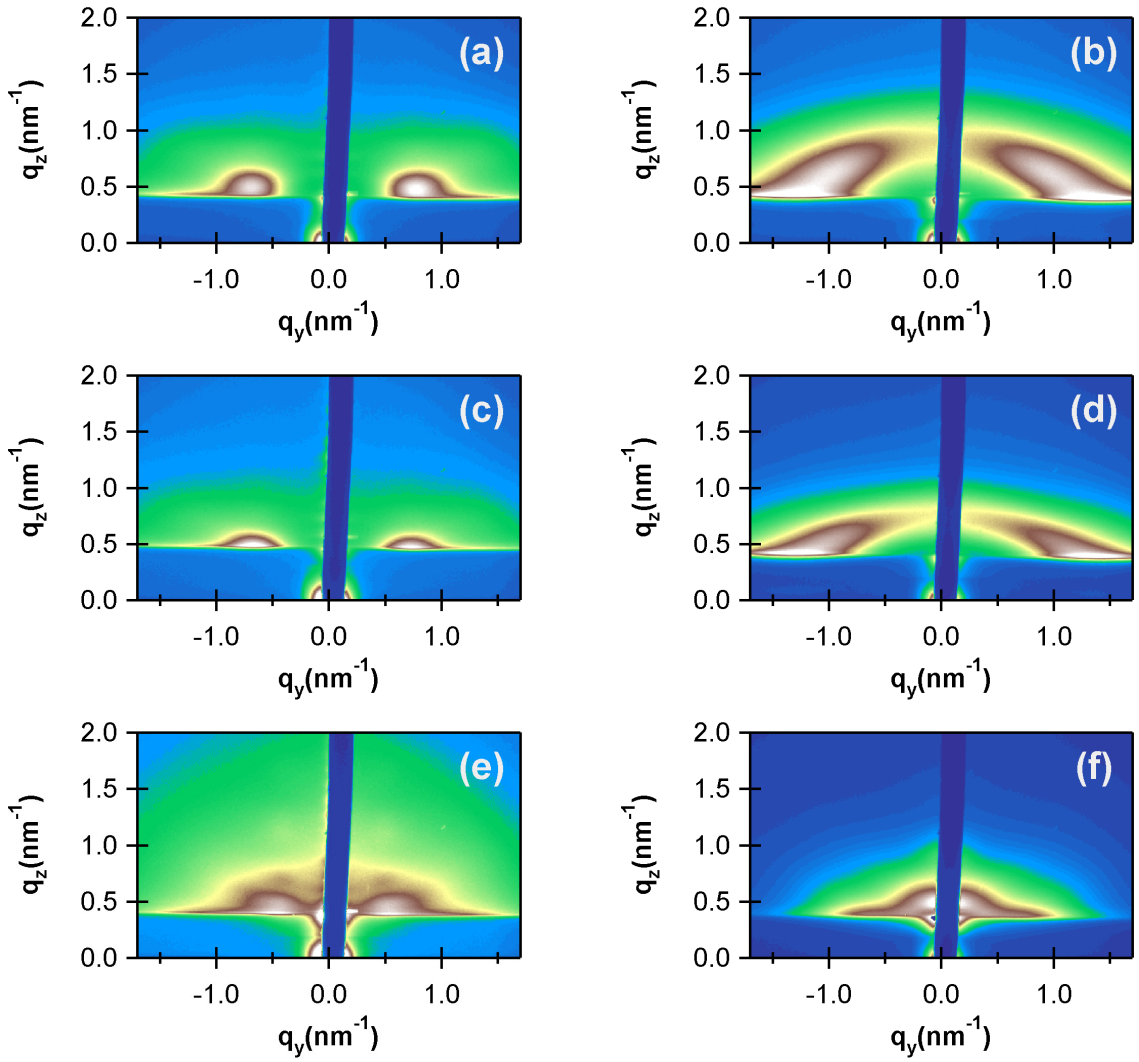

Figure III-16 : Spectres GISAXS des films minces SASS et BABB au delà de l'angle critique : (a) SASS N40, (b) BABB N40, (c) SASS NAr40, (d) BABB NAr40, (e) SASS N80, (f) BABB N80.

Film	<D> (nm)	w (nm)	C	η	Λ_{xy} (nm)	<H/D>	f (%)
SASS N40	3.5	1.2	2.2	0.34	7.8	2	3.2
SASS NAr40	3.5	1	2.4	0.32	8.4	2.7	2.3
BABB N40*	2.2	0.9	1.7	0.38	3.9	1.8	7.7
BABB NAr40	2.1	0.7	2.0	0.39	4.7	2.1	4.9

Tableau III-6 : Valeurs de <D>, w, C, η et <H/D> extraites des ajustements numériques effectués sur les spectres GISAXS au delà de l'angle critique, pour les films SASS N40, SASS NAr40, BABB N40 et BABB NAr40, en utilisant la méthode décrite en IV-2-A-a. Valeurs de Λ_{xy} et f (calculée à partir de l'Eq. III-1) correspondantes.

Quelle que soit la nature du diélectrique déposé, l'adjonction d'argon n'induit aucune variation notable de la taille moyenne des agrégats dans le plan. Elle provoque en revanche, et comme déjà signalé, une augmentation de leur rapport <H/D>. L'argon, plus lourd que l'azote, permet vraisemblablement un transfert d'énergie cinétique plus efficace vers les atomes de la surface en cours de croissance, et y facilite ainsi notamment la diffusion des atomes d'argent. Ceci facilite la capture de ces atomes par des agrégats colonnaires et favorise leur croissance au détriment du piégeage sur la surface diélectrique. La croissance de nouveaux agrégats entre les colonnes étant défavorisée, la largeur de la distribution de tailles dans le plan doit décroître, alors que la distance moyenne entre agrégats dans le plan de la couche doit augmenter, ce qui est effectivement le cas ici. Notons enfin que l'assistance à l'argon induit une diminution de f, qui pourrait résulter de la pulvérisation préférentielle des atomes d'argent de la surface en cours de croissance par les ions argon.

b-Influence de l'intensité du faisceau d'assistance

Le spectre d'intensité diffusée du film SASS N80 présente lui aussi deux taches symétriques par rapport au beam-stop mais plus proches de l'origine de l'espace réciproque que dans le cas des deux autres films SASS. De même dans le cas du film mince BABB N80, on observe toujours un anneau, mais le maximum d'intensité se situe à faible valeur de q c'est-à-dire dans une zone de l'espace réciproque perturbée par la présence du beam-stop et par la réflexion du faisceau direct. Pour ces raisons, il a été impossible de tirer des informations quantitatives des spectres des films SASS N80 et BABB N80. Néanmoins,

* Les valeurs des paramètres obtenues pour ce film diffèrent de celles obtenues pour le film AB 1 mm. En particulier, f vaut 7.7% dans le cas du film BABB N40 et 13% pour le film AB 1 mm, alors que les deux films ont été déposés en utilisant des barrettes de 1 mm. Une incertitude, dont l'importance relative est d'autant plus grande que la largeur de barrette est plus faible, subsiste néanmoins sur la vitesse de dépôt de l'argent. Cette incertitude est due à l'état de la zone pulvérisée de la barrette (déformation, largeur de cette zone), qui évolue vraisemblablement d'une série de dépôts à l'autre. Les seuls échantillons comparables sont donc ceux élaborés au cours d'une même série de dépôt, ce qui n'est pas le cas pour les films BABB et AB.

l'allure des ces spectres montre que l'augmentation de l'intensité du faisceau d'assistance (azote) induit un accroissement de la distance entre agrégats dans le plan de la couche, voire l'augmentation de leur taille.

B-Propriétés optiques

a-Incidence normale

Les spectres de transmission en incidence normale des six films SASS et BABB sont regroupés sur la figure III-17.

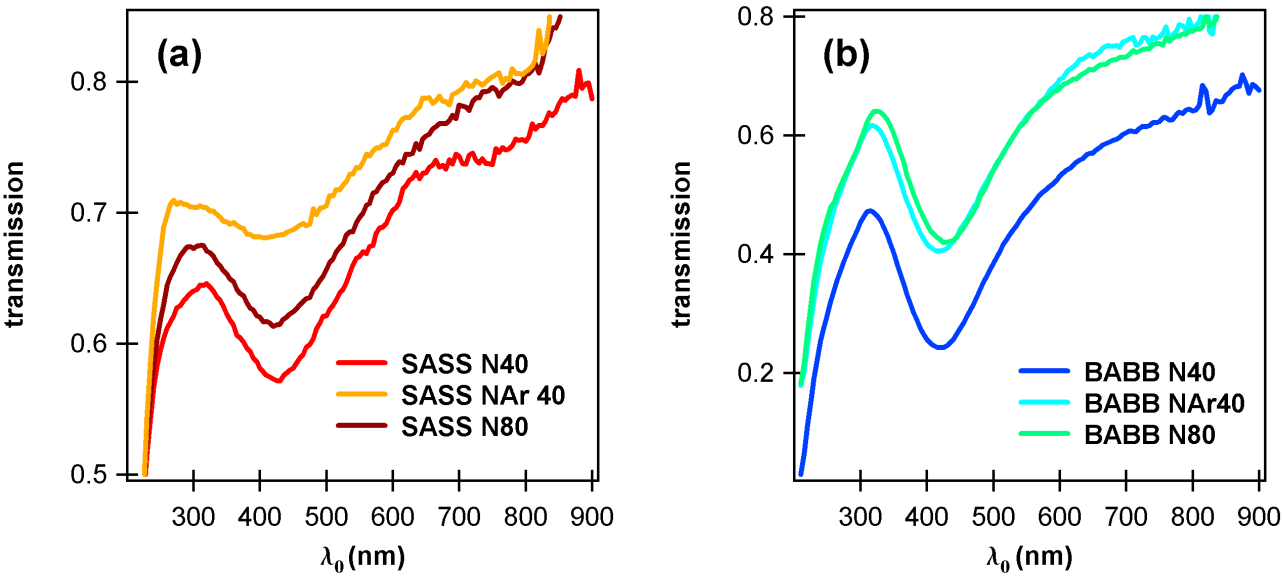

Figure III-17 : Spectres de transmission en incidence normale des films SASS et BABB.

Quelle que soit la nature de la matrice, la position de l'unique bande d'absorption varie très faiblement (elle est voisine de 420 nm et se décale tout au plus de 10 nm) en fonction des conditions d'assistance. Dans le cas des films minces déposés avec assistance à l'azote (40 mA) et avec assistance argon-azote, ces résultats sont en accord qualitatif avec les résultats des simulations effectuées en utilisant le modèle de Maxwell-Garnett. Le rapport H/D des agrégats varie le plus notablement dans le cas d'une matrice de Si_3N_4 : il passe de 2 (assistance à l'azote) à 2.7 (assistance azote-argon). Comme on l'a vu dans le chapitre I (Fig. I-14), la position spectrale du mode (1,1) est d'autant moins sensible aux variations de H/D que ce rapport est plus grand. Le tableau III-7 présente pour différents rapports H/D les positions du mode (1,1) d'agrégats d'argent dispersés dans une matrice de Si_3N_4 (la fraction volumique a été prise égale à 10% et le modèle de Maxwell-Garnett a été utilisé). On constate

qu'une variation de H/D de 2 à 2.7 provoque un décalage de la position du mode (1,1) de seulement 11 nm vers le bleu. De plus, les fractions volumiques mises en jeu ici sont voisines de 10% et évoluent vraisemblablement peu : on s'attend alors à un décalage de la bande d'absorption de quelques nanomètres tout au plus. Soulignons encore que la position du mode (1,1) est peu influencée par la nature de la matrice (elle varie de quelques nanomètres tout au plus selon la nature de la matrice), ce qui est cohérent avec les valeurs d'indice très voisines des matrices de Si_3N_4 et de BN (2 et 1.8).

H/D	1.5	2	2.5	2.7	3
Position du mode (1,1) (nm)	453	438	432	427	424

Tableau III-7 : Position spectrale simulée du mode (1,1) d'agrégats d'argent dispersés dans une matrice de Si_3N_4 avec une fraction volumique f = 10% pour différentes valeurs de H/D, en utilisant le modèle de Maxwell-Garnett.

remarque: l'amplitude de la bande d'absorption est plus petite dans le cas des films SASS, en accord avec une fraction volumique plus faible dans ces films.

b-Incidence oblique

Les agrégats étant de forme anisotrope (« cigare »), on s'attend à ce que des mesures de transmission en incidence oblique et polarisation P permettent d'observer deux bandes d'absorption : la première (déjà observée en incidence normale) correspondant au mode (1,1), et la seconde associée au mode (1,0). Sur la figure III-18, qui représente les spectres de transmission en incidence oblique (60°) des films BABB, on observe toujours la bande d'absorption caractéristique du mode (1,1) des agrégats quelle que soit la nature de la matrice. On note aussi la présence d'une deuxième bande d'absorption d'amplitude moins marquée que celle associée au mode (1,1). Cette deuxième bande, qui correspond au mode (1,0), apparaît à une plus grande longueur d'onde que celle associée au mode (1,1). D'après les résultats du chapitre I (**I-3-D-d**), ces positions relatives des deux modes confirment que les agrégats sont de forme « cigare ». Ces résultats montrent de plus que la position du mode (1,0) d'agrégats « cigare » varie beaucoup plus sensiblement que celle du mode (1,1) en fonction du rapport H/D des agrégats : ils prévoient un net décalage vers le rouge du mode (1,0) lorsque H/D augmente. Le tableau III-8 regroupe les positions expérimentales des modes (1,1) et (1,0) des films BABB. On observe notamment que l'écart de position entre les deux modes est peu différent pour les films BABB N40 et BABB N80, et notablement plus élevé pour le film BABB NAr40, ce qui suggère qu'une assistance par des ions argon favorise

la croissance colonnaire des agrégats (comme cela a été observé précédemment), et qu'une augmentation de l'intensité du faisceau d'azote ne modifie pas leur forme.

Notons que dans le cas des films SASS, la présence d'une deuxième bande d'absorption (telle que celle observée dans le cas du film AS 1.5 mm) associée au mode (1,0) n'a pu être relevée en incidence oblique. Le mode de résonance (1,1) de ces agrégats se traduisant par une bande d'absorption d'amplitude peu marquée, il est probable que la bande d'absorption associée au mode (1,0), d'amplitude plus faible ne puisse être distinguée du bruit de fond.

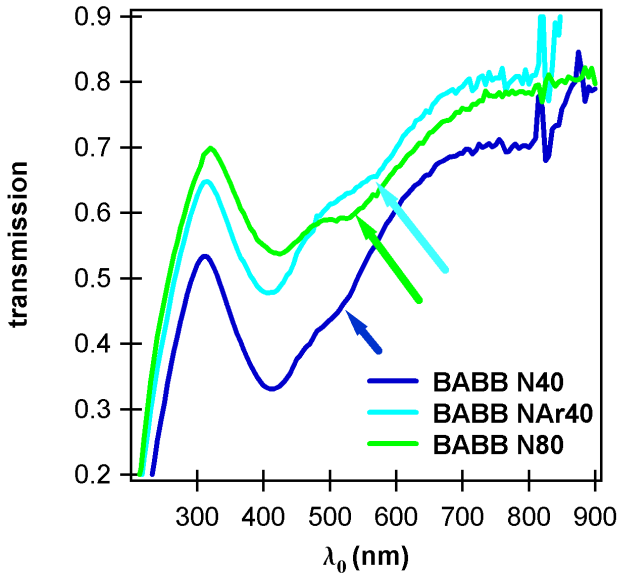

Figure III-18 : Spectres de transmission en incidence oblique (60°) et polarisation P des films BABB.

Film	BABB N40	BABB N80	BABB NAr40
Position du mode (1,1) (nm)	420	430	415
Position du mode (1,0) (nm)	515	530	570

Tableau III-8 : Positions expérimentales du mode (1,0) des films BABB.

Résumé

Les échantillons SASS et BABB, constitués d'une couche composite recouverte in-situ par une couche diélectrique immédiatement après la fin du co-dépôt, ne présentent qu'une famille d'agrégats dispersés dans la matrice diélectrique. L'assistance par un mélange d'ions azote et argon, plutôt que par un faisceau d'ions azote, favorise la capture des atomes métalliques incidents par les colonnes en cours de croissance au détriment de la formation de nouveaux germes, induisant une augmentation du rapport H/D des agrégats. Sous assistance à l'azote, un grossissement des agrégats est observé lorsque le flux du faisceau d'assistance augmente. En accord avec les prévisions du modèle de Maxwell-Garnett, ces variations structurales (concernant notamment la forme des agrégats) restent insuffisantes pour modifier la position spectrale du mode (1,1) des agrégats, mais influent notablement sur celle de leur mode (1,0). La bande d'absorption associée a ce dernier a pu être observée dans le cas des films BABB, où elle apparaît décalée vers le rouge par rapport à la bande caractéristique du mode (1,1), en accord avec la forme « cigare » des agrégats. La sensibilité de la position de ce mode fait des mesures de transmission en incidence oblique et en polarisation P un moyen de caractérisation assez intéressant de l'anisotropie de forme d'agrégats « cigare ».

5-Influence d'une post-irradiation

Afin d'étudier l'effet d'une post-irradiation sur la structure et les propriétés optiques de nos films minces co-déposés, les films SASS N40 et BABB N40 présentant initialement des agrégats « cigare » ont été irradiés par un faisceau d'ions Ar^+ d'énergie 125 keV (dose : 5.10^{15} ions.cm^{-2}). Dans ces conditions, des simulations effectuées en utilisant le logiciel SRIM **[Ziegler]** montrent que le maximum du profil d'ions implantés suivant la normale au film mince est localisée à l'intérieur du substrat. L'effet de l'irradiation sur la structure et les propriétés optiques des films minces sera donc lié à l'apport énergétique inhérent à la traversée du matériau nanocomposite par les ions, et non à la présence de ceux-ci en son sein.

A-Etude structurale

La figure III-19 présente les spectres GISAXS enregistrés sur la ligne D2AM de l'ESRF des deux films avant et après irradiation.

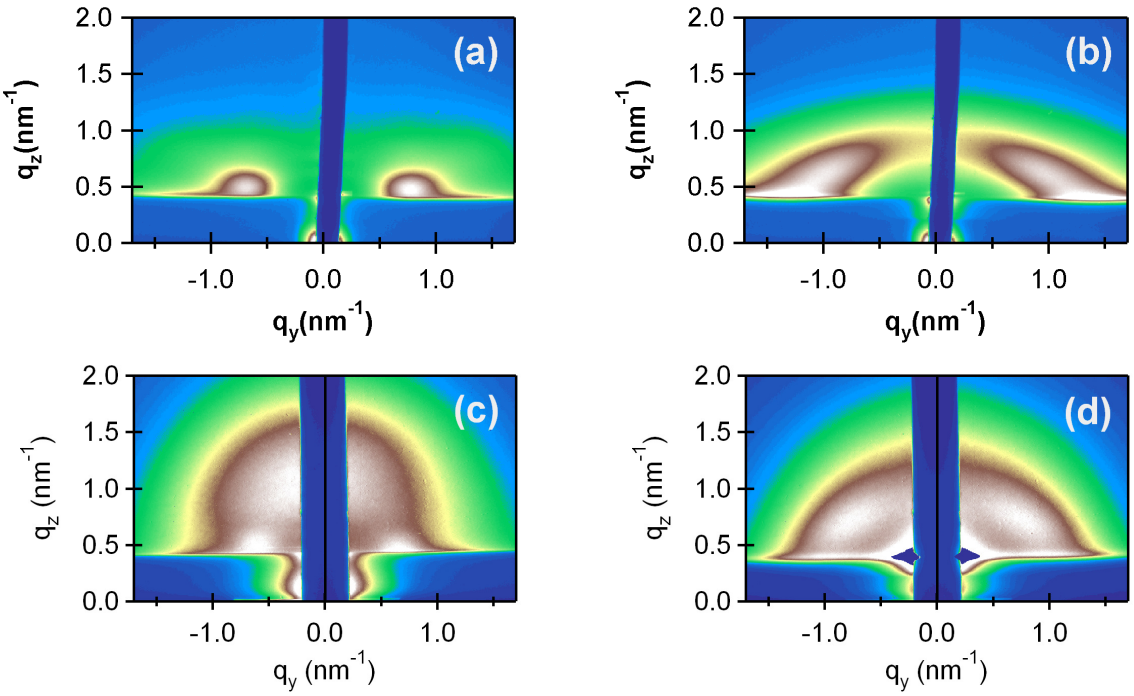

Figure III-19 : Spectres GISAXS des films minces SASS N40 et BABB N40, (a) et (b) avant irradiation, (c) et (d) après irradiation par un faisceau d'ions Ar^+ d'énergie 125 keV (dose : 5.10^{15} ions.cm^{-2}).

a-Evolution structurale due à l'irradiation

Avant irradiation, la forte anisotropie (étalement suivant l'axe q_y) des structures constituant le spectre d'intensité diffusée est caractéristique d'agrégats de forme nettement « cigare », comme cela a été vu précédemment. Dans le cas du film SASS N40, la présence de deux taches plutôt que d'un anneau est liée à une organisation 2D des agrégats dans la matrice.

Après irradiation, les structures constituant les spectres d'intensité diffusée ont une allure nettement plus isotrope. Le film SASS N40 irradié présente toujours les deux taches observées avant irradiation, mais aussi un anneau quasiment circulaire. Ceci suggère que l'irradiation a provoqué une réorganisation des agrégats au sein de la matrice, tendant vers un empilement 3D isotrope. Dans le cas du film BABB N40 irradié, on observe toujours un anneau elliptique mais de forme moins allongée qu'avant irradiation. L'isotropie des structures observées suggère que l'irradiation tend à diminuer l'anisotropie de forme des agrégats (diminution du rapport H/D). De plus, la valeur q_{ymax} de la position du maximum d'intensité suivant l'axe des q_y diminue suite à l'irradiation, ce qui est caractéristique d'un grossissement des agrégats et/ou une augmentation de la distance Λ_{xy}.

Une analyse quantitative des spectres a été menée afin de caractériser avec plus de précision l'évolution structurale due à l'irradiation, en utilisant la même méthode qu'en

III-2-A-a. Dans le cas du film SASS N40 irradié, aucune donnée physiquement acceptable n'a pu être extraite de l'ajustement, que celui-ci soit effectué en utilisant un facteur de structure de la forme $S(q_y)$ ou de la forme $S(q_y, q_z)$. Ceci pourrait s'expliquer par l'organisation particulière des agrégats après irradiation, intermédiaire entre celle relevée dans le cas du film non irradié (2D) et une répartition 3D isotrope. L'analyse de ce spectre nécessiterait l'emploi d'un facteur de structure plus complexe. Dans le cas du film BABB N40, les tendances dégagées de l'analyse qualitative des spectres (grossissement et arrondissement des agrégats suite à l'irradiation) sont confirmées par un dépouillement quantitatif effectué en utilisant un facteur de structure « 3D » de la forme $S(q_y, q_z)$. Les valeurs des paramètres obtenues sont regroupées dans le tableau III-9. Le spectre simulé en utilisant ce jeu de valeurs et présenté sur la figure III-20 témoigne de la bonne qualité de l'ajustement.

Film	<D> (nm)	w (nm)	C	η	Λ_{xy} (nm)	<H/D>	f
BABB N40 brut	2.2	0.9	1.7	0.38	3.9	1.8	7.7
BABB N40 irradié	3.4	1.1	1.4	0.24	5.2	1.1	8.7

Tableau III-9 : Valeurs de <D>, w, C, η et <H/D> et valeurs de Λ_{xy} et f correspondantes extraites des ajustements numériques effectués sur les spectres GISAXS au delà de l'angle critique ($\alpha = 0.30°$), pour le film BABB N40 avant et après irradiation, en utilisant la méthode décrite en III-2-A-a et un facteur de structure « 3D » de la forme $S(q_y, q_z)$.

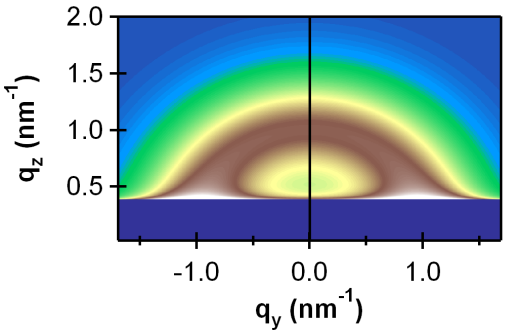

Figure III-20 : Spectre GISAXS du film BABB N40 irradié simulé en utilisant les valeurs des paramètres présentées sur le tableau III-9.

b-Origine de l'évolution structurale

Le mécanisme de croissance colonnaire mis en jeu lors de l'élaboration de films minces nanocomposites céramique-métal par co-dépôt conduit à la formation d'agrégats métalliques de forme « cigare » dispersés dans une matrice diélectrique. La forme d'équilibre d'agrégats de structure cristalline cubique faces centrées noyés dans un milieu homogène isotrope, tel que le Si_3N_4 amorphe, peut être considérée comme sphérique en première approximation. Les agrégats « cigare » dont il est question dans ce chapitre présentent une forme d'équilibre

métastable. L'interaction d'ions énergétiques avec les atomes constituant un matériau provoque des cascades de collision en son sein ainsi qu'une élévation locale de la température. Ces phénomènes activent la diffusion atomique en volume, ce qui peut permettre notamment à un matériau initialement piégé dans un état hors-équilibre thermodynamique d'évoluer vers son état d'équilibre. C'est probablement ce qui se produit dans le cas des films BABB N40 et SASS N40 : les agrégats, initialement de forme « cigare » métastable, évoluent sous irradiation vers une forme plus isotrope plus stable thermodynamiquement. Notons également une légère augmentation de f qui pourrait s'expliquer par la libération d'atomes d'argent piégés dans la matrice diélectrique sous l'effet de l'irradiation. Ces atomes viendraient alors grossir les agrégats et donc augmenter leur fraction volumique.

B-Propriétés optiques

La figure III-21, qui regroupe les spectres de transmission en incidence normale des deux films avant et après irradiation, montre que l'irradiation induit un décalage vers le rouge du mode (1,1) des agrégats. Ce décalage est en accord avec la diminution du rapport H/D observée par GISAXS. On observe de plus une augmentation de l'amplitude de la bande d'absorption, qui peut elle aussi s'expliquer par un effet de forme des agrégats. Les simulations effectuées au chapitre I ont en effet montré qu'une diminution de H/D induit une augmentation d'amplitude du mode (1,1) des agrégats (en plus de son décalage vers le rouge). L'augmentation de f suite à l'incorporation d'atomes initialement isolés (et ne pouvant être initialement le siège d'aucune résonance plasmon) par les agrégats peut aussi contribuer à une augmentation de l'amplitude.

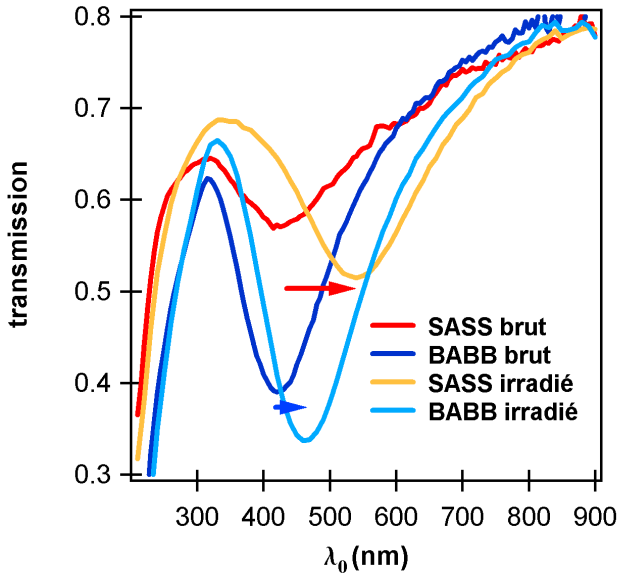

Figure III-21 : Spectres de transmission en incidence normale des films minces SASS N40 et BABB N40 bruts et irradiés par un faisceau d'ions Ar^+ d'énergie 125 keV (dose : 5.10^{15} ions.cm^{-2}).

Résumé

L'irradiation par des ions Ar^+ énergétiques (120 keV) induit une relaxation de forme des agrégats « cigare » dispersés dans les matrices de BN ou de Si_3N_4, ceux-ci devenant pratiquement sphériques. Le mode de résonance (1,1) des agrégats se décale vers le rouge suite à l'irradiation, en accord avec une diminution de leur rapport H/D.

6-Conclusion

Le co-dépôt d'argent et d'une espèce diélectrique (BN ou Si_3N_4) assisté par un faisceau d'ions azote d'énergie 50 eV et d'intensité 40 mA conduit à la formation de films composites au sein desquels sont dispersés des agrégats d'argent nanométriques de forme « cigare » de rapport H/D voisin de 2. La forme particulière de ces agrégats est due à une croissance colonnaire, dont on peut limiter les effets en augmentant le flux d'atomes d'argent incidents, ou que l'on peut favoriser en assistant la croissance de la couche composite par un faisceau d'ions plus lourds (par exemple des ions argon). Ces films supportent des agrégats de forme « galet » peu adhérents et dont la formation peut être évitée en recouvrant les couches composites par une couche diélectrique immédiatement après la fin du co-dépôt.

Les spectres de transmission en incidence normale des films minces co-déposés présentent tous une bande d'absorption associée au mode de résonance (1,1) des agrégats. Quelle que soit la nature de l'espèce diélectrique, et en accord qualitatif avec le modèle de Maxwell-Garnett, cette bande apparaît à une longueur d'onde plus courte que celle prévue pour des agrégats sphériques. Toutefois, les variations de H/D obtenues en jouant sur le flux d'atomes d'argent incidents ou sur les conditions d'assistance n'induisent qu'un très faible décalage spectral (quelques nanomètres) du mode (1,1). Il semble donc difficile d'influer de façon notable sur la position de ce mode en favorisant la croissance colonnaire, même de manière intense. En revanche, les spectres de transmission en incidence oblique présentent une deuxième bande d'absorption, associée au mode de résonance (1,0) des agrégats, dont l'amplitude est relativement faible mais dont la position varie de manière sensible en fonction du rapport H/D, comme le prévoit le modèle de Maxwell-Garnett. Des irradiations au ions argon ont aussi été effectuées : elles induisent une diminution du rapport H/D des agrégats qui deviennent pratiquement sphériques (ils évoluent d'une forme « cigare » métastable vers une forme plus stable), ce qui se traduit optiquement comme attendu par un décalage vers le rouge du mode de résonance (1,1).

CHAPITRE IV

Croissance et réponse optique de nanocomposites élaborés par dépôt alterné : tricouches

«Dans la matière, il n'y a pas de dieux. Dans l'équilibre, il n'y a pas de dieux. Les dieux sont nés de la séparation des forces et ils mourront de leur réunion»
Antonin Artaud

1-Introduction

Dans le chapitre précèdent, nous avons montré qu'il est possible d'influer sur la morphologie des agrégats métalliques dispersés dans des films minces nanocomposites obtenus par co-dépôt d'argent et de diélectrique, en jouant notamment sur la nature du diélectrique, la quantité d'argent déposée, les conditions d'assistance. Des agrégats aux formes « cigare » plus ou moins prononcées ont ainsi été obtenus. Les variations morphologiques observées sont néanmoins insuffisantes pour induire des changements importants sur les caractéristiques (position et largeur) de la bande d'absorption associée au mode (1,1), vraisemblablement car ces dernières varient très faiblement avec la forme dans la gamme de valeurs de H/D mises en jeu, comme le prévoit le modèle simple de milieu effectif de Maxwell-Garnett. Ce modèle prédit en effet un décalage de la bande de résonance plasmon vers le rouge lorsque le rapport H/D des agrégats diminue. L'importance de ce décalage est faible dans la gamme des H/D > 1 élevés mais de plus en plus grande à mesure que H/D diminue. L'expérience vient confirmer les prévisions des modèles puisque la diminution du rapport H/D des agrégats - initialement de forme « cigare » - due à une irradiation aux ions Ar^+ induit notamment un décalage sensible (vers le rouge) de la bande d'absorption associée au mode (1,1). Aussi, il apparaît judicieux d'élaborer des nanocermets contenant des agrégats « galet » au rapport H/D ajustable entre 0 et 1. Pour ce faire, comme évoqué dans le chapitre II, une voie envisageable consiste à élaborer les films minces de nanocermets par dépôt alterné, plus précisément en déposant d'abord sur le substrat une couche diélectrique (D1), suivie du dépôt métallique, et éventuellement en recouvrant le tout par une deuxième couche diélectrique (D2). De tels films minces sont appelés « tricouches », et l'empilement des couches sera noté D1/Ag/D2. Dans ce cas, un contrôle de la morphologie des agrégats est envisageable en jouant sur différents paramètres, parmi lesquels :

i) les aspects physico-chimiques des interfaces (mouillabilité et énergies d'interfaces),

ii) la quantité d'argent déposée

Afin d'appréhender l'importance de ces paramètres sur la structure finale de telles tricouches, l'influence de la nature des couches D1 et D2 (BN ou Si_3N_4) et de la quantité d'argent déposée sur la morphologie et la distribution des agrégats ont été étudiées par microscopie électronique en transmission[17]. Les nanocomposites ont par ailleurs été caractérisés optiquement par des mesures de transmission spectrale.

[17]Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude de la structure des tricouches : en vue plane, l'absence d'effets de projection (contrairement au cas des co-dépôts) permet de caractériser sans ambiguïté la morphologie et l'organisation des agrégats dans le plan. En vue transverse, la hauteur des agrégats peut être déterminée. L'obtention d'informations structurales précises en utilisant la technique GISAXS (employée avec succès dans le cas des co-dépôts) n'est en revanche pas possible de manière simple dans le cas des tricouches. En effet, les spectres de diffusion de tels films minces sont fortement affectés par les phénomènes de réflexion des faisceaux sonde et diffusés aux interfaces (air/D2, D2/couche d'agrégats, couche d'agrégats/D1,…), qui rendent l'analyse

2-Tricouches ne mettant en jeu qu'un seul diélectrique (D1 = D2)

Les tricouches étudiées dans cette partie consistent en des empilements du type Si_3N_4/Ag/Si_3N_4 et BN/Ag/BN. Par la suite et par souci de simplicité, ces tricouches seront respectivement notées « SAS » et « BAB ». Les temps de dépôt du Si_3N_4 et du BN ont été choisis respectivement égaux à 3 min 40 s et 10 min de manière à obtenir des couches D1 et D2 de 15 nm d'épaisseur effective[18]. Le temps de dépôt d'argent a été ajusté afin d'obtenir des épaisseurs effectives d'argent (t) comprises entre 1 nm et 3 nm pour les deux familles (durée du dépôt comprise entre 4 et 12 s). t a été déterminée dans chaque cas par des mesures de fluorescence X aux seuils $L_{\alpha 1}$ et $L_{\beta 1}$ de l'argent (voir **annexe N°4**). En ce qui concerne la nomenclature, l'échantillon de la série SAS avec une épaisseur effective d'argent de 1.1 nm sera nommé : SAS 1.1 nm. La référence, la nature de D1 et D2, ainsi que la valeur de t, pour chaque échantillon sont regroupées dans le tableau IV-1. Les autres paramètres concernant l'élaboration des échantillons ont été fixés à leur valeur par défaut (notamment T = 200°C, voir chapitre II), à l'exception de l'énergie du faisceau d'assistance qui a été réduite à 5 eV durant le dépôt de l'argent afin de travailler sous assistance quasi-nulle sans éteindre le canon d'assistance. Notons enfin qu'une temporisation de 30 s est appliquée entre la fin du dépôt d'une couche et le début du dépôt de la couche suivante (nécessaire à un décapage court de la cible suivante).

famille	Epaisseur effective d'argent t (nm)	référence
Si_3N_4/Ag/Si_3N_4 (famille SAS)	1.2	SAS 1.2 nm
	1.9	SAS 1.9 nm
	3.0	SAS 3.0 nm
BN/Ag/BN (famille BAB)	1.1	BAB 1.1 nm
	2.1	BAB 2.1 nm
	3.0	BAB 3.0 nm

Tableau IV-1: Tricouches Si_3N_4/Ag/ Si_3N_4 et BN/Ag/BN : ce tableau regroupe pour chaque tricouche, la nature des trois couches la constituant, l'épaisseur effective d'argent déposée, et la référence correspondante.

de la figure de diffusion complexe : c'est pourquoi nous avons utilisé la TEM plutôt que le GISAXS afin de caractériser les tricouches.

[18] Nous appellerons épaisseur effective l'épaisseur qu'aurait la couche si celle-ci se déposait de manière homogène (avec une épaisseur constante) sur le substrat. Dans le cas de la croissance d'un diélectrique sur une surface plane (croissance 2D), comme pour la couche D1, l'épaisseur effective est alors égale à l'épaisseur réelle de la couche. Dans le cas d'une croissance 3D (type Volmer-Weber), attendue lors du dépôt d'argent sur un diélectrique, l'épaisseur effective ne correspond pas à la hauteur des îlots formés: elle ne constitue qu'une donnée caractérisant la quantité d'argent déposée.

A-Etude topologique et structurale

a-Analyse quantitative des images TEM en vue plane

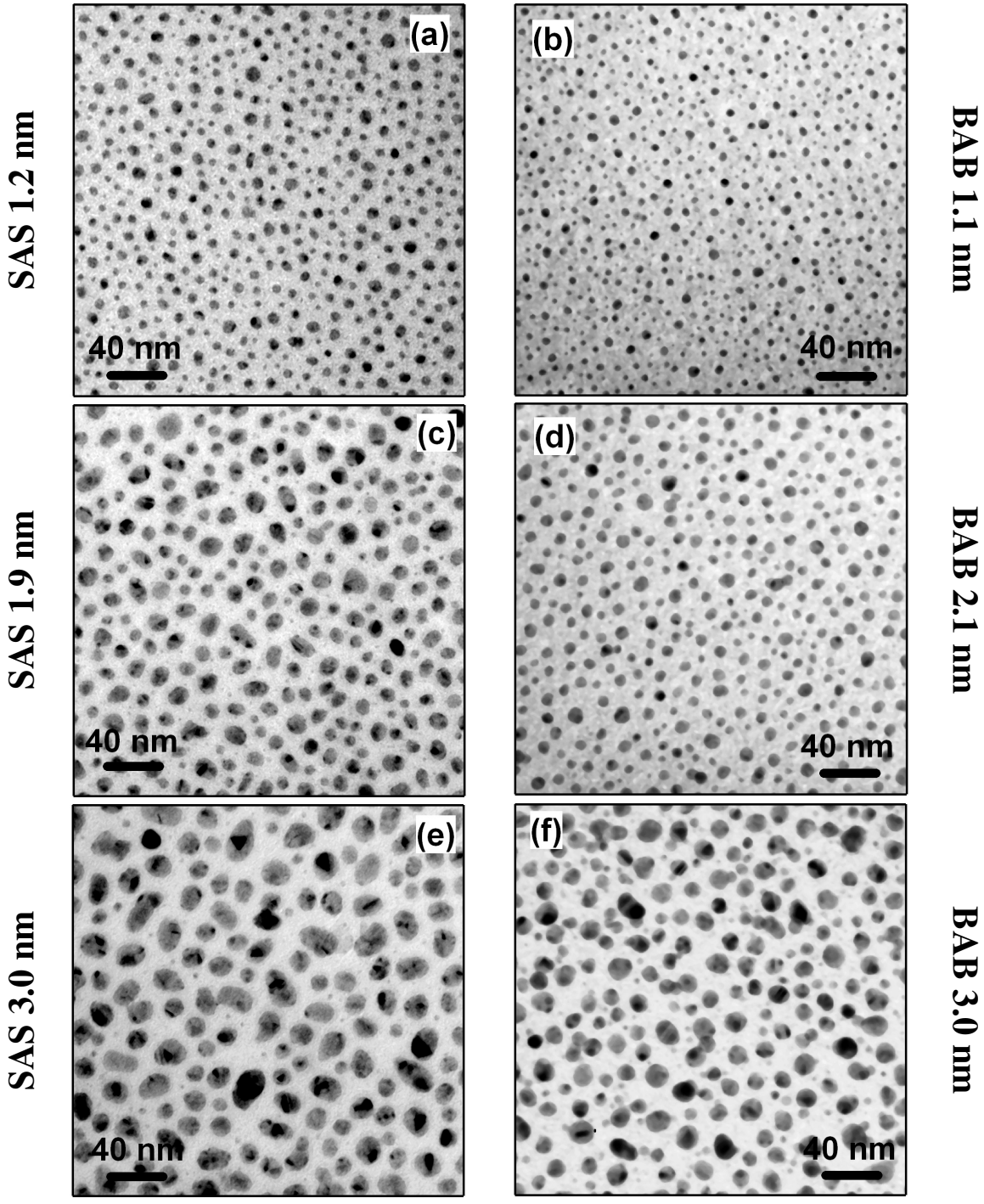

Figure IV-1: Exemples de micrographies TEM en vue plane et fond clair des tricouches SAS 1.2 nm (a), SAS 1.9 nm (c), SAS 3.0 nm (e), BAB 1.1 nm (b), BAB 2.1 nm (d), BAB 3.0 nm (f).

La figure IV-1 présente des micrographies TEM en vue plane et fond clair associées aux tricouches SAS et BAB, caractéristiques de leur structure dans le plan. La couche d'argent

enterrée est constituée d'une assemblée polydisperse d'agrégats sombres sur le fond clair de la matrice, qui résultent d'une croissance en îlots (de type Volmer-Weber) de l'argent sur la couche D1. Les agrégats sont de forme projetée plus ou moins elliptique, caractérisée par un grand axe a, un petit axe b, et un diamètre effectif D, défini comme le diamètre d'une forme projetée circulaire de même surface que celle de l'agrégat considéré : il vérifie alors $D=(ab)^{1/2}$. Les agrégats semblent répartis de manière isotrope et sans orientation géométrique particulière dans le plan.

Afin d'obtenir des informations sur la morphologie des agrégats présentant une statistique suffisante, il est nécessaire de déterminer les valeurs de a/b, D, pour le plus grand nombre d'agrégats possible : il est donc préférable d'utiliser un logiciel d'analyse d'image (macros utilisant les fonctions du logiciel Igor Pro de Wavemetrics). L'extraction des grandeurs précédentes n'est néanmoins pas immédiate : plusieurs étapes de traitement de l'image d'origine sont nécessaires avant d'y parvenir. Ces étapes sont présentées sur la figure IV-2 dans le cas des tricouches SAS 1.9 nm et BAB 2.1 nm, contenant des quantités d'argent similaires mais noyées dans des matrices différentes de Si_3N_4 et de BN. Les images brutes (Figs. IV-2a et IV-2e), en niveaux de gris, peuvent être bruitées et l'intensité du fond clair de la matrice peut ne pas être uniforme sur toute la micrographie. L'application d'un filtre Median et d'un filtre Wallis permet de remédier respectivement à ces deux problèmes **[Carrey]**. Les figures IV-2b et IV-2f montrent les images après filtrage, présentant un fond à l'intensité uniforme sur toute la micrographie. On seuille ensuite ces images afin de les convertir en images binaires (Figs. IV-2c et IV-2g). Les valeurs de D et a/b sont alors extraites de ces images pour chaque agrégat. Un soin tout particulier doit donc être apporté lors de l'étape de seuillage. En effet, un seuillage « trop bas » (resp. « trop haut ») peut conduire à une sur-estimation (resp. sous-estimation) de la taille des agrégats. Notons par ailleurs que les informations obtenues pour les agrégats de très petit diamètre (inférieur à 2 nm environ) sont peu fiables, notamment parce que le contraste matrice/agrégat devient faible. Impossible donc d'être certain que l'on compte des agrégats et non du bruit de fond dans cette gamme de tailles ! Pour cette raison, aucune information n'a été extraite pour des diamètres inférieurs à 2 nm dans le cadre de cette thèse. Pour chaque échantillon étudié, à partir des valeurs de D et a/b extraites, il est possible d'établir les histogrammes de taille (distribution de D) et de forme projetée dans le plan (distribution de a/b), et ainsi de caractériser avec précision la morphologie des agrégats dans le plan pour chaque échantillon. A partir des images binaires, on peut aussi déterminer le taux de couverture cov (fraction de la surface du substrat recouverte par les agrégats), ainsi que la densité surfacique d'agrégats d (nombre d'agrégats par unité de surface). On peut aussi obtenir à partir des images binarisées la position du barycentre de chaque agrégat (figures IV-2d et IV-2h), puis calculer la fonction de corrélation de paire $g(\boldsymbol{R})$ de chaque échantillon. Cette fonction $g(\boldsymbol{R})$ est définie comme le nombre d'agrégats situés dans une zone de surface unité centrée en $\boldsymbol{R}$, un agrégat central

occupant l'origine du plan (***R=0***). C'est donc un indicateur intéressant de l'organisation des agrégats dans le plan.

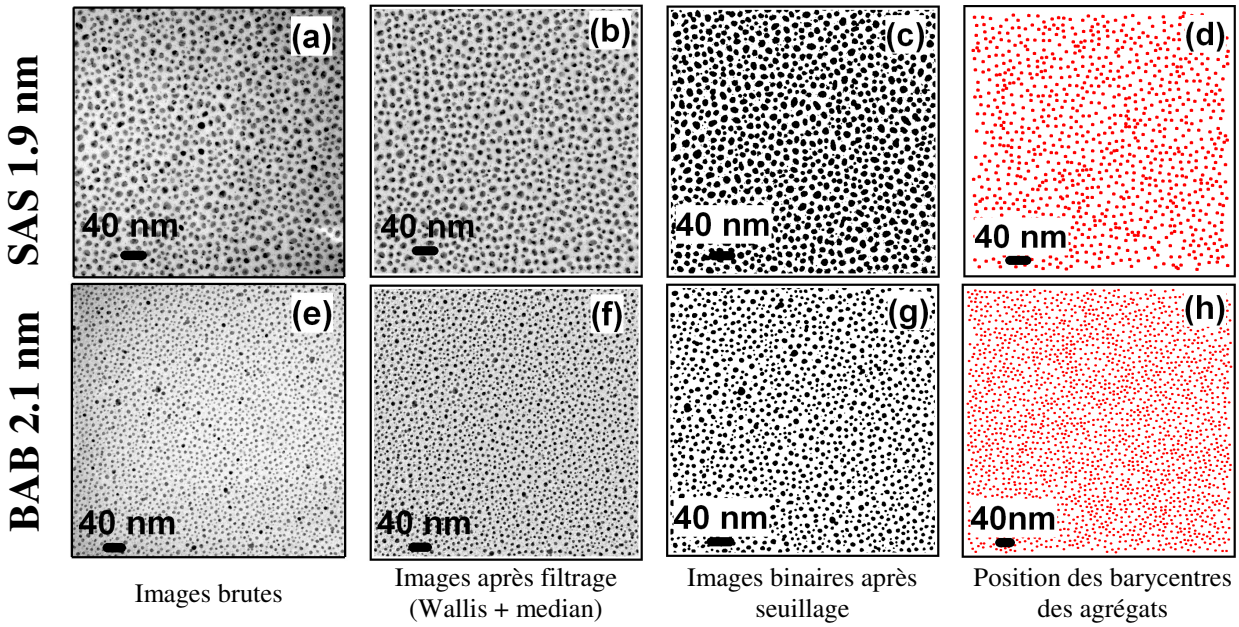

Figure IV-2 : résultats des traitements effectués sur les micrographies TEM en vue plane durant l'analyse d'image, dans le cas des tricouches SAS 1.9 nm et BAB 2.1 nm.

Les figures IV-3 et IV-4 données à titre d'exemple et représentant respectivement les histogrammes et les fonctions de corrélations de paire des échantillons SAS 1.9 nm et BAB 2.1 nm permettent de dégager des comportements intéressants. Dans tous les cas, la distribution des diamètres présente une structure principale gaussienne centrée autour du diamètre <D> et de demi-largeur à mi-hauteur w, alors que la distribution des a/b peut être décrite convenablement dans sa partie droite par une fonction lorentzienne. La valeur <a/b> présentée sur chaque histogramme est simplement la moyenne arithmétique des a/b de tous les agrégats décomptés. La présence d'une deuxième famille d'agrégats, plus petits (D entre 2 et 4 nm) est à noter dans le cas de la tricouche SAS 1.9 nm (Fig. IV-3a). Cette famille d'agrégats apparaît également pour les tricouches SAS 3.0 nm et BAB 3.0 nm.

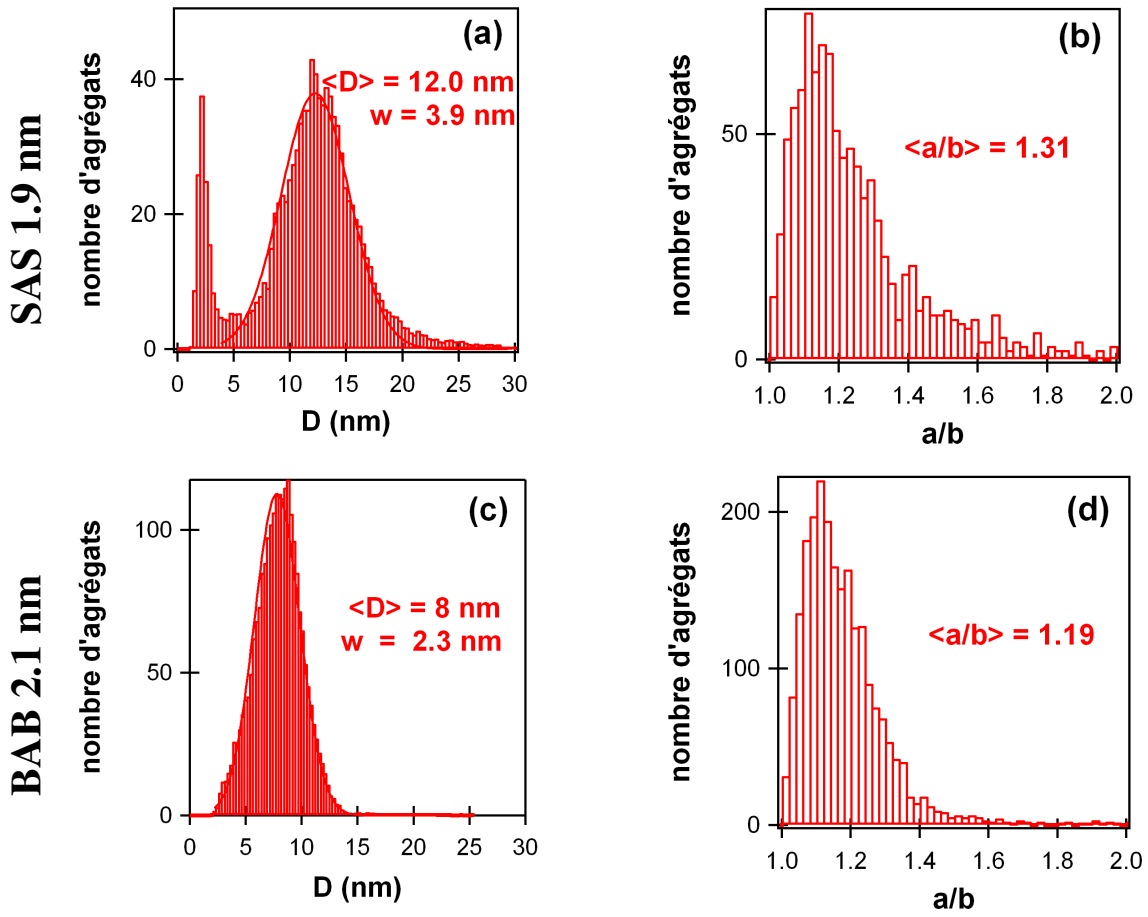

Figure IV-3 : Distribution des diamètres D et des rapports a/b pour les échantillons SAS 1.9nm [resp. (a) et (b)] et BAB 2.1nm [resp. (c) et (d)]. w est la demi-largeur à mi-hauteur de la distribution des diamètres.

L'allure isotrope des fonctions de corrélation de paire 2D (Figs. IV-4a et IV-4c) suggère une organisation isotrope des agrégats dans le plan. Il est alors équivalent de travailler avec des fonctions de corrélation 1D [g(R)] obtenues par intégration radiale, (Figs. IV-4b et IV-4d). En partant d'un agrégat central (R = 0), g(R) est d'abord nulle, puis augmente rapidement jusqu'à sa valeur maximale en R = Λ, et décroît enfin pour se stabiliser autour de 1. Il n'y a donc aucun agrégat dans une zone de rayon inférieur à Λ centrée sur l'agrégat central, Λ étant alors la distance centre à centre entre agrégats premiers voisins. De plus, aucun ordre marqué à plus longue distance n'est à noter.

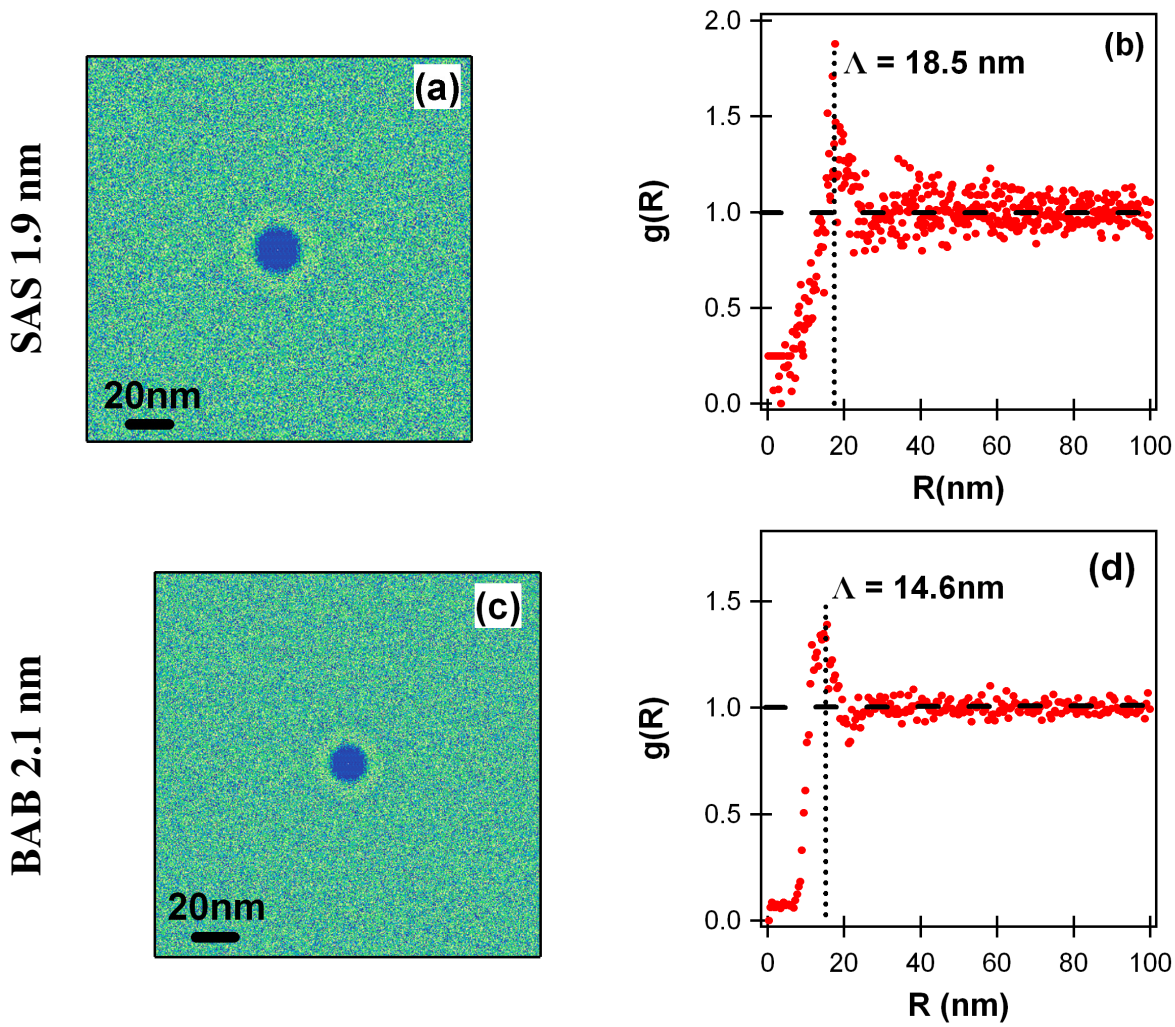

Figure IV-4 : Fonctions de corrélation de paire 2D et 1D des échantillons SAS 1.9nm [(resp. (a) et (b)] et BAB 2.1nm [(resp. (c) et (d)]

b-Analyse quantitative des images TEM en vue transverse

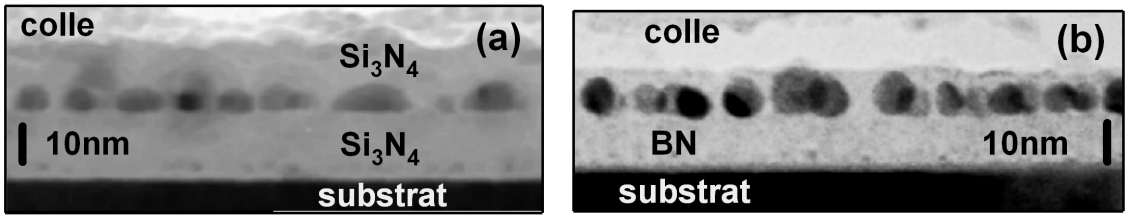

Figure IV-5 : vues transverses des tricouches (a) SAS 1.9 nm et (b) BAB 2.1nm

Pour confronter la topologie des tricouches à leurs propriétés, il est nécessaire de la connaître dans le plan de la couche, mais aussi selon la direction de croissance. De telles informations sont extraites des micrographies TEM en vue transverse et en champ clair. Les

micrographies relatives aux tricouches SAS 1.9 nm et BAB 2.1 nm sont présentées à titre d'exemple sur la figure IV-5. Quelle que soit la nature de la matrice et l'épaisseur effective d'argent, on note la présence d'agrégats noyés entre deux couches diélectriques. La forme projetée des agrégats selon la direction de croissance s'apparente à une ellipse tronquée de rapport hauteur sur diamètre projeté (H/D) plus ou moins élevé, qui a été mesuré pour chaque agrégat présent sur les micrographies. Notons que dans le cas d'un agrégat de forme projetée elliptique (d'axes a et b) dans le plan de la couche, le diamètre projeté mesuré en vue transverse prend une valeur comprise entre a et b dépendant de l'orientation de l'agrégat dans le plan de la couche par rapport à celle de la coupe transverse ; cette valeur est a priori différente de celle du diamètre effectif D obtenu en vue plane. A partir des valeurs de H/D obtenues, le rapport hauteur sur diamètre projeté moyen <H/D> a pu être déterminé pour chaque tricouche. Quelques dizaines d'agrégats seulement ont pu être mesurés par échantillon, du fait de la superficie réduite de la zone transparente aux électrons. Pour cette raison, la précision sur les valeurs de <H/D> est vraisemblablement statistiquement moins bonne que celle sur les grandeurs extraites à partir des vues planes. La figure IV-6 présente l'évolution du rapport H/D des agrégats en fonction de leur diamètre projeté (mesurés à partir des micrographies TEM en vue transverse), pour chaque série de tricouches (SAS et BAB) et indépendamment de l'épaisseur effective d'argent. Les nuages de points expérimentaux ont fait l'objet de l'ajustement de lois en puissance, de la forme $H/D = A + B.(\text{diamètre projeté})^{-C}$. On obtient :

- pour les tricouches BAB : A = -1.857, B = 3.498, C = 0.105
- pour les tricouches SAS : A = -0.038, B = 1.577, C = 0.353

Il apparaît clairement à partir de ces résultats que, quelle que soit la nature de la matrice, le rapport H/D est d'autant plus petit que le diamètre projeté des agrégats est grand.

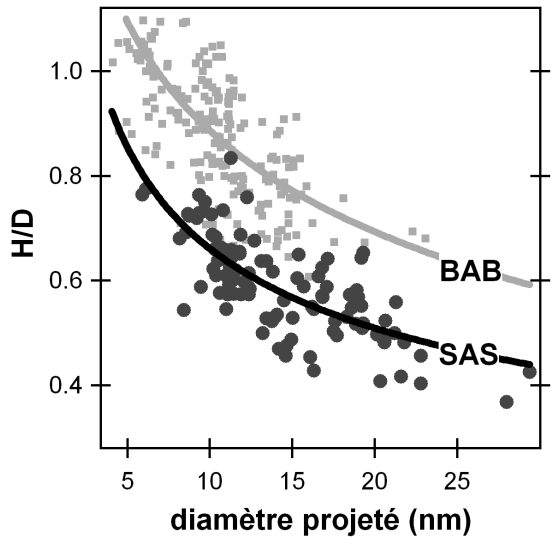

Figure IV-6 : Evolution du rapport hauteur sur diamètre projeté H/D des agrégats observés dans l'ensemble des micrographies TEM en vue transverse relatives aux tricouches SAS (en noir) et BAB (en gris) en fonction de leur diamètre projeté.

c-Résultats de l'étude statistique et discussion

Les valeurs des paramètres structuraux évoqués précédemment (<D>, w, <a/b>, cov, d, Λ , <H/D>) relatives à toutes les tricouches SAS et BAB sont regroupées dans le tableau IV-2, et leur évolution en fonction de l'épaisseur effective d'argent et de la nature de la matrice est présentée graphiquement sur la figure IV-7.

référence	<D> (nm)	w (nm)	<a/b>	cov	d (μm^{-2})	Λ (nm)	<H/D>
SAS 1.2 nm	6.7	2.4	1.22	0.20	5400	13.5	0.83
SAS 1.9 nm	12.0	3.9	1.31	0.37	3150	18.5	0.61
SAS 3.0 nm	16.6	5.6	1.39	0.41	1950	22.1	0.56
BAB 1.1 nm	4.9	1.8	1.19	0.16	8050	11.5	1
BAB 2.1 nm	8.0	2.3	1.19	0.24	4800	14.6	0.9
BAB 3.0 nm	13.5	4.5	1.28	0.35	2900	20.6	0.79

Tableau IV-2: Tricouches Si_3N_4/Ag/Si_3N_4 et BN/Ag/BN : grandeurs extraites de l'analyse structurale par TEM en vue plane et transverse : diamètre effectif moyen <D> et demi largeur à mi-hauteur de la distribution de D, rapport a/b moyen <a/b>, densité d'agrégats d, taux de couverture cov, distance centre à centre entre agrégats premiers voisins Λ, rapport hauteur/diamètre projeté moyen des agrégats <H/D>.

INFLUENCE DE L'EPAISSEUR EFFECTIVE D'ARGENT DEPOSEE POUR UNE MATRICE DONNEE : REGIME DE COALESCENCE ET CROISSANCE HORS-EQUILIBRE

Quelle que soit la matrice, lorsque l'épaisseur effective d'argent déposée augmente, on observe un grossissement des agrégats dans le plan (augmentation de <D>), ainsi qu'un élargissement de la distribution de tailles, une augmentation du taux de couverture et de la distance (centre à centre) entre agrégats accompagnée d'une diminution de leur densité. Ces résultats sont caractéristiques d'une croissance d'agrégats dominée par des processus de coalescence **[Muzard, Carrey2001, Barnes2002]**. L'anisotropie de forme augmente également, que ce soit dans le plan (augmentation de <a/b>) ou selon la direction de croissance (diminution de <H/D>). Un tel comportement, couramment observé lorsque le régime de coalescence est établi **[Lewis1997, Grünewald1996]** ne peut être expliqué par un modèle supposant que les agrégats prennent leur forme d'équilibre thermodynamique.

A l'équilibre thermodynamique, la forme d'un agrégat monocristallin est celle qui minimise son énergie libre d'interface. La forme d'équilibre d'un agrégat monocristallin à 0 K, est alors décrite par la construction de Wulff [**Henry1998]**, dont une représentation schématique est donnée sur la figure IV-8a. Cette construction prévoit une forme polyédrique.

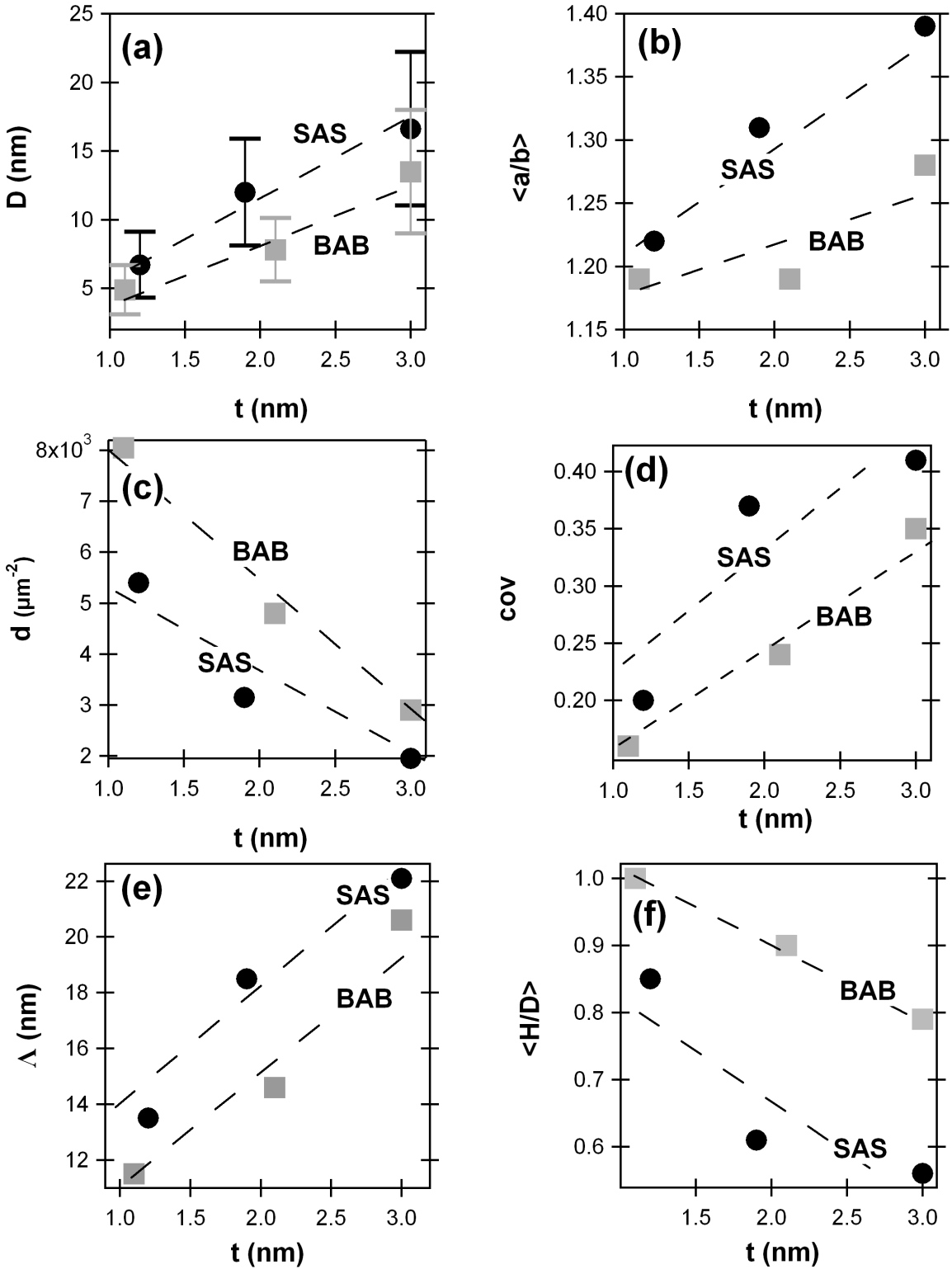

Figure IV-7 : Grandeurs extraites de l'analyse des micrographies TEM pour chacune des tricouches SAS (disques noirs) et BAB (carrés gris) : (a) <D> (les barres représentent la largeur à mi-hauteur de la distribution des diamètres effectifs), (b) <a/b>, (c) d, (d) cov, (e) Λ, (f) <H/D>. Les lignes sont un guide pour l'œil.

Si l'on appelle γ_j et h_j l'énergie d'interface de la face j avec le milieu environnant et sa distance par rapport au centre du polyèdre, la forme de l'agrégat doit alors vérifier :

$$\frac{\gamma_j}{h_j} = cste \qquad \text{(Eq. IV-1)}$$

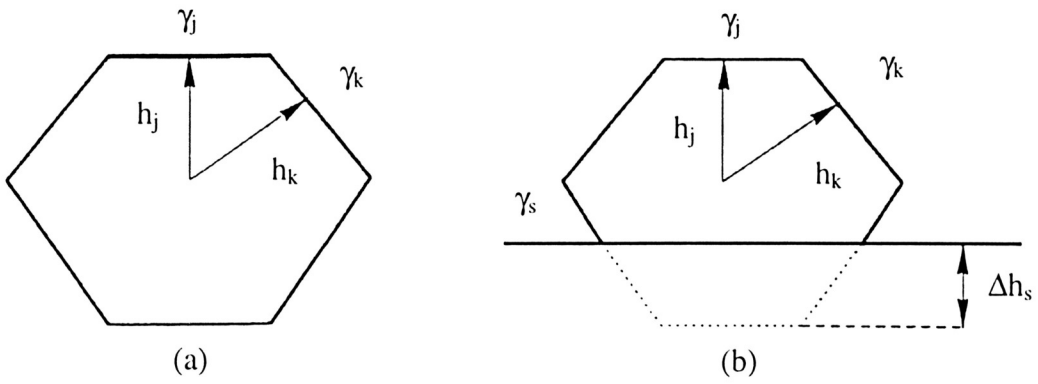

Figure IV-8 : Représentation schématique de la construction du Wulff pour un agrégat (a) libre ou noyé dans une matrice homogène isotrope et (b) supporté.

Dans le cas d'un agrégat isolé ou noyé dans une matrice homogène isotrope, et constitué d'un métal de structure cubique faces centrées (cfc) comme l'argent, le polyèdre de Wulff est un octaèdre, que l'on peut décrire avec une bonne approximation comme une sphère lorsque l'agrégat est petit et que la température est éloignée de 0 K **[Henry1998]**. Lors 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 0 K, comme un polyèdre de Wulff tronqué à l'interface (figure IV-8b), dont la troncature Δh_S dépend de l'énergie d'adhésion E_{adh} du métal sur la surface diélectrique selon la formule de Wulff-Kaishew :

$$\Delta h_s = \frac{h_j}{\gamma_j} E_{adh} \qquad \text{(Eq. IV-2)}$$

$$\text{avec} \quad E_{adh} = \gamma_m + \gamma_s - \gamma_i \qquad \text{(Eq. IV-3)}$$

où la face j est la face du polyèdre diamétralement opposée au substrat. Dans le cas d'un métal cfc, la forme d'équilibre est un octaèdre tronqué, et si les agrégats sont suffisamment petits 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 mouillage[19] θ augmenter lorsque E_{adh} augmente. Comme l'indique l'équation IV-3, l'énergie

[19] 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)

d'adhésion dépend de la nature du métal et du diélectrique mais aussi de leur état de surface par l'intermédiaire de γ_m et γ_s, ainsi que de la nature de l'interface métal/diélectrique par l'intermédiaire de γ_i.

Ici, dans une matrice donnée, il est peu vraisemblable que les énergies d'interface métal/matrice et donc la forme d'équilibre des agrégats évoluent avec la quantité d'argent déposée. La diminution de <H/D> a lieu en même temps que l'augmentation de <D> (voir figure IV-6). Cette évolution a pu être quantifiée en dégageant une loi d'évolution de H/D en fonction du diamètre projeté ne dépendant que de la nature de la matrice, et non de la quantité d'argent déposée. La forme d'équilibre d'un agrégat dans une matrice donnée étant selon toute vraisemblance indépendante de sa taille, il est clair que la forme d'équilibre n'est pas obtenue dans les conditions d'élaboration mises en jeu dans nos expériences. La cinétique de croissance peut notamment jouer un rôle dans l'établissement de la topologie finale du matériau. En effet, les tendances observées ici, fréquemment rencontrées dans le cas de dépôts métalliques sur des surfaces diélectriques **[Muzard, Hövel1997, Barnes2002, Andersson1976]** sont généralement interprétées comme résultant de la dépendance en taille du temps de relaxation de forme des agrégats formés au cours d'un phénomène de coalescence. Lors de la coalescence de deux agrégats initialement sous leur forme d'équilibre sphérique tronquée, une zone de contact se forme entre eux, conduisant à la formation d'un nouvel agrégat plus gros, et de forme hors-équilibre. Ce dernier tend alors à se relaxer : il prend d'abord une forme ellipsoïdale tronquée, anisotrope dans le plan et selon la direction de croissance, puis évolue vers une forme d'équilibre sphérique tronquée (plus isotrope dans le plan et selon la direction de croissance). Cette évolution est illustrée en vue plane par la figure IV-9.

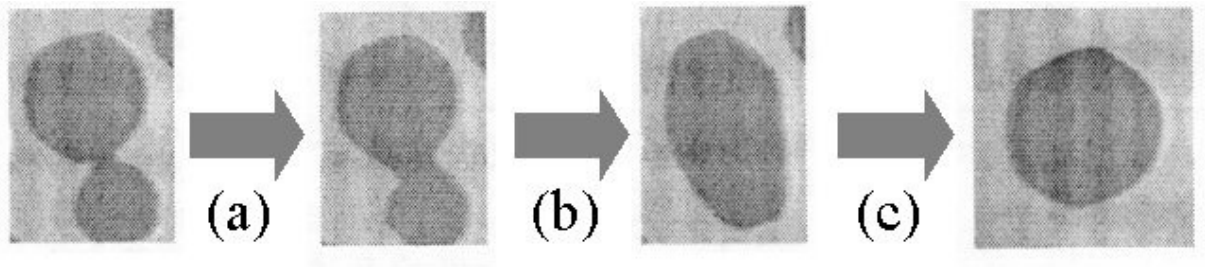

Figure IV-9 : Etapes de la coalescence de deux agrégats (vues planes) **[Rosenfeld1999]**, (a) les deux agrégats (sous leur forme d'équilibre) se rencontrent et une zone de contact se forme entre eux, (b) l'agrégat formé se relaxe pour évoluer vers une forme ellipsoïdale tronquée, (c) puis sphérique tronquée (forme d'équilibre.

Cette relaxation de forme est vraisemblablement permise par la diffusion d'atomes métalliques à la surface de l'agrégat. Aussi, plus le volume de ce dernier est important, plus la quantité de métal à déplacer afin d'atteindre une forme stable est importante, et plus le temps

τ nécessaire à la relaxation vers une forme d'équilibre est élevé **[Combe2000, Rosenfeld1999]**.

De plus, il se dégage des études expérimentales et théoriques dévolues à la relaxation de forme, que celle-ci est d'autant plus rapide que la mobilité des atomes de métal sur la surface des agrégats est plus grande. Pour une température donnée, la mobilité de ces atomes est d'autant plus élevée que la surface des agrégats est plus rugueuse. Lors de l'élaboration de films minces d'agrégats supportés par PVD, il a été observé que la surface des agrégats reste rugueuse durant le dépôt de l'espèce métallique (l'apport continuel d'atomes incidents vient « entretenir » la rugosité de surface), puis devient lisse et facettée une fois le dépôt du métal achevé **[Henry1998]**. Dans la continuité de tels résultats, on considère en général que la relaxation de forme a lieu essentiellement durant le dépôt du métal, et qu'elle est ralentie voire stoppée ensuite **[Combe2000]** ; ceci bien sûr dans l'hypothèse où la température du substrat est suffisamment éloignée du point de fusion du métal. Dans le paragraphe suivant, pour simplifier le problème, nous considèrerons donc que la relaxation de forme n'a lieu que durant le dépôt du métal.

Une loi a été proposée par Kern **[Kern]** et Nichols **[Nichols1966]** afin d'estimer la valeur du temps de relaxation noté τ_{kern} en supposant un apport continu d'atomes métalliques durant la relaxation de forme. Elle prévoit une évolution de τ_{kern} en $D_{éq}^4$ ($D_{éq}$ étant le diamètre d'un agrégat sphérique de même volume que l'agrégat formé par coalescence). Si τ_{kern} est inférieur au temps de dépôt de métal (τ_{metal}), on s'attend à obtenir des agrégats sous leur forme d'équilibre. En revanche, si τ_{kern} est supérieur à τ_{metal}, alors les agrégats présenteront des formes hors-équilibre, dont l'anisotropie (dans le plan et selon la direction de croissance) sera d'autant plus prononcée que l'écart entre τ_{kern} et τ_{metal} sera plus grand. On peut estimer $D_{éq}^4$, et donc τ_{kern} à un facteur près, pour chaque échantillon des séries SAS et BAB, en supposant une assemblée monodisperse d'agrégats de diamètre équivalent $D_{éq} = \langle D \rangle \langle H/D \rangle^{1/3}$ pour chaque tricouche. Les valeurs de $D_{éq}^4$ et τ_{metal} des 6 tricouches sont présentées dans le tableau IV-3.

échantillon	SAS 1.2 nm	SAS 1.9 nm	SAS 3.0 nm
$D_{éq}^4$ (nm^4)	1571	10727	35049
τ_{metal} (s)	~4	~8	~12

échantillon	BAB 1.1 nm	BAB 2.1 nm	BAB 3.0 nm
$D_{éq}^4$ (nm^4)	576	3560	24260
τ_{metal} (s)	~4	~8	~12

Tableau IV-3 : Evolution du temps de relaxation $\tau_{kern} \propto D_{éq}^4$ et de la durée du dépôt du métal en fonction de l'épaisseur effective d'argent déposée et de la nature de la matrice.

Dans une matrice donnée, on note bien une forte augmentation de $D_{éq}^4$ et donc de τ_{kern} lorsque l'épaisseur effective d'argent déposée augmente. L'augmentation de l'anisotropie des agrégats (dans le plan et selon la direction de croissance) observée lorsque l'épaisseur effective d'argent déposée augmente est en accord avec le modèle de Kern, l'augmentation de τ_{kern} en fonction de la quantité d'argent étant beaucoup plus rapide que celle de τ_{metal}. A titre d'exemple, lorsque l'on passe de l'échantillon à la plus faible teneur en argent à celui à la plus forte teneur, τ_{kern} est multiplié par 22 dans le cas d'une matrice de Si_3N_4 et par 42 dans le cas d'une matrice de BN, alors que τ_{metal} augmente seulement d'un facteur 3. Notons que si l'explication précédente, basée sur un phénomène de relaxation de forme ayant lieu uniquement pendant le dépôt de l'argent, est pour l'instant crédible, une évolution morphologique durant la temporisation et/ou pendant (voire après) le dépôt de D2 n'est pas à exclure et reste donc à examiner.

INFLUENCE DE LA NATURE DE LA MATRICE POUR UNE EPAISSEUR EFFECTIVE D'ARGENT DONNEE

Pour une épaisseur effective d'argent donnée, les agrégats ont un diamètre plus faible et sont plus densément répartis dans une matrice de BN. Ce comportement souligne l'importance des propriétés physico-chimiques de D1 et notamment du coefficient de diffusion des atomes d'argent sur D1. Dans le cas présent, on aurait ainsi un coefficient de diffusion plus faible dans le cas du BN (comme cela a déjà été suggéré par les résultats obtenus dans le cas des co-dépôts), conduisant à la formation d'une plus forte densité de noyaux stables, et subséquemment à une plus forte densité d'agrégats de plus petite taille que dans le cas d'une couche D1 de Si_3N_4. Par ailleurs, la largeur de la distribution de tailles ainsi que le taux de couverture sont plus faibles dans le cas des tricouches BAB. En ce qui concerne l'anisotropie de forme des agrégats, elle est toujours plus élevée dans le cas des tricouches SAS, que ce soit dans le plan de la couche (<a/b>) ou selon la direction de croissance du film (<H/D>).

Afin d'expliquer l'origine des différences de forme des agrégats en fonction de la nature de la matrice, il est possible dans un premier temps de supposer comme on l'a fait plus haut, que la forme des agrégats n'évolue plus une fois le dépôt du métal achevé, et ceci malgré le dépôt de D2. Autrement dit, cela revient à considérer que seule la nature de la couche D1 influe sur la forme des agrégats. Cette influence peut se manifester via l'énergie d'adhésion de l'argent sur D1 : les valeurs de <H/D> plus faibles dans le cas des tricouches SAS pourraient s'expliquer par une mouillabilité plus élevée de l'argent sur le Si_3N_4 que sur le BN. Ce résultat ne peut toutefois être confronté de manière fiable à aucune donnée issue de la littérature : en effet, les énergies d'adhésion d'agrégats d'argent déposés sur des surfaces de BN ou de Si_3N_4 ne sont pas connues. Seules des mesures d'angle de contact de gouttes

d'argent liquides déposées sur ces deux diélectriques **[Klein2005, Benko1997]** suggèrent une plus forte adhésion dans le cas d'un substrat de BN. Il faut toutefois faire remarquer qu'un comportement inverse est observé dans le cas de gouttelettes de germanium déposées sur des substrats de Si_3N_4 et de BN **[Kaiser1997]**, alors que les résultats de Li **[Li1997]** suggèrent que lorsqu'un diélectrique est mieux mouillé qu'un autre par un métal donné, le même comportement doit être observé pour n'importe quel autre métal. Notons de plus que, dans chacune de ces études, l'état de surface exact des substrats utilisés et l'état de l'interface ne sont pas connus de manière fine, alors que ces paramètres peuvent jouer sur l'adhésion des gouttelettes. Par ailleurs, il n'est pas évident que la comparaison des angles de contact de gouttelettes liquides puissent donner des informations fiables quant à l'adhésion des agrégats solides, car les valeurs d'énergies de surface de métaux solides et liquides peuvent être sensiblement différentes **[Dureuil]**, ainsi que la nature des interfaces $Ag_{(s)}$/diélectrique et $Ag_{(l)}$/diélectrique. Par ailleurs, cette approche purement thermodynamique n'explique pas les différences d'anisotropie observées dans le plan. Afin de rendre compte de ces dernières, il est nécessaire de considérer l'influence de D1 sur la cinétique de croissance des agrégats.

Dans le cas présent, le régime de coalescence se produisant hors équilibre, il existe des corrélations entre la forme et la taille des agrégats. Il apparaît que, pour une épaisseur effective d'argent et donc un temps de dépôt donnés, on forme des agrégats plus petits dans le cas des tricouches BAB. Par conséquent, en suivant le même raisonnement (basé sur le modèle de Kern) que dans la partie précédente, ces agrégats se relaxent plus rapidement et leur forme est moins anisotrope (dans le plan et selon la direction de croissance) que dans le cas des tricouches SAS. Une explication basée sur un phénomène de relaxation de forme ayant lieu uniquement pendant le dépôt de l'argent reste donc pour l'instant crédible.

LES DISTRIBUTIONS DE TAILLE BIMODALES ET L'ARGENT CACHE

Les histogrammes de taille des tricouches SAS 1.9 nm, SAS 3.0 nm et BAB 3.0 nm montrent la présence de deux familles d'agrégats de taille bien distincte. La famille majoritaire correspond à la structure principale gaussienne centrée autour de <D>. Une deuxième famille, a priori minoritaire, est constituée de plus petits agrégats, dont le diamètre est compris entre 2 et 4 nm. La présence de ces petits agrégats est en général expliquée de la manière suivante **[Venables1984]** : durant le dépôt du métal et en régime de coalescence, la rencontre de deux agrégats n'est possible que si l'un d'entre eux quitte le site qu'il occupait. Le site laissé vacant peut être le siège de la croissance d'un nouvel agrégat, nécessairement plus petit que celui formé par coalescence. Rappelons que l'analyse d'images effectuée ne concerne que les entités dont le diamètre est supérieur à 2 nm. La présence d'agrégats de

taille inférieure à cette valeur n'est cependant pas impossible. Aussi, afin d'évaluer la quantité de métal présente sous forme d'agrégats « cachés » (ou même d'atomes d'argent isolés piégés sur des défauts) trop petits pour être « vus par TEM », il est possible d'introduire l'épaisseur effective d'argent vue par TEM (t_{TEM}). Cette grandeur représente l'épaisseur d'une couche continue contenant la même quantité de métal que les agrégats pris en compte par l'analyse numérique des micrographies TEM. Elle est calculée à l'aide de la relation $t_{TEM} = d.\pi<D>^3<H/D>/6$ et peut être comparée à l'épaisseur effective t qui prend en compte la quantité totale d'argent présente dans le matériau. Le rapport t_{TEM}/t représente alors la fraction du métal « vue par TEM » et son complémentaire la fraction du métal « cachée ». La figure IV-10 regroupe les valeurs du rapport t_{TEM}/t pour chacune des tricouches SAS et BAB.

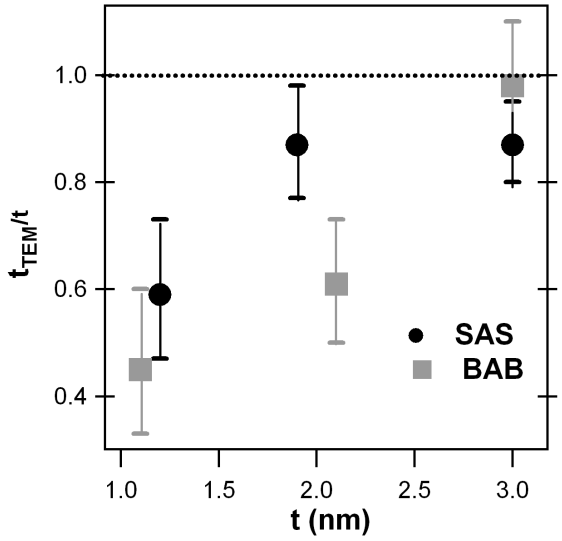

Figure IV-10 : Rapport t_{TEM}/t calculé pour chacune des tricouches SAS et BAB en fonction de t.

De manière analogue à ce qui a pu être observé dans d'autres études **[Schmidt1996, Carrey2001, Carrey2002]**, une partie du métal n'est pas visible par TEM. La fraction de métal « cachée » est très importante - entre 40 et 50% - dans le cas des tricouches SAS 1.2 nm, BAB 1.1 nm et BAB 2.1 nm. Elle est notable aussi dans le cas de la tricouche SAS 1.9 nm – autour de 20%. De manière générale, elle diminue lorsque t augmente c'est-à-dire lorsque <D> augmente.

d-Etude de la structure cristalline par microscopie électronique haute résolution

Les informations tirées des micrographies obtenues par microscopie électronique en transmission conventionnelle concernaient uniquement la morphologie et la répartition des agrégats au sein du matériau composite. Avant d'achever la partie « étude structurale » relative aux tricouches SAS et BAB, il est nécessaire de la compléter par des données concernant la structure cristalline des agrégats et de la matrice, qui peut influer elle aussi sur les propriétés optiques du matériau composite. Deux micrographies d'agrégats répartis dans une matrice de Si_3N_4 et de BN sont présentées sur la figure IV-11.

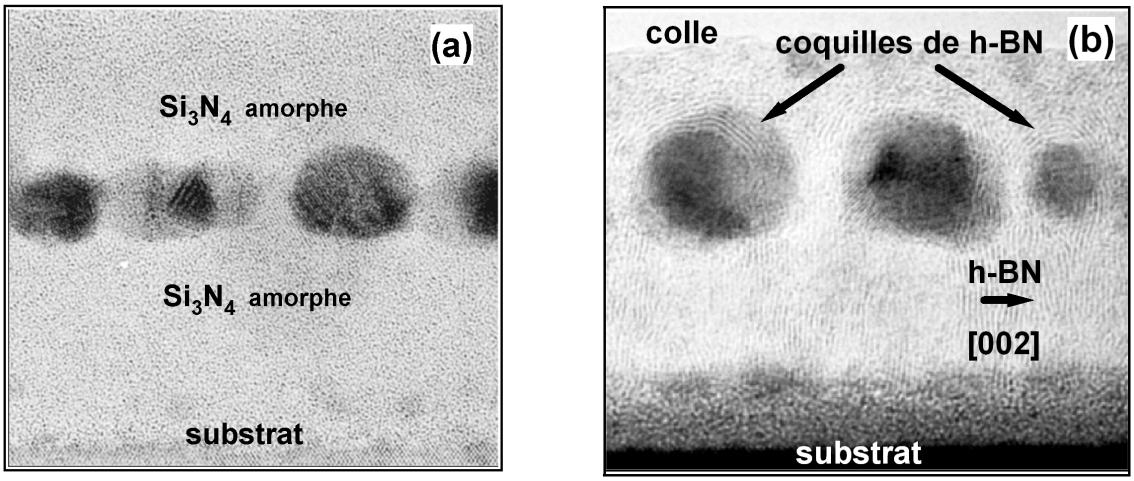

Figure IV-11 : Micrographies HRTEM d'agrégats répartis (a) dans une matrice de Si_3N_4 (SAS 1.9 nm), (b) de BN (BAB 2.1 nm)

Dans le cas des tricouches SAS (Fig. IV-11a), les agrégats d'argent cfc sont enterrés dans une matrice amorphe. Dans le cas des tricouches BAB (Fig. IV-11b), en revanche, ils sont déposés sur une couche D1 constituée de BN hexagonal (h-BN), dont les plans (002) sont orientés selon une direction perpendiculaire au substrat. Leurs faces supérieures sont encapsulées par des coquilles de h-BN, autour desquelles le BN est vraisemblablement amorphe. La synthèse par PVD de couches de h-BN aboutit en général à la formation de plans (002) orientés perpendiculairement au substrat (comme on l'observe dans la couche D1), jusqu'à ce que l'épaisseur déposée atteigne plusieurs centaines de nanomètres **[Zapien2001]**. La formation d'une phase cubique est alors observée. Ici, l'orientation des plans (002) perpendiculaire au substrat cesse après un dépôt de 15 nm environ de BN. Par conséquent, il semble que l'origine de ce phénomène soit liée à la présence des agrégats.

B-Propriétés optiques et corrélations (qualitatives) avec les données structurales

a-Spectres de transmission

Les spectres de transmission des 6 tricouches SAS et BAB en incidence normale et oblique (60°, polarisation P) mesurés juste après élaboration des échantillons sont présentés sur la figure IV-12.

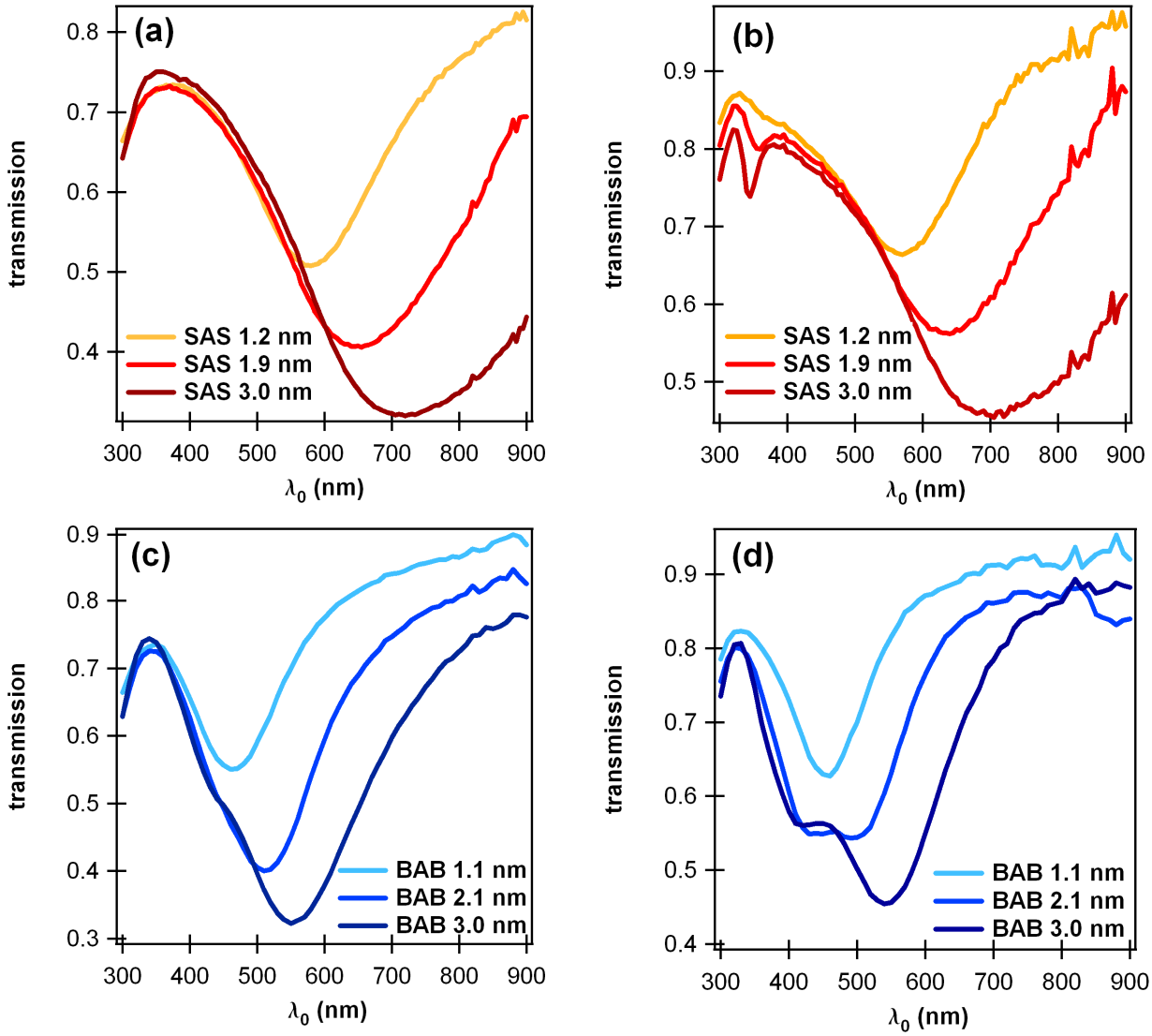

Figure IV-12: Spectres de transmission des tricouches SAS [(a) et (b)] et BAB [(c) et (d)], en incidence normale [(a) et (c)] et oblique [(b) et (d)] en polarisation P.

En incidence normale, on observe la présence d'une bande de résonance plasmon pour chacun des six échantillons, cohérente avec la présence d'agrégats métalliques dispersés dans la matrice. Cette bande correspond au mode (1,1). En incidence oblique, la bande plasmon

associée au mode (1,1) observée en incidence normale subsiste. De plus, hormis le cas de la tricouche BAB 1.1 nm, on note l'apparition d'une bande d'absorption (secondaire) décalée vers le bleu par rapport à la bande principale. Cette bande secondaire est associée au mode (1,0). En se basant sur les simulations effectuées dans le chapitre I, ces résultats suggèrent que la tricouche BAB 1.1 nm contient des agrégats plutôt sphériques, alors que les cinq autres tricouches contiennent des agrégats « galets » ; l'anisotropie de morphologie induisant une anisotropie optique. Ces premiers résultats qualitatifs sont cohérents avec les données structurales obtenues par microscopie électronique à transmission.

La position spectrale et la demi largeur à mi hauteur (hwhm) des bandes d'absorption associées au mode (1,1) observées en incidence normale, ainsi que la position des modes (1,0) dépendent de l'épaisseur effective d'argent déposée et de la nature de la matrice. Leurs valeurs pour chacun des six échantillons sont regroupées dans le tableau IV-4. L'évolution des positions des modes (1,1) et (1,0) en fonction de l'épaisseur effective d'argent déposée est présentée sur la figure IV-13.

		SAS 1.2 nm	SAS 1.9 nm	SAS 3.0 nm
Mode (1,1) (incidence normale)	Position spectrale (nm)	568	657	710
	hwhm (nm)	190	290	340
Mode (1,0) (incidence oblique)	Position spectrale (nm)	400	356	345

Tableau IV-4a : Position des modes (1,1) et (1,0) et hwhm de la bande associée au mode (1,1) pour les tricouches SAS

		BAB 1.1 nm	BAB 2.1 nm	BAB 3.0 nm
Mode (1,1) (incidence normale)	Position spectrale (nm)	463	512	553
	hwhm (nm)	110	160	210
Mode (1,0) (incidence oblique)	Position spectrale (nm)	-	428	416

Tableau IV-4b : Position des modes (1,1) et (1,0) et hwhm de la bande associée au mode (1,1) pour les tricouches BAB

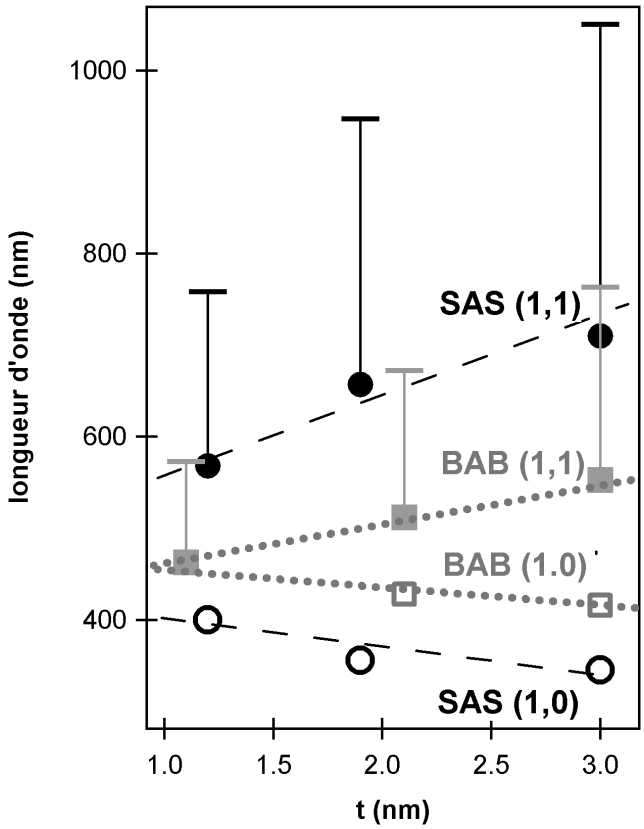

Figure IV-13 : Position des modes (1,1) et (1,0) des tricouches SAS (cercles) et BAB (carrés). Les barres représentent la hwhm des bandes associées au mode (1,1) ; les lignes sont un guide pour l'œil.

Il est maintenant possible de dégager des tendances concernant l'évolution de la position spectrale des modes (1,1) et (1,0) et la largeur de la bande de résonance associée au mode (1,1) en fonction de l'épaisseur effective d'argent et en fonction de la nature de la matrice. On se propose par ailleurs de discuter de l'origine de cette évolution en fonction de celle des paramètres physico-chimiques des tricouches (forme, répartition des agrégats, nature de la matrice), en confrontant les résultats théoriques obtenus dans le chapitre I à l'aide du modèle de Maxwell-Garnett et les données issues de l'analyse structurale développée précédemment. Précisons qu'afin d'effectuer cette confrontation - qui restera très qualitative - on prend en compte de manière simplifiée la topologie des tricouches étudiées : les agrégats sont supposés sphéroïdaux avec un axe de révolution orienté selon la direction de croissance du film, monodisperses en taille (diamètre <D>) et en forme (rapport hauteur sur diamètre <H/D>) et que la distance entre premiers voisins est Λ.

b-Influence de l'épaisseur effective d'argent sur la position des modes de résonance

Pour une matrice donnée, on observe un décalage vers le rouge du mode (1,1) et un décalage vers le bleu du mode (1,0) lorsque l'épaisseur effective d'argent déposée augmente. D'après les simulations effectuées dans le chapitre I à l'aide du modèle de Maxwell-Garnett, le décalage vers le rouge du mode (1,1) peut être provoqué :

1) par une augmentation de l'indice de réfraction de la matrice
2) par une diminution du rapport <H/D> des agrégats
3) par une augmentation de la fraction volumique d'argent

Seules la diminution du rapport <H/D> des agrégats, précédemment démontrée, ainsi que l'augmentation de la fraction volumique d'argent f peuvent être tenus responsables de ce décalage puisque qu'une variation de l'indice de réfraction de la matrice avec la quantité d'argent déposée semble très improbable. A ce stade, rappelons que dans le cas d'un empilement 3D d'agrégats répartis dans le volume du film mince, f est définie comme le rapport du volume rempli par les agrégats par le volume total du film. Ici, les agrégats sont répartis dans un plan et pris en sandwich entre deux couches diélectriques : utiliser la même définition de f semble beaucoup moins adéquat. En supposant que le modèle de Maxwell-Garnett reste adéquat pour décrire des systèmes 2D, il est donc nécessaire de trouver une expression de f utilisable dans le cas d'une géométrie tricouche afin d'estimer l'effet des interactions entre agrégats. Yamaguchi *et al*. **[Yamaguchi1973, Fedotov2003]** ont proposé, dans le cas où les agrégats de volume V (diamètre D, hauteur H) sont répartis sur un réseau carré de côté Λ, que f est simplement le rapport du volume V occupé par un agrégat sur celui d'un parallélépipède rectangle de côté Λ et de hauteur H, selon l'expression $f = V/(\Lambda^2 H)=\pi D^2/(6\Lambda^2)$. Les valeurs de f correspondant aux six tricouches SAS et BAB obtenues en utilisant ce modèle[20] sont consignées dans le tableau IV-5. Les valeurs utilisées pour D, H et Λ sont celles tirées de l'analyse TEM (respectivement celles de <D>, <H/D>.<D> et Λ). Notons que f est calculé en ne tenant compte que de l'argent « visible ». Une telle approche est légitime à condition que l'argent « caché » ne contribue pas à l'établissement de la bande de résonance plasmon, ce qui est vraisemblablement le cas s'il est constitué d'agrégats contenant un nombre d'atomes suffisamment faible pour que leur structure électronique soit discrète. Ceci revient à considérer que cet argent « caché », invisible par TEM, est aussi « invisible optiquement ».

[20]Il semble légitime d'utiliser l'expression de Yamaguchi afin d'estimer l'effet des interactions entre agrégats (liées à leur taille et à la distance qui les séparent) sur la réponse optique du matériau composite. Notons toutefois que cette expression n'est pas rigoureusement adaptée au cas de nos tricouches, présentant une organisation non cubique des agrégats, et que d'autres approches (peut-être plus adaptées) sont envisageables pour décrire la répartition des agrégats : l'une d'elles consisterait à utiliser un modèle de sphères dures, tel que celui employé en GISAXS (voir chapitre III).

Film	SAS 1.2 nm	SAS 1.9 nm	SAS 3.0 nm
f(%)	13	22	30
Film	BAB 1.1 nm	BAB 2.1 nm	BAB 3.0 nm
f(%)	10	16	22

Tableau IV-5 : Fraction volumique f des tricouches SAS et BAB calculée en utilisant l'expression de Yamaguchi.

On note bien une augmentation de f avec l'épaisseur effective d'argent déposée, qui peut donc, comme la diminution de <H/D>, contribuer au décalage vers le rouge du mode (1,1). Par exemple, dans le cas des tricouches SAS, f passe de 13% pour la tricouche SAS 1.2 nm à 30% pour la tricouche SAS 3.0 nm. Or les calculs effectués dans le chapitre I en utilisant le modèle de Maxwell-Garnett prévoient un décalage vers le rouge de 60 nm de la résonance plasmon d'agrégats d'argent dans du Si_3N_4 pour une telle variation de f. Cette valeur n'est pas négligeable devant celle du décalage vers le rouge de 142 nm observé expérimentalement (voir tableau 5) lorsque l'on passe de la tricouche SAS 1.2 nm à la tricouche SAS 3.0 nm. En revanche, l'augmentation de f ne permet pas d'expliquer le décalage vers le bleu observé pour le mode (1,0). Seule une diminution du rapport <H/D> des agrégats permet d'expliquer ce décalage lorsque t augmente.

c-Influence de la matrice

SUR LA POSITION DU MODE (1,1)

A épaisseur effective d'argent donnée, la bande de résonance plasmon principale [mode (1,1)] est toujours située à une plus grande longueur d'onde dans une matrice de Si_3N_4 que dans une matrice de BN. L'écart de position varie de 100 à 140 nm selon la valeur de l'épaisseur effective d'argent. Une fois encore, à partir des prévisions du modèle de Maxwell-Garnett, trois pistes sont envisageables pour expliquer une telle différence de position :

1) Un indice de réfraction de la matrice de Si_3N_4 plus élevé que celui de la matrice de BN.
2) Une fraction volumique plus élevée dans une matrice de Si_3N_4.
3) Un rapport <H/D> plus faible dans Si_3N_4.

En considérant que la matrice de BN dans laquelle les agrégats sont dispersés a les mêmes propriétés optiques que les films minces étalons de BN hexagonal (faiblement anisotropes

optiquement) d'indice $n_{h\text{-}BN} = 1.8$, et que l'indice du Si_3N_4 amorphe vaut bien $n_{Si3N4} = 2.0$, on s'attend, à fraction volumique f égale et à morphologie identique, à un écart de position des modes (1,1) ne dépassant pas 20 nm. L'effet de l'indice de la matrice, s'il existe, semble donc trop faible pour pouvoir expliquer à lui seul les écarts observés expérimentalement : 100-140 nm. Pour être complet sur ce sujet, les observations effectuées par microscopie électronique en transmission haute résolution ont permis de mettre en évidence que la présence des agrégats induisait une modification de la structure du BN affectant l'orientation de ses plans (002) et provoquant même la formation d'une couche amorphe au dessus des agrégats. Ces modifications peuvent-elles avoir une influence sur l'indice du milieu environnant « vu » par les agrégats ? L'effet de l'encapsulation de ces derniers n'est pas connu. En revanche, l'indice de couches de BN amorphe a été déterminé **[Schubert1997]**, conduisant à des valeurs voisines de 1.3. Il est donc possible d'envisager que les agrégats soient pris en sandwich entre une couche d'indice 1.8 (D1 cristallisé h-BN) et une couche d'indice plus faible (D2 contenant des zones amorphes). En considérant que l'on peut assimiler la matrice à un matériau homogène dont l'indice est obtenu par moyenne pondérée des indices de D1 et D2, on obtiendrait un indice compris entre 1.3 et 1.8. L'écart entre cette valeur et l'indice du Si_3N_4 pourrait, à défaut d'expliquer totalement l'écart de position des bandes de résonance plasmon principales constaté entre les tricouches BAB et SAS, au moins y contribuer de manière notable. Ces hypothèses, somme toute assez improbables, pourront ultérieurement être vérifiées grâce à des mesures de pertes d'énergie des électrons (EELS) réalisées dans un microscope électronique à l'échelle d'un agrégat isolé.

Pour une épaisseur effective d'argent donnée, f est toujours plus élevée dans le cas des tricouches SAS. Toutefois, par exemple, l'écart absolu entre les valeurs de f calculées pour les tricouches BAB 1.1 nm et SAS 1.2 nm n'est que de quelques % (avec l'expression de Yamaguchi, on obtient respectivement $f = 10\%$ et $f = 13\%$). En s'appuyant sur les simulations du chapitre I basées sur le modèle de Maxwell-Garnett, on s'attend à ce que ce faible écart entre les valeurs de f n'induise qu'un écart de quelques nanomètres des bandes d'absorption plasmon correspondantes, bien inférieur aux 100 nm observés expérimentalement.

Notons par ailleurs que la largeur de la bande d'absorption associée au mode (1,1) augmente lorsque celui-ci se rapproche de l'infra rouge, comme prévu par le modèle de Maxwell-Garnett.

SUR LA POSITION DU MODE (1,0)

Le mode (1,0) (excité en incidence oblique) apparaît toujours à de plus grandes longueurs d'onde dans le BN que dans le Si_3N_4. Cet effet ne peut s'expliquer par une plus faible fraction

volumique et un plus faible indice dans le cas d'une matrice de BN qui tendraient plutôt à faire apparaître ce mode [comme dans le cas du mode (1,1)] à une plus faible longueur d'onde. Seule une anisotropie de forme plus faible (<H/D> plus grand) dans BN peut donc expliquer la valeur plus élevée de la longueur d'onde de la résonance secondaire dans le cas des tricouches BAB. Cette anisotropie de forme est aussi probablement la cause principale des écarts de positions entre les modes (1,1) précédemment discutés.

Résumé

Les spectres expérimentaux obtenus en incidence normale et oblique en polarisation P, notamment l'évolution de la position des modes (1,1) et (1,0) sont en accord qualitatif avec les changements physico-chimiques des agrégats et de leur environnement (indice de la matrice, fraction volumique d'agrégats, rapport <H/D>). Il est donc tentant d'utiliser les mesures de transmission spectrale afin de caractériser qualitativement l'évolution de la forme des agrégats en fonction de paramètres tels que la quantité d'argent déposée, la nature de la matrice. Si l'on se fie exclusivement aux spectres obtenus en incidence normale, l'extraction d'informations concernant l'évolution de la forme des agrégats en fonction de la quantité d'argent déposée pose problème puisque, comme on l'a vu, la position du mode (1,1) peut être influencée notablement par la fraction volumique. En revanche, en couplant les mesures de transmission en incidence normale à des mesures en incidence oblique en polarisation P, il semble possible de caractériser l'évolution de la forme des agrégats indépendamment des autres paramètres. Ainsi, lorsque l'épaisseur effective d'argent augmente, le décalage vers le rouge du mode (1,1) couplé au décalage vers le bleu du mode (1,0) ne peut être expliqué que par une diminution du rapport <H/D>. Il est donc possible de tirer dans ce cas des informations qualitatives sur l'évolution de la morphologie des agrégats à partir des spectres de transmission, à condition d'effectuer des mesures en incidence normale et oblique en polarisation P. Les tricouches BAB 1.1 nm et SAS 1.2 nm sont des exemples de cohérence qualitative entre les propriétés optiques et structurales des nanocomposites étudiés : la présence d'une seule bande en incidence oblique dans le cas de la tricouche BAB 1.1 nm suggère que les agrégats y sont sphériques (<H/D> égal à 1), alors que la tricouche SAS 1.2 nm présente déjà deux bandes en incidence oblique, compatibles avec la présence d'agrégats « galets » donc de rapport <H/D> inférieur à 1. Pour des épaisseurs effectives d'argent plus élevées, le mode (1,1) [respectivement (1,0)] des tricouches SAS est toujours décalé vers le rouge [resp. bleu] par rapport à celle des tricouches BAB correspondantes : dans le cadre du modèle de Maxwell-Garnett, ce phénomène ne peut être expliqué que par des formes plus « galet » dans le cas des tricouches SAS. Une fois de plus, ces prévisions obtenues à l'aide des mesures de transmission sont cohérentes avec les résultats de l'analyse structurale.

3- Découplage et identification des effets de D1 et D2

Différents modèles ont été évoqués pour expliquer les phénomènes de croissance des agrégats obtenus dans des conditions expérimentales relativement proches de celles utilisées dans ce travail. Ainsi, il est souvent admis (et c'est ce que l'on a supposé jusqu'ici) que seule la nature de D1 influe sur la morphologie des agrégats, la couche D2 venant recouvrir des agrégats de morphologie figée depuis la fin du dépôt du métal.

L'hypothèse d'une influence de la couche D2 n'est cependant pas à rejeter puisqu'elle vient incontestablement modifier la nature de l'environnement des agrégats, et par suite les énergies d'interface. La forme d'équilibre des agrégats en matrice peut donc être, a priori , différente de la forme d'équilibre sur une surface. Si une évolution de la forme des agrégats est possible après le dépôt de D2, alors elle doit permettre d'atteindre la forme minimisant l'énergie libre des agrégats en matrice, ou du moins de s'en rapprocher ; des limitations cinétiques n'étant pas à rejeter. D'autre part et contrairement au modèle précédemment évoqué, une relaxation de forme peut avoir lieu après la fin du dépôt d'argent, et être stoppée dès que les agrégats sont complètement recouverts. Par conséquent, le temps nécessaire au recouvrement des agrégats, et donc la nature de D2 (la vitesse de dépôt dépendant de la nature de la cible diélectrique pulvérisée), pourrait aussi influencer la forme des agrégats.

L'influence de la matrice sur la forme des agrégats soulève donc plusieurs questions quant à son origine : la forme des agrégats est-elle uniquement dictée par les propriétés physico-chimiques de la couche D1 supportant les agrégats ? La nature chimique de la couche D2 a t'elle une influence ? Afin de répondre à ces questions et donc d'estimer l'importance relative du rôle joué par la thermodynamique (énergies d'interface) et la cinétique (temps de relaxation vers une forme d'équilibre), il est nécessaire de découpler les effets de D1 et de D2. Pour cette raison des tricouches alternées ont été élaborées : une tricouche Si_3N_4/Ag/BN et une tricouche BN/Ag/Si_3N_4 contenant respectivement une épaisseur effective d'argent de 2.1 nm et 2.0 nm, très voisines de celles contenues dans les tricouches SAS 1.9 nm et BAB 2.1 nm. Ces deux échantillons supplémentaires, que nous nommerons SAB 2.1 nm et BAS 2.0 nm, ont fait l'objet d'une analyse structurale par microscopie électronique en transmission analogue à celle effectuée sur les tricouches SAS 1.9 nm et BAB 2.1 nm. La comparaison de la topologie à l'échelle nanométrique de ces quatre tricouches doit permettre d'obtenir des informations sur l'importance relative de l'influence de D1 et de D2 sur la morphologie et la répartition des agrégats.

A-Etude structurale

La figure IV-14 regroupe des micrographies obtenues en vue plane et en fond clair relatives aux quatre tricouches, alors que les micrographies obtenues en vue transverse sont présentées en figure IV-15. Le tableau IV-6 regroupe les données structurales extraites de l'analyse d'image réalisée sur l'ensemble de ces micrographies.

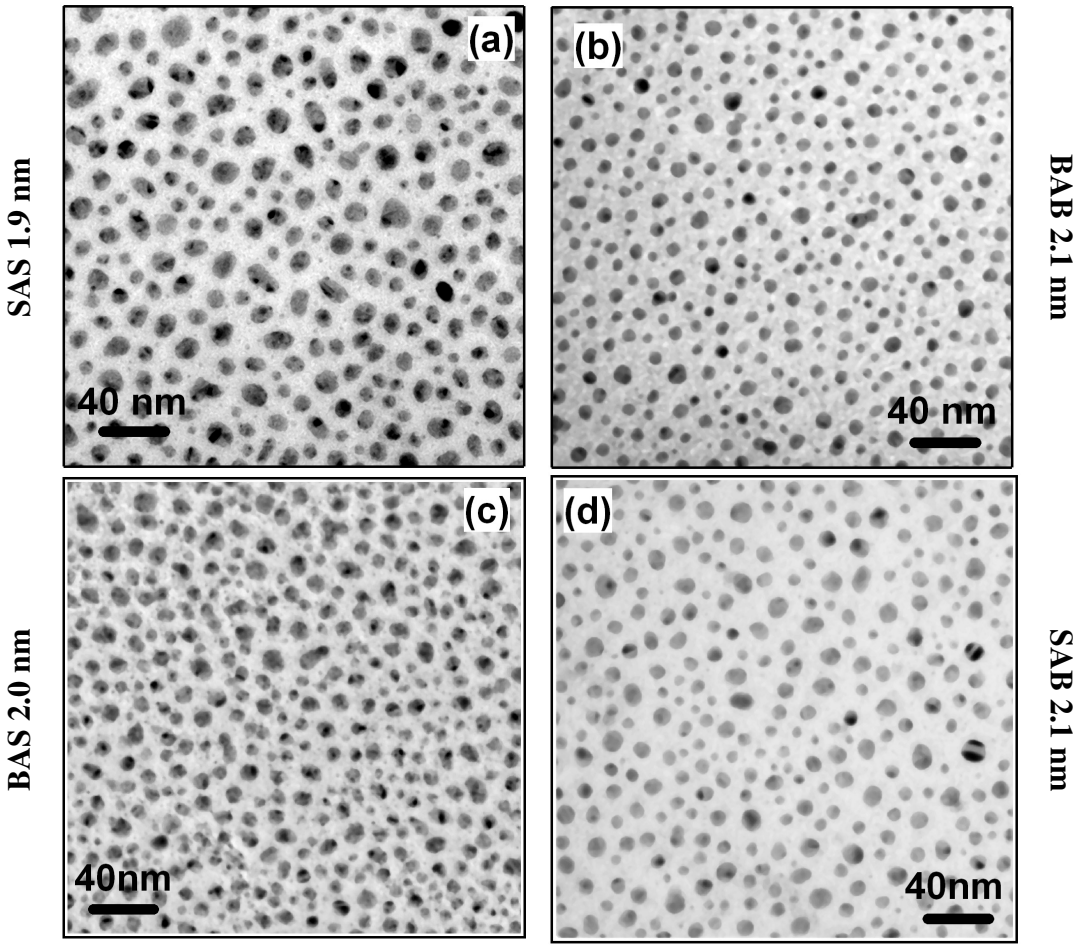

Figure IV-14 : Exemples de micrographies TEM en vue plane des tricouches (a) SAS 1.9 nm, (b) BAB 2.1 nm, (c) BAS 2.0 nm, (d) SAB 2.1 nm.

Échantillon	<D> (nm)	w (nm)	<a/b>	cov	d (μm^{-2})	Λ (nm)	<H/D>	f(%)
BAB 2.1 nm	8	2.3	1.19	0.24	4800	14.6	0.9	15
SAB 2.1 nm	9.9	3.1	1.19	0.27	3800	16.9	0.88	18
SAS 1.9 nm	12.0	3.9	1.31	0.37	3150	18.5	0.61	22
BAS 2.0 nm	9.9	3.6	1.41	0.36	4900	14.2	0.61	25

Tableau IV-6 : Tricouches Si_3N_4/Ag/Si_3N_4 et BN/Ag/BN : grandeurs extraites de l'analyse structurale par TEM en vue plane et transverse : <D>, w, <a/b>, d, cov, Λ, <H/D>. Les valeurs de la fraction volumique f (calculées en utilisant l'expression de Yamaguchi) sont aussi présentées.

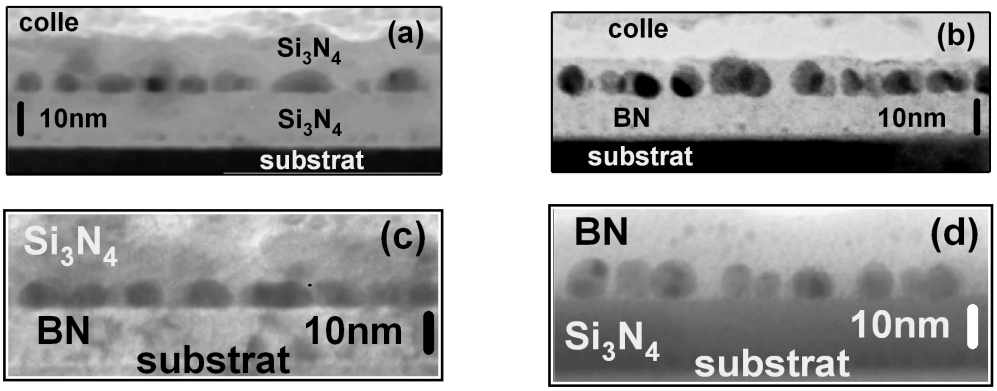

Figure IV-15 : Exemples de micrographies en vue transverse des tricouches (a) SAS 1.9 nm, (b) BAB 2.1nm, (c) BAS 2.0 nm, (d) SAB 2.1 nm.

Afin de déterminer quels sont les paramètres structuraux influencés par D1 et quels sont ceux influencés par D2, il est nécessaire de comparer d'une part les tricouches ayant une même couche D1 (D2 différents), et d'autre part les tricouches ayant une même couche D2 (D1 différents).

a-Influence de D1

La nature de D1 influe essentiellement sur la densité, la taille des agrégats, et la largeur de la distribution w comme cela a été observé dans de nombreuses études concernant la croissance sur surface diélectrique d'agrégats métalliques **[Henry1998, Venables1984]**, ces derniers n'étant toutefois pas recouverts par la suite. Il apparaît que, pour D2 donné, les agrégats ont un diamètre plus faible et sont plus densément répartis sur du BN que sur du Si_3N_4. Au vu de ces résultats, l'explication proposée en **IV-2-A-c** semble plausible : lors du régime de nucléation, les atomes d'argent diffusent plus facilement sur du Si_3N_4, ce qui conduit à la formation de noyaux stables moins densément répartis que sur du BN. Les agrégats qui croissent à partir de ces noyaux sont par conséquent plus gros dans le cas du Si_3N_4, comme cela a déjà été observé dans le cas des nanocomposites élaborés par co-dépôt (Chapitre III).

b-Influence de D2

La nature de D2 influence essentiellement le diamètre <D> dans le plan, l'anisotropie des agrégats dans le plan (<a/b>) et selon la direction de croissance (<H/D>). Lorsque les agrégats sont recouverts de Si_3N_4, <D> est plus élevé, et leur anisotropie est plus prononcée (<a/b> plus élevé et <H/D> plus faible). Remarquons encore une fois que l'anisotropie dans

le plan et perpendiculairement au substrat sont toujours corrélés : une augmentation de <a/b> est liée à une diminution de <H/D>. Notons aussi que, dans le cas où les agrégats sont déposés sur du Si_3N_4, la densité d'agrégats est légèrement plus forte dans le cas d'une couche D2 de BN. Les variations de morphologie des agrégats observées montrent donc que l'effet de matrice sur la morphologie des agrégats n'est pas dû uniquement à D1. Il apparaît maintenant nécessaire de comprendre de quelle manière D2 peut influer sur la morphologie des agrégats. Il est clair que la forme des agrégats évolue entre la fin du dépôt d'argent et la sortie des échantillons de la machine de dépôt, puisque des tricouches dotées d'un même D1 et contenant des quantités très voisines d'argent (pour lesquelles les agrégats ont selon toute vraisemblance la même morphologie et la même répartition à la fin du dépôt du métal) contiennent des agrégats de forme notablement différente selon la nature de D2. Deux hypothèses peuvent être faites quant au moment où la forme des agrégats évolue :

Hypothèse 1) D2 joue le rôle de barrière de diffusion et empêche toute évolution de forme des agrégats une fois que ceux-ci sont totalement recouverts. Dans ce cas, on peut imaginer qu'à la fin du dépôt d'argent, les agrégats répartis sur D1 et présentant des formes hors-équilibre (anisotropes dans le plan et selon la direction de croissance) cherchent à évoluer vers une forme plus stable (plus isotrope) en équilibre avec D1. Cette évolution a alors lieu jusqu'à ce que D2 recouvre complètement les agrégats.

D1 étant fixé, l'anisotropie des agrégats est plus prononcée dans le cas d'une couche D2 de Si_3N_4. Considérons deux tricouches, constituées d'une même couche D1, mais des couches D2 différentes : l'une de BN, l'autre de Si_3N_4. A la fin du dépôt d'argent, la morphologie des agrégats (forme et taille) est a fortiori la même dans les deux cas. Si les agrégats n'ont pas leur forme d'équilibre avec D1, et que des réarrangements ont lieu pour atteindre cette forme d'équilibre, le paramètre important est l'intervalle de temps durant lequel les réarrangements sont permis. En supposant que la relaxation de forme a lieu tant que les agrégats ne sont pas totalement recouverts, le paramètre à examiner est la vitesse de dépôt de D2. Rappelons que dans les conditions d'expériences, ces vitesses sont respectivement 0.07 $nm.s^{-1}$ et 0.025 $nm.s^{-1}$ pour le Si_3N_4 et le BN : autrement dit, il faut environ trois fois plus de temps pour recouvrir les agrégats avec du BN que du Si_3N_4, ce qui leur laisserait trois fois plus de temps pour évoluer vers une forme plus stable et plus isotrope. Ceci pourrait donc expliquer l'anisotropie de forme moindre des agrégats recouverts de BN.

Hypothèse 2) La forme des agrégats évolue après que ces derniers soient recouverts : la forme des agrégats va alors tendre vers celle rendant aussi faible que possible l'énergie libre de chaque agrégat pris en sandwich entre D1 et D2, une couche D2 différente induisant de fait une forme d'agrégats différente.

Lorsque l'on recouvre les agrégats par D2, l'interface métal/vide est remplacée par une interface métal/D2 au niveau des faces supérieures des agrégats. L'énergie d'interface métal/D2 étant différente de l'énergie d'interface métal/vide, la forme d'équilibre des agrégats recouverts par une couche donnée D2 doit être différente de celle d'agrégats supportés non recouverts ou recouverts de façon différente (ce qui est notre cas). Les énergies d'interface argent/nitrure (Ag/BN ou Ag/Si_3N_4) et par conséquent les formes d'équilibre d'un agrégat d'argent noyé dans ces matrices, n'ont à notre connaissance pas encore été déterminées de manière fiable. On peut néanmoins estimer que :

1) les énergies d'interface argent/ D1 de Si_3N_4 et argent/ D2 de Si_3N_4 sont égales (on les note γ_{Si3N4}), dans la mesure où le Si_3N_4 est toujours amorphe, qu'il forme D1 ou D2.
2) la formation des cages de h-BN au dessus des agrégats permet de réduire l'énergie d'interface argent/ D2 de h-BN ($\gamma_{BN\text{-}shell}$), qui est alors inférieure à celle de l'interface argent/ D1 de h-BN ($\gamma_{h\text{-}BN}$).

Dans l'hypothèse d'agrégats hemi-sphéroidaux d'axe de révolution perpendiculaire au substrat, de hauteur H, de diamètre D, pris en sandwich entre une couche tampon D1 et une couche de recouvrement D2, les énergies d'interface respectives étant γ_{D1} et γ_{D2}, la composante surfacique résultante Γ de l'énergie libre d'un agrégat vaut :

$$\Gamma = \pi(\gamma_{D1}D^2 + \pi\gamma_{D2}DH)/4$$

La forme la plus stable de l'agrégat est celle qui minimise Γ. En supposant que la matrice qui entoure les agrégats empêche toute variation de leur volume par perte ou incorporation d'atomes, la valeur de $H/D)_{eq}$ minimisant Γ annule la dérivée de Γ par rapport à H/D à volume constant. Après dérivation de l'expression précédente, on obtient $H/D)_{eq} = 6\gamma_{D1}/(3\pi\gamma_{D2})$. Comme déjà signalé, nous ne connaissons pas γ_{D1} et γ_{D2}. Nous pouvons néanmoins nous demander quelles sont les hypothèses à considérer pour que les calculs soient conformes aux résultats expérimentaux.
Ainsi, pour avoir $H/D_{BAB} \approx H/D_{SAB} > H/D_{SAS} \approx H/D_{BAS}$ (résultats quantitatifs de l'étude structurale), il est nécessaire de supposer que $\gamma_{Si3N4} \approx \gamma_{h\text{-}BN}$.

L'idée selon laquelle la forme des agrégats évoluerait après que ces derniers soient recouverts jusqu'à atteindre une forme stable minimisant l'énergie libre Γ (hypothèse 2) est cependant en désaccord avec un certain nombre d'observations. Ainsi, on a fait l'hypothèse de formes stables sphéroïdales tronquées pour obtenir un accord qualitatif avec les formes d'agrégats observées expérimentalement. Or, dans le cas où D1 et D2 sont constituées de Si_3N_4 amorphe, l'énergie d'interface métal-matrice est identique en tout point d'un agrégat. On s'attendrait donc dans ce cas à une forme d'équilibre sphérique et non sphéroïdale tronquée. Elle n'explique par ailleurs ni les différences d'anisotropie observées dans le plan

selon la nature de D1 et D2 ni l'accentuation de cette anisotropie lorsque l'épaisseur effective d'argent déposée augmente. Il est clair en revanche que les différentes observations précédemment évoquées peuvent être expliquées en considérant les limitations cinétiques inhérentes au régime de coalescence s'établissant avant ou pendant le recouvrement des agrégats (hypothèse 1). Bien que satisfaisante du point de vue de ces effets, il est très difficile de prouver sans équivoque la validité de l'hypothèse 1 et de donner des informations sur ce qui se passe notamment durant le recouvrement. En revanche, il est possible de tester l'existence de phénomènes de vieillissement des agrégats par un suivi de l'évolution temporelle de la morphologie et de la répartition des agrégats durant la temporisation. Cette étude sera détaillée dans le paragraphe **IV-4-A**.

B-Propriétés optiques et corrélations (qualitatives) avec les données structurales

La figure IV-16 regroupe les spectres de transmission en incidence normale des quatre tricouches BAB, SAS, SAB et BAS. Les positions et largeurs de bande d'absorption plasmon correspondantes [associées au mode (1,1)] sont présentées dans le tableau IV-7.

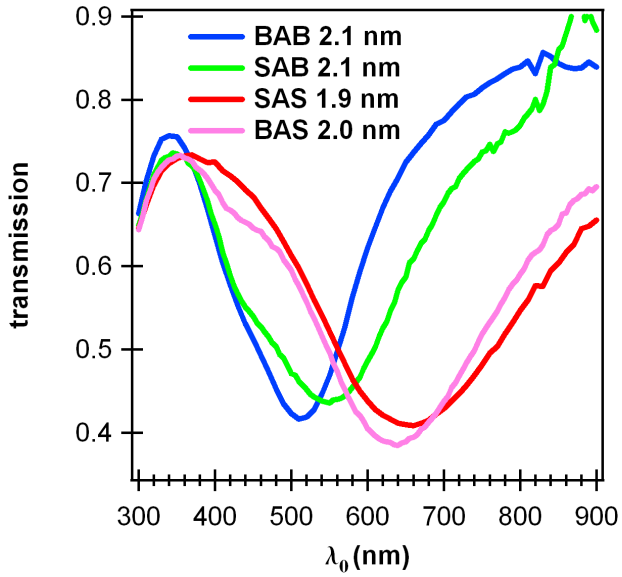

Figure IV-16 : Spectres de transmission en incidence normale des tricouches BAB, SAB, SAS et BAS

échantillon	BAB 2.1 nm	SAB 2.1 nm	SAS 1.9 nm	BAS 2.0 nm
Position spectrale (nm)	510	545	660	635
hwhm (nm)	160	200	290	290

Tableau IV-7 : Position spectrale et hwhm de la bande d'absorption associée au mode (1,1) pour les tricouches BAB, SAB, SAS et BAS.

Remarquons tout d'abord que les bandes d'absorption des tricouches SAB et BAS sont situées entre les bandes d'absorption des tricouches BAB et SAS. Pour D2 donné, la position spectrale de la bande d'absorption ne varie que faiblement avec la nature de D1 : la bande correspondant à une couche D1 de BN est décalée de seulement 20-30 nm vers le bleu par rapport à une couche D1 de Si_3N_4. Pour D1 donné, la position de la bande d'absorption dépend en revanche notablement de la nature de D2 : la bande d'absorption correspondant aux agrégats recouverts de BN est décalée de 120 nm vers le bleu par rapport à ceux recouverts de Si_3N_4. Comme dans le cas des tricouches BAB et SAS, on peut penser que les différences d'anisotropie de forme des agrégats (induites par la nature des diélectriques D1 et D2 déposés) sont une cause importante des écarts de positions de la bande plasmon. En effet :

- Pour D2 donné, le faible décalage vers le bleu de la bande de résonance de l'échantillon doté d'une couche D1 de BN peut être expliqué par une valeur légèrement plus élevée de <H/D>.

- Pour D1 donné, le fort décalage vers le bleu de la bande de résonance dans le cas d'agrégats recouverts de BN peut être expliqué par une valeur notablement plus élevée de <H/D>.

Les interactions entre agrégats peuvent elles aussi jouer un rôle : une fraction volumique plus élevée pour les tricouches BAS et SAS que pour les tricouches BAB et SAB peut contribuer au décalage vers le rouge observé lorsque les agrégats sont recouverts de Si_3N_4 plutôt que de BN. Les valeurs de f présentées dans le tableau IV-6 sont en effet plus élevées dans le cas d'une couche D2 de Si_3N_4. Toutefois, l'écart entre les valeurs de f reste très insuffisant pour expliquer les différences de position des bandes d'absorption en fonction de la nature de D2 : l'effet de la fraction volumique est donc vraisemblablement bien moindre que celui de la forme des agrégats.

Bien que plus improbable, il est difficile d'écarter de manière radicale l'hypothèse d'un effet d'indice sur la position des bandes de résonance plasmon. Pour discuter de cette éventualité, on peut supposer qu'un agrégat pris en sandwich entre D1 et D2, à priori différents, « voit » un milieu d'indice moyen compris entre l'indice de D1 et de D2.

1) D2 étant donné, la valeur légèrement plus faible de l'indice du BN constituant D1 (1.8) par rapport à l'indice du Si_3N_4 (2.0) peut contribuer au faible décalage vers le bleu de la bande de résonance.
2) D1 étant donné, seule une valeur notablement plus faible de l'indice du BN constituant D2 par rapport à l'indice du Si_3N_4 pourrait contribuer au fort décalage vers le bleu de la bande de résonance. Comme proposé précédemment (**IV-2-B-c**), une

telle valeur d'indice pour une couche D2 de BN pourrait s'expliquer par sa structure amorphe lorsque ce composé croît sur les agrégats.

Remarquons enfin, qu'encore une fois la largeur de la bande de résonance est d'autant plus importante que cette dernière se rapproche de l'infrarouge. Ce résultat ainsi que les précédents, confirment la fiabilité du modèle de Maxwell-Garnett lorsqu'on l'utilise comme outil d'analyse qualitative des spectres de transmission de nanocomposites céramique-métal.

4-Effet d'une temporisation avant le dépôt de D2

Afin de mettre en évidence une évolution de la forme des agrégats avant recouvrement complet, quatre tricouches SAS (appelées « SAS tempo ») contenant environ 2 nm d'épaisseur effective d'argent ont été élaborées, en faisant varier la temporisation $\Delta\tau$ entre la fin du dépôt du métal et le début du dépôt de D2 de 30 s à 1800 s. Le tableau IV-7 regroupe les références, épaisseurs effectives d'argent, et valeurs de $\Delta\tau$ relatives à ces quatre échantillons.

Référence	Epaisseur effective d'argent t (nm)	Durée de la temporisation $\Delta\tau$ (s)
SAS 30[21]	1.9	30
SAS 300	1.8	300
SAS 600	1.9	600
SAS 1800	1.9	1800

Tableau IV-8 : Références, épaisseurs effectives d'argent et durée de la temporisation $\Delta\tau$ dans le cas des tricouches « SAS tempo»

A-Etude structurale

Sur la figure IV-17 sont présentés des exemples de micrographies en fond clair (vues planes) relatives aux quatre échantillons de la série SAS « tempo ». Les histogrammes de taille extraits de l'analyse d'image de l'ensemble des micrographies relatives à ces quatre

[21] Cette tricouche était référencée « SAS 1.9 nm » dans la partie I-1-A-a

échantillons sont présentés sur la figure IV-18, et l'ensemble des données statistiques[22] est rassemblé dans le tableau IV-9.

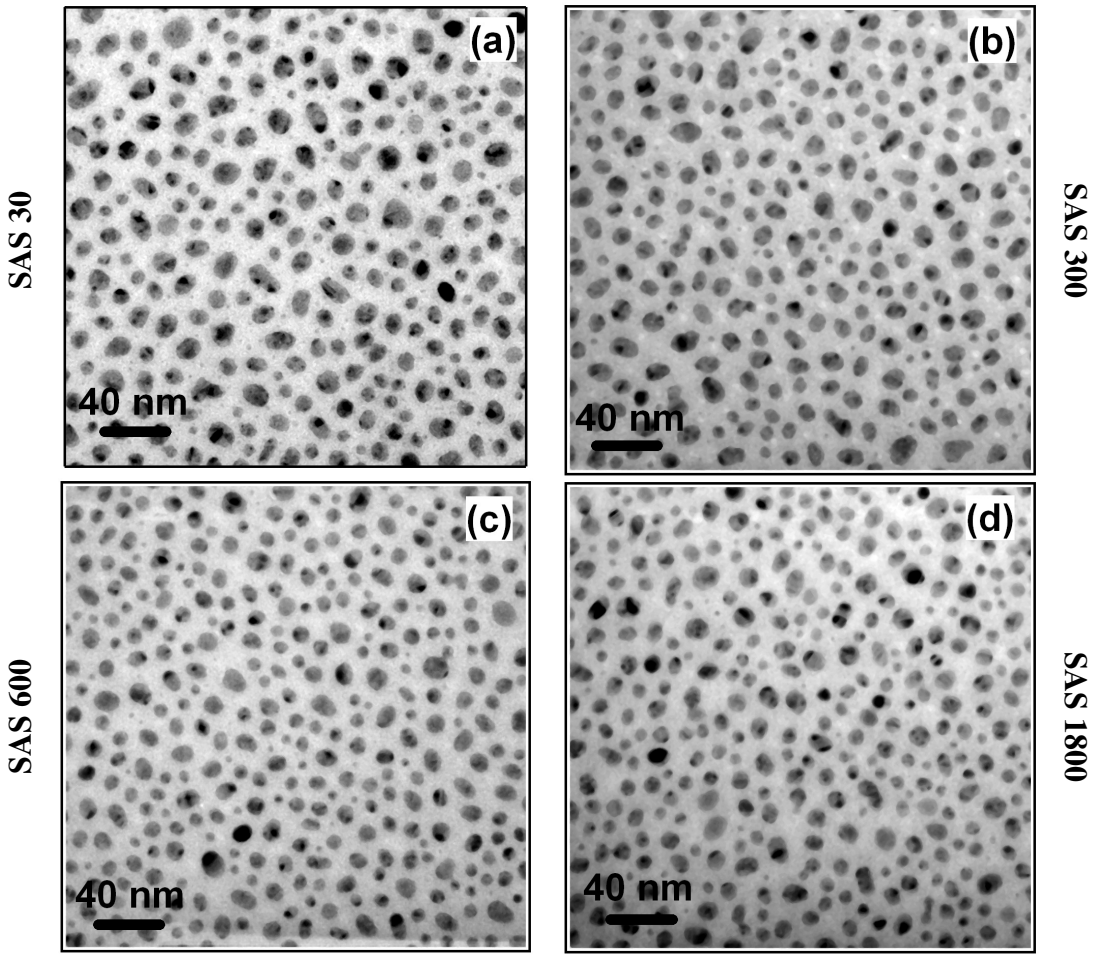

Figure IV-17: Exemples de micrographies TEM en vue plane relatives aux tricouches (a) SAS 30, (b) SAS 300, (c) SAS 600, (d) SAS 1800

référence	<D> (nm)	w (nm)	<a/b>	cov	d (μm^{-2})	Λ (nm)	f (%)
SAS 30	12.0	3.9	1.31	0.37	3150	18.5	27
SAS 300	11.3	4.1	1.26	0.34	3270	17.5	27
SAS 600	10.4	3.9	1.2	0.33	3640	15.3	31
SAS 1800	10.3	3.9	1.21	0.33	3670	15.0	32

Tableau IV-9 : Valeurs des paramètres structuraux extraits par analyse d'image des micrographies TEM en vue plane relatives aux tricouches « SAS tempo ». Les fractions volumiques calculées en utilisant l'expression de Yamaguchi sont aussi présentées.

[22] L'analyse de la structure des tricouches SAS « tempo » ayant effectuée uniquement par TEM en vue plane, la hauteur H des agrégats n'a pu être déterminée de manière directe.

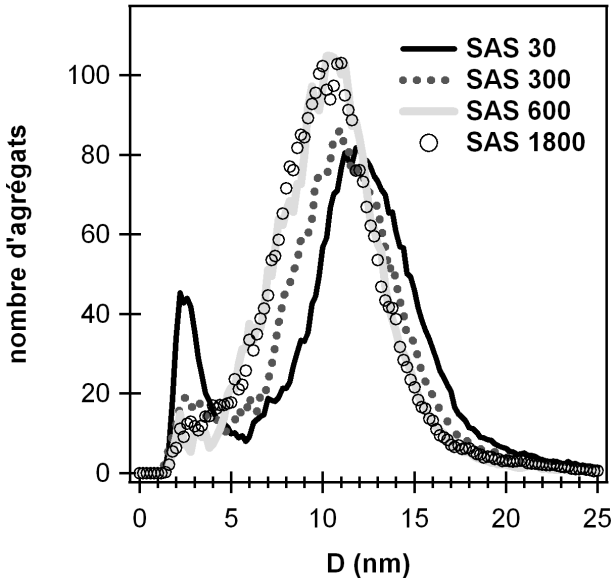

Figure IV-18 : Histogrammes de taille des tricouches SAS « tempo »

La figure IV-16 témoigne d'une évolution temporelle de la distribution de tailles pour $\Delta\tau$ variant entre 30 s et 600 s. Au-delà, aucune évolution n'est à noter : les histogrammes de taille des tricouches SAS 600 et SAS 1800 sont quasiment identiques.

L'évolution temporelle qui a lieu pour $\Delta\tau$ compris entre 30 s et 600 s, se manifeste par :

- une disparition des plus petits agrégats (de diamètre compris entre 2 et 4 nm) : la distribution de tailles, bimodale pour $\Delta\tau = 30$ s, est déjà monomodale après 300 s. Comme on a pu le mettre en évidence dans la partie «distributions de taille bimodales et argent caché», une partie de l'argent déposé se présente sous une forme « non visible par TEM », c'est-à-dire vraisemblablement sous forme d'agrégats de diamètre inférieur à 2 nm ou même d'atomes d'argent piégés sur des défauts. Notons que ces entités pourraient elles aussi disparaître au cours de la temporisation.
- une diminution de <D>, <a/b> et du taux de couverture, ainsi qu'une augmentation de la densité d'agrégats « visibles ».

L'hypothèse la plus probable pour expliquer l'augmentation de la densité d'agrégats « visibles » est celle du grossissement d'agrégats initialement « invisibles », une division des agrégats pour former des entités plus petites et plus densément réparties n'étant pas envisageable. Cette croissance des agrégats « invisibles » pourrait être due à la libération d'atomes et de petits agrégats d'argent (D < 2 nm) piégés sur des défauts du substrat suivie par des mécanismes de coalescence conduisant à la formation de nouveaux agrégats assez gros pour être visibles par TEM. Un tel phénomène de « libération » de métal a déjà été observé par Carrey *et al.* **[Carrey2001, Carrey2002]** et Schmidtt *et al.* **[Schmidt1996]**. Notons par ailleurs que des mécanismes de mûrissement d'Ostwald **[Heilmann1998]**

pourraient aussi contribuer à la disparition des agrégats dont la taille est inférieure à 4 nm. La formation d'agrégats de diamètre inférieur à 12 nm par coalescence de petits agrégats libérés durant la temporisation pourrait expliquer le décalage vers les plus faibles diamètres de l'histogramme de taille. Cependant, la seule explication possible à la diminution du taux de couverture et à du nombre d'agrégats de diamètre le plus élevé, couplée à l'augmentation de la densité d'agrégats (phénomènes, a priori, contradictoires) repose sur l'existence d'un processus d'évolution de la forme des agrégats durant la temporisation impliquant une augmentation de leur hauteur au détriment de leur diamètre et donc une diminution de leur anisotropie de forme selon la direction de croissance. C'est probablement une cause importante du décalage de l'histogramme de taille vers les plus faibles diamètres. Dans le plan, on observe également une diminution de l'anisotropie de forme (<a/b> diminue) qui est probablement liée aussi au phénomène de relaxation de forme des agrégats qui les fait évoluer d'une forme hors équilibre anisotrope vers une forme d'équilibre plus isotrope à la fois dans le plan et selon la normale au film mince. On peut ainsi montrer qu'une évolution des agrégats vers une forme d'équilibre a lieu au cours de la temporisation, c'est-à-dire sans qu'aucun adatome énergétique n'interagisse avec la surface des îlots métalliques.

B-Discussion finale du modèle de croissance des tricouches

En tenant compte de ces derniers résultats, on peut alors formuler une explication à l' « effet de recouvrement » sur la morphologie des agrégats observé en **IV-3-A** dans le cas des tricouches BAB, BAS, SAB et SAS. En supposant que le recouvrement des agrégats gèle seulement les processus de diffusion responsables de l'évolution de leur forme, cette dernière se développe plus efficacement lorsque le temps nécessaire pour recouvrir, et donc figer les agrégats est plus grand.

Pour D1 donné, par exemple Si_3N_4, la morphologie des agrégats hors équilibre avec la couche D1, est la même à la fin du dépôt d'argent quelle que soit la nature de la couche D2 que l'on va déposer. La forme des agrégats évolue alors durant la temporisation vers une forme d'équilibre avec le substrat ; cette évolution continue durant le dépôt de D2 jusqu'à ce que les agrégats soient recouverts de diélectrique. En supposant que la hauteur des agrégats à la fin du dépôt d'argent soit voisine de 8 nm, il faut environ 114 s pour recouvrir les agrégats avec du Si_3N_4, ce qui est vraisemblablement insuffisant pour permettre une évolution de forme notable, laissant les agrégats fortement anisotropes si la temporisation n'est que de 30 s. Le dépôt du Si_3N_4 est aussi suffisamment rapide pour éviter la libération des plus petits agrégats évoquée précédemment (un agrégat de 2 nm de hauteur est recouvert en environ 29 s). Le même raisonnement avec une couche D2 de BN conduit à un temps de 320 s pour recouvrir des agrégats de 8 nm de hauteur et à un temps de 80 s pour recouvrir des agrégats

de 2 nm de hauteur. Les atomes d'argent sur leurs faces supérieures peuvent donc diffuser et permettre une évolution morphologique vers une forme plus stable. Cette forme n'est néanmoins probablement pas celle d'un agrégat non recouvert en équilibre avec D1, puisque les faces latérales des agrégats sont progressivement mises en contact avec du BN lors du dépôt de D2. Toutefois, on peut raisonnablement s'attendre à ce que les atomes de surface diffusent de manière à minimiser l'énergie des faces libres des agrégats, et donc favorisent une forme d'agrégat aussi isotrope que possible.

Notons aussi que les temps de recouvrement plus longs dans le cas d'une couche D2 de BN pourraient faciliter la libération de petites entités piégées sur des défauts de la couche D1 et expliquer l'augmentation de la densité d'agrégats vus par TEM de la tricouche SAS 1.9 nm à la tricouche SAB 2.1 nm.

Enfin, il est nécessaire de faire remarquer que les processus de diffusion responsables de l'évolution de la forme des agrégats pourraient être influencés par les espèces incidentes lors du dépôt de D2. Des calculs SRIM **[Ziegler1985]** montrent que le nombre et l'énergie des espèces pulvérisées et rétrodiffusées sont plus faibles dans le cas d'une cible de BN. Par conséquent, ces espèces n'ont pas un effet prédominant sur les processus de diffusion du métal, car si c'était le cas, cela impliquerait des réarrangements plus rapides dans le cas d'une couche D2 de Si_3N_4, contrairement à ce qui est observé. Par contre, les agrégats sont soumis plus longtemps au faisceau d'assistance dans le cas d'un recouvrement par du BN, plus lent. Ceci pourrait alors favoriser la relaxation de forme dans ce cas.

C-Propriétés optiques et corrélations (qualitatives) avec les données structurales

Les spectres de transmission en incidence normale des quatre tricouches SAS élaborées avec des temporisations différentes sont présentés sur la figure IV-19. Le tableau IV-10 regroupe les positions spectrales des bandes d'absorption plasmon des quatre tricouches.

	SAS 30	SAS 300	SAS 600	SAS 1800
Position (nm)	660	640	620	620

Tableau IV-10 : position spectrale du mode (1,1) pour les tricouches « SAS tempo ».

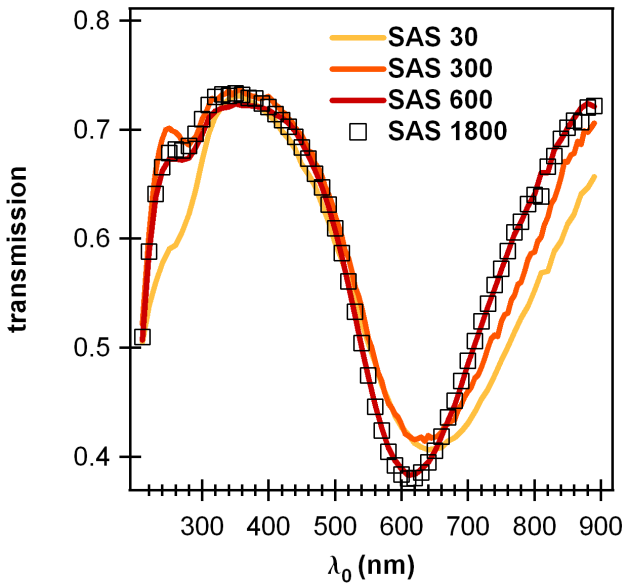

Figure IV-19 : Spectres de transmission en incidence normale des tricouches « SAS tempo »

Lorsque $\Delta\tau$ augmente de 30 s à 600 s, on observe un décalage vers le bleu du mode (1,1). Aucune évolution n'est à noter au-delà de 600 s, comme cela était le cas pour la répartition et la morphologie des agrégats observées par microscopie électronique en transmission. Selon le modèle de Maxwell-Garnett, seules une diminution de la fraction volumique f et/ou une augmentation du rapport <H/D> peuvent rendre compte des tendances observées en figure IV-19, puisqu'il n'y aucune raison pour que les propriétés de la matrice de Si_3N_4 soient influencées par la temporisation.

L'augmentation de $\Delta\tau$ induit une augmentation de f (tableau IV-9), qui reste toutefois faible. Cette augmentation tendant à décaler la bande de résonance vers le rouge, le décalage vers le bleu observé ne peut s'expliquer que par l'augmentation de <H/D>.

Le modèle de Maxwell-Garnett permet donc de suivre qualitativement l'évolution de la forme des agrégats à partir de celle de la position des bandes de résonance plasmon.

5-Post-traitements

Nous avons montré, dans le cas des co-dépôts, que les post-irradiations induisent des changements de forme notables des agrégats de forme « cigare » métastable, ceux-ci évoluant vers une forme vraisemblablement plus stable. Les tricouches SAS présentent des agrégats d'argent de forme « galet », répartis entre deux couches de Si_3N_4 amorphe, eux aussi dans un état métastable. Nous avons donc voulu étudier leur stabilité en température et sous flux ionique. Faute de temps, l'étude structurale n'a pu être réalisée, les tendances dégagées se limiteront aux propriétés optiques.

A-post-irradiation par faisceau d'ions

La tricouche SAS 1.9 nm, de rapport d'anisotropie <H/D> = 0.61, a été choisie comme exemple. Elle a été irradiée par un faisceau d'ions Ar^+ d'énergie 75 keV avec une dose de 10^{15} ions.cm^{-2}. Des simulations utilisant le code SRIM **[Ziegler1985]**, montrent que dans ces conditions, le maximum du profil d'ions implantés se situe dans le substrat.

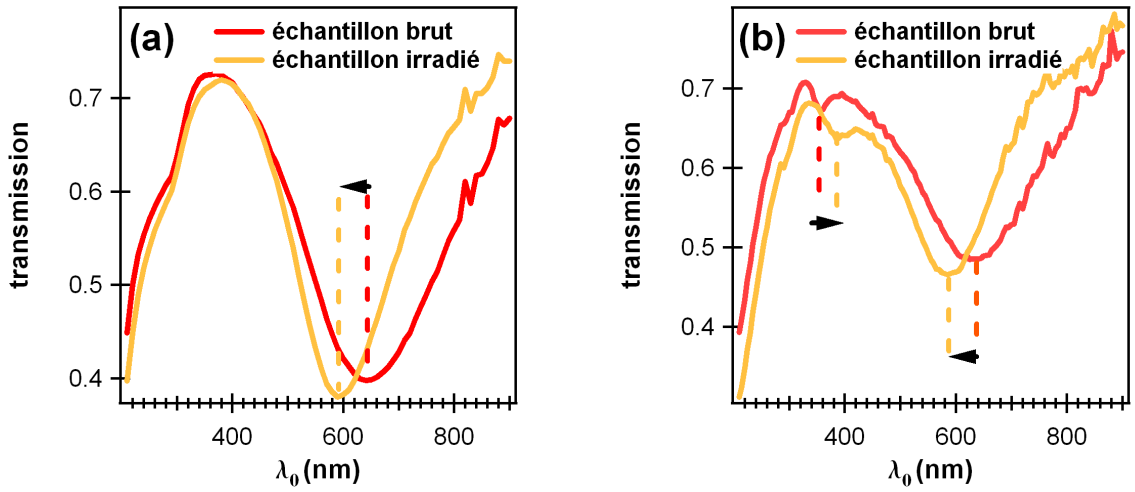

Figure IV-20 : Spectres de transmission en polarisation P de la tricouche SAS 1.9 nm avant et après irradiations aux ions Ar+ (75 keV, 10^{15} ions.cm^{-2}) (a) en incidence normale, (b) en incidence oblique (60°).

Comme le montre la figure IV-20, l'effet du bombardement ionique se traduit par un décalage vers le bleu de la bande d'absorption principale observée en incidence normale (Fig. IV-20a) et oblique [mode de résonance (1,1)], et par un décalage vers le rouge de la bande d'absorption secondaire (Fig. IV-20b) observée uniquement en incidence oblique en polarisation P [mode (1,0)]. Cet effet suggère une augmentation du rapport <H/D> et par conséquent une évolution des agrégats d'une forme « galet » métastable vers une forme (sphérique) plus stable en matrice.

B-Recuits sous vide

Des recuits sous vide ont été effectués sur deux tricouches $Si_3N_4/Ag/Si_3N_4$, contenant respectivement des épaisseurs effectives d'argent voisines de 1 et 3 nm[23], notées SAS 1 nm et SAS 3 nm. Des recuits de 5h ont été effectués sous une pression initiale de 10^{-6} Pa, à des températures variant de 200°C à 1000°C par pas de 100°C. Notons avant toute chose que des films de Si_3N_4 pur déposés sur substrat de silicium ont été recuits dans les mêmes conditions et qu'aucune modification de leurs propriétés optiques (indice de réfraction et coefficient d'absorption, déterminés par ellipsométrie) suite au recuit n'a été observée[24].

Aucune évolution des propriétés optiques des tricouches $Si_3N_4/Ag/Si_3N_4$ n'est observée en dessous de 700°C. Les spectres de transmission en incidence normale et en incidence oblique (60°) en polarisation P avant et après recuit à 700°C sont représentés sur la figure IV-21. Avant recuit, on observe une bande d'absorption en incidence normale [mode (1,1)], et la présence (surtout dans le cas de la tricouche SAS 3 nm) d'une bande de résonance supplémentaire en incidence oblique [mode (1,0)]. Après recuit, on observe les mêmes bandes d'absorption mais une évolution de leur position est à noter. Dans le cas de la tricouche SAS 1 nm, le recuit a induit un très faible décalage vers le bleu (20 nm environ) de la bande de résonance associée au mode (1,1). Dans le cas de la tricouche SAS 3 nm, un décalage net vers le bleu (60 nm) de la bande liée au mode (1,1) est observé, alors que la bande associée au mode (1,0) apparaît décalée de quelques nm vers le rouge.

Ces résultats vont dans le sens d'une évolution de la morphologie des agrégats due au recuit vers une forme plus isotrope et plus stable. Cette évolution serait plus marquée dans le cas de la tricouche SAS 3 nm, présentant initialement les agrégats les plus anisotropes, i.e. les plus éloignés de leur forme d'équilibre dans la matrice amorphe. Les tendances dégagées restent toutefois à confronter à celles d'une étude structurale. Une telle étude permettrait de clarifier les mécanismes d'évolution structurale mis en jeu lors de recuits sur les composites $Ag\text{-}Si_3N_4$. En effet, si la forte mobilité des atomes d'argent à 700°C (température voisine de la température de fusion de l'argent (780°C) dans les conditions de pression des expériences) joue un rôle primordial, plusieurs scénarios restent cependant envisageables : se produit-il une modification morphologique individuelle de chaque agrégat, ou bien une diffusion d'agrégats à travers la matrice suivie de leur coalescence suivie d'une modification morphologique individuelle ? Notons enfin qu'aucune évolution supplémentaire des propriétés optiques des deux tricouches n'a été observée pour des températures de recuits supérieures à 700°C, même

[23] Ces expériences ont été réalisées dans le cadre du stage en laboratoire de B. Casseron, S. Seigneurin et R. Roussel, étudiants en IUP 3 GM **[Casseron2005]**.

[24] Dans de telles conditions de pression, la recristallisation du Si_3N_4 a été observée uniquement pour des températures de recuit supérieures à 1000°C **[Schmidt2004]**.

après un recuit de 48 h à 1000°C : un recuit à 700°C semble donc suffisant pour atteindre un état stable.

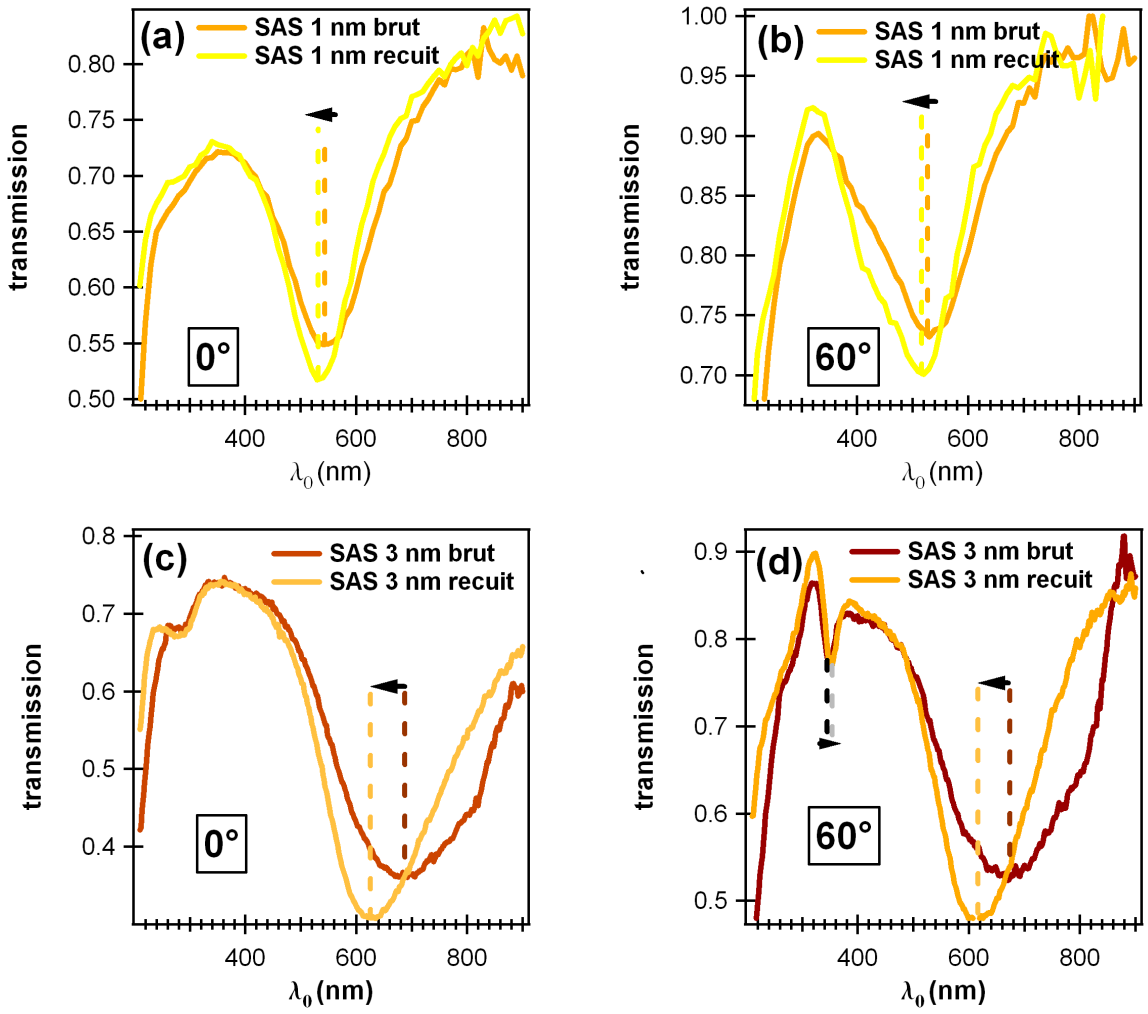

Figure IV-21 : Spectres de transmission en polarisation P de tricouches d'épaisseur effective d'argent voisine de 1 nm ((a) et (b)) et 3 nm ((c) et (d)) avant et après recuit à 700°C pendant 5 h, (a) et (c) en incidence normale, (b) et (d) en incidence oblique (60°).

6-Conclusion

Il est donc possible d'influer sur la morphologie des agrégats en jouant sur la quantité d'argent déposée et sur la nature de la matrice. L'influence de la quantité d'argent sur la forme des agrégats peut être comprise sur la base de limitations cinétiques liées à leur taille. L'effet de la matrice sur la forme des agrégats a pu être identifié comme étant lié essentiellement à la nature de la couche de recouvrement. Plus précisément, il semble que des mécanismes de relaxation de forme des agrégats aient lieu jusqu'à ce que ces derniers soient

totalement recouverts par le diélectrique ; dans les mêmes conditions de dépôt (courant et tension du canon principal notamment) la vitesse de dépôt variant d'un diélectrique à l'autre, le temps nécessaire pour recouvrir les agrégats n'est pas le même selon la nature du recouvrement. Ainsi, le dépôt de Si_3N_4 est assez rapide pour figer les agrégats dans une forme hors équilibre et anisotrope, alors que le dépôt de BN, plus lent, laisse le temps aux agrégats d'évoluer vers une forme plus stable, plus isotrope. Ce raisonnement, basé sur une évolution temporelle de la forme des agrégats après la fin du dépôt d'argent, est appuyé par les résultats obtenus dans le cas de tricouches SAS en faisant varier la temporisation avant recouvrement : une évolution de la forme des agrégats est effectivement observée durant la temporisation. La couche diélectrique tampon D1, quant à elle, influe notablement sur le coefficient de diffusion de l'argent à sa surface, et donc sur la taille et la densité surfacique d'agrégats : dans le cas d'une couche D1 de Si_3N_4, la densité d'agrégats est plus faible et la taille de ces derniers plus élevée que lorsque la couche D1 est constituée de BN, ce qui suggère une diffusion plus facile des atomes d'argent sur Si_3N_4.

Si la nature de la matrice influe sur la forme des agrégats, la présence des agrégats peut aussi influer sur la structure de la matrice : en effet, dans le cas des tricouches BAB, on observe une modification de l'orientation des plans (002) du BN hexagonal autour des agrégats. Au niveau de la couche tampon, ces plans sont perpendiculaires à la surface du substrat, et contournent ensuite les agrégats pour venir les encapsuler. La formation d'une couche amorphe au dessus de ces capsules est même observée.

Les tricouches élaborées ici présentent toutes une bande de résonance plasmon en incidence normale, voire une deuxième en incidence oblique. L'utilisation d'un modèle simple tel que celui de Maxwell-Garnett a permis, à partir des positions des deux bandes de résonance plasmon, de tirer des informations qualitatives cohérentes avec l'analyse structurale concernant l'évolution de la forme des agrégats en fonction de la quantité d'argent déposée ou de la durée de la temporisation, ou de la nature de la matrice. Ce modèle a alors été utilisé afin de tirer des informations sur l'évolution de la morphologie des agrégats due à des post-traitements (irradiations ou recuits) à partir de l'évolution de la position des deux bandes d'absorption lumineuse, dans le cas des tricouches SAS. Les post-traitements semblent donc rendre les agrégats plus isotropes, comme on l'avait déjà observé dans le cas des co-dépôts.

Si l'utilisation du modèle de Maxwell-Garnett en tant qu'outil qualitatif de caractérisation de la forme des agrégats semble légitime, ce modèle repose toutefois sur un grand nombre d'approximations, pas nécessairement adaptées au cas des tricouches étudiées ici (distributions de forme et de taille monodisperses, répartition des agrégats dans l'espace et non dans le plan et prise en compte simpliste des interactions entre agrégats…). La possibilité

d’utiliser le modèle de Maxwell-Garnett afin d’extraire des informations quantitatives précises concernant notamment la forme des agrégats est donc soumise à controverse.

CHAPITRE V

Multicouches et caractérisation par REELS. Résultats préliminaires et perspectives

« La raison d'être d'une organisation est de permettre à des gens ordinaires de faire des choses extraordinaires »

Peter Drucker

1-Vers une croissance auto-organisée des agrégats : multicouches

Nous avons vu dans les chapitres précédents, que la forme des agrégats joue un rôle important sur la position spectrale du mode de résonance (1,1). Toutefois, d'autres paramètres peuvent influer sur cette dernière, telles que les interactions entre agrégats.

Le mode d'élaboration par dépôt alterné offre la possibilité de synthétiser des multicouches granulaires de type « diélectrique/[Ag/diélectrique]$_p$ », constituées de p bicouches Ag/diélectrique empilées sur une couche diélectrique tampon, en déposant alternativement les couches diélectriques (d'épaisseur effective t_D) et les couches métalliques (d'épaisseur effective t_{Ag}). En faisant varier t_D, t_{Ag} étant fixé, il est alors possible d'ajuster la distance séparant les différentes couches d'agrégats, sans modifier a priori la forme des agrégats répartis dans chaque couche. Il semble alors envisageable de **contrôler les propriétés optiques de ces multicouches en ajustant uniquement l'intensité des interactions entre couches** via la valeur de t_D.

Dans le cas de multicouches Ag-Al_2O_3, Gonzalo *et al.* **[Gonzalo2003]** ont effectivement mis en évidence l'absence de variation de la forme et de la répartition dans le plan des agrégats en fonction de l'épaisseur t_D des couches d'alumine. Cependant, aucune variation du spectre d'absorption des multicouches en fonction de t_D n'a été observée. Il faut toutefois noter que les valeurs de t_D mises en jeu étaient comprises entre 8 nm et 33 nm et que l'épaisseur effective d'argent t_{Ag} était de l'ordre de 0.4 nm. Dans ces conditions, la valeur maximale de la fraction volumique f (atteinte pour $t_D = 8$ nm), définie par $f = t_{Ag} / (t_{Ag}+t_D)$, vaut 4.8%. Une telle valeur est caractéristique d'interactions très faibles entre agrégats, à la fois dans le plan des couches et suivant la direction de croissance : les agrégats peuvent donc être considérés comme isolés les uns des autres. La forme des agrégats répartis dans ces multicouches Ag-Al_2O_3 est donc indépendante de t_D, tout comme l'intensité (quasiment nulle) des interactions entre eux, ce qui explique que toutes les multicouches élaborées présentent le même spectre d'absorption.

Afin d'influencer la réponse optique de multicouches en ajustant l'intensité des interactions entre couches d'agrégats, ce qui constitue l'objectif de notre étude, il est donc nécessaire de faire varier la fraction volumique par valeurs supérieures à 5%, et dans une gamme aussi large que possible. Quatre multicouches Ag-Si_3N_4 ont été élaborées, dans les mêmes conditions que les tricouches, en ajustant les temps de dépôt afin de faire varier t_D entre 3 nm et 12 nm pour une épaisseur effective d'argent t_{Ag} de 1 nm. La fraction volumique varie alors de 7.6 à 25%. Le nombre p de bicouches Ag/Si_3N_4 a été choisi de façon à obtenir des multicouches d'épaisseur $t_{multi} = p\Lambda_z + t_D$ voisine de 100 nm, où Λ_z est la période de

l'empilement définie par $\Lambda_z = t_{Ag} + t_D$ et correspond à l'épaisseur effective d'une bicouche. Notons que la séquence débute par le dépôt d'une couche tampon du diélectrique : par conséquent, le dépôt de la première couche d'argent conduit à la formation d'agrégats suivant le même mécanisme que celui décrit dans le cas des tricouches.

Les valeurs de t_D, p, t_{Ag}, t_{multi} et de la fraction volumique f attendues pour chacune des multicouches sont regroupées dans le tableau V-1, ainsi que les valeurs de Λ_z déterminées à partir des spectres de réflectivité X des multicouches MAS 12, MAS 9, MAS 6 (Fig. 1) présentant un (ou plusieurs) pic(s) de Bragg. Ces valeurs, obtenues a posteriori, sont en accord avec les valeurs souhaitées (4 nm, 7 nm, 10 nm et 13 nm) fixées par les temps de dépôt du métal et du diélectrique.

Nom	t_D (nm)	p	t_{Ag} (nm)	t_{multi} (nm)	f(%)	Λ_z (nm)	Λ_z (nm)
	Valeurs attendues						Mesures réflectivité X
MAS 12	12	7	~1	103	7.6	13	12.8
MAS 9	9	9		99	10.0	10	9.7
MAS 6	6	13		97	14.3	7	7.1
MAS 3	3	24		99	25.0	4	-

Tableau V-1 : Valeurs des paramètres t_D, p, t, Λ_z, $t_{multi,}$ f attendues pour les multicouches $Si_3N_4/[Ag/ Si_3N_4]_p$. Les valeurs de Λ_z mesurées par réflectivité X sont aussi présentées.

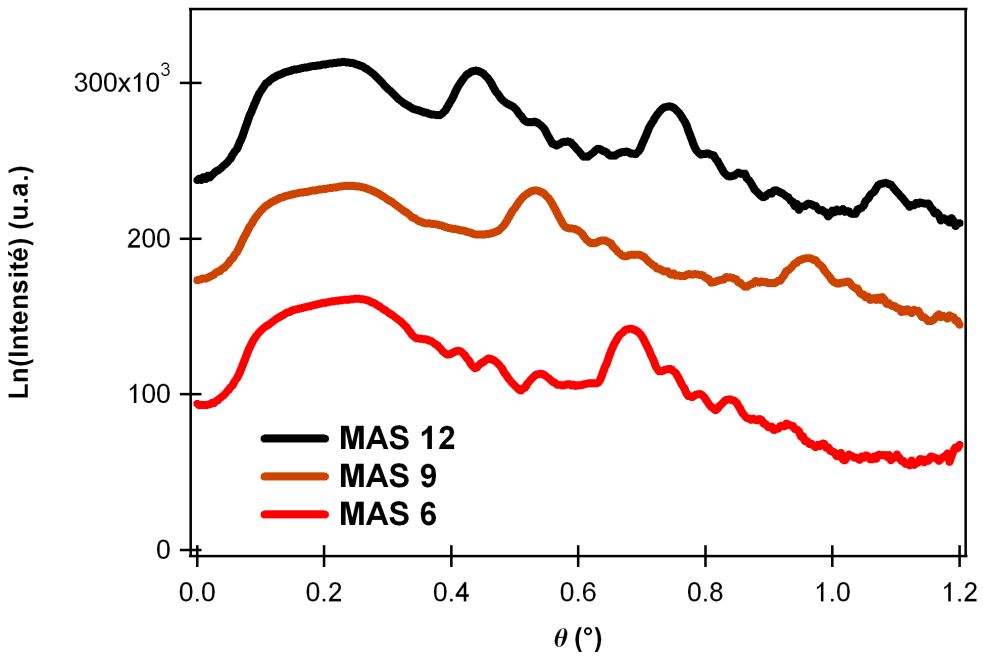

Figure V-1 : Spectres de réflectivité X des multicouches MAS 12, MAS 9, MAS 6.

La structure (forme et organisation des agrégats) et les propriétés optiques de ces quatre multicouches ont été étudiées par microscopie électronique en transmission en vue transverse et ellipsométrie spectroscopique respectivement.

A- Structure

Les figures V-2a-d présentent les micrographies TEM obtenues en vue transverse pour chaque multicouche. Dans le cas des multicouches MAS 6, MAS 9 et MAS 12, elles mettent clairement en évidence des couches d'agrégats séparées les unes des autres par des couches continues de Si_3N_4. Pour la multicouche MAS 3, en revanche, l'épaisseur des couches de Si_3N_4 est vraisemblablement insuffisante pour séparer distinctement les couches d'agrégats. En effet, à partir des résultats du chapitre précédent, la hauteur moyenne des agrégats constituant la première couche d'argent (A1) peut être estimée à une valeur voisine de 5.6 nm. Par conséquent, le dépôt d'une couche de Si_3N_4 d'épaisseur effective supérieure à 6 nm permet vraisemblablement de combler l'espace entre les agrégats et de les recouvrir totalement, ce qui n'est pas le cas pour une épaisseur effective de diélectrique de 3 nm. La croissance de la deuxième couche d'argent se fait alors à proximité ou au contact de la couche d'argent précédente.

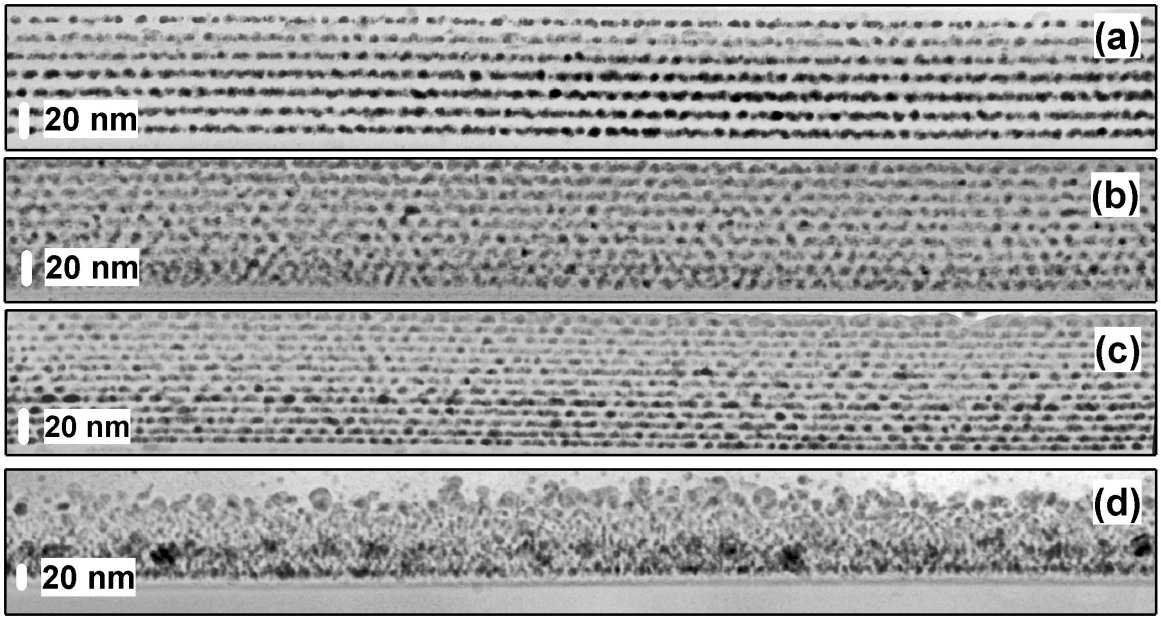

Figure V-2 : Micrographies TEM en vue transverse des films MAS 12 (a), MAS 9 (b), MAS 6 (c), MAS 3 (d).

A ce stade, une question se pose quant à la façon dont s'opère le recouvrement : le diélectrique déposé sur les agrégats de la couche A1 se répartit-il entre ces derniers jusqu'à combler tout l'espace qui les sépare avant de les recouvrir (Fig. V-3a) ou bien le dépôt se fait-il de façon uniforme sur et entre les agrégats conduisant ainsi à la formation d'une couche épousant leur forme (Fig. V-3b) ?

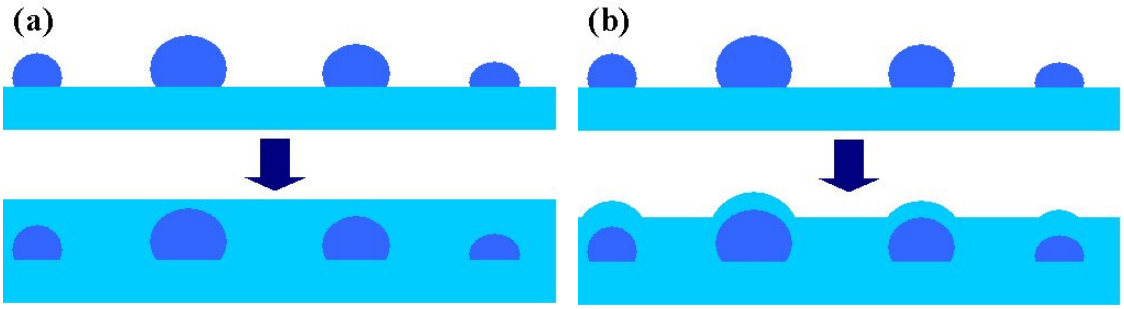

Figure V-3 : représentation schématique de deux modèles de croissance de la couche diélectrique de recouvrement des agrégats : (a) la couche diélectrique tend à combler l'espace entre agrégats avant de les recouvrir, (b) le dépôt de diélectrique se fait de façon uniforme.

Parmi ces deux mécanismes, le second est le plus adéquat, puisque des ondulations de la surface de la couche diélectrique de recouvrement (D2) peuvent être mises en évidence dans le cas des tricouches SAS étudiées précédemment. En effet, la micrographie en vue transverse de la tricouche SAS 3.0 nm (Fig. V-4) montre que la couche de Si_3N_4 recouvrant les agrégats épouse leur morphologie ; il est donc probable que ces derniers soient recouverts avant que l'espace qui les sépare ne soit totalement comblé.

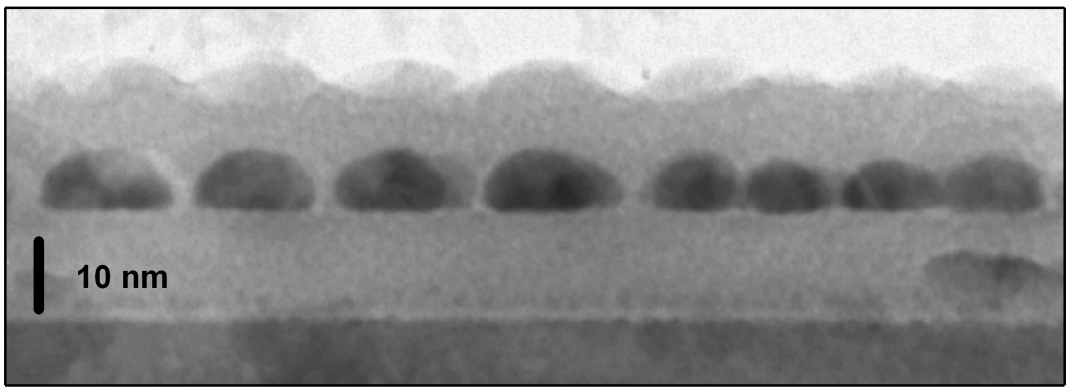

Figure V-4 : Ondulations de la surface d'une tricouche $Si_3N_4/Ag/Si_3N_4$ (SAS 3.0 nm) observées sur une micrographie TEM en vue transverse.

Dans le cas des multicouches MAS 6, MAS 9 et MAS 12 pour lesquelles les couches granulaires sont bien distinctes, les agrégats présentent une forme presque sphérique qu'il est

possible de quantifier en estimant le rapport H/D moyen, en utilisant la même méthode que dans le cas des tricouches. La valeur obtenue est voisine de 0.8 pour les trois multicouches, ce qui suggère que la variation de l'épaisseur des couches diélectriques séparatrices a peu d'influence sur la forme des agrégats. A cause des effets de projection, aucune information précise ne peut être tirée des micrographies correspondant à la multicouche MAS 3.

Afin de caractériser de manière plus précise l'organisation des agrégats (en particulier de couche à couche), une analyse quantitative des micrographies a été menée dans le cadre du stage de Mastère 2ème année de David Lantiat **[Lantiat2005]**. Les différentes étapes du processus d'analyse sont représentées sur la figure V-5, qui traite le cas de la multicouche MAS 12.

La micrographie TEM est d'abord divisée en plusieurs images carrées (Figs. V-5a-b). Afin d'éliminer le bruit de fond, chacune de ces images est ensuite filtrée (Fig. V-5c) puis seuillée (Fig. V-5d). La fonction d'autocorrélation de chaque image binaire est finalement calculée (Fig. V-5e) : elle rend compte notamment de l'organisation moyenne des agrégats, à l'intérieur de chaque couche, et de couche à couche.

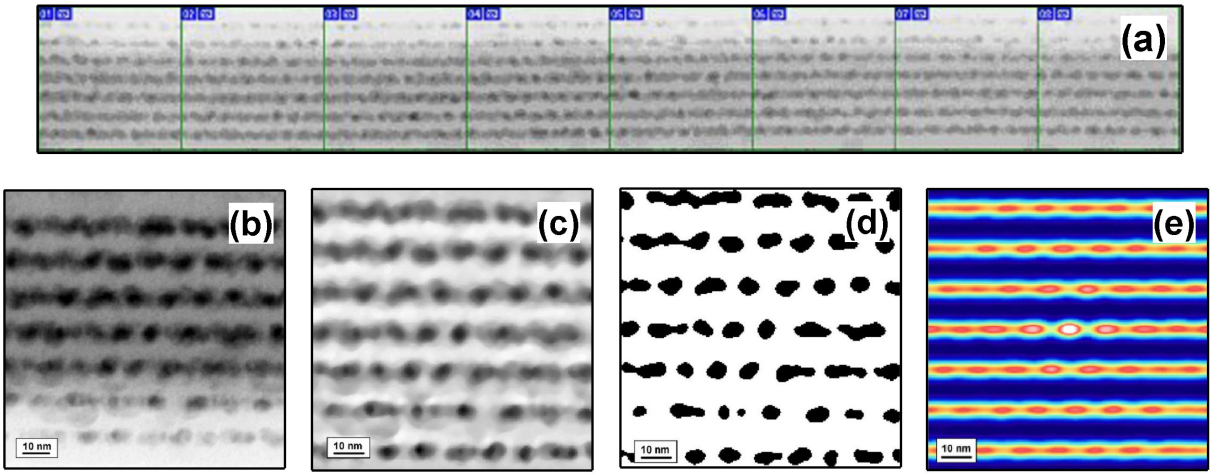

Figure V-5 : Méthode d'analyse d'image TEM en vue transverse : exemple d'une micrographie TEM de la multicouche MAS 12. (a) la micrographie est divisée en images carrées telle que celle présentée en (b), (c) cette image est filtrée, (d) seuillée, (e) la fonction d'autocorrélation de l'image binaire est calculée.

La figure V-6a représente l'autocorrélation moyenne de la multicouche MAS 12 (moyenne sur les 8 petites images). Cette fonction d'autocorrélation représente l'environnement moyen « vu » par un agrégat donné, auquel correspond la tache centrale, la plus intense. Contrairement à la fonction de corrélation de paire de la vue plane calculée dans le cas des tricouches (Fig. IV-4), on observe ici un réseau de spots et non un anneau. Plus précisément, on constate que les agrégats s'organisent verticalement en adoptant une symétrie « hexagonale » comparable à celle observée dans le système Co/Al_2O_3 **[Babonneau2000b]**.

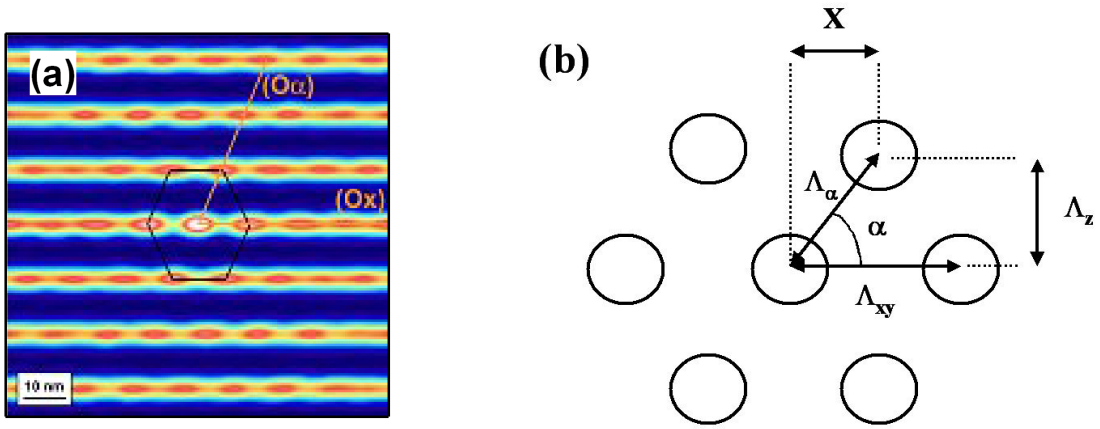

Figure V-6 : (a) Moyenne des fonctions d'autocorrélation, (b) schéma de l'organisation des spots de l'autocorrélation autour de la tache centrale.

A partir de la position des premiers maxima secondaires (Fig. V-6b), il est possible de déterminer la distance moyenne Λ_{xy} entre plus proches voisins au sein d'une même couche, mais aussi celle de couche à couche Λ_z. De plus, il est possible de déterminer l'angle α définissant la position des agrégats de la couche d'argent p + 1 par rapport aux agrégats de la couche p, ainsi que la distance moyenne Λ_α, et l'abscisse X définie par $\mathrm{Tan}\alpha = \Lambda_z/X$. Les valeurs moyennes et les écarts-type des différentes grandeurs sont regroupées dans le tableau V-2.

	MAS 6	**MAS 9**	**MAS 12**
Λ_{xy} (nm)	14.3 ± 1.7	13.3 ± 1.5	12.5 ± 1.0
Λ_z (nm)	7.7 ± 0.15	10.7 ± 0.2	13.6 ± 0.2
Λ_α (nm)	10.6 ± 0.8	12,7 ± 0.4	15.3 ± 1.0
α (°)	46.9 ± 4.55	58.1 ± 4.0	64.4 ± 7.2
X (nm)	7.7	6.7	6.5

Tableau V-2 : Informations statistiques obtenues à partir de l'autocorrélation des images de chaque multicouche (d'après **[Lantiat2005]**)

Quelle que soit la multicouche, on note que la distance moyenne dans le plan entre proches voisins Λ_{xy} est de l'ordre de 13 nm. Ce résultat s'accorde avec la valeur Λ_{xy} déterminée dans le chapitre IV dans le cas de la tricouche SAS 1.2 nm qui présente une épaisseur effective d'argent équivalente à celle des multicouches. Bien que les couches d'argent soient discontinues, la distance moyenne entre agrégats de couche à couche Λ_z, correspond bien à celle attendue, i.e. à la valeur de la période Λ_z déterminée par réflectivité X. Enfin, l'information importante concerne l'abscisse X qui vérifie $X \approx \Lambda_{xy}/2$ quelle que soit la

multicouche considérée. Ce résultat peut s'expliquer par une germination préférentielle des agrégats de la couche p + 1 dans les creux de la couche de Si_3N_4 recouvrant la couche p (mis en évidence dans le cas des tricouches). Par conséquent, chaque nouvelle couche d'agrégats d'argent s'organise avec un « effet mémoire » de l'organisation des couches d'agrégats sous-jacentes.

B- Propriétés optiques

Les propriétés optiques des multicouches ont été étudiées par ellipsométrie spectroscopique[25] (voir **annexe N°3**) à différents angles d'incidence (65°, 70°, 75°). Chaque multicouche est considérée comme une monocouche homogène isotrope[26] d'épaisseur t_{multi}, d'indice de réfraction et de coefficient d'absorption effectifs n_{eff} et k_{eff} présentés sur la figure V-7.

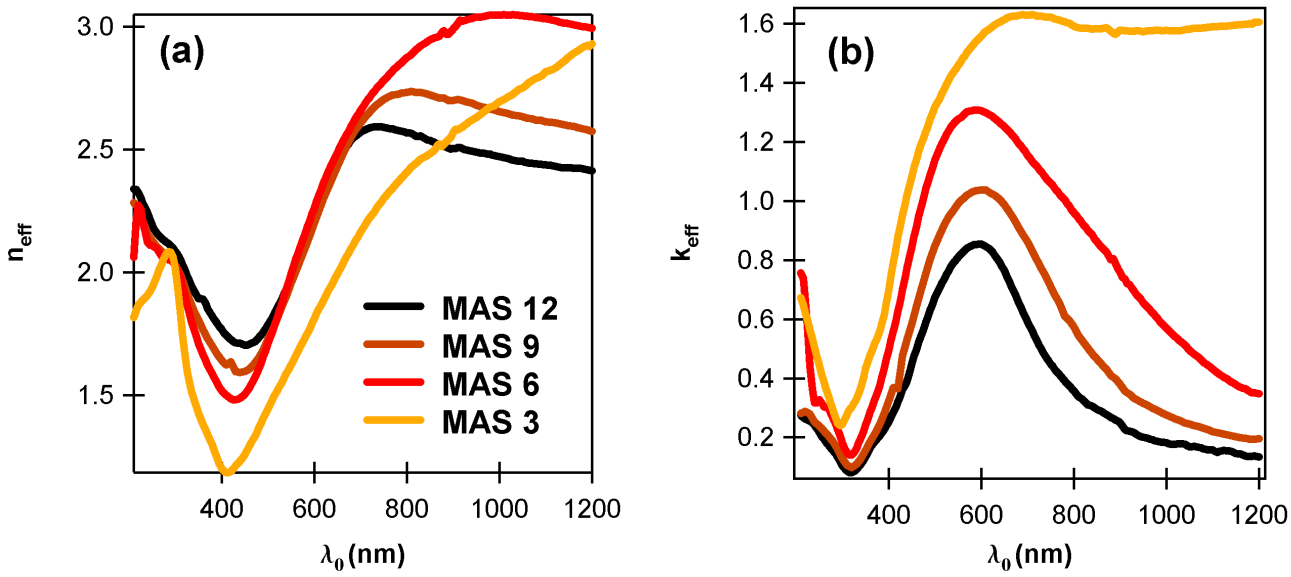

Figure V-7 : Indice de réfraction et coefficient d'absorption effectifs n_{eff} et k_{eff} des multicouches MAS 3, MAS 6, MAS 9 et MAS 12.

[25] Dans le cas de couches nanocomposites d'épaisseur élevée et présentant une bande d'absorption plasmon très large et intense (tels que les multicouches étudiées ici, d'épaisseur 100 nm), la position de cette bande observée par des mesures de transmission peut être notablement différente de celle du maximum du coefficient d'absorption k. Les spectres de transmission ne sont donc pas adaptés à l'étude, même qualitative, des relations structure/propriétés optiques des multicouches car ils ne reflètent pas directement leurs propriétés optiques intrinsèques (décrites par n et k). L'ellipsométrie, qui donne accès à n et k, est donc plus adaptée dans ce cas, qui, comme on va le voir, est modélisable de manière simple.

[26] En supposant que les multicouches granulaires se comportent optiquement comme un milieu homogène, il semble légitime de considérer les films MAS comme homogènes et isotropes optiquement, dans la mesure où les agrégats sont presque sphériques (H/D ≈ 0.8).

Lorsque la période Λ_z des bicouches diminue, et donc lorsque la fraction volumique d'argent augmente, on observe un accroissement de l'amplitude de la bande d'absorption (Fig. 7b), ainsi qu'un décalage vers le rouge de la résonance comme le prévoit le modèle de Maxwell-Garnett. De plus, on note un élargissement de la bande d'absorption qui résulte très vraisemblablement de l'augmentation de l'intensité des interactions entre couches : en l'absence d'interactions entre agrégats, on aurait simplement assisté à une augmentation d'amplitude de la bande de résonance, sans que sa largeur évolue, comme cela a été observé par Hövel *et al.* **[Hövel1997]** et Gonzalo *et al*. **[Gonzalo2003]**.

La bande d'absorption correspondant au film MAS 3 est nettement plus large que celles des autres multicouches : elle s'étend jusque dans l'infra rouge de la même façon que dans le cas d'une couche d'argent massif. Un tel comportement est caractéristique d'interactions très intenses entre agrégats, voire peut être d'une percolation entre couches.

Il est donc clair que les interactions entre agrégats jouent un rôle important dans la réponse optique des multicouches. Une discussion plus pointue de l'évolution de leur réponse optique en fonction de Λ_z nécessite vraisemblablement l'emploi de modèles plus élaborés. En effet, le modèle de Maxwell-Garnett repose sur des hypothèses simplificatrices qui ne sont a fortiori pas vérifiées dans cette étude :

- répartition aléatoire en volume des agrégats,
- interactions dipolaires entre agrégats faibles.

L'analyse structurale effectuée en vue plane et transverse dans le cas des tricouches et dans le cas des multicouches pourrait notamment servir de base au développement d'une telle discussion. Notons ici que les calculs menés par Liebsch *et al.* **[Liebsch1984]** suggèrent que le désordre dans l'organisation des agrégats peut jouer de manière notable sur la réponse optique du matériau composite qu'ils constituent.

C- Perspectives

Les points essentiels de cette partie traitant des multicouches Ag-Si_3N_4 concernent d'une part la possibilité d'affecter la réponse optique des multicouches en ajustant leur périodicité verticale, sans influer sur la forme des agrégats, et d'autre part l'apparition d'une organisation des agrégats de couche à couche

Dans notre étude, les dépôts ont été effectués sur des substrats amorphes recouverts par des couches tampon diélectriques ne présentant pas de sites de nucléation ordonnés. Dans le cas des tricouches en particulier, de telles conditions de dépôt se sont traduites par une organisation et une orientation aléatoire des agrégats dans le plan du substrat, qui se traduit par une isotropie dans le plan de leurs propriétés optiques.

En effectuant les dépôts sur des substrats présentant des sites de nucléation pré-organisés, il est envisageable de provoquer une organisation voire une orientation spécifique des agrégats dans le plan du substrat, et par suite de faire apparaître un comportement optique différent de celui des tricouches étudiées dans cette thèse.

Divers « substrats pré-structurés » peuvent être employés afin d'induire une organisation des agrégats formés lors de dépôts métalliques : une nucléation préférentielle est observée en amont des nœuds de réseaux périodiques de dislocations enterrées **[Leroy, Fournel]**, suivant les marches rectilignes de substrats de SiO_2 traités chimiquement **[Santra2002]**, ou bien dans les vallées rectilignes de structures colline/vallée de substrats d'alumine **[Fort2003]**. Dans ce dernier cas, les agrégats d'argent sont répartis dans les vallées (Fig. V-8a) et présentent une forme projetée elliptique de grand axe orienté parallèlement aux collines. Cette répartition anisotrope, voire l'orientation particulière des agrégats, induisent une anisotropie optique (Fig. V-8b) dans le plan des films élaborés.

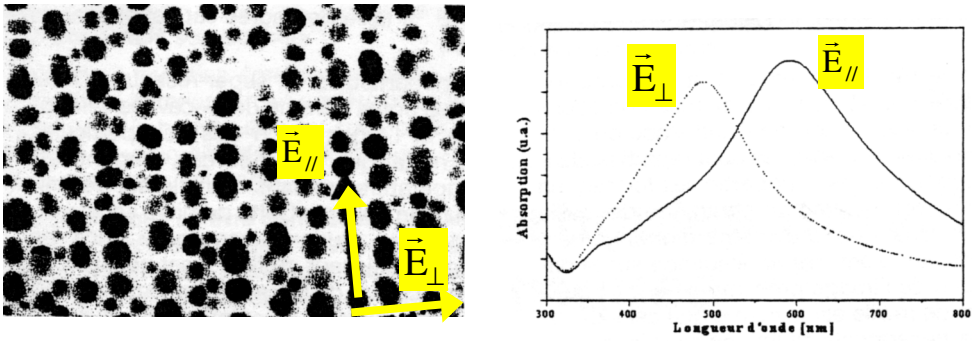

Figure V-8 : (a) Micrographie TEM d'agrégats d'argent auto-organisés dans les vallées d'une surface pré-structurée d'alumine, (b) spectres d'absorption optique pour deux polarisations de l'onde lumineuse incidente : parallèlement ($\mathbf{E}_{//}$) ou perpendiculairement ($\mathbf{E}_{\perp}$) aux collines (d'après **[Fort2003]**)

Jusqu'à présent, l'élaboration de matériaux nanocomposites par PVD n'a conduit qu'à une organisation des agrégats à 2 dimensions. Il semble possible, au vu des résultats obtenus dans le cas de multicouches Ag-Si_3N_4 pour lesquelles une organisation des agrégats de couche à couche semble se dégager, d'élaborer des matériaux organisés à 3 dimensions en effectuant les dépôts multicouches sur des substrats pré-structurés. L'utilisation de tels substrats ouvre donc la voie à la fabrication de matériaux aux propriétés originales, présentant un degré d'ordre supérieur à ceux étudiés dans le cadre de cette thèse.

2-Excitation de plasmons par des faisceaux d'électrons : caractérisation par REELS

Dans cette thèse, les modes plasmons des matériaux nanocomposites élaborés ont été excités majoritairement par des ondes lumineuses. L'excitation de plasmons peut cependant être aussi réalisée par des électrons : lorsqu'un faisceau électronique est envoyé par exemple sur une couche métallique pure, une partie des électrons incidents excitent le (ou les) mode(s) plasmon du matériau en lui cédant une quantité d'énergie correspondant à la (aux) fréquence(s) de ce(s) mode(s). Le spectre de pertes d'énergie du faisceau d'électrons présente alors une (ou plusieurs) bandes correspondant au(x) mode(s) plasmon de la couche. Deux techniques de spectroscopie sont couramment utilisées afin d'étudier les pertes d'énergie d'électrons lors de leur interaction avec des matériaux :

- La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons en mode transmission (TEELS, souvent appelée EELS), qui nécessite l'emploi de faisceaux électroniques dont l'énergie est de l'ordre de quelques centaines de keV, et de matériaux suffisamment minces pour être traversés par le faisceau d'électrons. Cette technique est généralement mise en œuvre au sein de microscopes électroniques, et peut permettre de sonder des zones du matériau de dimensions nanométriques.
- La spectroscopie de pertes d'énergies des électrons en réflexion (REELS), qui repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons de faible énergie (de l'ordre du keV), et est donc sensible uniquement à la structure et à la composition d'une couche superficielle du matériau sondé de quelques nanomètres d'épaisseur. Le faisceau d'électrons incident et la surface analysée sont de dimension macroscopique.

De nombreuses études ont été menées afin de caractériser des films minces métalliques par TEELS et REELS : plusieurs modes plasmon, de surface et de volume **[Yubero1992, Leiro1983]** ont ainsi été mis en évidence. Dans le cas de films d'argent, un mode plasmon de volume a été observé à 3.8 eV, et un mode plasmon de surface à 3.6 eV. Par ailleurs, des modes plasmon de volume « secondaires » ont été observés à 7.6 eV et 17.3 eV. Les matériaux nanocomposites céramique-métal ont été moins étudiés, notamment par REELS.

Quelques tricouches SAS et BAB (étudiées dans le chapitre IV) ont ainsi été analysées, en utilisant un bâti permettant d'effectuer à la fois une caractérisation par REELS et par XPS, l'objectif de ce travail étant d'étudier la faisabilité d'une étude de l'influence de la structure de nos films nanocomposites sur leur spectre de pertes d'énergie (en particulier sur leurs bandes plasmon) lors d'une excitation par des électrons. Ces mesures ont été effectuées dans le cadre d'une collaboration à l'Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMSE).

A-Premiers résultats

Dans le cas de la tricouche BAB 3.0 nm, une bande (non visible dans le cas d'un film de BN pur[27]) apparaît pour une énergie du faisceau incident de 1500 eV dans le domaine des faibles pertes (Fig. V-9a). Notons que les pics de photoélectrons et d'électrons Auger de l'argent sont clairement visibles sur le spectre d'XPS correspondant (Fig. V-9b). Cette bande, située approximativement à 2.8 eV correspond vraisemblablement à un mode de résonance plasmon des agrégats de la couche composite. Sa position diffère de celle observée pour les plasmons de surface (3.6 eV) et volume (3.8 eV) de couches d'argent massif. En optique, une augmentation de l'indice du milieu environnant des agrégats induit un décalage vers les faibles énergies du mode de résonance plasmon du matériau composite. En supposant ce résultat valable lorsque le matériau est excité par des électrons, l'écart observé ici pourrait alors être lié à la nature de l'environnement des agrégats d'argent (matrice de BN), d'indice de réfraction (1.8) plus élevé que celui du milieu dans lequel baignent les films minces d'argent pur (vide, d'indice 1). En faisant le parallèle avec les mesures optiques, une influence de la forme, taille, fraction volumique des agrégats est aussi à envisager, mais l'étude de l'influence de ces différents paramètres nécessite bien sûr de caractériser plus d'un film mince…

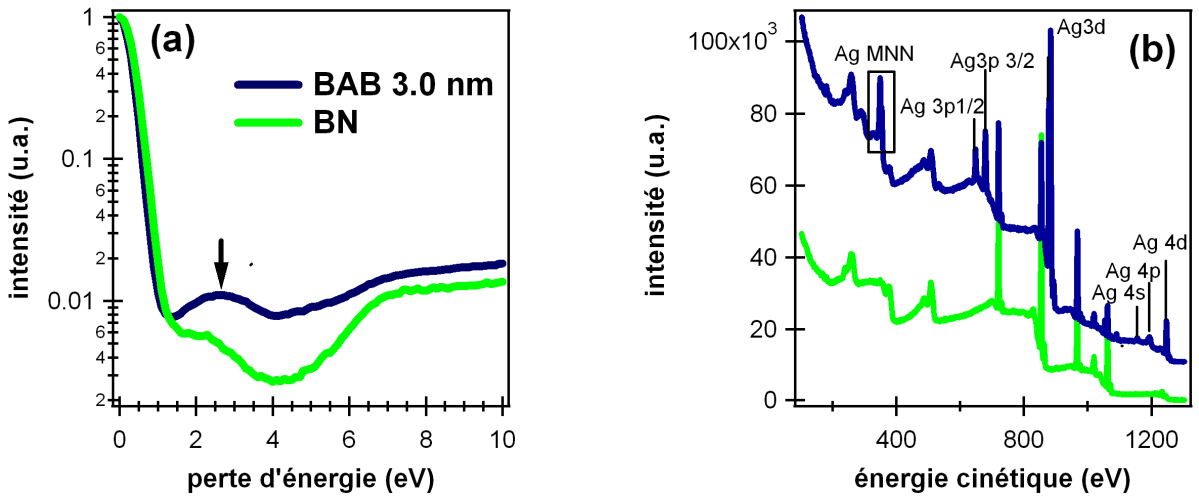

Figure V-9 : (a) spectres de pertes d'énergie d'électrons en mode réflexion d'un film mince de BN et de la tricouche BAB 3.0 nm, pour un faisceau incident d'énergie 1500 eV, (b) spectres XPS des deux échantillons.

Cette étude n'a pas été possible sur les tricouches BAB moins riches en Ag (1.2 nm et 2.0 nm) car les résonances plasmons se sont révélées trop peu marquées pour relever leur position avec précision. Cette faible intensité des bandes plasmon résulte vraisemblablement de l'atténuation de l'intensité du faisceau d'électrons diffusé par les agrégats métalliques lors de

[27] Notons que, dans le cas du film de BN pur, un pic de faible intensité apparaît au pied du pic élastique : sa présence peut être attribuée à la présence d'hydrogène piégé dans le film mince **[Gergely2004]**.

la traversée de la couche diélectrique les recouvrant, plus épaisse dans le cas de ces tricouches BAB. Ce phénomène d'atténuation est encore plus prononcé dans le cas des tricouches SAS, pour lesquelles la couche de Si_3N_4 recouvrant les agrégats est assez épaisse pour empêcher l'observation des pics de photoélectrons de l'argent dans les spectres XPS, comme le montre la figure V-10. Aucun signal résultant de la perte d'énergie par interaction avec les agrégats métalliques n'est d'ailleurs visible en REELS, puisque l'épaisseur de matériau sondée par cette technique est plus faible que par XPS.

Les tricouches SAS ont alors été bombardées par un faisceau d'ions argon de faible énergie (3 keV) afin de pulvériser la couche diélectrique recouvrant les agrégats. Lorsque le temps de pulvérisation augmente, on observe un accroissement de l'amplitude de la bande de résonance plasmon qui se décale de plus vers les hautes énergies. La couche diélectrique recouvrant les agrégats étant progressivement pulvérisée, l'atténuation du faisceau d'électrons diffusés par les agrégats lorsqu'ils traversent cette couche diminue, ce qui est vraisemblablement la cause de l'accroissement d'amplitude de la bande plasmon. Par ailleurs, suite à la pulvérisation d'une partie de la couche de recouvrement, une partie des agrégats (qui présentent, comme on l'a vu dans le chapitre IV une distribution de leur diamètre D, de leur rapport H/D, et donc de leur hauteur H) affleure : le film composite présente donc des interfaces Ag/vide, en plus des interfaces Ag/matrice initialement présentes. En augmentant le temps de pulvérisation, la proportion d'agrégats qui affleurent augmente : « le poids » relatif des interfaces Ag/vide sur la réponse du matériau est alors accru, ce qui peut expliquer le décalage vers les plus fortes énergies de la bande plasmon, en supposant que la forme et les propriétés électroniques des agrégats ne sont pas modifiées sous l'effet du bombardement ionique.

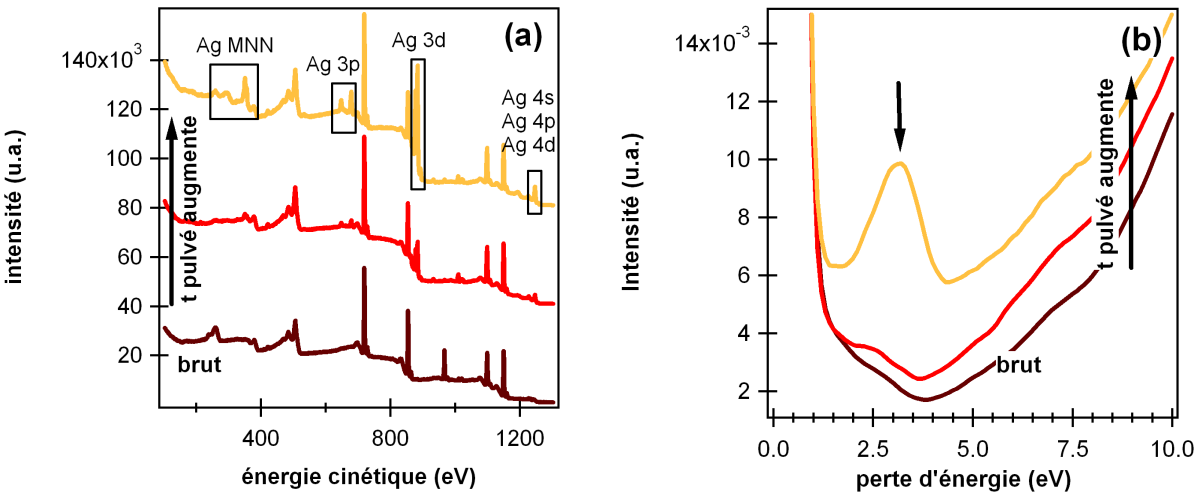

Figure V-10 : Spectres (a) XPS, (b) REELS, de la tricouche SAS 3.0 nm en fonction du temps de pulvérisation par un faisceau d'ions argon d'énergie 3 keV.

B-Perspectives

Ces résultats montrent que l'étude par REELS de tricouches nanocomposites est possible mais il semble préférable d'élaborer des tricouches directement adaptées à une étude par REELS plutôt que d'effectuer des pulvérisations successives qui peuvent affecter les propriétés du matériau. L'épaisseur de la couche diélectrique de recouvrement doit donc être suffisamment faible (de l'ordre de quelques nanomètres) ou bien nulle, mais cela supposerait de travailler in-situ, la sortie à l'air de tels échantillons s'accompagnant inévitablement d'une contamination des agrégats.

La technique REELS doit donc nous permettre d'accéder à la réponse diélectrique $\varepsilon(\omega,q)$ (q moment transféré aux électrons de l'échantillon) du nanocomposite étudié caractérisée par la présence de transitions interbandes et de plasmons. La technique (REELS) présente l'avantage d'être complémentaire de la technique TEELS désormais accessible au LMP suite à l'achat d'un microscope électronique en transmission JEOL 2200FS équipé d'une sonde de taille nanométrique ainsi que d'un système d'analyse en énergie des électrons transmis.

Dans ces conditions, il semble envisageable de mener des études conjointes d'optique, de REELS et de TEELS sur de tels matériaux composites, afin de déterminer l'influence de différents paramètres tels que la forme, la taille, l'organisation spatiale et l'environnement des agrégats sur les plasmons observés par ces différentes techniques. Le but ultime de cette étude sera de confronter les résultats issus de ces trois techniques sachant que les conditions de caractérisation y sont radicalement différentes : i) au niveau des natures de sonde si l'on compare l'optique (sonde photonique) à l'EELS en réflexion ou en transmission (sonde électronique) ii) au niveau des échelles de statistique si l'on compare la technique EELS dans le microscope (sonde nanométrique) à l'optique ou à la technique REELS (échelle macroscopique).

Conclusion générale

« Chaque progrès donne un nouvel espoir, suspendu à la solution d'une nouvelle difficulté. Le dossier n'est jamais clos »

Claude Lévi-Strauss

L'objectif de ce travail de thèse était d'élaborer par pulvérisation ionique des films minces nanocomposites céramique-métal à la structure contrôlée de la façon la plus précise possible afin d'ajuster la position spectrale de leur(s) bande(s) d'absorption plasmon. La réussite d'une telle entreprise passait donc notamment par un contrôle de la forme des agrégats. Afin d'atteindre notre objectif, des films minces nanocomposites Ag-diélectrique (le diélectrique étant soit du Si_3N_4 soit du BN, présentant des propriétés optiques peu différentes) ont été élaborés par co-dépôt et par dépôt alterné (tricouches) en faisant varier différents paramètres d'élaboration, et soumis à des post-traitements.

L'analyse structurale des films co-déposés, menée essentiellement par GISAXS, a montré dans tous les cas la présence d'agrégats de forme « cigare » dispersés dans la matrice diélectrique. La forme particulière (métastable) de ces agrégats résulte d'un mécanisme de croissance colonnaire propre au co-dépôt. Ce mécanisme repose sur la compétition entre la capture des atomes métalliques incidents par les agrégats métalliques colonnaires en cours de croissance et la formation de nouveaux germes. Il suggère que la croissance des agrégats colonnaires peut être influencée en favorisant ou en défavorisant la diffusion des atomes d'argent à la surface du film en cours de croissance. Afin d'influer sur la diffusion des atomes de surface, plusieurs conditions d'assistance par des ions de faible énergie ont été testées : par exemple, les films minces dont la croissance était assistée par un mélange d'ions azote et argon, transférant plus d'énergie aux atomes d'argent de surface que des ions azote seuls, contenaient des agrégats au rapport H/D plus élevé (H/D = 2.7 dans une matrice de Si_3N_4) que les films élaborés sous assistance à l'azote (H/D = 2.0 dans une matrice de Si_3N_4). Ces résultats viennent confirmer le mécanisme proposé.

Dans le cas des tricouches, les grandeurs caractéristiques de la morphologie et de l'organisation des agrégats ont été extraites grâce à l'analyse statistique des micrographies TEM en vue plane et transverse. L'étude structurale a montré que les tricouches élaborées contiennent des agrégats de forme ellipsoïdale dont le rapport hauteur sur diamètre effectif (H/D) est toujours inférieur ou égal à 1 en moyenne (forme « galet », dont le rapport H/D varie dans cette étude de 0.55 à 1). L'anisotropie de forme de ces agrégats dépend de la quantité d'argent déposée et de la nature de la matrice diélectrique. Plus précisément, l'augmentation de la quantité d'argent déposée induit une augmentation de l'anisotropie de forme. Par ailleurs, cette dernière est plus prononcée pour des agrégats enterrés dans une matrice de Si_3N_4 (tricouches Si_3N_4/Ag/Si_3N_4) que dans une matrice de BN (tricouches BN/Ag/BN). Afin de comprendre l'origine de cet effet de matrice, nous avons élaboré des tricouches Si_3N_4/Ag/BN et BN/Ag/Si_3N_4. Nous avons alors observé que la forme des agrégats est essentiellement dictée par la nature de la couche diélectrique les recouvrant. Une interprétation thermodynamique de ce résultat surprenant basée sur la nature cristalline différente des couches de recouvrement (Si_3N_4 amorphe dans un cas et coquilles de BN hexagonal dans l'autre) a été proposée. Elle ne permet toutefois pas de rendre compte de

l'évolution de l'anisotropie de forme des agrégats avec la quantité d'argent déposée, qui est due à des limitations cinétiques inhérentes au régime de coalescence atteint dans cette étude. Une explication plus probable consiste à prendre en compte le phénomène de relaxation de forme des agrégats hors-équilibre formés par coalescence vers leur forme d'équilibre, ce phénomène pouvant se dérouler durant le dépôt de la couche de recouvrement. Le BN se déposant plus lentement que le Si_3N_4, le recouvrement par une couche de BN permet au phénomène de relaxation d'opérer pendant une durée plus longue que lors du recouvrement par du Si_3N_4, conduisant à des formes d'agrégats plus isotropes. Cette explication est appuyée par les résultats obtenus en appliquant une temporisation de durée ajustable avant le dépôt de la couche de recouvrement : un arrondissement des agrégats est effectivement observé lorsque la durée de la temporisation augmente, ce qui montre bien qu'une relaxation de forme des agrégats a lieu après la fin du dépôt du métal.

Par ailleurs, nous avons aussi montré que les post-irradiations aux ions Ar^+ énergétiques induisent une diminution de l'anisotropie de forme des agrégats, ces derniers devenant quasiment sphériques, qu'ils soient initialement de forme « cigare » (co-dépôt) ou « galet » (dépôt alterné). Cette évolution peut s'expliquer par une relaxation des agrégats de leur forme initiale (métastable) vers une forme plus stable en matrice .

Comme déjà signalé, nous nous sommes limités dans ce travail à des diélectriques présentant des propriétés optiques peu différentes (n = 1.8 et 2 pour le BN et le Si_3N_4 respectivement). Malgré cela, la gamme spectrale couverte par la position de la bande d'absorption plasmon associée au mode (1,1) des agrégats (la plus intense) des films élaborés s'étend de 400 nm environ (dans le cas des co-dépôts) à 750 nm environ (dans le cas des tricouches), comme le montre la figure C-1 ci-dessous.

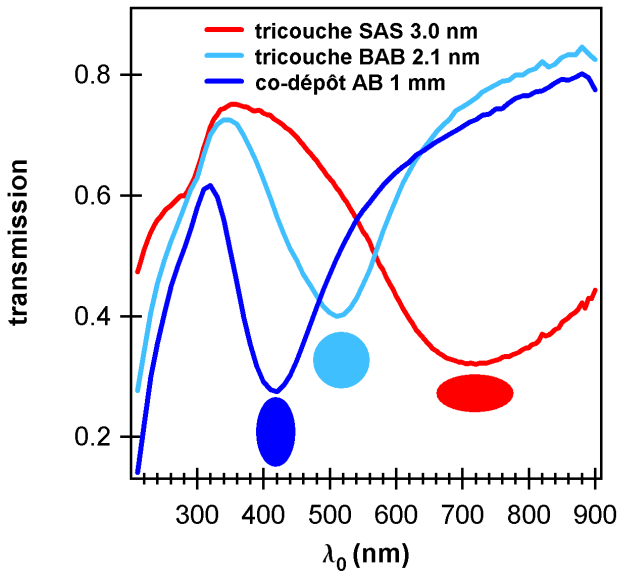

Figure C-1 : Illustration de la gamme spectrale couverte par la position de la bande de résonance des films élaborés durant cette thèse : exemples de spectres de transmission d'échantillons élaborés par dépôt alterné (SAS 3.0 nm et BAB 2.1nm) et par co-dépôt (AB 1mm). La morphologie des agrégats dispersés dans la matrice diélectrique est représentée dans chaque cas.

De plus, la position de ce mode varie sensiblement en fonction des conditions d'élaboration et de post-traitement. Il est donc possible, en utilisant des matériaux adéquats, des conditions d'élaboration bien choisies, et éventuellement des post-traitements adaptés, d'élaborer par pulvérisation ionique des films nanocomposites à la réponse optique contrôlée.

Les spectres de transmission se sont révélés en accord qualitatif avec le modèle de Maxwell-Garnett généralisé. En incidence normale, les films minces nanocomposites élaborés présentent tous une unique et intense bande d'absorption optique, associée au mode de résonance (1,1) des agrégats. Comme attendu, cette bande se décale vers le rouge lorsque le rapport H/D des agrégats diminue (Fig. C-1). Il est vraisemblable que les interactions entre agrégats jouent aussi un rôle notable sur la position de ce mode : c'est en particulier les cas pour les tricouches pour lesquelles une augmentation de l'intensité des interactions semble contribuer aussi à son décalage vers le rouge. En incidence oblique et pour une polarisation P du champ électrique excitateur, nous avons observé une deuxième bande d'absorption pour les films contenant des agrégats de forme anisotrope. Cette deuxième bande est associée au mode de résonance (1,0) des agrégats : elle se décale comme attendu vers le bleu lorsque le rapport H/D des agrégats diminue.

Une fois ce bilan fait, il est bien sûr tentant de vouloir utiliser cette technique et le modèle de Maxwell-Garnett généralisé comme outils de caractérisation de la morphologie des agrégats. Il convient toutefois de rester prudent lors de la mise en œuvre d'une telle démarche, car :

- les mesures de transmission ne donnent pas accès directement aux propriétés optiques intrinsèques (indice de réfraction et coefficient d'absorption effectifs n_{eff} et k_{eff}) des films composites étudiés.
- le modèle de Maxwell-Garnett repose sur une organisation isotrope des agrégats dans l'espace (ce qui n'est pas le cas pour les tricouches), prend en compte les interactions de manière simpliste, néglige les distributions de forme et de taille notables dans nos films minces.

Afin d'être plus complet sur le sujet des relations structure/réponse optique de nos nanocomposites, il apparaît donc nécessaire d'évaluer l'importance du rôle joué par les interactions, l'organisation des agrégats, les distributions de forme et de taille, en utilisant des modèles appropriés. Les tricouches, dont la structure a été déterminée avec précision par TEM en vue plane et transverse sont des candidats intéressants pour une telle étude. L'influence de la distribution de forme des agrégats peut être estimée en utilisant un modèle de Maxwell-Garnett modifié **[Gao2002, Mandal2003]** (en introduisant la distribution de formes dans la formule I-36). La répartition 2D des agrégats peut être prise en compte de manière simple en utilisant le modèle de Yamaguchi **[Yamaguchi1973, Fedotov2003]**, qui considère les agrégats ellipsoïdaux comme des dipôles tous identiques répartis dans le plan du film aux nœuds d'un réseau cubique ou hexagonal. De manière plus fine encore, il est

envisageable d'utiliser le modèle de Bedeaux et Vlieger **[Bedeaux, Bedeaux1973]**, qui prend en compte de manière exacte l'organisation et la morphologie des agrégats tirées de micrographies TEM. Ce modèle est à la base du code « Granfilm » **[Lazzari2002]** récemment mis au point par R. Lazzari, qui prend en compte les termes multipolaires dans la réponse optique des agrégats. La confrontation de nos résultats avec ces modèles plus récents et plus sophistiqués que le modèle de Maxwell-Garnett semble donc intéressante.

Le chapitre V a fait état des autres perspectives envisageables à ce travail. Elles sont orientées d'une part vers l'élaboration de films minces d'agrégats auto-organisés dans un plan ou à 3 dimensions. A titre d'étude préliminaire, nous avons tenté d'ajuster l'organisation des agrégats, en élaborant des multicouches Ag-Si_3N_4 en ajustant l'épaisseur des couches diélectriques séparant les couches d'agrégats. Une technique originale d'analyse numérique des micrographies TEM en vue transverse a été utilisée afin de caractériser l'organisation des agrégats dans le plan de coupe. Nous avons alors mis en évidence l'invariance de la forme des agrégats en fonction de l'épaisseur des couches diélectriques, mais aussi (et surtout) un ordre des agrégats de couche à couche, les agrégats de la $(p + 1)^{ème}$ couche s'organisant avec un effet mémoire de l'ordre des agrégats de la $p^{ème}$ couche. Il est donc envisageable, en déposant la première couche d'agrégats sur un substrat pré-structuré (plutôt que sur une couche « tampon » homogène isotrope), de faire croître des multicouches auto-organisées à 3 dimensions, le but ultime étant de contrôler indépendamment la morphologie et l'organisation des agrégats.

Une seconde étude préliminaire a consisté à tester, sur nos échantillons, une technique de caractérisation (la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons en réflexion ou REELS) adaptée en terme de profondeur analysée, à l'étude des propriétés de surface ou d'interface des agrégats. Cette étude a montré la possibilité d'observer sur nos films minces des plasmons bien définis et dont la position varie (vraisemblablement) selon la nature chimique de l'environnement des agrégats. Nous envisageons donc d'étudier l'influence de la structure de ces films par des mesures de perte d'énergie des électrons en réflexion (REELS) mais aussi en transmission (TEELS) dans un microscope électronique (techniques opérationnelles dans un futur proche au Laboratoire de Métallurgie Physique). Notre principal objectif sera alors de confronter les propriétés optiques et électroniques de nos échantillons mesurées par trois techniques radicalement différentes du point de vue des conditions de caractérisation : i) au niveau des natures de sonde si l'on compare l'optique (sonde photonique) à l'EELS en réflexion ou en transmission (sonde électroniques), ii) au niveau des échelles de statistique si l'on compare la technique TEELS (échelle nanométrique) à la technique REELS (échelle macroscopique).

Annexes

1-La diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering, ou GISAXS)

A-Principe

Lorsque l'on éclaire un matériau hétérogène avec des photons (faisceau sonde) dont la longueur d'onde λ est inférieure à la taille des hétérogénéités, ceux-ci sont diffusés. Le spectre diffus obtenu est alors caractéristique de la morphologie et de la répartition des hétérogénéités de densité électronique au sein du matériau. Afin de sonder des matériaux nanocomposites (les entités diffusantes sont alors les agrégats, dont la taille varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres), il est nécessaire d'utiliser des faisceaux dont la longueur d'onde est de quelques angströms, c'est-à-dire dont l'énergie est de quelques keV. Dans ce cas, le spectre diffus s'étend dans un domaine angulaire très voisin du faisceau sonde (dans un cône d'angle au sommet de quelques dixièmes de degré jusqu'à quelques degrés) : on parle de diffusion centrale des rayons X.

La technique de diffusion centrale des rayons X en transmission se trouve limitée pour l'étude de nano-objets situés sur ou proche de la surface d'un matériau car le signal diffusé est fortement absorbé par le matériau sous-jacent. Aussi, afin d'étudier la structure de films minces nanocomposites, le faisceau X est envoyé sur le matériau avec un angle d'incidence très faible : on parle alors de diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering ou GISAXS), dont le schéma de principe est représenté sur la figure A1-1.

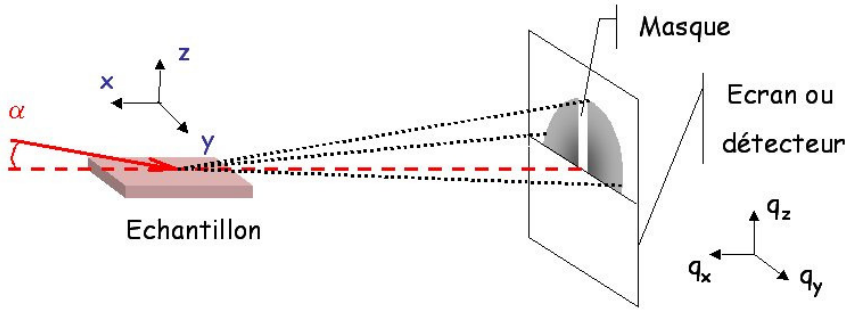

Figure A1-1 : Schéma de principe de la technique GISAXS (cas où $\alpha \approx \alpha_c$)

En ajustant la valeur de l'angle d'incidence α, il est possible de sonder l'échantillon plus ou moins en profondeur (voir Fig. A1-2). Dans la gamme d'énergie des rayons X employés, l'indice de réfraction des matériaux est très légèrement inférieur à 1. Le faisceau incident est alors totalement réfléchi pour des angles d'incidence inférieurs à l'angle critique α_c, qui vaut

en général quelques dixièmes de degré. Pour des angles d'incidence légèrement supérieurs à α_c, le faisceau réfracté se propage quasi-parallèlement à la surface de l'échantillon : ce faisceau peut alors faire office de faisceau sonde pour des hétérogénéités présentes à proximité de la surface (jusqu'à une profondeur de quelques centaines de nanomètres, variable selon α). Cette configuration est donc particulièrement adaptée au cas de couches minces nanocomposites. Le signal diffusé est recueilli sur un écran (ou détecteur) plan, devant lequel est placé un masque vertical (ou « beam-stop ») qui masque le faisceau réfléchi par l'échantillon, très intense.

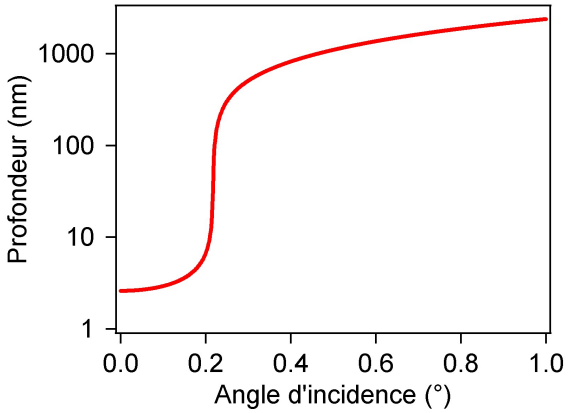

Figure A1-2 : Evolution de la profondeur de pénétration à 10 keV en fonction de l'angle d'incidence pour le Si_3N_4 (α_c=0.22°).

B-Intensité diffusée par une assemblée de particules identiques

L'intensité diffusée par un milieu inhomogène I(***q***) s'exprime dans l'espace réciproque en fonction du vecteur de diffusion ***q***[28]. On définit ***q*** par la relation $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k_0}$ où $\boldsymbol{k_0}$ est le vecteur d'onde du faisceau sonde (voir Fig. A1-3), et ***k*** celui d'un faisceau diffusé élastiquement avec un angle 2θ par rapport à $\boldsymbol{k_0}$. Le vecteur de diffusion ***q*** vérifie $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ et le faisceau sonde définit l'origine de l'espace réciproque.

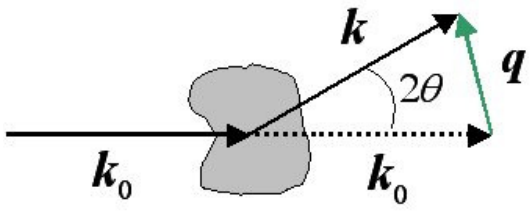

Figure A1-3 : vecteurs d'onde et vecteur de diffusion

[28] On utilise le système d'axes (x, y, z) lié à l'échantillon dans l'espace réel, et le système (q_x, q_y, q_z) dans l'espace réciproque, q_x, q_y, et q_z étant respectivement parallèles à x, y, et z.

Dans le cas (idéal) d'une assemblée de particules diffusantes toutes identiques (approximation monodisperse, ou MA), l'intensité diffusée s'écrit :

$$I_{MA}(\boldsymbol{q}) = aP(\boldsymbol{q})S(\boldsymbol{q}) \quad \text{(Eq. A1-1)}$$

où a est une constante, P(q) est le **facteur de forme** des particules diffusantes qui dépend de leur forme et de leur taille, et S(q) est le **facteur de structure** qui dépend de leur organisation au sein du milieu. Le spectre de diffusion dépend ainsi à la fois de la morphologie et de la répartition des particules diffusantes.

a-Expression du facteur de forme pour des particules sphéroïdales

Nous supposons ici que les entités diffusantes sont de forme sphéroïdale, d'axe de révolution z, comme c'est le cas pour les agrégats dispersés dans la matrice diélectrique des films co-déposés étudiés par GISAXS dans cette thèse.

Le facteur de forme P($\boldsymbol{q}$, D, H) d'un agrégat sphéroïdal de hauteur H et de diamètre D est égal au carré de la norme de la fonction F($\boldsymbol{q}$, D, H) obtenue par transformée de Fourier de la fonction de forme des agrégats (égale à 1 dans l'agrégat et nulle en dehors) qui s'écrit :

$$F(\boldsymbol{q}, D, H) = \mathrm{Exp}\left(\frac{-iq_z H}{2}\right) \int_0^{H/2} 4\pi R_z^2 \frac{J_1(q_{//} D_z / 2)}{q_{//} D_z / 2} \cos(q_z z) dz \quad \text{(Eq. A1-2)}$$

où $q_{//} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ et $D_z = D\sqrt{1 - 4\frac{z^2}{H^2}}$, et où J_1 est la fonction de Bessel d'ordre 1.

Dans le cas particulier où H = D (agrégat sphérique), F($\boldsymbol{q}$, D) devient :

$$F(\boldsymbol{q}, D) = \pi \frac{D^3}{2} \frac{\sin(qD/2) - q(D/2)\cos(qD/2)}{(qD/2)^3} \quad \text{(Eq. A1-3)}$$

où q est la norme de $\boldsymbol{q}$. F($\boldsymbol{q}$,D) (et donc P($\boldsymbol{q}$, D)) peut donc s'écrire F(q,D) (P(q, D)). La figure A1-4a présente le spectre 2D [dans le plan (q_y, q_z)]♠ du facteur de forme d'un agrégat sphérique, calculé en utilisant l'équation A1-3. Il est constitué d'une tache isotrope centrée

♠ En GISAXS, le faisceau incident est pratiquement confondu avec l'axe x : la figure de diffusion centrale est donc recueillie dans le plan (y,z). C'est pourquoi tous les spectres 2D simulés concerneront ce plan.

sur l'origine de l'espace réciproque. Un anneau, d'intensité plus faible, est aussi visible : il correspond au premier maximum secondaire de P(q, D). La figure A1-4b regroupe les graphes de P(q, D) calculés pour différentes valeurs de D. L'intensité du maximum de P(q, D) (en q = 0) augmente avec D. L'augmentation de D induit aussi un resserrement de la tache centrale, alors que les maxima secondaires se rapprochent de l'origine. En d'autres termes, plus les objets diffusants sont petits et plus la diffusion liée au facteur de forme est faible et étalée.

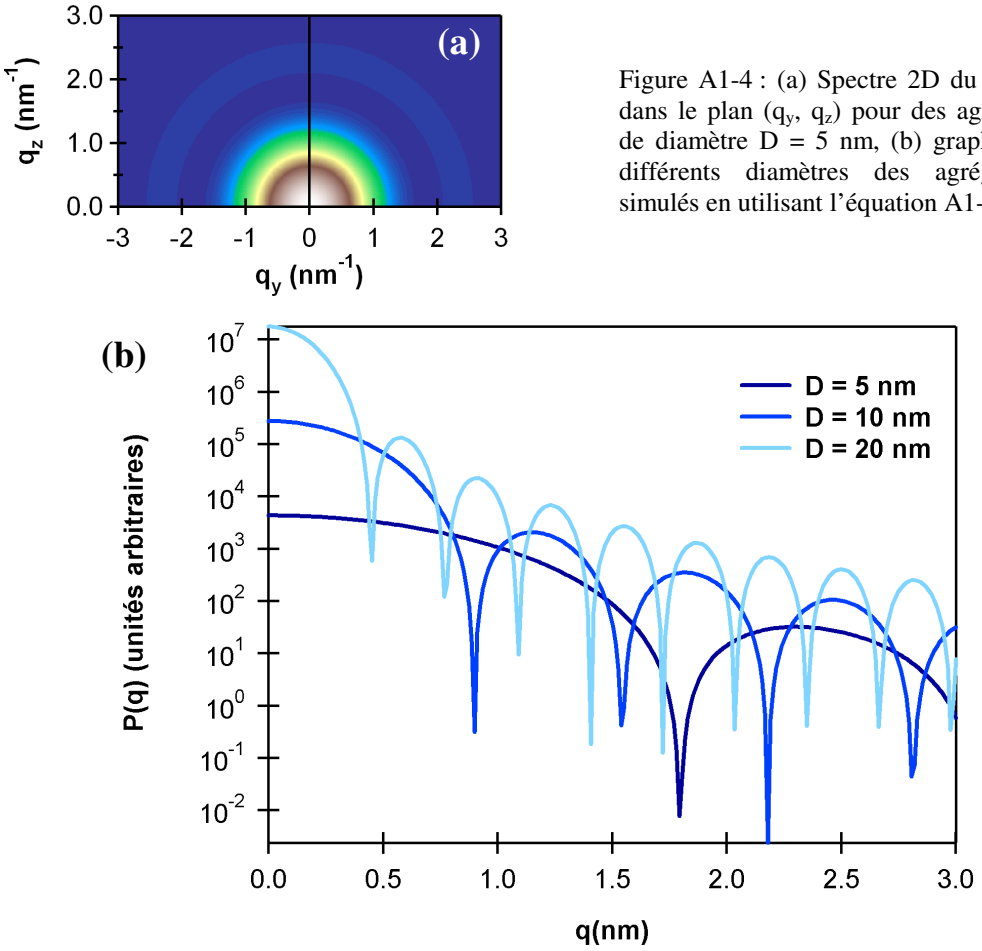

Figure A1-4 : (a) Spectre 2D du facteur de forme dans le plan (q_y, q_z) pour des agrégats sphériques de diamètre D = 5 nm, (b) graphes de P(q) pour différents diamètres des agrégats sphériques, simulés en utilisant l'équation A1-3.

La figure A1-5 présente les spectres 2D [dans le plan (q_y, q_z)] du facteur de forme simulés en utilisant l'équation A1-2 pour différentes valeurs de H/D (D étant fixé). Les spectres obtenus présentent une tache centrée sur l'origine de l'espace réciproque, dont la forme, anisotrope, dépend de H/D. L'étalement de cette tache suivant q_z s'accroît lorsque H diminue, mais reste inchangé suivant q_y, D étant fixé. Ainsi, pour H/D > 1 (resp. H/D < 1) [agrégat « cigare » (resp. « galet »)], on observe une tache elliptique allongée suivant l'axe q_y (resp. q_z).

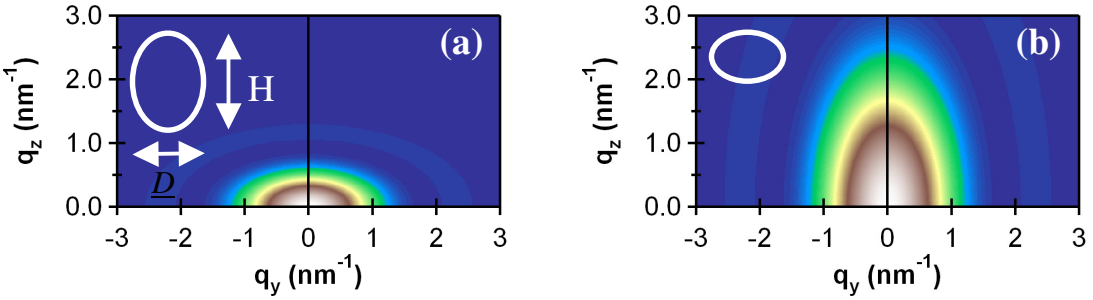

Figure A1-5 : Spectres 2D du facteur de forme dans le plan (q_y, q_z) pour des agrégats sphéroïdaux de diamètre D = 5 nm, simulés en utilisant l'équation A1-4 avec : (a) H/D = 2, (b) H/D = 0.5.

b-Expression du facteur de structure pour un système tridimensionnel de sphères dures

Dans le cas d'une **organisation tridimensionnelle** d'agrégats, le facteur de structure S(***q***) peut être calculé en supposant que les entités diffusantes sont placées au centre de « sphères dures » de diamètre D'=CD, empilées avec la compacité η **[Pedersen1997]** (η est caractéristique de l'ordre de l'empilement : sa valeur la plus élevée est atteinte pour un empilement hexagonal compact ou cfc (0.74), et elle est d'autant plus faible que le désordre de l'empilement est plus important). Le facteur de structure, noté ici $S(q_{//}, q_z)$ s'écrit alors :

$$S(q_{//}, q_z) = [1 + 24\eta \frac{G(D'q)}{D'q}]^{-1} \qquad \text{(Eq. A1-4)}$$

avec :

$$q = (q_{//}^2 + q_z^2)^{1/2} \text{ ♦}$$

$$G(A) = \alpha \frac{(\sin A - A\cos A)}{A^2} + \beta \frac{2A\sin A + (2 - A^2)\cos A - 2)}{A^3}$$
$$+ \gamma \frac{\left\{-A^4 \cos A + 4\left[(3A^2 - 6)\cos A + (A^3 - 6A)\sin A + 6\right]\right\}}{A^5}$$

$$\alpha = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4},\ \beta = -6\eta\frac{(1+\eta/2)^2}{(1-\eta)^4},\ \text{et}\ \gamma = \eta\alpha/2$$

$S(q_y, q_z)$ dépend donc de C, η, mais aussi du diamètre D des agrégats. La figure A1-6a montre le graphe de $S(q_y, q_z)$ calculé pour des agrégats sphériques de diamètre D = 5 nm, et avec C = 1.5, η = 0.25. Il présente un maximum en q_{max}, qui est relié à la distance Λ entre agrégats par : $\Lambda = 2\pi/q_{max}$. La figure A1-6b présente le spectre correspondant d'intensité

♦ La topologie des matériaux étudiés étant isotrope dans le plan, on peut remplacer $q_{//}$ par q_y.

diffusée calculé en utilisant l'équation Eq. A1-1. Il est constitué d'un anneau circulaire centré sur l'origine de l'espace réciproque et dont les dimensions dépendent de $S(q_y, q_z)$. Dans le cas où les agrégats ne sont pas sphériques mais sphéroïdaux, l'anneau n'est plus circulaire mais elliptique : pour des agrégats « cigare » (Fig. A1-6b), le grand axe de l'anneau est orienté selon q_y.

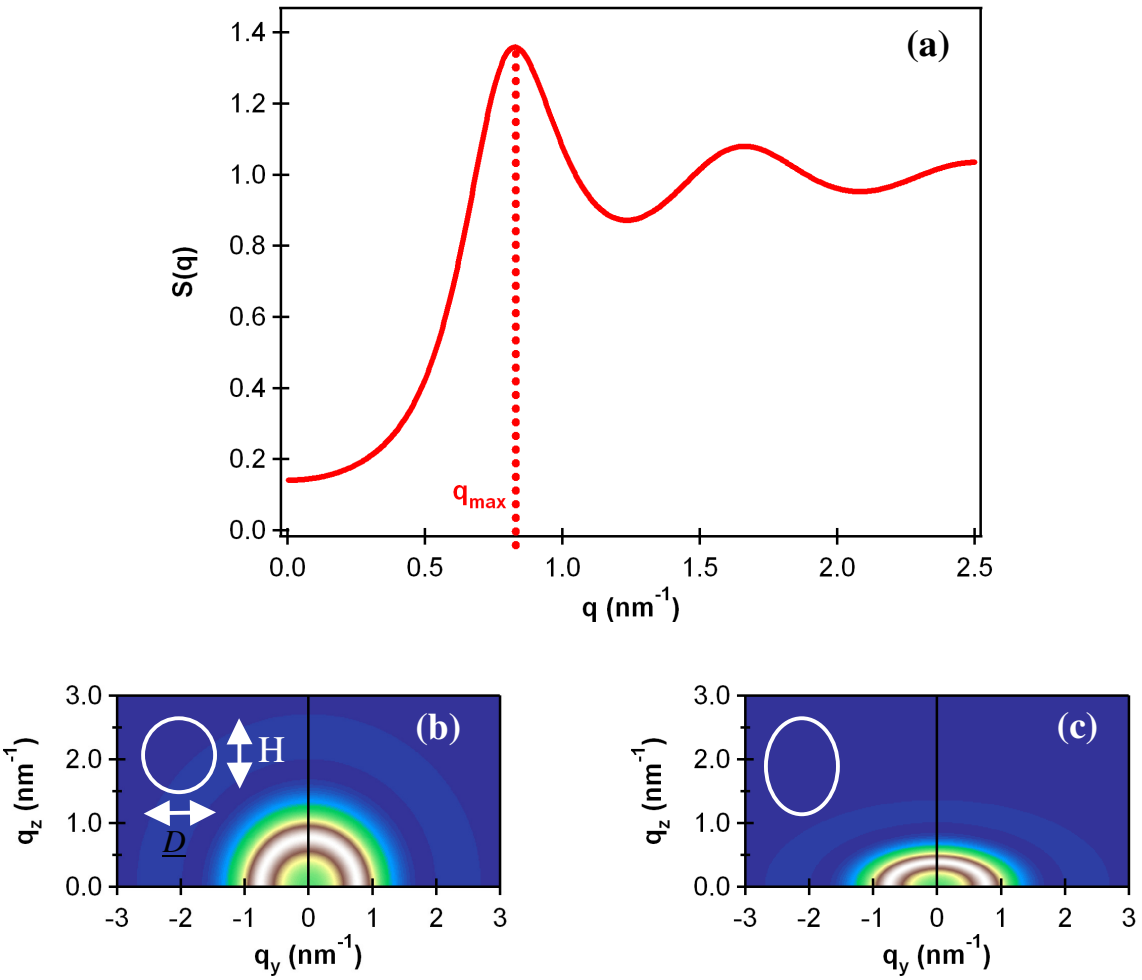

Figure A1-6 : (a) Graphe de S(q) simulé en utilisant l'équation A1-4 avec C = 1.5 et η = 0.25, spectres 2D de I(***q***) dans le plan (q_y, q_z) simulés en utilisant les équations A1-1, A1-3, A1-4 : avec C = 1.5, η = 0.25, pour des agrégats (b) sphériques de diamètre D = 5 nm, (c) « cigare » de diamètre D = 5 nm et de rapport H/D = 2.0.

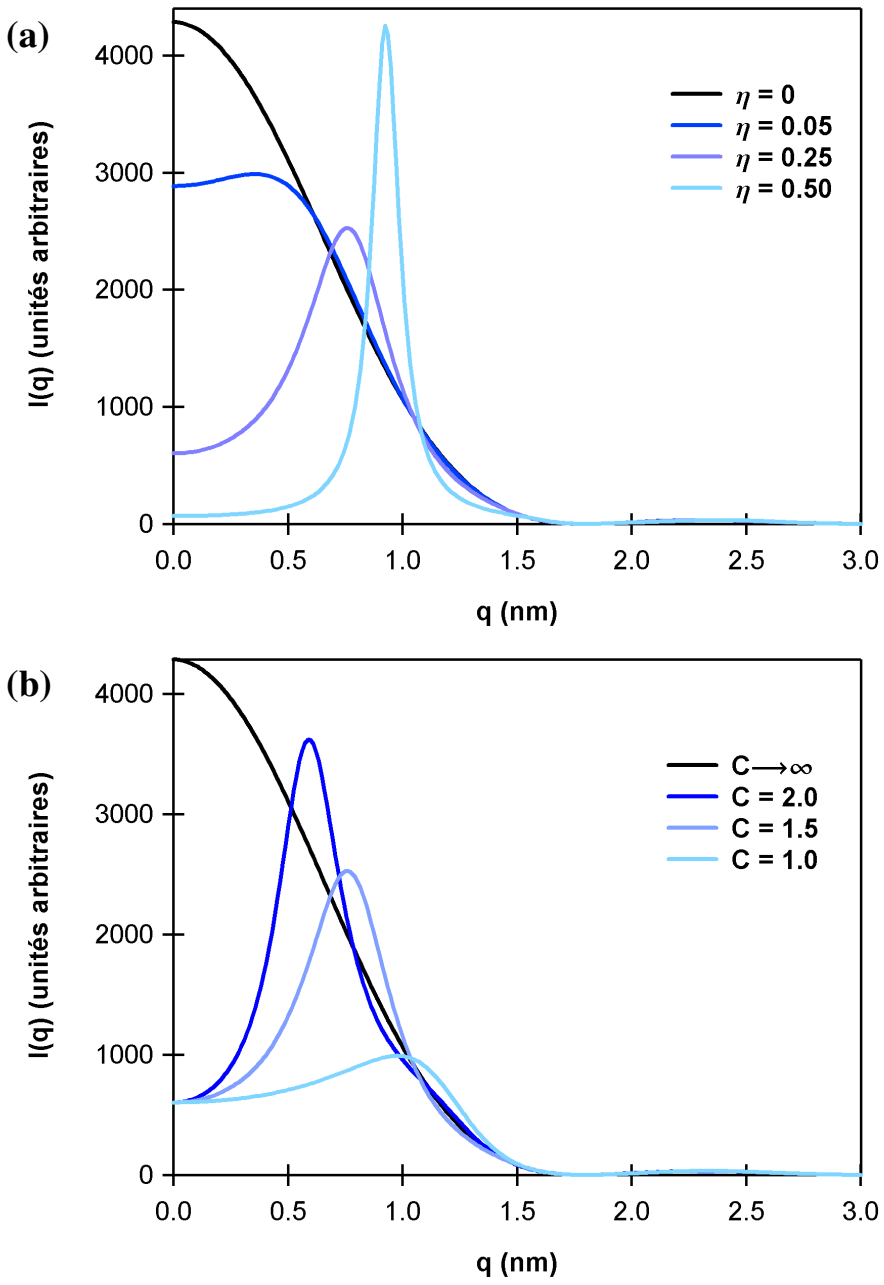

Figure A1-7 : Graphes de I(q) calculés en utilisant les équations A1-3 et A1-4 pour des agrégats sphériques de diamètre D = 5 nm, (a) C = 1.5, et différentes valeurs de η, (b) η = 0.25, et différentes valeurs de C.

La figure A1-7a représente les graphes de I(q) pour différentes valeurs de η, C étant fixé à 1.5, pour des agrégats sphériques de diamètre D = 5 nm. L'augmentation de η (qui traduit une augmentation de l'ordre de l'empilement et implique une diminution de la distance entre agrégats) induit une augmentation du rayon et de l'acuité de l'anneau diffus.

Sur la figure A1-7b, on observe l'évolution de I(q) en fonction de C, η étant fixé à 0.25, pour des agrégats sphériques de diamètre D = 5 nm. L'augmentation de C (et donc de Λ) induit une diminution du rayon et une augmentation de l'acuité de l'anneau diffus.

Notons que lorsque $\eta = 0$ ou $C \rightarrow \infty$, on observe un maximum en $q = 0$: on est dans le cas d'un système infiniment dilué, équivalent à celui d'agrégats isolés. Le facteur de structure est alors égal à 1, et l'intensité diffusée ne dépend que du facteur de forme des agrégats : elle s'écrit $I_{isolé}(q) = a.P(q)$.

c-Expression du facteur de structure pour un système bidimensionnel de sphères dures

Lorsque les agrégats sont répartis dans un plan **(système bidimensionnel)**, le facteur de structure, noté $S(q_y)$ est calculé à partir des relations A1-4, en posant cette fois $q = q_y$ et non $q = (q_y^2+q_z^2)^{1/2}$. C et η sont alors caractéristiques de l'organisation des agrégats dans le plan (x,y). La figure A1-8a montre un exemple de spectre d'intensité diffusée par des agrégats sphériques répartis dans le plan (x,y), simulé en utilisant le facteur de structure $S(q_y)$. On n'observe plus un anneau comme dans le cas d'un système tridimensionnel d'agrégats, mais deux taches, symétriques par rapport à l'axe $q_y = 0$. Les taches sont d'autant plus proches de cet axe que le désordre de l'empilement est plus grand (Figs. A1-8a-c) que la distance entre agrégats est plus grande.

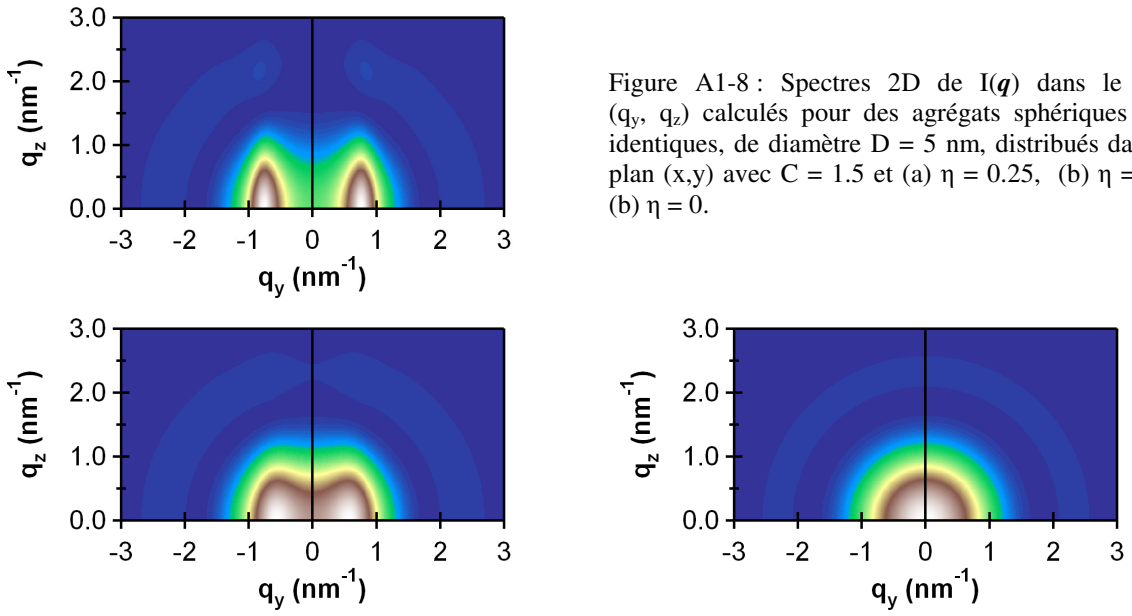

Figure A1-8 : Spectres 2D de I(***q***) dans le plan (q_y, q_z) calculés pour des agrégats sphériques tous identiques, de diamètre D = 5 nm, distribués dans le plan (x,y) avec C = 1.5 et (a) $\eta = 0.25$, (b) $\eta = 0.1$, (b) $\eta = 0$.

Les résultats précédents montrent la **sensibilité des spectres de diffusion centrale des rayons X à la morphologie et à l'organisation des agrégats**. La technique GISAXS peut donc être utilisée afin d'obtenir dans un premier temps des **informations qualitatives** sur la forme, la taille et l'organisation des agrégats, à la fois dans le plan (x,y) mais aussi suivant la

direction z de croissance des films minces étudiés dans cette thèse. Afin d'obtenir des **informations quantitatives**, il est toutefois nécessaire de reproduire de manière plus fine la topologie du matériau composite étudié, en tenant compte notamment de la dispersion en taille des agrégats : l'approximation monodisperse n'est en effet pas adaptée au cas de systèmes polydisperses, mieux décrits dans le cadre de l'approximation de monodispersité locale (Local Monodisperse Approximation ou LMA).

C-Intensité diffusée par une assemblée polydisperse de particules : l'approximation de monodispersité locale

L'élaboration par PVD de films minces nanocomposites ou discontinus conduit à la formation de systèmes polydisperses d'agrégats (resp. enterrés dans une matrice ou supportés par un substrat). Dans le cas ou ces systèmes ne sont pas dilués, il existe des corrélations entre les tailles et les séparations des particules voisines. Le modèle le plus couramment utilisé tenant compte de ces corrélations repose sur l'approximation de monodispersité locale (LMA), qui suppose qu'autour de chaque agrégat, les agrégats voisins sont de même taille. L'intensité diffusée par le système polydisperse est alors obtenue en effectuant la somme (incohérente) des intensités diffusées par chacun des « sous-systèmes monodisperses », pondérée par la distribution de tailles f(D). On obtient alors :

$$I_{LMA}(\boldsymbol{q}) = a\int f(D)P(\boldsymbol{q})S(\boldsymbol{q})\,dD \qquad \text{(Eq. A1-5)}$$

La figure A1-10 montre les graphes de I(q) calculés dans le cadre de la LMA (Eq. A1-5), pour différentes valeurs de la largeur à mi-hauteur w de la distribution de tailles (log-normale) d'agrégats sphériques (facteur de forme Eq. A1-3) de diamètre moyen <D> = 5 nm présentant une organisation tridimensionnelle (facteur de structure $S(q_y, q_z)$, Eq. A1-4), avec C = 1.5 et $\eta = 0.25$. Lorsque w augmente, le rayon de l'anneau diffus (circulaire) diminue, et son acuité augmente. Comme on l'a vu sur la figure A1-4, l'intensité diffusée par un agrégat augmente avec la taille de celui-ci. Dans le cas d'un système polydisperse, la contribution des plus gros agrégats à l'intensité diffusée est prépondérante. Lorsque w augmente, la taille des plus gros agrégats augmente aussi, ce qui induit une augmentation de l'acuité de l'anneau diffus, mais aussi une augmentation de son rayon, puisque la distance entre agrégats augmente avec leur taille dans l'hypothèse du modèle de sphères dures utilisé ici.

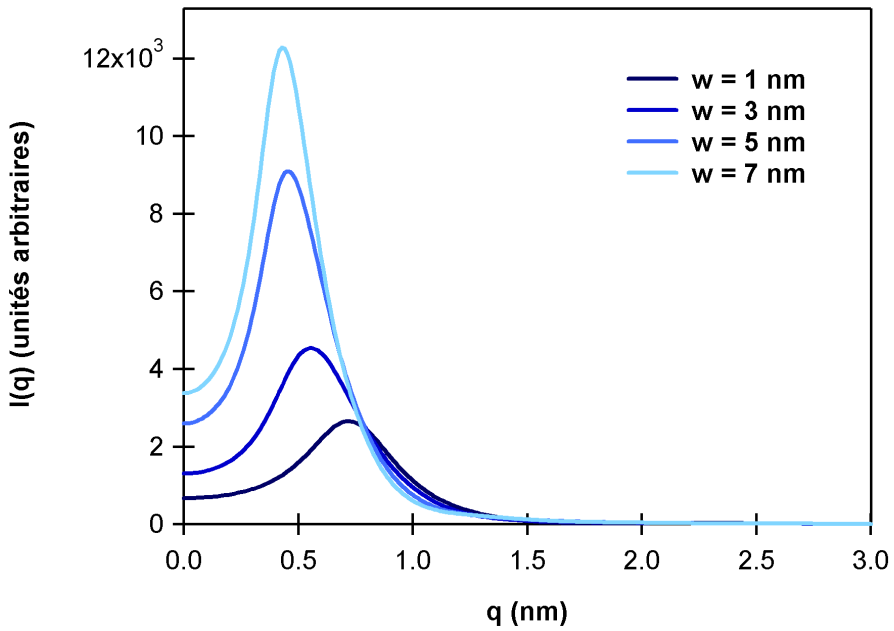

Figure A1-10 : Graphes de I(q) calculés en utilisant les équations A1-3 et A1-4 et A1-5 (LMA) pour des agrégats sphériques de diamètre moyen <D> = 5 nm, C = 1.5, η = 0.25, pour différentes valeurs de la largeur à mi hauteur w de la distribution de tailles (log-normale) des agrégats.

D-Intensité diffusée en incidence rasante : l'approximation de Born de l'onde distordue

Pour interpréter les spectres obtenus par GISAXS, l'approximation de diffusion simple (approximation de Born) d'un faisceau sonde unique (l'onde incidente) utilisée jusqu'à présent n'est en général pas satisfaisante.

a-Cas d'agrégats supportés

Dans le cas d'agrégats supportés par exemple, le faisceau réfléchi par le substrat fait lui aussi office de faisceau sonde ; de même, une partie des faisceaux diffusés est réfléchie par le substrat. Afin de tenir compte de ces phénomènes, il est possible d'utiliser l'approche (toujours cinématique) de l'approximation de Born de l'onde distordue (Distorted Wave Born Approximation). C'est une méthode de perturbation au premier ordre semblable à l'approximation de Born mais avec un état de référence qui n'est pas l'onde incidente. En incidence rasante, les effets de réflexion doivent être pris en compte : l'état non perturbé (de référence) peut être calculé exactement à partir des coefficients de Fresnel de réflexion en faisant l'hypothèse que les hétérogénéités sondées ne changent pas significativement la

densité électronique du substrat. La diffusion par les agrégats constitue une perturbation à cet état de référence; la réflexion des faisceaux diffusés sur le substrat est aussi prise en compte.

Au total, il faut donc prendre en compte quatre contributions, schématisées sur la figure A1-11.

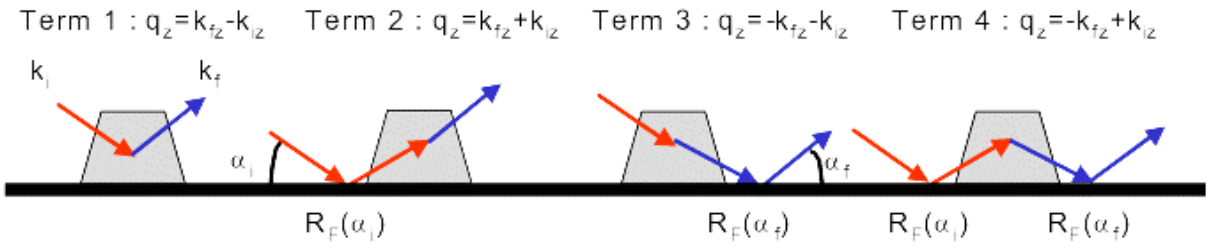

Figure A1-11 : Les quatre termes mis en jeu dans la diffusion par des agrégats supportés dans le cadre de la DWBA. Le faisceau sonde est représenté en rouge, le faisceau diffusé en bleu.

L'intensité I_{DWBA} diffusée est alors obtenue en remplaçant le facteur de forme P(***q***, D, H) par un facteur de forme « modifié » $P_{DWBA}(q_{//}, k_i^z, k_f^z)$ **[Rauscher1999]** dont l'expression est constituée de la somme de quatre termes et s'écrit :

$$P_{DWBA}(q_{//},k_i^z,k_f^z) = |F(q_{//},k_f^z-k_i^z)+R(\alpha_i)F(q_{//},k_f^z+k_i^z) +R(\alpha_f)F(q_{//},-k_f^z-k_i^z)+R(\alpha_i)R(\alpha_f)F(q_{//},-k_f^z+k_i^z)|^2 \qquad \text{(Eq. A1-6)}$$

où $R(\alpha)$ et $R(\alpha_f)$ sont les coefficients de réflexion pour les faisceaux incident et diffusé respectivement, k_i^z et k_f^z les vecteurs d'onde de l'onde incidente et diffusée. $F(q_{//},\pm k_i^z \pm k_f^z)$ ne dépend que de la forme des agrégats et peut être calculé par exemple dans le cas d'un agrégat sphérique ou ellipsoïdal à partir des équations A1-2 et A1-3. Les quatre termes correspondent chacun aux conditions de diffusion schématisées sur la figure A1-11, présentées dans le même ordre.

La figure A1-12 représente le spectre de diffusion 2D calculé pour des agrégats tous identiques (MA, Eq.A1-1), sphériques, de diamètre D = 5 nm, distribués dans le plan (x,y) (facteur de structure $S(q_y)$) à la surface d'un substrat de silicium, avec C = 1.5 et $\eta = 0.25$. Ce cas est analogue à celui de la figure A1-8a, mais les réflexions sur la surface du substrat ont cette fois été prises en compte dans le cadre de la DWBA (Eq. A1-6).

Tout comme sur la figure A1-8a, on observe deux taches symétriques par rapport au « beam-stop », apparaissant d'ailleurs pour les mêmes valeurs de q_y. En revanche, un décalage vertical de la figure de diffusion est à noter (existence d'un horizon pour $q_z > 0$). Juste au dessus de cet horizon, l'intensité diffusée est la plus élevée, puis décroît rapidement lorsque q_z augmente. La prise en compte de la DWBA se traduit donc par un décalage vertical de la figure de diffusion et une modulation verticale de l'intensité diffusée.

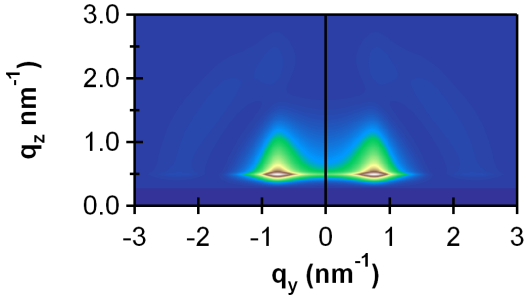

Figure A1-12 : Spectre 2D de I(***q***) dans le plan (q_y, q_z) calculé en tenant compte des phénomènes de réflexion (DWBA) pour des agrégats sphériques tous identiques (MA), de diamètre D = 5 nm, distribués dans le plan (x,y) (facteur de structure $S(q_y)$) à la surface d'un substrat de Si avec C = 1.5 et η = 0.25. L'angle d'incidence est de 0.3°

b-Cas d'agrégats dispersés dans un milieu semi-infini

Dans le cas d'agrégats dispersés dans un milieu semi-infini, un seul faisceau sonde les agrégats : le faisceau réfracté. Les phénomènes à prendre en compte sont alors la réfraction (et la transmission) du faisceau incident et des faisceaux diffusés à l'interface air/milieu composite. L'intensité I_{DWBA} diffusée par le matériau composite s'écrit **[Rauscher1995]** :

$$I_{DWBA}(\boldsymbol{q}) = \left|T(\alpha)\right|^2 \left|T(\alpha_f)\right|^2 I_{LMA}(\boldsymbol{q'}) \qquad \text{(Eq. A1-7)}$$

où $T(\alpha)$ et $T(\alpha_f)$ sont les coefficients de transmission en incidence et en émergence, respectivement, et ***q'*** est relié au vecteur de diffusion ***q*** par la deuxième loi de Descartes.

L'absorption des faisceaux incidents et diffusés lors de leur traversée du milieu composite doit également être prise en compte : elle est décrite par la relation $I(z) = I_0\exp(-z/z_0)$, où I_0 est l'intensité incidente ou diffusée, z est la profondeur à laquelle se situe l'agrégat (z=0 à l'interface), et z_0 la profondeur de pénétration liée à la nature du matériau.

La figure A1-13 montre le spectre de diffusion 2D dans le plan (q_y, q_z) calculé pour des agrégats tous identiques (MA), sphériques de diamètre D = 5 nm, distribués en volume dans une couche semi-infinie de Si_3N_4 (facteur de structure $S(q_y, q_z)$) avec C = 1.5 et η = 0.25. Ce cas est analogue à celui de la figure A1-6b, mais les phénomènes de transmission et de réfraction à l'interface air/Si_3N_4 ont cette fois été pris en compte dans le cadre de la DWBA (Eq. A1-7), ainsi que les phénomènes d'absorption. Le spectre de diffusion présente toujours un anneau sphérique, mais la figure de diffusion est décalée vers les q_z plus élevés (présence d'un horizon). De plus, on observe un renforcement d'intensité au voisinage de l'horizon, lié à la valeur du coefficient de transmission de l'interface, plus élevée aux faibles angles.

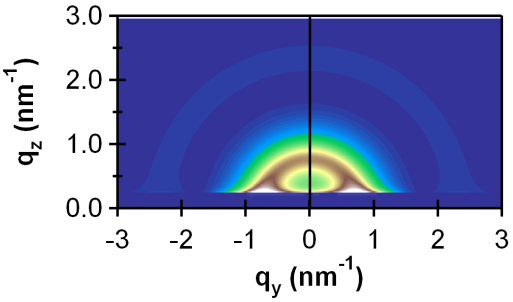

Figure A1-13 : Spectre 2D de I(***q***) dans le plan (q_y, q_z) calculé en tenant compte des phénomènes de transmission, réfraction (DWBA) pour des agrégats sphériques tous identiques (MA), de diamètre D = 5 nm, distribués en volume dans une couche semi-infinie de Si_3N_4 (facteur de structure $S(q_y, q_z)$) avec C = 1.5 et $\eta = 0.25$. L'angle d'incidence est de 0.3°

c-Cas d'empilements de couches minces composites et continues

Dans le cas d'empilements de couches minces continues et composites (cas des tricouches et des multicouches étudiées dans cette thèse), les phénomènes de réflexion, réfraction (et transmission) à chaque interface ainsi que les effets d'absorption influent sur l'allure du spectre d'intensité diffusée.

La figure de diffusion des empilements de couches peut alors être assez complexe, les phénomènes de réflexion introduisant des modulations verticales de l'intensité diffusée dépendant de la nature et de l'épaisseur des différentes couches. De telles modulations apparaissent par exemple dans les spectres GISAXS des tricouches SAS **[Camelio2005]** et des multicouches MAS **[Girardeau2004]**, présentés sur la figure A1-14.

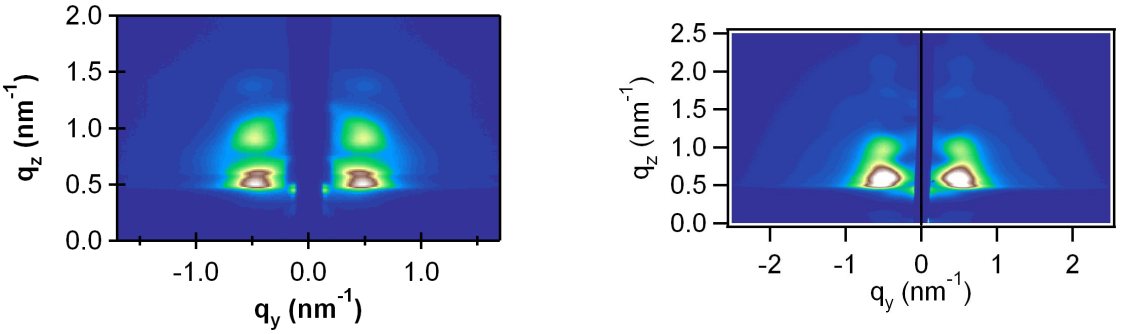

Figure A1-14 : Spectres GISAXS des films (a) MAS 12 et (b) SAS 1.2 nm pour un angle d'incidence de 0.3°

Afin d'extraire des informations quantitatives concernant la forme et l'organisation des agrégats dans ces tricouches et multicouches, il est nécessaire de disposer d'une expression analytique de l'intensité diffusée prenant en compte l'effet des différentes réflexions aux interfaces.

De telles expressions ont été calculées **[Lazzari]** par exemple dans le cas d'agrégats supportés par une couche diélectrique tampon déposée sur un substrat, dispersés dans une matrice d'épaisseur finie, mais pas dans le cas de tricouches ni de multicouches.

La figure A1-15 présente le spectre GISAXS simulé en utilisant la LMA et les paramètres structuraux (forme, taille, distance entre agrégats…) extraits de l'analyse d'image TEM de la tricouche SAS 1.2 nm, et en supposant les agrégats supportés par une couche de Si_3N_4 d'épaisseur 15 nm déposée sur un substrat de Si.

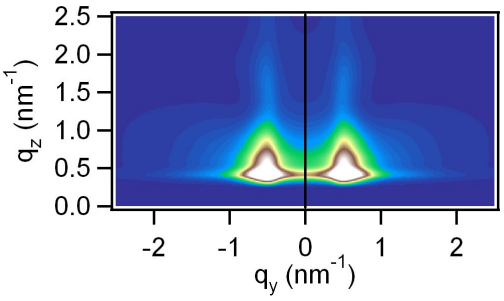

Figure A1-15 : Spectre GISAXS calculé dans le cadre de la LMA (Eq ; A1-5) pour des agrégats hémisphériques supportés (répartition 2D, facteur de forme $S(q_y)$) en prenant en compte les phénomènes de réflexion, transmission (DWBA). Les paramètres caractéristiques de la forme, taille, distribution de tailles (gaussienne) sont ceux tirés de l'analyse TEM de la tricouche SAS 1.2 nm (chapitre IV). C et η ont été ajustés à partir d'une coupe horizontale du spectre GISAXS expérimental, les autres paramètres étant fixés aux valeurs extraites de l'analyse TEM.

L'allure de ce spectre simulé est notablement différente de celle du spectre expérimental de la tricouche SAS 1.2 nm, ce qui montre que la couche de recouvrement, non prise en compte dans la simulation, doit être considérée afin de reproduire le spectre de cette tricouche. L'analyse quantitative des spectres GISAXS des films SAS et MAS n'a donc pu être effectuée pour le moment en utilisant les modèles existants, mais des travaux visant à modéliser les spectres de diffusion de ces films sont actuellement en cours.

E-Méthode de dépouillement quantitatif des spectres GISAXS des échantillons co-déposés

Dans le cas des films co-déposés (voir chapitre III : AS 1.5 mm, AB 1 mm…), l'absence de modulations verticales de l'intensité diffusée telles que celles observées dans le cas des tricouches suggère que les réflexions à l'interface film composite/substrat ont une influence négligeable sur la figure de diffusion. Ceci peut s'expliquer par l'atténuation du faisceau X sonde lors de sa traversée de la couche composite, celui-ci ne parvenant alors pas à atteindre le substrat. Il est donc légitime de considérer les films AS 1.5 mm, AB 1 mm, AS 2.5 mm, AB 1.5 mm comme des milieux composites semi-infinis, l'intensité diffusée étant alors décrite par l'équation A1-5.

Afin d'extraire des informations quantitatives de ces spectres, la procédure suivante a donc été suivie :

- Ils ont d'abord été corrigés des effets de réfraction, puis des effets de transmission et d'absorption pour les faisceaux diffusés, ce qui donne accès à $I_{LMA}(\boldsymbol{q})$.

- Les paramètres structuraux intervenant dans l'expression de $I_{LMA}(\boldsymbol{q})$ (<H/D>, <D>, C, η, w,a) ont été déterminés par un ajustement numérique itératif suivant deux directions de coupe, l'une horizontale, l'autre verticale (voir III-2-A-a). Cet ajustement se décompose en plusieurs étapes et les valeurs des paramètres obtenues à la fin de chacune de ces étapes sont utilisées comme valeurs de départ de l'ajustement suivant. Etape 1 : on débute par un ajustement sur le profil horizontal, en fixant <H/D> à 1 et w à 0 (approximation monodisperse ou MA). Etape 2 : on effectue un nouvel ajustement sur ce profil en relâchant w. Etape 3 : on effectue ensuite un ajustement sur le profil vertical, seuls <H/D> et a étant laissés libres. On répète ensuite les étapes 2 et 3 jusqu'à obtenir une convergence de tous les paramètres (excepté a).

Dans le cas des films BABB et SASS, l'influence de la couche diélectrique de recouvrement a été prise en compte, notamment pour le calcul des effets d'absorption.

2-La microscopie électronique en transmission (TEM)

Elle permet d'obtenir une image de la structure des couches minces composites étudiées, à la fois dans le plan de la couche (vues planes) et selon sa direction de croissance (vues transverses).

Les vues planes sont obtenues à partir de dépôts sur grilles carbonées ou substrats de NaCl. Dans ce dernier cas, le substrat de sel est dissout après dépôt, et le film est récupéré sur une grille de cuivre.

Les vues transverses sont obtenues à partir de dépôts réalisés sur substrats de silicium. Les lames minces sont préparées de la façon suivante (Fig. A2-1) : deux morceaux identiques de silicium revêtu sont collés face contre face (Fig. A2-1a). Le sandwich ainsi constitué est ensuite découpé perpendiculairement à l'interface film/colle/film, de manière à obtenir des tranches (d'épaisseur voisine de 300 µm), que l'on amincit ensuite par polissage mécanique à l'aide d'un tripode (Fig. A2-1b). Une fois obtenue une épaisseur inférieure à 10 µm (cela se manifeste par une couleur jaune/orange en transmission), la lame mince est collée sur une grille de cuivre. L'amincissement est ensuite achevé par un bombardement ionique (Fig. A2-1c). Il faut noter que la zone suffisamment mince pour être observée en microscopie électronique en transmission est en général de dimensions très réduites (quelques centaines de nanomètres de diamètre tout au plus) ce qui limite la statistique des observations faites en vue transverse. De plus, une modification de la structure du film mince n'est pas à exclure durant le bombardement ionique.

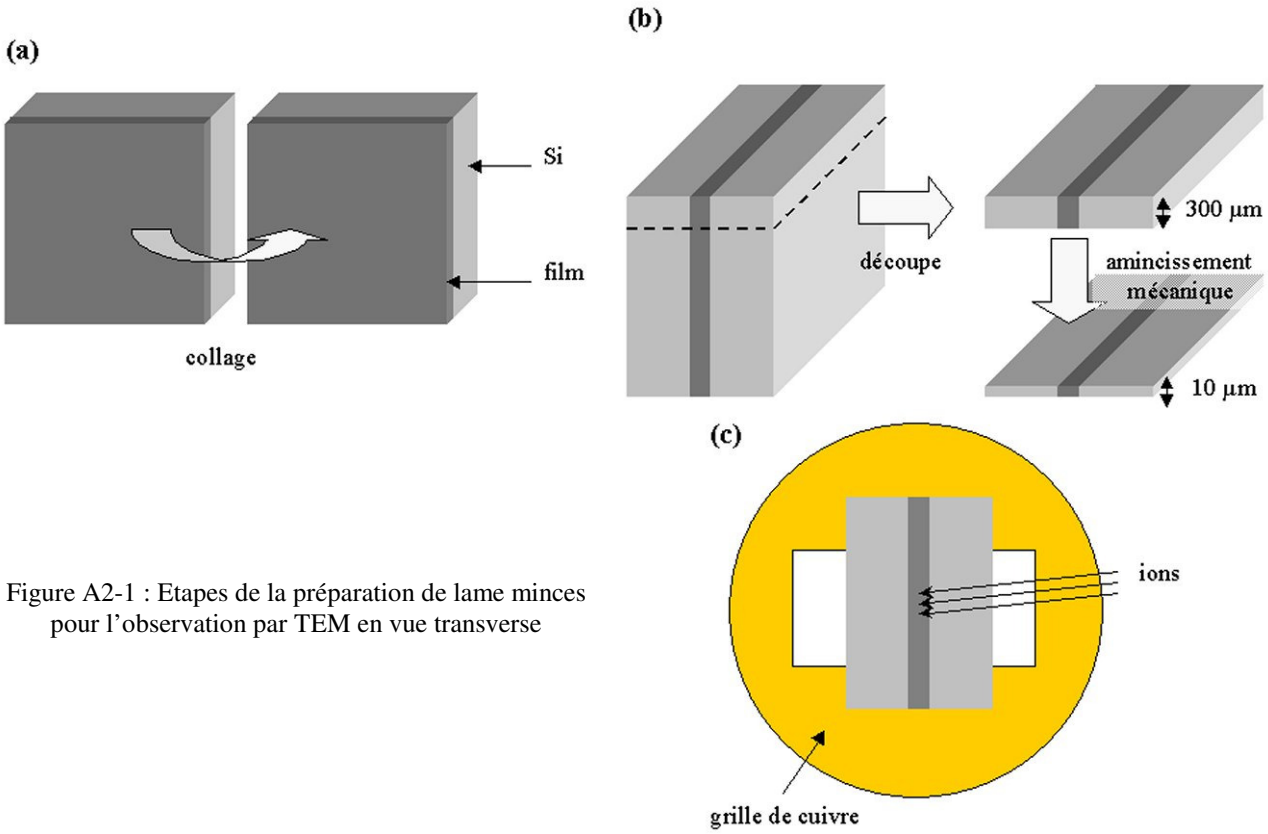

Figure A2-1 : Etapes de la préparation de lame minces pour l'observation par TEM en vue transverse

Afin de caractériser la forme, la taille et la répartition des agrégats dans la matrice, l'analyse est effectuée en mode conventionnel à l'aide d'un microscope JEOL 200CX opérant à une tension de 200 kV. Une analyse plus fine de la structure des films composites est effectuée en mode haute résolution en utilisant un microscope JEOL 3010 opérant à une tension de 300 kV. Dans ce cas, des informations sur la structure cristalline des agrégats et de la matrice sont alors accessibles.

Le principal inconvénient de la microscopie électronique en transmission dans le cas de matériaux granulaires est qu'elle ne donne qu'une image projetée de la structure du film. Aussi, cette technique peut être plus ou moins adéquate pour l'étude de la structure des nanocomposites selon la façon dont les agrégats qu'ils contiennent sont répartis.

3-Caractérisation des propriétés optiques

A-Mesures de transmission spectrale

Les spectres de transmission sont obtenus à l'aide d'un dispositif, isolé de la lumière extérieure, comprenant (Fig. A3-1):

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

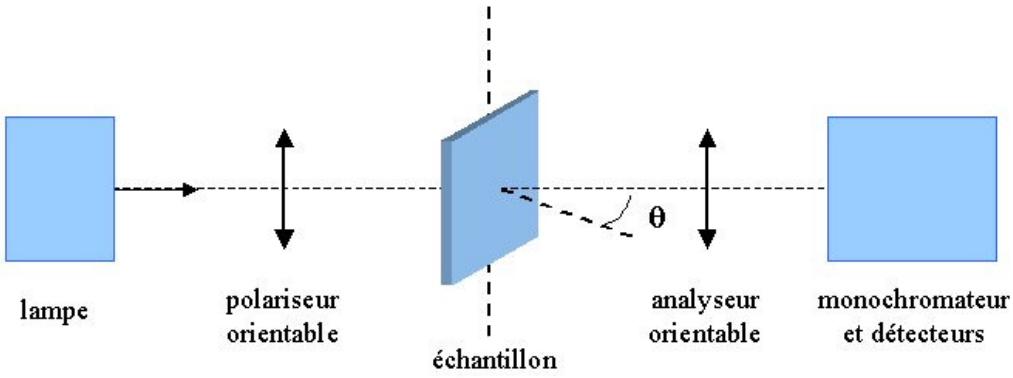

Figure A3-1 : Dispositif utilisé pour effectuer les mesures de transmission spectrale.

Si l'on note $I_0(\lambda)$ l'intensité du faisceau incident et $I_{t,\theta}(\lambda)$ l'intensité transmise par l'échantillon lorsqu'il est éclairé sous l'angle d'incidence θ, alors la transmission $T_\theta(\lambda)$ est définie simplement par :

$$T_\theta(\lambda_0) = I_{t,\theta}(\lambda) / I_0(\lambda) \quad \text{(Eq. A3-1)}$$

En pratique, afin de déterminer le spectre de T_θ, on effectue d'abord une mesure sans échantillon pour obtenir le spectre de I_0 (émission de la lampe), puis on met en place l'échantillon pour effectuer la mesure du spectre de $I_{t,\theta}$. Les spectres sont enregistrés pour des longueurs d'onde variant de 210 nm à 900 nm par pas de 5 nm. On travaille en incidence normale ou en incidence oblique pour deux états de polarisation de la lumière incidente : S (perpendiculaire au plan d'incidence) ou P (dans le plan d'incidence).

B-Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique intéressante en vue de déterminer l'indice de réfraction n_i, le coefficient d'absorption k_i et l'épaisseur t_i des couches i constituant un film mince **[Azzam, Bernoux]**. Elle est fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Elle repose sur la mesure en réflexion des coefficients ellipsométriques Tan(Ψ) et Cos(Δ) à différents angles d'incidence et pour différentes longueurs d'onde. Ces coefficients vérifient :

$$\mathrm{Tan}(\Psi)e^{j\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \qquad \text{(Eq. A3-2)}$$

où r_p (r_s) est le coefficient de réflexion du film étudié pour une polarisation P (S) de l'onde incidente. r_p et r_s dépendent des indices (n_i, k_i) et des épaisseurs t_i des couches constituant le film. Les valeurs de ces grandeurs peuvent être déterminées par inversion directe de Tan(Ψ) et Cos(Δ) dans les cas les plus simples (couche homogène d'épaisseur connue). Dans les cas plus complexes (couche homogène d'épaisseur inconnue, empilement de couches de nature différente), un ajustement des paramètres de lois de dispersion ou de mélange décrivant les n_i et k_i (ainsi que des épaisseurs t_i) est nécessaire afin d'extraire les valeurs de ces paramètres.

Cette technique a été utilisée afin de caractériser les propriétés optiques des deux matrices (ajustement des paramètres d'une loi de Cauchy sur les spectres de films étalons de BN et de Si_3N_4) et des multicouches d'épaisseur connue (inversion directe) mais la méthode s'avère plus difficile à utiliser dans le cas des tricouches présentant des milieux ayant d'une part des propriétés optiques (indices complexes) très différentes, d'autre part des interfaces non parfaitement planes et parallèles, et enfin une anisotropie verticale liée à la forme des agrégats.

Nos mesures d'ellipsométrie sont effectuées sur une station optique SOPRA GESP5 à polariseur tournant. Les spectres sont enregistrés pour des longueurs d'onde variant de 210 nm à 1200 nm par pas de 5 nm.

4-Fluorescence X

La technique de fluorescence X **[Despujols]** permet de déterminer la quantité de différentes espèces atomiques présentes dans un matériau. Nos mesures de fluorescence X ont été effectuées à l'ICMSE de Seville sur un spectromètre de fluorescence X Siemens SRS-3000 equipé d'une anode au rhodium. Les rayonnements X émis par l'anode (composés des raies d'émission du rhodium et du fond continu ou « Brehmstrahlung ») sont envoyés sur l'échantillon à étudier. Celui-ci re-émet à différentes énergies caractéristiques des transitions électroniques des éléments qui le constituent. Les rayonnements (photons émis par fluorescence et réfléchis (spectre du rhodium)) sont séparés par réflexion de Bragg sur un monocristal orientable. On obtient alors un spectre I(θ), chaque angle θ étant associé à une énergie du rayonnement selon la relation de Bragg. La figure A4-1a présente en exemple les spectres I(θ) obtenus pour un film de BN étalon et la tricouche BAB 3.0 nm en effectuant des balayages autour de la position angulaire des raies $L_{\alpha 1}$ et $L_{\beta 1}$.

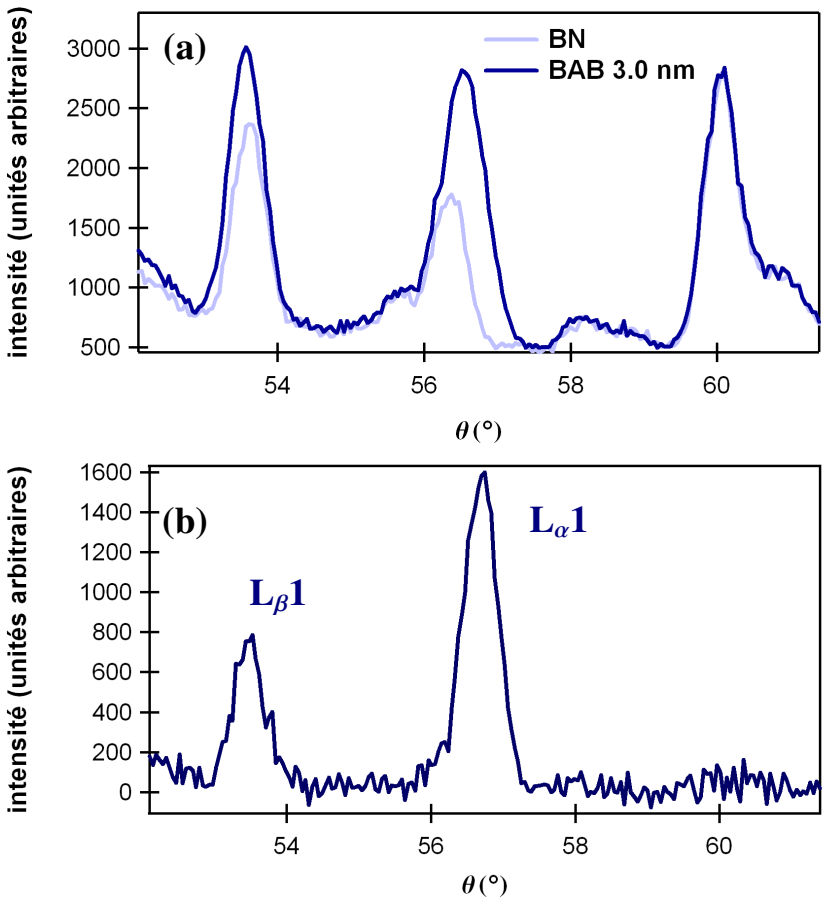

Figure A4-1 : (a) Spectres de fluorescence X d'un film de BN étalon et de la tricouche BAB 3.0 nm autour de la position angulaire des raies $L_{\alpha 1}$ et $L_{\beta 1}$ de l'argent. (b) Spectre obtenu après soustraction du spectre du film de BN étalon à celui de la tricouche.

On observe des pics pour le film étalon de BN, correspondant aux raies d'émission de la source de rhodium. Afin d'obtenir la contribution de l'argent au spectre de la tricouche BAB 3.0 nm, il est nécessaire de soustraire à ce spectre la contribution de la source de rhodium, que l'on considère représentée par le spectre du film étalon de BN. Après soutraction (Fig. A4-1b), on note la présence de deux pics, situés aux positions angulaires attendues pour les raies $L_{\alpha 1}$ et $L_{\beta 1}$ de l'argent : ils représentent l'intensité émise par les agrégats ou atomes d'argent présents dans la tricouche. L'aire sous les pics $L_{\alpha 1}$ et $L_{\beta 1}$ est fonction de la quantité d'argent présente dans la zone de l'échantillon éclairée par le faisceau incident et dépend de la transition considérée. Il est alors possible d'extraire de l'aire sous les pics l'épaisseur effective d'argent (supposé avoir la densité du massif), les autres grandeurs (intensité incidente, section efficace d'émission associée à chaque transition…) étant connues.

Cette procédure (soustraction, mesure d'aire…) a été utilisée pour toutes les tricouches étudiées dans cette thèse afin d'y déterminer l'épaisseur effective d'argent.

Références bibliographiques

[Andersson1976] T. Andersson and C.G. Granqvist, Journ. Appl. Phys. **48**, 4 (1977)

[Andreazza2002] P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, J.P. Rozenbaum, A.-L. Thomann, P. Brault, Surf. Coat. Tech. **151-152** (2002)

[ANDRES1996] R.P. Andres, J.D. Bielefeld, J.H. Hendersson, D.B. Janes, V.R. Kolagunta, C.P. Kubiak, Science **272** (1996)

[Azzam] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, *"Ellipsometry and polarized light"*, (North Holland, Elsevier science publishers, 1992)

[Babonneau] D. Babonneau, Thèse de doctorat, Université de Poitiers (1999)

[Babonneau2000a] D. Babonneau, A. Naudon, T. Cabioc'h, O. Lyon, J. Appl. Cryst. **33** (2000)

[Babonneau2000b] D. Babonneau, F. Petroff, J.-L. Maurice, F. Fettar, A. Vaurès, A. Naudon, Appl. Phys. Lett. 76, 2892 (2000)

[Bardotti2002] L. Bardotti, B. Prével, P. Jensen, M. Treilleux, P. Mélinon, A. Perez, J. Gierak, G. Faini, D. Mailly, Appl. Surf. Sci. **191** (2002)

[Barnes2002] J.P. Barnes, A.K. Petford-Long, R.C. Doole, R. Serna, J. Gonzalo, A. Suarez-Garcia, C.N. Afonso and D. Hole, Nanotechnology **13** (2002)

[Bedeaux] D. Bedeaux, J. Vlieger, *"Optical properties of surfaces"*, Imperial College Press, London (2001)

[Bedeaux1973] D. Bedeaux, J. Vlieger, Physica A **67** (1973)

[Benko1997] E. Benko, E. Bielanska, V. M. Pereverteilo, and O. B. Loginova, Diam. Rel. Mat. **6**, 931 (1997)

[Bergman1978] D.J. Bergman, Phys. Rep. **43** (1977)

[Bergman1979] D.J. Bergman, Phys. Rev. B **19** (1979)

[Bernoux] F. Bernoux, J.P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.H. Lecat, P. Boher, J.L. Stehlé, *"Ellipsométrie"*, Techniques de l'Ingénieur R-6490, R-6491

[Berthier] S. Berthier, *"Optique des milieux composites"*, Polytechnica, Paris (1993)

[Binns2001] C. Binns, Surf. Sci. Rep. **44** (2001)

[Bohren] C. F. Bohren and D. R. Huffman, "*Absorption and Scattering of Light by Small Particles"*, Wiley, New York (1983)

[Böttcher] C.J. Böttcher, "Theory of electric polarization", Elsevier Science Ltd. (1978)

[Brandt1997] T. Brandt, W. Hobeisel, A. Iline, F. Stietz, F. Träger, Appl. Phys. B **65** (1997)

[BRECHIGNAC1992] C. Bréchignac, Ph. Cahuzac, N. Kebaïli, J. Leygnier, A. Sarfati, Phys. Rev. Lett. **68** (1992)

[BRECHIGNAC1993] C. Bréchignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, A. Sarfati, Phys. Rev. Lett. **70** (1993)

[Bruggeman1935] D.A.G. Bruggeman, Ann. Phys. **24** (1935)

[Brune1998] H. Brune, Surf. Sci. Rep. **31** (1998)

[Byon2002] E. Byon, T. W. H. Oates, and A. Anders, Appl. Phys. Lett. **82** (2003)

[Cai2001] W. Cai, H. Hofmeister and M. Dubiel, Eur. Phys. J. D **13** (2001)

[Camelio2005] S.Camelio, J. Toudert, D. Babonneau, T. Girardeau, Appl. Phys.B **80** (2005)

[Campbell1997] C.T. Campbell, Surf. Sci. Rep. **27** (1997)

[Carrey] J. Carrey, Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay (2001)

[Carrey2001] J. Carrey, J.-L. Maurice, F. Petroff, and A. Vaurès, Phys. Rev. Lett. **86**, 4600 (2001)

[Carrey2002] J. Carrey, J.-L. Maurice, F. Petroff, and A.Vaurès, Surf. Sci. **504**, 75 (2002)

[Casseron2005] B. Casseron, R. Roussel, A. Seigneurin, Rapport de stage IUP3 GM (2005)

[Cho2004] S.W. Cho, S. Lee, D.Y. Ku, T.S. Lee, B. Cheong, W.M. Kim, K.S. Lee, Thin Solid Films **447-448** (2004)

[Combe2000] N. Combe, P. Jensen, and A. Pimpinelli, Phys.Rev.Lett. **85**, 110 (2000)

[Dakka2000] A. Dakka, J. Lafait, C. Sella, S. Berthier, M. Abd-Lefdil, J.-C. Martin, M. Maaza, Appl. Optics **39**,13 (2000)

[DESPUJOLS] J. Despujols, *" Spectrométrie d'émission des rayons X, fluorescence X"*, Techniques de l'Ingénieur P-2695

[Dureuil] V. Dureuil, Thèse de doctorat, Université de Paris VII (2001)

[Dureuil2001] V. Dureuil, C. Ricolleau, M. Gandais, C. Grigis, J. P. Lacharme, and A. Naudon, J. Cryst. Growth **233** (2001)

[Fedotov2003] V.A. Fedotov, V.I. Emel'yanov, K.F. Macdonald and N.I. Zheludev, J. Opt. A : Pure Appl. Opt. **6** (2003)

[Fedrigo1993] S. Fedrigo, W. Harbish and J Buttet, Phys. Rev. B **47** (1993)

[Fort2003] E. Fort, C. Ricolleau and J. Sau-Pueyo, Nanoletters **3**,1 (2003)

[Gao2002] L. Gao, J.Z. Gu, J. Phys. D : Appl. Phys. **35** (2002)

[Gaudry2003] M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Lermé, L. Arnaud, J.R. Huntzinger, J.L. Vialle, M. Broyer, J.L. Rousset, P. Mélinon, Phys. Rev. B **67** (2003)

[Gergely2004] G. Gergely, M. Menyhard, A. Sulyok, G.T. Orosz, B. Lesiak, A. Jablonski, J. Thoth, D. Varga, Surf. Interface Anal. **36** (2004)

[Girardeau2001] T. Girardeau, S. Camelio, A. Traverse, F. Lignou, J. Allain, A. Naudon, Ph. Guérin, Journ. Appl. Phys. **90**, 4 (2001)

[Girardeau2004] T. Girardeau, S. Camelio, D. Babonneau, J. Toudert, A. Barranco, Thin Solid Films 455-456 (2004)

[Gonella2001] F. Gonella, E. Cataruzza, G. Battaglin, F. D'acapito, C. Sada, P. Mazzoldi, C. Maurizio, G. Mattei, A. Martorana, A. Longo, F. Zontone, J. Non-cryst. Solids **280** (2001)

[Gonzalo2003] J. Gonzalo, R. Serna, J. Solis, D. Babonneau, and C. N. Afonso, J. Phys.: Cond. Mat. **15**, 3001 (2003)

[Granqvist1977] C.G. Granqvist and O. Hunderi, Phys. Rev. B, **16**, 4 (1977)

[Grünewald1996] W. Grünewald, A. Heilmann, and C. Reinhardt, Appl. Surf. Sci. **93**, 157 (1996)

[Guinier] A. Guinier, G. Fournet, dans *"Small Angle Scattering of X-Rays"*, J.Wiley and Sons, Gordon & Breach, New York (1955)

[Haberland1995] H. Haberland, Z. Insepov, M. Moseler, Phys. Rev. B **51** (1995)

[Heilmann1998] A. Heilmann, J. Werner, Thin Sol. Films **317** (1998)

[Henry1998] C. R. Henry, Surf. Sci. Rep. **31**, 235 (1998)

[Hilger2001] A. Hilger, M. Tenfelde, and U. Kreibig, Appl. Phys. B **73**, 361 (2001)

[Hövel1993] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, and U. Kreibig, Phys. Rev. B **48** (1993)

[Hövel1997] H. Hövel, A. Hilger, I. Nusch and U. Kreibig, Z. Phys D **42** (1997)

[Hövel1997] H. Hövel, A. Hilger, I. Nusch, U. Kreibig, Z. Phys. D **42** (1997)

[Kaiser1997] N. Kaiser, A. Cröll, F. R. Szofran, S. D. Cobb, and K. W. Benz, J. Cryst. Growth **231**, 448 (2000)

[Kern] R. Kern, dans I.Sunagawa, "*Morphology of Crystals"* (Terra scientific, Tokyo, 1987)

[Klein2005] R. Klein, M. Desmaisons-Brut, P. Ginet, A. Bellosi, and J. Desmaison, J. Eur. Ceram. Soc. **25**, 1757 (2005)

[Kreibig] U. Kreibig and M. Vollmer, "*Optical Properties of Metal Clusters"* Springer, Berlin (1995)

[Kreibig1970a] U. Kreibig, P. Zacharias, Z. Phys. **224** (1970)

[Kreibig1970b] U. Kreibig, Z. Phys. **234** (1970)

[Kreibig1974] U. Kreibig, J. Phys. F **4** (1974)

[Kreibig1977] U. Kreibig, *"Elektronische und optische Eigenschaften von Edelmetall-Cluster und Mikrokristallen, Habilitationsschrift"*, University of the Saarland (1977)

[Kreibig1985] U. Kreibig, L. Genzel, Surf. Sci. **156** (1985)

[Lang1971] N.D. Lang and W. Kohn, Phys. Rev. B **1** (1970); Phys. Rev. B **3** (1971)

[Lantiat2005] D. Lantiat, Rapport de Mastère 2 Recherche, Université de Poitiers (2005)

[Lazarri] R. Lazarri, *"IsGISAXS, a tool for Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering analysis for nanostructures"*, http://www.esrf.fr/computing/scientific/joint_projects/IsGISAXS/

[Lazzari2002] R. Lazzari, I. Simonsen, Thin Solid Films **419** (2002)

[Lee1994] M.H. Lee, I.T.H. Chang, P.J. Dobson, B. Cantor, Mater. Sci. Eng. **A179/A180** (1994)

[Leiro1983] J. Leiro, E. Minni, E. Suoninen, J. Phys. F : Met. Phys. **13** (1983)

[Leroy] F. Leroy, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble I (2003)

[Lewis1997] L. J. Lewis, P. Jensen, and J. L. Barrat, Phys. Rev. B **56**, 2248 (1997).

[Li1997] J. G. Li, Mater. Chem. Phys. **47**, 126 (1997)

[Liebsch1984] A. Liebsch, P.V. Gonzàlez, Phys. Rev. B **29**, 12 (1984)

[Liu1998] Z. Liu, H. Wang, H. Li, X. Wang, Appl. Phys. Lett. **72**, 15 (1998)

[Magruder1992] R.H. Magruder III, D.L. Kinser, J.E. Wittig, R.A. Zuhr, Proc. SPIE **180** (1992)

[Magruder1994] R.H. Magruder III, R.F. Haglund Jr, L. Yang, J.E. Wittig, R.A. Zuhr, J. Appl. Phys **76**, 2 (1994)

[Mandal2003] S.K. Mandal, R.K. Roy, A.K. Pal, J. Phys. D : Appl. Phys. **36** (2003)

[MaxwellGarnett1904] J.C. Maxwell-Garnett, Philos. Trans. R. Soc. Lon. A **203** (1904)

[Micha] J.S. Micha, Thèse de doctorat, Université de Grenoble I (1998)

[Mie1908] G. Mie, Ann. Phys. **25** (1908)

[Moriarty2000] P. Moriarty, Rep. Prog. Phys. **64** (2001)

[Mulvaney2000] P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzàn, M. Giersig and T. Ung, J. Mater. Chem. **10** (2000)

[Muzard] S. Muzard, thèse de doctorat, Université de Poitiers (1998)

[Nichols1966] F. A. Nichols, J. Appl. Phys **37**, 2805 (1966)

[Normann1978] S. Normann, T. Andersson, C.G. Granqvist and O. Hunderi, Phys. Rev. B **18**, 2 (1978)

[Palik] E.D. Palik, *"Handbook of optical constants"*, Academic Press (1985)

[Palpant] B. Palpant, Thèse de doctorat, Université de Lyon I (1998)

[Palpant1998] B. Palpant, B. Prével, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J.-L. Vialle, and M. Broyer, Phys. Rev. B **57**, 1963 (1998)

[Pattabi1997] M. Pattabi, N. Suresh, S. M. Chaudhari, A. Banerjee, D. M. Phase, A. Gupta, and K. Mohan Rao, Thin Solid Films **322** (1998)

[Paul2003] S. Paul, C. Pearson, A. Molloy, M.A. Cousins, M. Green, S. Kolliopoulou, P. Dimitriakis, P. Normand, D. Tsoukalas and M.C. Petty, Nanoletters **3**, 4 (2003)

[Penninkhof2003] J.J. Penninkhof, A. Polman, L.A. Sweatlock, S.A. Maier, H.A. Atwater, A.M. Vredenberg, B.J. Kooi, Appl. Phys. Lett. **83**, 20 (2003)

[Perez] J.P. Perez, R. Carles, R. Flecklinger, "*Electromagnétisme, fondements et applications"*, 4^{e} Ed., Masson (2001)

[Perez1997] A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis, P. Jensen, B. Prevel, J. Tuaillon, L. Bardotti, C. Marlet, M. Treilleux, M. Broyer, M. Pellarin, J.-L. Vialle, B. Palpant, and J. Lermé, J. Phys. D: Appl. Phys. **30** (1997)

[Persson1991] B.N. Persson, Phys. Rev. B **44** (1991)

[Pivin2004] J.C. Pivin, G. Roger, M.A. Garcia, F. Singh, D. K. Avasthi, NIMB **215** (2004)

[Poerschke] R. Poerschke, O. Madelung, *"Semiconductors Group IV Elements and III-IV Compounds"*, Springer, Berlin (1991)

[Rauscher1995] M. Rauscher, T. Salditt, H. Spohn, Phys. Rev. B **52** (1995)

[Rauscher1999] M. Rauscher, R. Panagio, H. Metzger, Z. Kovats, J. Domke, J. Peisl, H.-D. Pfannes, J. Schulze, I. Eisele, J. Appl. Phys. **86** (1999)

[Rosenfeld1999] G. Rosenfeld, K. Morgenstern, M. Esser and G. Comsa, Appl. Phys. A **69** (1999)

[Santra2002] A.K. Santra, B.K. Min, D.W. Goodman, Surf. Sci. **515** (2002)

[Schmidt1996] A. A. Schmidt, H. Eggers, K. Herwig, and R. Anton, Surf. Sci. **349**, 301 (1996)

[Schmidt2004] H. Schmidt, W. Grüber, G. Borchardt, M. Bruns, M. Rudolphi, H. Baumann, Thin Solid Films **450** (2004)

[Schubert1997] M. Schubert, B. Rheinländer, E. Franke, H. Neumann, J. Hahn, M. Röder, and F. Richter, Appl. Phys. Lett. **70**, 1819 (1997)

[Stepanov2002] A.L. Stepanov, U. Kreibig, D.E. Hole, R.I. Khaibullin, Appl. Phys. A **74** (2002)

[Stietz1999] F. Stietz and F. Träger, Phil. Mag. B **79**,9 (1999)

[Stietz2001] F. Stietz, Appl. Phys. A **72** (2001)

[Thiaudière] D. Thiaudière, Thèse de doctorat, Université de Poitiers (1996)

[Thune2003] E. Thune, Th. Cabioc'h, M. Jaouen, F. Bodart, Phys. Rev. B **68** (2003)

[VanDillen2003] T. Van Dillen, A. Polman, C.M. van Kats, A. van Blaaderen, Appl. Phys. Lett. **83**, 21 (2003)

[VanHuis2003] M.A. Van Huis, A. Van Veen, H. Schut, S.W.H Eijt, B.J. Kooi, J. Th.M. De Hosson and T. Hibma, Rev. Adv. Mater. Sci. **4** (2003)

[Venables1984] J. A. Venables, J. D. T. Spiller, and M. Handbücken, Rep. Prog. Phys. **47**, 399 (1984)

[Vystavel2003] T. Vystavel, G. Palasantzas, S.A. Koch and J.Th.M. De Hosson, Appl. Phys. Lett. **83**, 19 (2003)

[Wang2005] J. Wang, W.M. Lau, Q. Li, Journ. Appl. Phys. **97** (2005)

[Wenzel1999] T. Wenzel, J. Bosbach, F. Stietz, F. Träger, Surf. Sci. **432** (1999)

[Xingzhao2002] D. Xingzhao, Z. Xianting, H. Zuoqi, A. Yeo, SIMTech Technical Report **PT/02/003/ST** (2002)

[Yamaguchi1973] T. Yamaguchi, S. Yoshida and A. Kinbara, Thin Sol. Films **18** (1973)

[Yubero1992] F. Yubero, S. Tougaard, Phys. Rev. B **46**, 4 (1992)

[Zapien2001] J. A. Zapien, R. Messier, and R. W. Collins, Diam. Rel. Mater. **10**, 1304 (2001)

[Zhao1996] J. Zhao, H. Zhang, G. Wang, J. Phys. Chem. Solids **57**, 2 (1996)

[Ziegler1985] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, *" The stopping and range of ions in solids"*, Pergamon Press, New-York (1985)

Croissance, nanostructure et réponse optique de films minces d'agrégats d'argent dans des matrices diélectriques

L'objectif de ce travail est d'élaborer par pulvérisation ionique des films minces nanocomposites d'agrégats d'argent dispersés dans des matrices diélectriques. Plus précisément, nous avons cherché à contrôler la morphologie des agrégats afin d'ajuster la position spectrale de la bande d'absorption associée à leur mode de résonance plasmon (1,1). Par des mesures de microscopie électronique en transmission et diffusion centrale des rayons X en incidence rasante, nous montrons que les agrégats élaborés sont de forme ellipsoïdale, de rapport hauteur/diamètre H/D dépendant fortement du mode de dépôt choisi : H/D>1 dans le cas d'un co-dépôt des espèces métallique et diélectrique, H/D≤1 dans le cas d'un dépôt alterné (tricouches diélectrique/Ag/diélectrique). Pour les deux modes de dépôt, nous avons ajusté la valeur de H/D en jouant sur plusieurs paramètres d'élaboration : la quantité d'argent déposée, la nature de la matrice (Si_3N_4 ou BN), les conditions d'assistance (co-dépôts), et la durée de mûrissement des agrégats (tricouches). Nous utilisons ces résultats afin de discuter les mécanismes de croissance des films minces nanocomposites métastables élaborés : nous montrons que les aspects cinétiques de la croissance jouent un rôle prépondérant sur la structure finale de ces films. Nous montrons par ailleurs que H/D peut être modifié par des post-traitements (irradiations ou recuits) qui rapprochent les matériaux de leur état d'équilibre stable (H/D = 1). Ainsi, nous montrons que la position spectrale du mode (1,1) des agrégats peut être ajustée sur tout le spectre du visible en fonction de la forme des agrégats, en accord qualitatif avec les prévisions du modèle de Maxwell-Garnett. Enfin, nous présentons les résultats d'études préliminaires portant sur l'élaboration de nanocomposites auto-organisés (multicouches) et la caractérisation des résonances plasmon par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons en réflexion.

Mots-clés : Films minces nanocomposites, argent-nitrure, agrégats métalliques, pulvérisation ionique, mécanismes de croissance, morphologie, TEM, GISAXS, propriétés optiques, plasmon

Growth, nanostructure and optical response of thin films consisting of silver clusters dispersed within dielectric matrices

The aim of this work is to elaborate using ion beam sputtering technique nanocomposite thin films consisting of silver clusters embedded inside dielectric matrices. More precisely, our purpose is to tailor the clusters morphology in order to adjust the spectral position of the absorption band related to the (1,1) plasmon resonance mode within the clusters. It is shown by an approach combining transmission electron microscopy and grazing incidence small angle x-ray scattering that the clusters display ellipsoidal shapes which height-to-diameter ratio H/D depends strongly on the deposition mode : in the case of a co-sputtering of the metal and dielectric species, H/D is higher than 1, whereas H/D≤1 in the case of an alternate deposition (dielectric/Ag/dielectric trilayers). For both deposition modes, several elaboration parameters have been investigated to control the H/D ratio, such as the amount of deposited silver, matrix nature (Si_3N_4 or BN), assistance conditions, and duration of a delay time during which reshaping phenomena of the clusters occur. These results are used to discuss the growth mechanisms of the elaborated metastable nanocomposite thin films: it is shown that growth kinetics play a major role on the final structure of these materials. The modification of the H/D ratio after post-treatments (irradiation or annealing) is discussed in term of structural relaxation of the material towards a stable equilibrium state (H/D = 1). From optical point of view, it is shown that the position of the (1,1) plasmon resonance can scan the whole visible range as a function of the H/D ratio, such a behaviour being in qualitative agreement with simulations using the Maxwell-Garnett model. Finally, we present the results of preliminary studies dealing with the elaboration of auto-organized nanocomposite materials (multilayers) and characterization of plasmon resonances by reflexion electron energy loss spectroscopy.

Keywords : Nanocomposite thin films, silver-nitride, metal clusters, ion beam sputtering, growth mechanisms, morphology, TEM, GISAXS, optical properties, plasmon