



**HAL**  
open science

**Dépôt d'agrégats préformés sur surface de graphite.  
Etude de l'interaction métal-oxyde à l'échelle  
nanométrique.**

Aurélie Lando

► **To cite this version:**

Aurélie Lando. Dépôt d'agrégats préformés sur surface de graphite. Etude de l'interaction métal-oxyde à l'échelle nanométrique.. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2005. Français. NNT: . tel-00012080

**HAL Id: tel-00012080**

**<https://theses.hal.science/tel-00012080>**

Submitted on 4 Apr 2006

**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.

Orsay  
N° d'ordre :

UNIVERSITE PARIS XI  
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

**THESE**

*Présentée pour obtenir :*

**LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES DE  
L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

*par*

**Aurélie LANDO**

*Sujet :*

Dépôt d'agrégats préformés sur surface de graphite.  
Etude de l'interaction métal-oxyde à l'échelle  
nanométrique.

*soutenue le 16 décembre 2005 à Orsay devant la commission d'examen :*

Mme Catherine Bréchnignac	Directrice de thèse
M. Philippe Cahuzac	Examinateur
M. Wolfgang Harbich	Rapporteur
Mme Dominique Langevin	Présidente
M. Peter Lievens	Rapporteur
M. Albert Masson	Invité



# Remerciements

Quand vous lirez ces quelques lignes, je ne serais plus de ce monde...

de doctorants ! Ce mémoire représente l'aboutissement de trois années de travail. Mais le contenu scientifique qu'il renferme n'est que la partie émergée de l'iceberg, ne laissant pas apparaître l'intensité de cette tranche de vie en termes d'engagement, d'apprentissage, de douleur mais aussi d'excitation, de joie, de rencontres et d'échange. Bien qu'une thèse soit une expérience individuelle, elle ne peut être menée à bien seule. Et je souhaite aujourd'hui remercier les personnes qui ont contribué à cette aventure.

Je remercie M. Pierre Pillet de m'avoir accueilli au laboratoire tout d'abord comme responsable de stage puis comme directeur pour y mener à bien mes travaux de thèse. Qu'il ne me tienne pas rigueur d'avoir délaissé les atomes et molécules froides pour les agrégats.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à MM. Wolfgang Harbich et Peter Lievens pour avoir accepté avec enthousiasme la tâche ingrate de rapporteur. Je les remercie de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, de la promptitude avec laquelle ils ont rédigé leurs rapports indulgents ainsi que de nous avoir fait l'amitié de leur francophonie.

Que Mme Dominique Langevin trouve ici l'expression de ma gratitude d'avoir présidé mon jury de thèse, ce fut pour moi un véritable honneur et un réel plaisir. Je regrette de n'avoir pu discuter plus longuement les similitudes et différences de nos domaines d'études.

Durant ces trois années, j'ai souvent entendu dire que la force d'un argument ne se mesure pas en décibels. Aujourd'hui j'ajouterais que l'intensité de la gratitude ne se mesure au nombre de lettres qui composent le mot "merci". Le groupe Agrégats y tient naturellement la première place, qu'il me pardonne si je ne trouve les mots justes.

Merci à Catherine Bréchnac, ma directrice de thèse, de m'avoir accordé sa confiance. Son énergie débordante et sa passion pour la science ont été de vrais moteurs pour l'apprenti chercheur que je suis. Sa grande capacité d'organisation et de synthèse ainsi que son enthousiasme restent pour moi un exemple stimulant.

Et à la question que vous m'avez posée un certain soir de novembre 2005 au ministère, je formulerais la même réponse que celle donnée à Madame votre mère.

Un merci incommensurable à Philippe Cahuzac, pour toute la patience, la gentillesse, la bienveillance et la disponibilité qu'il a prodigué à mon égard pendant ces trois ans (même lorsqu'une vilaine bactérie l'a tenu éloigné de nous si longtemps) et encore aujourd'hui. On ne peut souhaiter de meilleur professeur pour initier aux joies (pas toujours... !) de la physique expérimentale. Nos discussions, qu'elles soient d'ordre scientifique, philosophique, artistique, gastronomique ont fait de cette rencontre une expérience si enrichissante humainement. J'espère me montrer digne de son enseignement.

Un grand merci à Nouari Kébaïli pour le meilleur mais aussi pour le « moins bon ». Lui qui a pris par la main une petite aveugle désemparée pour la conduire dans le monde du nano ! Comment pourrais-je oublier les histoires d'eau et d'huile que nous avons vécues, nos jeudis « microscope » (pour ceux qui ne l'aurait pas encore compris!)... ? Nos relations furent parfois orageuses, signe, je pense, qu'elles n'étaient pas fondées sur l'indifférence. Pour tout ce que tu m'as apporté, je te garde une estime et une affection sincères.

Merci à Martin Schmidt pour sa gentillesse et sa disponibilité. Travailler avec toi fut un vrai plaisir. Je te souhaite d'accueillir des doctorants, car ils trouveront auprès de toi une formation scientifique d'une grande qualité.

Merci à Albert Masson de m'avoir fait partagé son expérience et aidé à mieux cerner dans l'évolution des connaissances, la place de mon travail. Je promets que « Le Banquet » de Platon sera mon prochain livre de chevet !

Je n'oublie pas Jérôme (qui a en particulier rempli avec grande conscience son rôle d'aîné à Brand envers Pierre et moi !), Alain, Fredo et Vladimir, avec qui je n'ai malheureusement eu l'occasion d'interagir plus, et Dame Jacqueline.

Je remercie également Christian Colliex et Martin Couillard pour leur gentillesse et leur enthousiasme lors des longues heures passées à pister l'oxygène.

J'ai également rencontré au labo de nombreuses personnes qui m'ont accordé de leur temps, fait bénéficier de leur expérience et aidé par leur écoute à surmonter les moments difficiles, qu'ils en soient sincèrement remerciés : M. et Mme Bauche pour leur bienveillance, Laurence Pruvost pour son soutien, Maurice Raoult et Yvan Lorgeré pour leur franc parler, Cyril Drag et ses Columbo, Olivier Dulieu pour les discussions métaphysiques lorsque nous jouions les veilleurs de nuit, le Troupe de Greize heures pour m'avoir si souvent accueilli à leur table bien que je fasse baisser la moyenne d'âge... Je ne saurais formuler ici une liste exhaustive, que les personnes qui n'y figurent pas me pardonnent mais soient assurées de ma reconnaissance. Je me suis découvert une affection naturelle avec les Daniel, version française et italienne. A eux deux, chacun à sa manière (de l'esprit parfois « pas clair » de Daniel Comparat aux tentatives de Daniele Nutarelli de pratiquer le « Mens sana in corpore sano »), ils m'ont apporté joie, soutien et réconfort. J'espère être digne de leur amitié.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans les services techniques et administratifs du LAC. Merci à l'atelier mécanique, Patrice Leroy, Daniel Civiale, Henry Pezerat, pour toutes les petites pièces que je leur ai données à faire ou à reprendre. Ces travaux n'étaient pas souvent d'un grand intérêt technique pour eux mais ils s'y sont toujours employés avec savoir-faire et patience, même lorsque je venais retarder leur départ en week-end avec un petit regard implorant ! Un grand merci également à Roger Leroux pour ses interventions électroniques (il gardera un souvenir ému du code couleur très personnel du groupe !) et autres (un Châteauneuf Du Pape...), mais surtout son amitié, sa bonne humeur et bien évidemment... ses photos ! Je ne saurais oublier le maître-soudeur, Jean-Louis Tutou, pour sa disponibilité, sa gentillesse et son sourire lors de nos conversations "autour du tour". Merci également au bureau d'études, en particulier Bruno Vivan pour son soutien (spéciale dédicace pour le schéma de la source et le coaching du difficile été de rédaction). Merci aussi à Jocelyne Sinzelle, «une cousine lointaine», Sylvie pour son éternelle bonne humeur.

Bien évidemment, un grand merci aux doctorants qui m'ont accompagnée. Mes aînés : Nico le concentré d'énergie, Philippe et les ti-punchs, Seb, Magic Vincent, Nat the perfect girl, Etienne the perfect guy ; Carine ma râleuse préférée, Kaï ma caille et Pascal qui m'ont accueilli dans leur bureau. Puis ceux que j'ai accueilli à mon tour : Chéri Pierre dont l'éternelle décontraction m'impressionne toujours. Dès son arrivée dans le groupe, il a été source de jovialité et de soutien, du pub de Pal aux montagnes de Brand en passant par les post-its d'encouragement. Bonne chance pour la suite, je suis sûre que nos sens graphiques finiront par converger ! Walid mon incroyable voisin, dit Ctrl-F1, qui tel le héros solitaire des temps modernes chevauche son destrier dans la nuit sombre pour sauver la pauvre princesse de la noyade en déclamant des vers de Gad Elmaleh. Bon courage pour la rédac et range ton bureau STP !! Qu'ils me pardonnent d'avoir si souvent heurter leurs chastes oreilles. Emiliya, la crème bulgare qui a apporté une touche de raffinement et de solidarité féminine. Encore merci à vous trois de m'avoir supportée lors de la rédaction alors que je le devenais de plus en plus difficilement...supportable ! Nassim et Fred, qui ont eu la courtoisie de me laisser soutenir la dernière. Bon courage aux plus jeunes, Vincent, Guillaume(s) (restez mobilisés contre La Luna Rossa !), Thibault, Elodie, Heikel. Bonne suite à Laurent, notre chimiste, avec qui j'aurais aimé travailler.

Enfin, un immense merci et encore pardon à ma famille, mes proches et lointains. Mes parents, qui ont toujours fait le maximum pour que je puisse poursuivre mes études dans les meilleures conditions, pour leur soutien sans faille toutes ses années et leur amour, bien qu'ils aient parfois été récompensé par une humeur n'allant pas à l'amélioration. Ce travail leur est naturellement dédié en infime témoignage de ma gratitude. Enfin un regard tendre en arrière vers la petite Lilie, celle pour qui j'en suis là aujourd'hui.



# Introduction générale

*"... on veut aujourd'hui découvrir sans fatigue quelque loi bien générale, ce qui est beaucoup plus avantageux et facile que de faire en conscience un bon travail expérimental"*

*"un peu de modestie et de conscience"*

H. Bouasse, préface de *Capillarité*.

En ce début du XXI<sup>e</sup> siècle, la construction, la compréhension et le contrôle des nano-objets et de leurs propriétés est un projet essentiel de la science. Mais leur utilisation est bien plus ancienne. Ne citons que l'emploi de la poudre pour les feux d'artifice en Chine dès le 10<sup>e</sup> siècle, ou encore auparavant les Egyptiens, les Grecs, les Hindous, les Chinois, les Romains qui ont largement mis en oeuvre des substances végétales et des sels métalliques pour obtenir des colorations nuancées : par exemple l'utilisation du nitrate d'argent, dont on sait qu'il s'oxyde à l'air en oxyde d'argent noir, pour lutter contre le blanchiment des cheveux. Les nanosciences et les nanotechnologies, telles qu'on les conçoit aujourd'hui, sont nées dans les années 60. La réduction de la taille des objets ouvre de nouvelles voies pour explorer et exploiter des propriétés singulières et des concepts dictés par la mécanique quantique, en dehors du sens commun. Pour illustrer l'immense potentialité qui réside à ces dimensions, on cite souvent une phrase célèbre de Feynman : « Il y a de la place à foison tout en bas. », prononcée en 1959 à la réunion annuelle de la Société Américaine de Physique. Cette nouvelle frontière, où la taille des objets est plus petite que la portée de leurs propriétés, suscite depuis lors intérêt et fascination. Mais ce n'est qu'avec le développement d'outils d'observation et de manipulation adaptés à ce domaine de taille, en particulier l'invention du microscope à effet tunnel, que l'homme a pu entrer concrètement dans le nanomonde.

Les nanosciences se situant aux interfaces des domaines de recherche fondamentale, physique, chimie et biologie, la nanotechnologie est une discipline transverse qui englobe tous les domaines industriels. Pour les scientifiques, c'est la perspective de réalisations nouvelles ; pour la société et l'économie, la promesse de progrès technologiques, en particulier en terme de nouveaux matériaux aux propriétés déterminées ou possédant des fonctions nouvelles, de traitement de l'information, de sources nouvelles d'énergie, de vecteurs thérapeutiques, de

dépollution etc. De cet engouement général a surgi aujourd'hui une «déferlante nano» : des budgets en recherche et développement en continuelle progression depuis les quatre dernières années et pas moins de 60400000 sites internet pour le mot-clé «nano» (si certains semblent bien éloignés des considérations scientifiques, ils illustrent parfaitement l'effet de mode). Bien qu'il n'existe pas de définition rigide, signe de la jeunesse et du plein essor de ce domaine, nous pouvons nous rapporter à celle donnée par NanoSci-ERA, recensement de l'activité de recherche fondamentale en nanosciences, pour le terme nanosciences : « les nanosciences s'occupent d'objets qui peuvent être fabriqués, contrôlés, ou manipulés individuellement à l'échelle allant de 1 à 100 nanomètres. Elles étudient les principes fondamentaux de ces objets, ainsi que les phénomènes et lois spécifiques à cette échelle et qui ne sont généralement pas rencontrés à des échelles plus grandes (macroscopiques) ou plus petites (atomiques et sub-atomiques)». Quant au rapport de l'Académie des Sciences et l'Académie des Technologies, il associe étroitement sciences académiques, développements technologiques et réalisations industrielles. Il développe cependant séparément les aspects scientifiques actuels de chaque champ disciplinaire concerné :

- la chimie, présente au départ de toute élaboration contrôlée maîtrisant les interactions entre entités à toutes les échelles ;
- la physique, qui explique les structures élaborées à l'échelle du nanomètre et devient nanophysique lorsque le confinement change qualitativement le comportement ;
- la technologie, qui regroupe l'ensemble du savoir-faire à l'échelle nanométrique. Elle permet l'élaboration et l'utilisation de matériaux, composants et systèmes par la maîtrise de la matière à cette même échelle.

Deux voies sont empruntées pour la synthèse de tels systèmes. L'approche « top-down », ou voie descendante, développée par l'industrie micro-électronique depuis 30 ans, consiste à partir du solide massif et à réduire sa taille jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. Cette course à la miniaturisation commence à se heurter à des problèmes techniques et économiques. L'approche inverse « bottom-up » ou voie ascendante, issue de la recherche fondamentale, synthétise de nouveaux objets en assemblant des atomes, des molécules et des agrégats de façon contrôlée. En cela, elle s'inspire du principe de complexification de la matière vivante. C'est dans la voie bottom-up que le groupe « Agrégats et Nanophysique » du Laboratoire Aimé Cotton s'est particulièrement investi.

Un agrégat est un édifice de quelques atomes à plusieurs milliers. Il possède des propriétés physico-chimiques intermédiaires entre celles de l'atome et du solide massif. Ces propriétés sont fortement dépendantes de la nature chimique de l'élément constitutif et de la taille via le fort rapport surface/volume. Si dans le domaine des tailles élevées, les propriétés physico-chimiques évoluent le plus souvent de manière monotone, dans le domaine des petites tailles, les effets quan-

tiques de taille apparaissent et les propriétés peuvent varier brutalement lors de l'ajout (ou du retrait) d'un seul atome. C'est le cas par exemple des structures géométriques. Ainsi l'étude des agrégats en jet libre, exempts de toute interaction avec l'environnement a constitué le premier pan d'activité de ce domaine. L'étape naturelle suivant le contrôle des propriétés de ces nano-objets en fonction des conditions de fabrication est leur utilisation comme briques de construction de matériaux innovants.

L'élaboration de films nanostructurés par dépôt exogène revêt des aspects très variés selon l'objet déposé (atome, agrégat), la nature du substrat (métallique, isolant, « propre » ou rugueux, matrices) et les conditions mêmes du dépôt. L'effet mémoire, c'est-à-dire la préservation totale ou partielle de la structure de l'objet déposé, joue également un rôle primordial pour les caractéristiques du produit final. Le congrès général ISSPIC, acronyme de « International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters », rassemble depuis 1976 la vaste communauté interdisciplinaire du nanométriquement petit. Organisé au départ tous les quatre ans en Europe, sa fréquence s'est accrue et est passée à deux ans. Ce congrès a conquis d'autres régions du monde (USA, Japon) : la dernière édition, ISSPIC 12, s'est tenue à Beijing (Chine) en 2004. Dans les travaux présentés, le terme « small particles » a également été remplacé rapidement par celui de « nanoparticles ». Ces faits illustrent l'intérêt et les efforts croissants pour les nanosciences. Les références contenues dans les proceedings de cette série de conférences donnent une vision globale de l'ensemble des groupes et des activités. Si de nombreuses équipes se sont consacrées au dépôt et à la manipulation d'atomes sur une surface, beaucoup moins ont tenté l'aventure du dépôt d'agrégats qui cumule la complexité de la physique des surfaces et de la physique des agrégats. Parmi celles qui se rapprochent de nos problématiques, on peut citer de façon non exhaustive :

- les équipes du Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire, du Département de Physique des Matériaux et de l'Institut de Recherche sur la Catalyse, regroupées dans le cadre du Centre Interlaboratoires Lyonnais de Recherche sur les Agrégats. Leurs études portent sur les nanostructures et les matériaux nanostructurés à partir du dépôt à faible énergie d'agrégats préformés [Perez97]. Des développements spécifiques sont actuellement engagés sur des nanostructures semiconducteurs, magnétiques, des systèmes pour des applications en nano-optique ou encore en nano-métallurgie, ainsi que l'assemblage organisée de ces structures sur des réseaux 2D
- le groupe Structure and Reactivity of Clusters, dirigé par K. Rademan, de l'Institut de Chimie de la Humbolt Universität de Berlin, qui s'intéresse aux morphologies résultantes des dépôts à faible énergie d'agrégats sélectionnés en taille, en particulier le système antimoine sur graphite [Stegemann04], ainsi qu'à la réactivité chimique des agrégats métalliques et oxydes en jet libre ou sur surface

- le Nanoscale Physics Research Laboratory de l'Université de Birmingham où le groupe de R.E. Palmer s'est illustré dans les dépôts à haute énergie d'agrégats d'argent chargés et sélectionnés en taille sur graphite [Carroll98] et se tourne actuellement vers l'interface avec la biologie
- l'Institut de Physique des Nanostructures de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne où plusieurs groupes contribuent à la compréhension des interactions et des processus à l'échelle atomique et moléculaire via les dépôts d'atomes ou d'agrégats. Dans le but de synthétiser de nouveaux matériaux possédant un effet mémoire des briques de construction, ils ont en particulier considéré l'influence de l'énergie de dépôt. Ils ont ainsi développé une technique de dépôt à faible énergie d'agrégats métalliques sur des matrices van der Waals [Harbich90], ou au contraire caractériser l'implantation des agrégats en fonction de leur énergie cinétique incidente [Seminara04]
- le groupe de Spectroscopie Laser du Laboratoire de Physique du Solide et du Magnétisme de l'Université Catholique de Leuven, qui étudie les agrégats en jet par spectroscopie laser et spectrométrie de masse et effectue également des dépôts à faible énergie pour caractériser en particulier l'influence du substrat sur la forme, la mobilité et la stabilité des agrégats déposés [Bouwen99] [Vandamme03].

Au laboratoire Aimé Cotton, nous nous sommes orientés vers le dépôt à faible énergie d'agrégats « métalliques » au sens large le plus souvent sur un support graphite. Les agrégats utilisés sont parmi ceux qui ont fait l'objet d'études approfondies lorsqu'ils sont produits en jet libre au sein même du groupe. L'énergie cinétique des agrégats déposés étant inférieure à l'énergie de liaison des constituants, cette technique maintient l'intégrité de la nanoparticule. Une fois déposés, l'interaction entre les agrégats et la surface ainsi qu'entre les agrégats eux-mêmes vont piloter les caractéristiques du film. Il fut vite observé que la croissance de couches minces par cette méthode ne permet pas toujours la formation de nanostructures dans lesquelles l'identité des briques élémentaires est préservée. En effet, les processus de diffusion, de nucléation et de croissance donnent naissance à des structures complexes. Mais la fabrication de films nanostructurés garde tout son intérêt en regard de la croissance par dépôt d'atomes [Brune94]. En effet dans ce dernier cas, le seul paramètre accessible pour faire varier les caractéristiques du dépôt sur un substrat donné est la température. Mais la morphologie finale du film est également modifiée. Dans le cas des agrégats, la taille joue le rôle dominant pour la morphologie finale. On dispose donc d'un paramètre supplémentaire, indépendant de la température et bien maîtrisé expérimentalement. Du reste, qu'il y ait mémoire totale ou partielle des briques élémentaires, seuls les dépôts d'agrégats offrent une variété dans l'espace des formes accessible grâce à l'effet de taille. Ce dernier pilote les processus de diffusion et la cinétique de restructuration et induit également une sélectivité des agrégats aux défauts de surface.

Cette compréhension des différents mécanismes régissant le dépôt a été ac-

quise au sein du groupe au cours de travaux présentés dans deux thèses [Yoon97] et [Le Roux02], concernant les dépôts d'agrégats d'antimoine sur surface de graphite ou de carbone amorphe. Cette expertise a ensuite été transposée au cas des dépôts d'agrégats d'argent sur graphite dont les premiers résultats sont présentés à la fin du mémoire de Jérôme Le Roux. Le présent travail est exclusivement consacré à l'élaboration de nanostructures à base d'agrégats d'argent. Il étudie leur stabilité vis-à-vis d'un recuit thermique ou de l'inclusion d'impuretés ainsi que la possibilité de les organiser spontanément sur le substrat via les défauts de surface. Ce choix se justifie par les nombreuses propriétés, optiques, électroniques, catalytiques ou encore bactéricides de l'argent, qui sont à la base d'applications multiples dans des domaines variés, allant de l'industrie automobile à la joaillerie en passant bien évidemment par l'électronique. La synthèse de nouveaux composants à base d'argent est un défi intéressant dans la course à la miniaturisation, d'autant plus qu'à l'échelle nanométrique les effets de confinement électronique peuvent permettre l'émergence de propriétés nouvelles.

Ce manuscrit de thèse se compose de deux parties. La première a pour vocation d'initier le lecteur à la problématique des dépôts d'agrégats sur surface et à la croissance des formes hors-équilibres, principalement les fractales, qui en résultent. Pour ce faire, les dispositifs expérimentaux utilisés lors de ce travail, que ce soit pour la production et la caractérisation des agrégats d'argent, la préparation des surfaces de graphite et les outils d'observation des morphologies des échantillons, seront décrits dans le premier chapitre. Le chapitre 2 exposera brièvement l'état des connaissances acquises dans le domaine de la croissance de couches minces par dépôt d'agrégats. Il décrira les processus, diffusion, nucléation, croissance et restructuration, qui permettent d'interpréter la forme des nanostructures observées sur le substrat. Dans ce chapitre, nous introduirons également la méthode d'analyse utilisée afin d'extraire un paramètre de forme des nanostructures à partir des images de microscopie. Dans le chapitre 3, nous rappellerons d'abord quelques résultats antérieurs (thèse de J. Le Roux) concernant l'effet de la taille des agrégats d'antimoine sur la morphologie finale, compacte ou dendritique, des nanostructures. Cet effet, désormais classique et transposable au cas des agrégats d'argent, n'a pas été repris ici en détail. La seconde partie du chapitre sera plus spécifiquement dévolue à l'effet de divers types de défauts du graphite tels que marches, plis et contraintes susceptibles d'entraîner une transition morphologique des nanostructures. Il s'agira ici et jusqu'à la fin de cette première partie d'études menées avec des agrégats d'argent purs. Dans le quatrième chapitre nous étudierons les mécanismes de retour à l'équilibre des formes dendritiques à base d'argent, au travers d'une série d'expériences de recuit thermique, menées jusqu'au stade asymptotique de la relaxation : le rôle prépondérant de l'auto-diffusion de surface qui conduit à une transition de forme des îles est mis en évidence.

La seconde partie est dédiée aux modifications morphologiques induites par

une perturbation chimique : il s'agira d'oxydes inclus dans les agrégats d'argent. De part leur rôle en particulier en électronique, en catalyse ou comme barrière thermique, les oxydes isolants constituent une classe importante de matériaux. Il est maintenant bien admis que la stoechiométrie des couches supérieures d'une surface d'oxyde dépend fortement des méthodes d'élaboration : croissance en présence d'oxygène ou de vapeur d'eau, par recuit, sous vide ou sous air, etc. Ceci peut influencer fortement leur structure et donc leurs propriétés [Noguera04]. La problématique de leur stoechiométrie et réactivité à l'échelle atomique concentre de nombreux efforts, de nombreux points restant à résoudre. En matière d'agrégats, le protocole d'étude utilisé est souvent le dépôt d'agrégats métalliques sur surface d'oxydes [Bäumer99]. La synthèse de nanoparticules d'oxydes sur différents substrats est maintenant à l'essai. Notre dispositif expérimental, en particulier la source à aggrégation gazeuse nous permet de produire en abondance des agrégats hétérogènes, contenant des impuretés, par nucléation réactive. Nous avons donc mené une étude systématique de l'influence de la composition chimique des agrégats déposés sur la morphologie finale des nanostructures élaborées à partir de telles espèces. Nous avons exploré la situation dans laquelle les impuretés introduites au sein des agrégats d'argent sont de l'oxygène, de l'oxyde de molybdène ou une combinaison des deux, et ceci dans des proportions variables.

Dans un premier temps, il est nécessaire de contrôler la composition chimique des agrégats produits par la source, ce qui sera réalisé par spectrométrie de masse à haute résolution (chapitre 5).

Les expériences menées avec l'oxygène comme impureté dominante, qui seront exposées dans le chapitre 6, montrent que la morphologie fractale initialement formée est conservée globalement mais les impuretés provoquent une relaxation des ramifications : la fractale est décomposée en une série de fragments monodisperses et équidistants. Cette relaxation apparaît radicalement différente de la relaxation due à un recuit des fractales formées à partir des agrégats d'argent purs, bien que toutes deux soient pilotées par le même mécanisme. Elle présente de plus certaines analogies avec les instabilités de Rayleigh, point qui sera discuté en détail. Le chapitre 7 sera consacré au cas où les agrégats d'argent contiennent une grande quantité d'oxygène et d'oxyde de molybdène. Le passage d'un taux faible de contamination à un taux élevé se traduit par une transition morphologique des nanostructures. Les îles formées, appelées nanochaînes, présentent une forte anisotropie de croissance et une structure périodique. Elles apparaissent très robustes vis-à-vis d'un recuit thermique. Plusieurs modèles de croissance seront envisagés et discutés. Enfin, nous utiliserons à la fois les modifications morphologiques dues à la composition chimique des agrégats d'argent, mais également la sélectivité de ces agrégats aux défauts du graphite, pour démontrer la possibilité de moduler les caractéristiques du film, en terme de forme et d'organisation, et ce de manière très locale, en effectuant des dépôts séquentiels pendant lesquels la stoechiométrie des agrégats d'argent est ajustée.

Ainsi ce travail montrera comment pour une taille d'agrégats donnée, leur

composition chimique permet de disposer d'un bras de levier supplémentaire pour élargir l'espace des formes possibles du dépôt et piloter à priori la morphologie finale du film, ce qui n'est pas réalisable à partir du dépôt d'atomes.



# Table des matières

<b>I Le dépôt d'agrégats préformés sur surface : principes et expériences</b>	<b>19</b>
<b>1 Les outils et méthodes</b>	<b>21</b>
1.1 Le dispositif expérimental . . . . .	21
1.1.1 La production et la caractérisation des agrégats d'argent . . . . .	23
1.1.2 Les caractéristiques et la préparation des échantillons . . . . .	32
1.2 Les outils d'imagerie des dépôts . . . . .	36
1.2.1 La microscopie électronique à balayage . . . . .	36
1.2.2 La microscopie en champ proche : le microscope à force atomique . . . . .	43
<b>2 Le dépôt d'agrégats métalliques préformés sur surface : diffusion, nucléation, croissance, restructuration</b>	<b>47</b>
2.1 De la diffusion des atomes à celle des agrégats sur une surface : rappel historique . . . . .	48
2.1.1 La diffusion des agrégats bidimensionnels . . . . .	50
2.1.2 La diffusion des agrégats tridimensionnels . . . . .	53
2.2 La nucléation . . . . .	55
2.2.1 La nucléation homogène . . . . .	57
2.2.2 La nucléation hétérogène . . . . .	59
2.2.3 La nucléation mixte . . . . .	60
2.3 La croissance . . . . .	60
2.3.1 Le modèle de croissance limitée par la diffusion . . . . .	60
2.3.2 La détermination des paramètres fractals à partir de l'analyse microscopique . . . . .	64
2.4 Les processus de restructuration . . . . .	67
2.4.1 La coalescence . . . . .	67
2.4.2 Le mouillage . . . . .	68
2.5 Les processus de relaxation . . . . .	69
2.5.1 L'évaporation-condensation . . . . .	70
2.5.2 La diffusion périphérique . . . . .	70
2.5.3 L'écoulement visqueux . . . . .	71

<b>3</b>	<b>Le dépôt d'agrégats d'argent pur sur surface de graphite : influence de la taille des agrégats préformés et des défauts de surface</b>	<b>73</b>
3.1	Le cas d'école : dépôt d'agrégats purs sur les terrasses du graphite	74
3.1.1	La diffusion et les régimes de nucléation . . . . .	74
3.1.2	Les morphologies et les effets de taille . . . . .	76
3.2	Les perturbations morphologiques induites par les défauts de surface	80
3.2.1	Les marches . . . . .	80
3.2.2	Les plis et les champs de contraintes périodiques . . . . .	84
<b>4</b>	<b>Stabilité thermique des fractales d'argent</b>	<b>95</b>
4.1	Les premières expériences et simulations de relaxation thermique des fractales : «coarsening» et fragmentation . . . . .	96
4.2	Le coarsening des fractales d'argent : au bout de la relaxation thermique . . . . .	103
4.2.1	Le protocole expérimental . . . . .	103
4.2.2	Les résultats expérimentaux . . . . .	105
<b>II</b>	<b>Impuretés et Morphologies</b>	<b>113</b>
<b>5</b>	<b>La nucléation réactive des agrégats d'argent enrichis en oxydes</b>	<b>119</b>
5.1	Le diagramme de phase du système $Ag_2O - MoO_3$ . . . . .	120
5.2	La spectrométrie de masse des agrégats d'argent enrichis en oxydes : détermination de la composition chimique . . . . .	122
5.2.1	Protocole expérimental . . . . .	122
5.2.2	En présence de $MoO_3$ ou $O_2$ seul . . . . .	125
5.2.3	En présence de $MoO_3+O_2$ . . . . .	128
<b>6</b>	<b>Les effets d'une impureté en oxygène</b>	<b>135</b>
6.1	Modification de la diffusion dans les cristaux . . . . .	136
6.2	Les effets d'un environnement en oxygène sur les nanostructures .	137
6.2.1	Systèmes homogènes par dépôt d'atomes . . . . .	137
6.2.2	Systèmes hétérogènes par dépôt d'agrégats . . . . .	138
6.3	Dépôt d'agrégats d'argent hétérogènes . . . . .	140
6.3.1	La synthèse des agrégats d'argent hétérogènes . . . . .	140
6.3.2	Les dépôts d'agrégats d'argent contenant une impureté . .	141
6.4	Discussion . . . . .	147
6.4.1	Les nanofractales d'argent et les instabilités capillaires . .	148
6.4.2	Correction du rapport de forme pour l'état final : interaction avec le substrat . . . . .	150
6.4.3	Viscosité de surface des fractales d'argent en présence d'impuretés . . . . .	154

6.4.4	Propagation d'onde dans une fractale . . . . .	155
6.4.5	Minimisation de l'énergie de surface et morphologie . . . . .	157
6.5	Comparaison entre relaxation chimique et thermique des nanofractales d'argent . . . . .	162
<b>7</b>	<b>Le dépôt d'agrégats d'argent enrichis en oxydes binaires</b>	<b>165</b>
7.1	Quelques propriétés de la croissance anisotrope des métaux . . . . .	166
7.1.1	Les whiskers . . . . .	166
7.1.2	La croissance VLS . . . . .	168
7.1.3	La croissance assistée par les oxydes . . . . .	168
7.2	Dépôt d'agrégats d'argent enrichis en oxydes binaires sur les terrasses du graphite . . . . .	170
7.2.1	Le protocole expérimental . . . . .	170
7.2.2	Caractérisation du dépôt d'agrégats d'argent fortement oxydés . . . . .	171
7.2.3	Proposition d'un mécanisme de croissance des nanochânes . . . . .	176
7.2.4	Evolution avec les paramètres de dépôt . . . . .	179
7.2.5	Structure perlitique . . . . .	184
7.3	Dépôt d'agrégats d'argent enrichis en oxydes sur les défauts du graphite . . . . .	187
7.3.1	Le long des marches . . . . .	187
7.3.2	Le long des plis et des champs de contraintes périodiques . . . . .	189
7.4	Stabilité thermique des nanochânes d'argent . . . . .	192
7.5	Interactions nanochânes-fractales . . . . .	193
7.5.1	Dépôt séquentiel à pollution décroissante . . . . .	194
7.5.2	Dépôt séquentiel à pollution croissante . . . . .	197
<b>8</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>207</b>



## Première partie

# Le dépôt d'agrégats préformés sur surface : principes et expériences



# Chapitre 1

## Les outils et méthodes

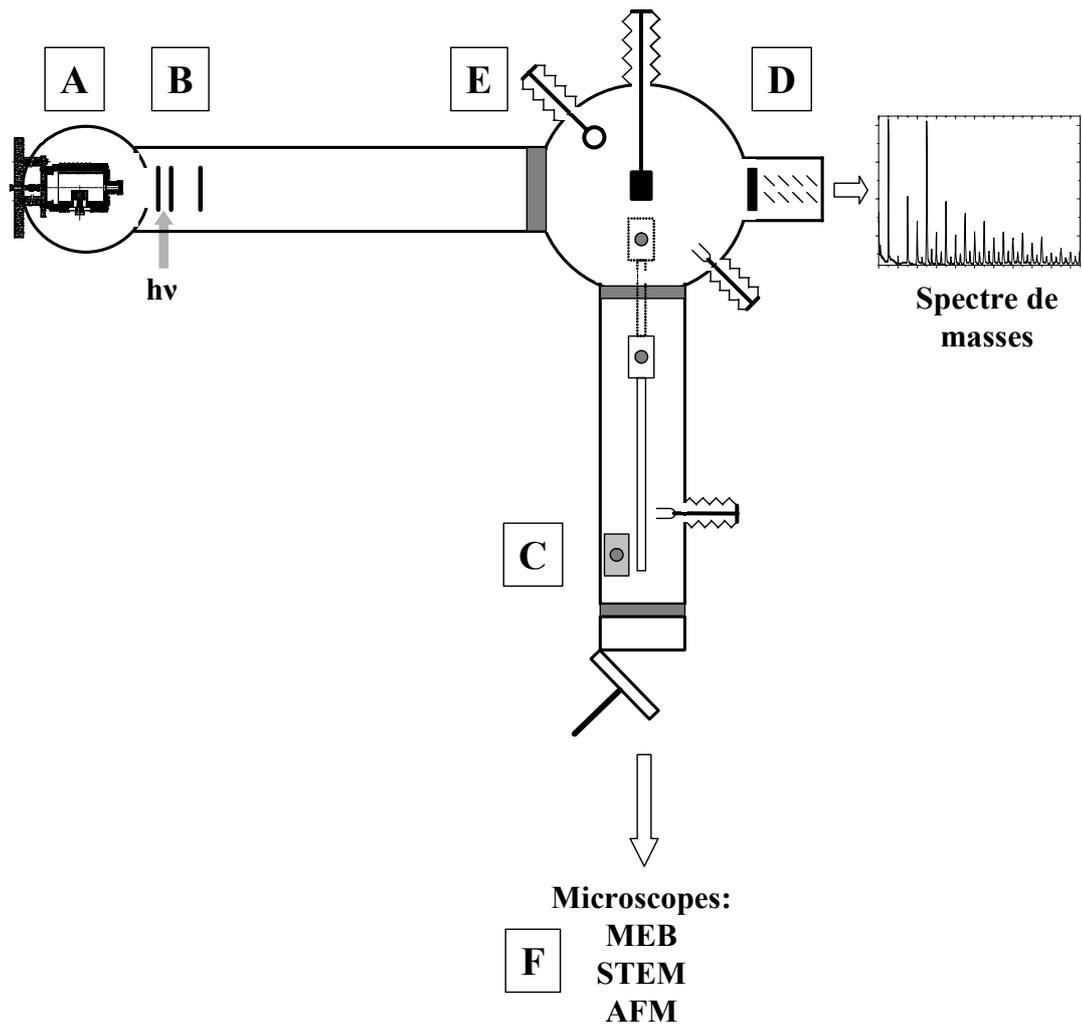
*”Il vaut mieux pomper même s’il ne se passe rien que risquer qu’il se passe quelque chose de pire en ne pompant pas.”*

Devise Shadoks.

Ce chapitre présente les différentes étapes jalonnant le chantier allant de l’élaboration des nanostructures à leur analyse, en terme de morphologie essentiellement, afin d’en extraire des observables pertinentes pour la compréhension des processus mis en jeu. Nous nous attachons en premier lieu à décrire l’ensemble du dispositif expérimental utilisé pour le dépôt d’agrégats d’argent sur une surface de graphite. Celui-ci doit répondre à la fois aux contraintes de production et de caractérisation du jet d’agrégats libres (distribution de tailles, taille moyenne, composition chimique) ainsi qu’à celles propres du dépôt sur une surface (énergie d’impact, flux, défauts de surface). Une bonne maîtrise de l’ensemble de ces contraintes est essentielle pour assurer un maximum de reproductibilité dans l’élaboration des échantillons. Lorsque les agrégats sont déposés sur une surface, les interactions agrégat-surface et agrégat-agrégat déterminent les propriétés de diffusion, nucléation, croissance et restructuration pour aboutir à la formation d’architectures de dimension nanométrique. En second lieu, nous décrivons donc les outils spécifiques dédiés à l’analyse de ces nanostructures. Dans notre cas, l’imagerie par microscopie électronique ou en champ proche constitue la base de l’approche expérimentale.

### 1.1 Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est conçu pour permettre l’élaboration contrôlée d’échantillons et leur analyse. A cette fin, il s’articule classiquement autour de deux axes comme l’illustre la figure 1.1 : le premier dédié à la production et à la caractérisation des agrégats, le second, à la préparation des surfaces pour le

FIG. 1.1 – *Dispositif expérimental.*

dépôt. L'intersection de ces deux axes est le lieu géographique où s'effectue le dépôt.

Dans un premier temps, une source à condensation gazeuse (A) produit un jet continu d'agrégats d'argent neutres à énergie thermique. Les agrégats, ionisés par laser (B), sont observés par spectrométrie de masse par temps de vol (D) pour caractériser la distribution en taille et en composition chimique. Une balance à quartz amovible (E) mesure le flux d'agrégats neutres à l'endroit du dépôt.

Dans un second temps, les surfaces sont introduites dans l'enceinte ultra vide où elles sont stockées et étuvées (C). Une fois prêtes, elles sont transportées dans la chambre centrale pour le dépôt.

Les échantillons sont finalement analysés (F). L'imagerie est réalisée en divers lieux, intra-muros en ce qui concerne la microscopie de champ proche ou extra-muros pour la microscopie électronique.

### 1.1.1 La production et la caractérisation des agrégats d'argent

#### La source à condensation gazeuse

De nombreuses sources d'agrégats ont été développées depuis les années 60. Quel que soit le type de source utilisé, les agrégats sont formés à partir du solide massif. Le matériau est évaporé par apport d'énergie extérieure. La vapeur est ensuite refroidie, soit par détente adiabatique soit par thermalisation avec un mélange froid de gaz inertes, afin d'évacuer l'énergie de formation de manière à stabiliser les agrégats en croissance [deHeer93]. En fait, les diverses sources rencontrées actuellement sont principalement des variantes de quelques catégories. Nous allons présenter brièvement celles qui sont (ou ont été) les plus utilisées. Elles peuvent être classées en deux grandes familles en fonction de la charge des agrégats produits.

On rencontre pour les sources génératrices d'un jet d'agrégats ionisés, celles fonctionnant en continu telles :

- les sources LIMS (Liquid-Metal Ion Source) [Sudraud79] : une pointe, généralement en tungstène, est plongée dans le métal à étudier. L'ensemble étant chauffé au dessus de la température de fusion du métal, celui-ci mouille la pointe. L'application d'une forte tension à l'extrémité de la pointe permet alors d'en extraire un jet de gouttelettes métalliques. Les gouttes chaudes et multichargées entreprennent un refroidissement évaporatif et fissionnent en particules de plus petites tailles
- les sources à pulvérisation par bombardement ionique [Begemann86] : la cible métallique est bombardée par des ions de gaz rares à haute énergie. Les agrégats chargés formés ont une température élevée et refroidissent par

évaporation. L'intensité du jet est d'autant plus importante que les ions utilisés sont lourds (Kr, Xe) et l'énergie d'impact élevée (jusqu'à 20 keV et 10 mA)

- les sources à décharge magnétron [Haberland91] : elles combinent les techniques de pulvérisation par décharge magnétron et de condensation gazeuse et s'appliquent à tous types de matériaux. Une cathode, constituée de l'élément à étudier, est bombardée par des ions positifs. Des aimants permanents placés derrière la cathode permettent d'augmenter la longueur de pénétration des électrons. Les agrégats sont ensuite formés par condensation des atomes détachés. Le jet intense produit est en majorité composé d'agrégats ionisés.

Ou encore les sources fonctionnant en impulsions comme :

- les sources à vaporisation laser [Smalley83] : la vapeur métallique est produite par ablation laser pulsée d'un barreau solide. Ces sources conviennent en principe à tous les matériaux et produisent un jet pulsé d'agrégats neutres et chargés, positivement et négativement, allant de un à quelques centaines d'atomes
- les sources PACIS (Pulsed-Arc Cluster Ion Source) [Ganteför90] : leur fonctionnement est très proche des sources à vaporisation laser, mais dans cette configuration, le barreau est vaporisé par une intense décharge électrique.

Les sources à détente adiabatique et à condensation gazeuse produisent un jet continu d'agrégats neutres :

- dans les sources à détente adiabatique [Sattler80], la vapeur métallique est issue du chauffage d'un creuset contenant le matériau et sa température est abaissée par expansion adiabatique dans le vide. La vapeur ainsi refroidie devient sursaturée et condense pour former un jet continu d'agrégats neutres, de distribution de vitesses relativement étroite. Cette technique qui nécessite une forte pression en amont convient particulièrement aux matériaux faciles à évaporer mais cette contrainte peut-être abaissée en ensemencant la vapeur avec un gaz inerte. Cette méthode est de conception ancienne mais sa première utilisation pour la formation d'agrégats d'argent a été menée par O.F. Hagena en 1991 : il produisit un jet à partir d'un mélange  $Ar/Ag$  à 2150 K (pression partielle d'argent 8 kPa). Le flux du jet, mesuré à l'aide d'une balance à quartz placée à 479 mm de la sortie de la source, atteignait  $1,8 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  [Hagena91].
- la source à condensation gazeuse [Schulze80] est utilisée au sein du groupe, tout d'abord pour les alcalins puis pour d'autres métaux, depuis plus d'une dizaine d'années et convient bien aux besoins expérimentaux. Les agrégats d'argent neutres sont formés par accréation des atomes de la vapeur métallique sursaturée à l'aide d'un gaz inerte refroidi à l'azote liquide. Le

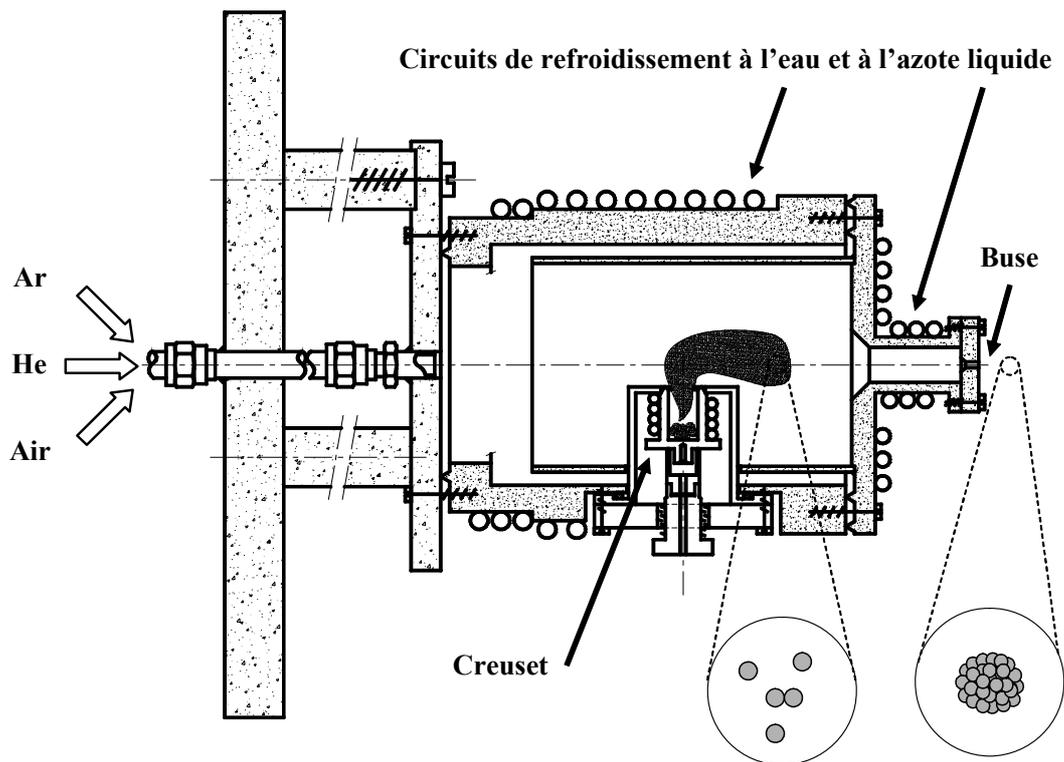


FIG. 1.2 – Schéma de principe de la source à condensation gazeuse pour la production des agrégats d'argent.

dispositif de notre source pour la production des agrégats d'argent est représenté en figure 1.2 : le creuset en molybdène ou en tantale, entouré d'un bobinage de fil de tantale et régulé en température, évapore par effet Joule l'argent massif qu'il contient. La nature du four est choisie pour sa bonne tenue à haute température et son inertie chimique avec l'élément à évaporer. La température typique de fonctionnement de la source à argent est de  $1050^{\circ}\text{C}$ , soit une pression de vapeur de quelques Pascals (pureté de l'argent utilisé 99,99%,  $T_{fusion} = 962^{\circ}\text{C}$ ) [Nesmeyanov63]. La vapeur, composée de monomères et de dimères, est alors transportée par un flux de gaz neutres, mélange d'hélium et d'argon à température ambiante, vers la chambre de nucléation dont les parois sont refroidies à l'azote liquide. La thermalisation du mélange avec les parois froides entraîne la sursaturation de la vapeur métallique et l'accrétion se fait alors par collisions successives des atomes d'argent. L'excès d'énergie apportée par chaque collision à l'édifice en formation est évacué par le gaz porteur. L'argon étant plus lourd que l'hélium, il favorise la thermalisation et permet ainsi de nucléer des agrégats plus gros que ceux formés en présence d'hélium uniquement. Le mélange des deux gaz (He, Ar) est effectué quelques dizaines de centimètres en amont de la source. A cet endroit, une troisième vanne permet d'introduire de l'air dans le mélange afin de fabriquer des oxydes par nucléation réactive [Tignères00]. Les agrégats quittent ensuite la chambre de nucléation par un orifice, appelé buse, pour entrer dans une zone de pompage différentiel. La source produit ainsi un jet effusif et continu d'agrégats d'argent neutres à énergie thermique.

La nucléation et la croissance des agrégats en phase gazeuse dans la source est principalement déterminée par la statistique des collisions et non par la stabilité thermodynamique, en raison de la probabilité d'évaporation rendue négligeable par la faible température du mélange [Bauer77]. La taille des agrégats produits est ainsi fonction des paramètres de source que sont la température du four, la pression en gaz porteur et le diamètre de la buse. Au cours de ce travail de thèse, la plupart des expériences ont été réalisées avec une buse de diamètre 2 mm et une pression totale du mélange de 19 mbar (en proportion hélium/argon= 15 : 4) qui sont des conditions typiques de fonctionnement assurant une bonne efficacité et une bonne stabilité de la source. La taille moyenne caractéristique des agrégats produits est alors de  $\langle n \rangle = 600 - 700$  atomes. Le paramètre le plus sensible pour faire varier  $\langle n \rangle$  est la température du four  $T_f$ . En fonction de  $T_f$ , la gamme de taille des agrégats déposés s'étend de 300 à 900 atomes.

Avant de déposer les agrégats sur un substrat, il est nécessaire de les caractériser en taille et en composition chimique. A cette fin, nous pratiquons une spectrométrie de masse par temps de vol.

## La spectrométrie de masse

Les agrégats neutres quittant la source sont ionisés par laser puis accélérés par un champ électrique uniforme. Le mouvement d'une particule chargée dans un champ électrique donné étant régi par le rapport  $q/m$  ( $q$ , charge de la particule et  $m$ , sa masse), pour une même énergie accélératrice, la distribution d'agrégats est scindée au cours du temps en paquets d'ions de même rapport  $q/m$  : les plus légers arrivent les premiers sur le détecteur après le parcours du temps de vol.

La résolution du spectromètre à temps de vol est limitée par la dispersion cinétique et spatiale de la distribution initiale d'agrégats. En effet les agrégats étant formés à énergie thermique, ils se présentent avec une dispersion de vitesses dans la zone d'ionisation. La géométrie de la zone d'ionisation est déterminée par l'intersection entre le faisceau laser et le jet de matière, dont l'extension est imposée par les caractéristiques de la détente adiabatique. La non ponctualité de la zone d'ionisation est la source de la dispersion spatiale. La plus grande masse  $m$ , pour laquelle les masses adjacentes ( $\Delta m = \pm 1$ ) sont complètement séparées, définit le pouvoir de résolution du spectromètre. La configuration électrostatique que nous employons est celle dite de Wiley-Mac Laren [Wiley55]. Ces auteurs ont démontré qu'il est possible d'accroître le pouvoir de résolution en utilisant deux zones d'accélération électrostatique : un premier champ de faible amplitude agit sur la focalisation spatiale en donnant la même accélération aux particules ionisées en des points différents. La focalisation cinétique est opérée dans un second temps par un champ plus intense qui tend à réduire la dispersion de vitesses initiale des ions. L'amélioration des deux focalisations aboutit à des contraintes contraires sur plusieurs paramètres du spectromètre comme la taille de la zone d'ionisation, la tension totale, les distances inter-plaques. Il s'agit donc de trouver le meilleur compromis. La meilleure détection obtenue avec cette configuration s'étend jusqu'à environ 10000 *u.m.a.*, avec une résolution de 1000 [deHeer91]. Dans notre cas, la résolution atteinte couramment est de l'ordre de 100 *u.m.a.*.

Pour une spectrométrie encore plus fine, il est possible d'accroître la résolution cinétique en utilisant un miroir électrostatique ou réflectron [Mamyryn73]. Le jet d'ions est replié sur lui-même sous l'action d'un champ électrique répulsif. Pour un paquet d'ions de même rapport  $q/m$ , les ions ayant une vitesse  $v_0 + \Delta v$  arrivent en premier dans la zone de déflexion. Leur temps de séjour dans cette zone étant plus long que celui des ions de vitesse  $v_0 - \Delta v$ , une compensation de la vitesse est réalisée à la sortie du réflectron par un choix judicieux du champ réflecteur. La combinaison des techniques de Wiley-Mac Laren et de miroir électrostatique permet d'atteindre aujourd'hui une résolution théorique allant jusqu'à  $m/\Delta m \sim 150000$  [Bergmann89]. En pratique, la résolution est de l'ordre de  $m/\Delta m \sim 30000$ . Cet instrument est utilisé au sein du groupe par M. Schmidt. En plus d'atteindre une résolution de l'ordre de 10000 *u.m.a.*, son dispositif expérimental possède la spécificité d'ioniser soit par laser soit par décharge électrique les agrégats. La

décharge, située entre le four et la chambre de nucléation, autorise l'ionisation sans chauffage des agrégats et par conséquent prévient toute fragmentation de ces derniers. Le spectre de masse reproduit alors la distribution initiale en sortie de source. Pour exploiter au mieux ces qualités, l'étude des agrégats libres à l'aide de ce temps de vol se concentre sur des tailles plus petites que celles que nous déposons. La nucléation des agrégats d'argent est ici réalisée en ensemençant la vapeur uniquement à l'aide d'hélium, et non d'un mélange. La haute résolution de ce réflectron nous a permis de déterminer précisément la stœchiométrie des agrégats d'argent enrichis en oxydes, non accessible par notre configuration Wiley-Mac Laren comme le montre la figure 1.3.

Dans notre dispositif expérimental, l'ionisation est réalisée à l'aide d'un laser excimère  $KrF$  pulsé à  $15\text{ Hz}$ , délivrant des photons de  $5\text{ eV}$ . La synchronisation de la détection avec l'ionisation permet de définir un zéro temporel pour l'acquisition du spectre qui traduit alors les temps d'arrivée des différents paquets d'agrégats sur le détecteur. Un calcul simple du mouvement des ions dans le temps de vol montre que dans une première approximation ce temps d'arrivée varie comme la racine carrée de la masse :

$$t \sim a + b\sqrt{\frac{n}{q}M_0}$$

où  $n$ ,  $M_0$  et  $q$  sont respectivement le nombre d'atomes constituant l'agrégat, la masse de l'élément et la charge de l'électron,  $a$  et  $b$  étant des paramètres caractéristiques de la configuration du temps de vol. Le vide dans le temps de vol est de quelques  $10^{-8}\text{ mbar}$ .

Nous enregistrons deux types de spectres de masse :

- un spectre « faible flux » pour déterminer la taille de la distribution d'agrégats produite par la source (Fig. 1.4 en haut). L'atténuation du flux de photons permet de prévenir la multi-ionisation et la fragmentation des agrégats. Elle autorise ainsi l'enregistrement d'un spectre en principe représentatif de la distribution d'agrégats neutres qui est déposée. La source à condensation gazeuse produit une distribution pseudo-gaussienne d'agrégats de taille moyenne  $\langle n \rangle$  et de largeur  $\pm \langle n \rangle / 2$ .
- un spectre « fort flux » pour contrôler la composition chimique. Lorsque l'absorption de photons entraîne un excès d'énergie interne, les agrégats relaxent en évaporant des monomères et des dimères. Le spectre de masse est alors décalé vers les petites tailles, les masses successives sont résolues individuellement (ou presque). L'étude des intensités relatives des fragments rend compte de la stabilité des agrégats en fonction de leur taille. Le spectre de masse présenté en bas de la figure 1.4 est caractéristique du comportement bien connu des agrégats métalliques. Les intensités remarquables pour

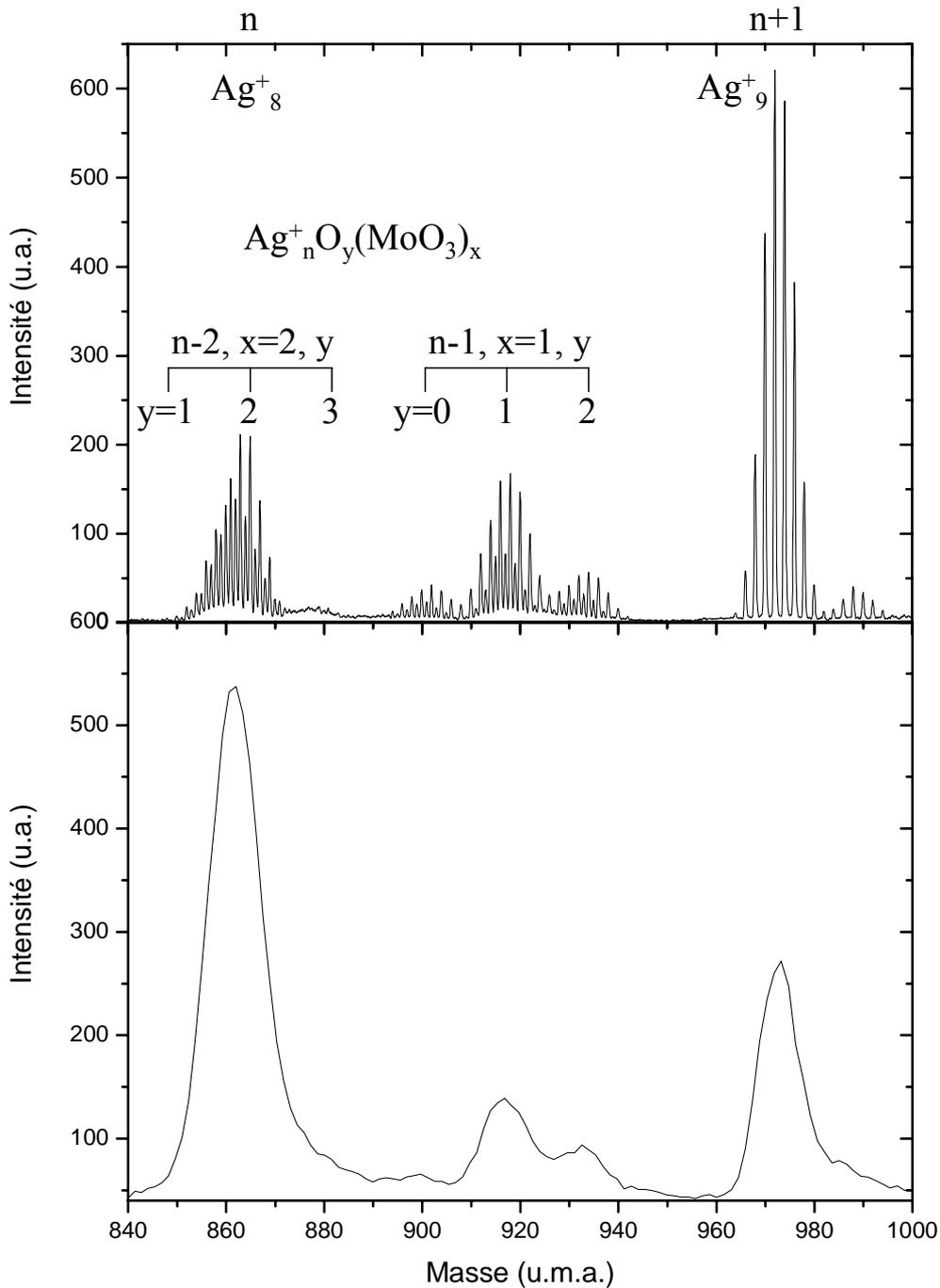


FIG. 1.3 – Portions de spectres de masse (à fort flux laser) d'agrégats d'argent enrichis par recuit laser en molybdate  $[Ag_n O_y (MoO_3)_x]^+$ . En bas : enregistrement effectué sur notre spectromètre en configuration Wiley-Mac Laren. En haut : les mêmes agrégats enregistrés à l'aide du réflectron de M. Schmidt. La haute résolution permet la détermination précise de la stoechiométrie. Considérons  $Ag^+_9$ , constitué d'un seul pic à faible résolution : avec la haute résolution, les 10 pics correspondant aux combinaisons  $C^m_9$  des deux isotopes de l'argent,  $m = 107$  et  $109$  u.m.a., d'intensité relatives 51,84% et 48,16%, sont observables. Notons la quasi coïncidence de  $Ag^+_8$  et  $Ag^+_5 O_2 (MoO_3)_2$ .

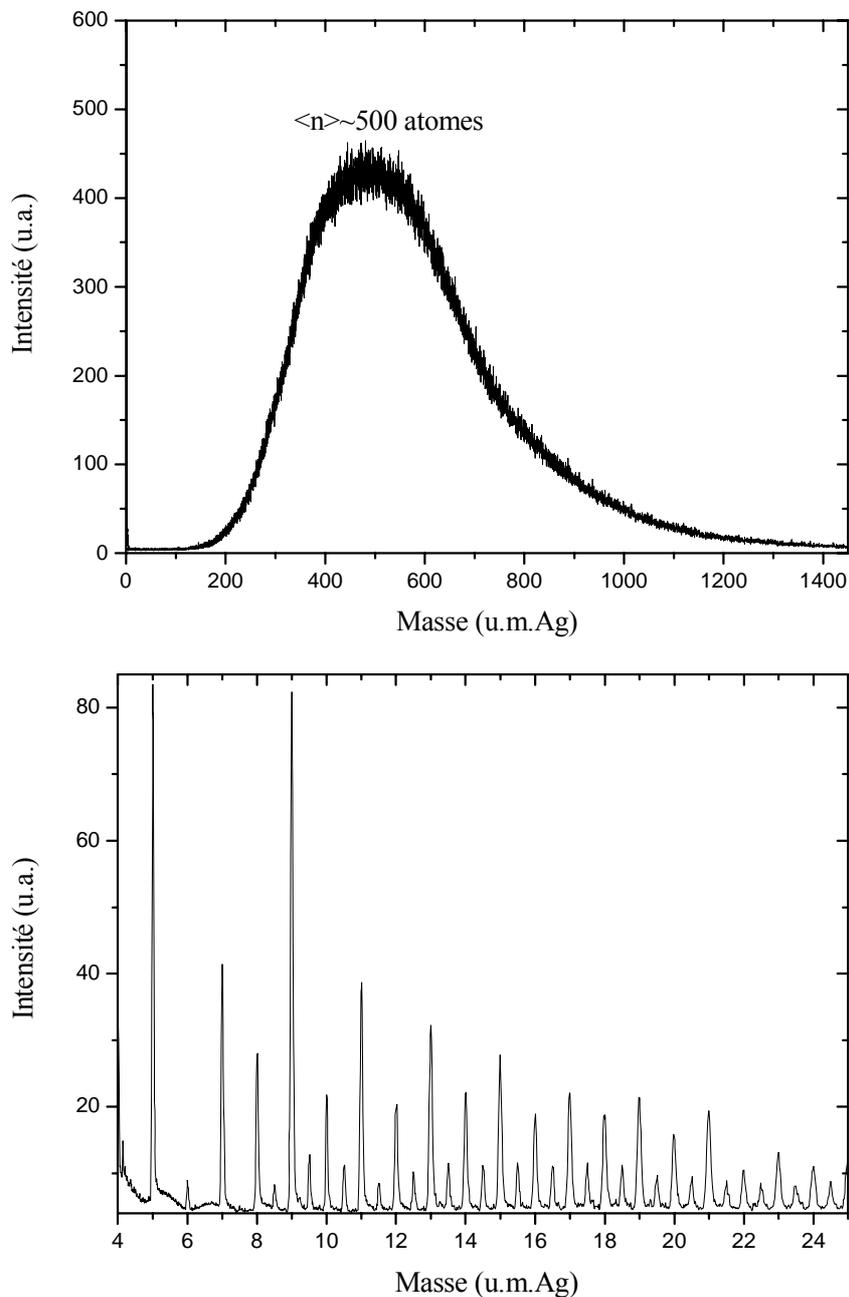


FIG. 1.4 – Spectres de masse par temps de vol des agrégats d'argent. En haut : à faible flux laser, le spectre représente la distribution pseudo-gaussienne des agrégats neutres produite par la source. En bas : à fort flux laser, la fragmentation des agrégats d'argent révèle les effets de couches et l'alternance pair-impair dans l'intensité des tailles successives.

$n = 3, 9, 21$  atomes d'argent, appelées « effets de couches », illustrent la stabilité particulière de ces édifices, formés d'atomes à un électron de valence, pour lesquelles la couche électronique est complètement remplie. De plus l'appariement, au sein des niveaux électroniques, des électrons de spin opposé donne une stabilité plus élevée aux agrégats à nombre pair d'électrons par rapport à ceux à nombre impair. Cet effet induit une alternance pair-impair très prononcée dans l'intensité des pics [Knight84].

### La balance à quartz

La balance à quartz amovible mesure le flux du jet d'agrégats neutres à l'endroit où s'effectue le dépôt. Le principe de celle-ci consiste à détecter la dérive de la fréquence d'oscillation d'un cristal de quartz par la modification de sa masse, lors de la croissance du dépôt. La quantité de matière déposée est appelée taux de couverture et exprimée habituellement en monocouche (MC). Une monocouche représente le rayon atomique moyen d'un atome, défini par rapport à son arrangement dans le solide. On peut donc l'exprimer en fonction de la densité du matériau correspondant :

$$1MC = \frac{3}{4} \left( \frac{AM}{\pi\eta} \right)^{\frac{1}{3}}$$

avec  $A$ , le numéro de masse de l'élément,  $\eta$ , la densité massique du matériau et  $M$ , la masse du nucléon ( $M = 6,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ).

Z	M (u.m.a.)	Densité (atomes/nm <sup>3</sup> )	Densité (kg/m <sup>3</sup> )	Epaisseur équivalente à 1MC (nm)	Nombre d'atomes par m <sup>2</sup>
47	107,87	58,6	10,5.10 <sup>3</sup>	0,254	1,55.10 <sup>19</sup>

FIG. 1.5 – Quelques données pour l'argent.

Dans le cas de l'argent, une monocouche correspond à une épaisseur équivalente de  $0,254 \text{ nm}$ . En mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer la vitesse de croissance des couches déposées ou encore le flux massique.

### 1.1.2 Les caractéristiques et la préparation des échantillons

#### Les monocristaux de HOPG

Les agrégats sont déposés sur des monocristaux de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) selon la direction (0001) et de dimension  $l = 10 \times L = 10 \times h = 1 \text{ mm}$ .

Le graphite est constitué d'un ensemble de feuillets plans dans lesquels chaque atome de carbone est lié à trois voisins par des liaisons covalentes. La liaison inter-feuillets est de type Van der Waals. Chaque plan graphitique, ou graphène, est à structure hexagonale et empilé avec une séquence ABAB : le graphène de type A est décalé par rapport à ses voisins B de sorte que le centre de chaque hexagone de A soit au dessus d'un atome de B. Ainsi il existe pour chaque plan, deux sous-réseaux de sites non équivalents : les sites  $\alpha$  constitués par les atomes ayant un voisin direct dans le plan sous-jacent et les atomes des sites  $\beta$  n'ayant pas de tels voisins (Fig. 1.6).

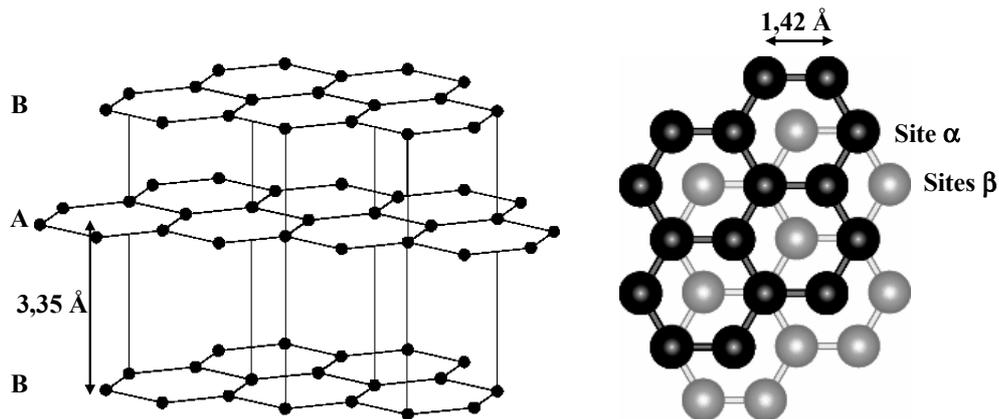


FIG. 1.6 – *Structure cristallographique du graphite.*

La surface des monocristaux présente des terrasses de quelques micromètres carrés délimitées par des marches mono ou multi-plans. La densité de défauts sur les terrasses influe sur les propriétés de mobilité et de nucléation des espèces diffusantes. Il est donc nécessaire d'établir un protocole de traitement des surfaces qui minimise la présence de défauts de manière aussi reproductible que possible. En décorant les défauts par des atomes d'or, Métois et collaborateurs ont étudié la contamination des surfaces de graphite en fonction des conditions expérimentales [Métois78]. Ils ont montré que le nombre de défauts croît avec la présence de charges dans le gaz résiduel de l'enceinte. Cette densité d'ions positifs, proportionnelle à la pression résiduelle, est produite par exemple par la présence des

pompes ioniques et des jauges de contrôle du vide. Toute source créatrice d'ions sur le parcours de l'échantillon doit donc être éliminée. Les auteurs ont également comparé la qualité de surface dans le cas d'un échantillon clivé soit à l'air, soit sous UHV et montré qu'il est possible d'obtenir des surfaces «propres» même dans le cas d'un clivage à l'air à condition d'étuver le graphite sous UHV au moins 5 h à 450°C avant le dépôt. Nous avons choisi cette méthode de préparation qui permet une plus grande souplesse dans la manipulation des échantillons. La densité typique de défauts de nos échantillons après clivage et étuvage reste néanmoins de l'ordre de un par micromètre carré (Fig. 1.7).

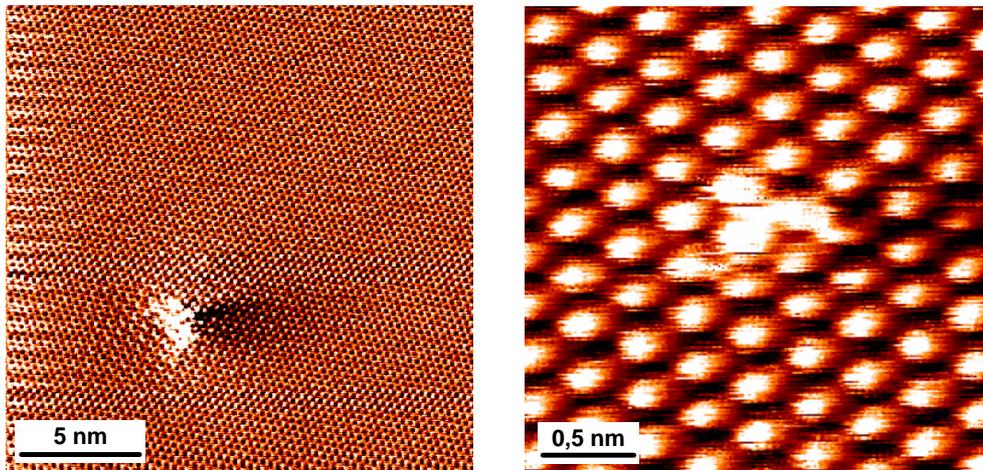


FIG. 1.7 – Images STM avec résolution atomique de défauts du graphite. Deux types de défauts sont observés : ponctuels (à droite) ou étendus (à gauche). Ces défauts piègent les agrégats en diffusion sur la surface. Source [Bréchnac01].

### La préparation des échantillons

Les monocristaux de HOPG sont clivés à l'air à l'aide de ruban adhésif puis fixés mécaniquement par l'intermédiaire de deux lamelles sur un support en molybdène. Ce support est monté sur un porte-échantillon muni de caches (Fig. 1.8 à gauche). Les caches, conçus pour être non jointifs permettent d'effectuer séquentiellement deux dépôts différents sur un même substrat (que ce soit en variant le taux de couverture, le flux, la taille moyenne et/ou la composition chimique des agrégats) et d'obtenir ainsi trois zones distinctes aux caractéristiques différentes, la zone centrale étant la combinaison des deux dépôts (Fig. 1.8 à droite).

Une fois introduit dans l'enceinte UHV où règne une pression de 1 à  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar, le graphite est déposé sur l'étuveur. Celui-ci fonctionne par effet Joule. L'échantillon subit ainsi un étuvage à 550°C pendant 72 heures. Le dépôt est réalisé dans les 12 h suivant l'étuvage. La pression dans la chambre de dépôt en l'absence du

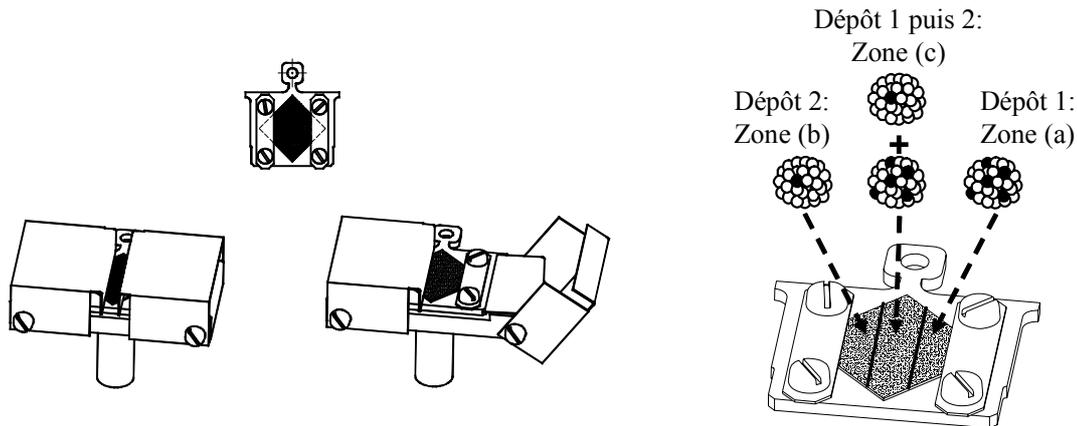


FIG. 1.8 – *A gauche : schéma de montage des échantillons. Le cristal de HOPG est fixé sur un support (en haut) ; le support est inséré dans un porte-échantillon muni de caches amovibles pour permettre des dépôts séquentiels (en bas). A droite : schéma de dépôt séquentiel où la composition chimique est ajustée et des trois zones résultantes sur le substrat.*

flux d'agrégats est de 1 à  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar. L'étuveur sera également utilisé dans les expériences de relaxation thermique afin de recuire les dépôts.

### Le protocole expérimental des dépôts

Notre dispositif nous permet de disposer de deux échantillons par session expérimentale. Le dépôt est effectué à faible énergie («soft-landing»), l'énergie thermique des agrégats d'argent (de l'ordre de  $0,05$  eV/atomes) étant inférieure à l'énergie de liaison des atomes d'argent au sein de l'édifice ( $1,5$  eV). Cette faible énergie de dépôt permet de préserver l'intégrité des agrégats à «l'atterrissage». Les séquences de dépôt sont réalisées selon le protocole suivant :

- contrôle de la distribution de tailles des agrégats, en particulier  $\langle n \rangle$  et de leur composition chimique par spectrométrie de masse à faible et fort flux photonique
- mesure du flux de matière à l'aide de la balance à quartz afin de déterminer le temps de dépôt en fonction du taux de couverture désiré. Le flux est essentiellement ajustable par l'intermédiaire de la température de la source
- dépôt sur la totalité ou une partie du substrat
- mesure du flux d'agrégats et spectrométrie de masse après dépôt.

Cette séquence est répétée pour chacun des dépôts successifs lors d'un dépôt séquentiel.

Une fois l'expérience réalisée, les échantillons sont sortis à l'air ce qui stoppe toute évolution ultérieure. En effet, l'atmosphère ambiante au contact de la sur-

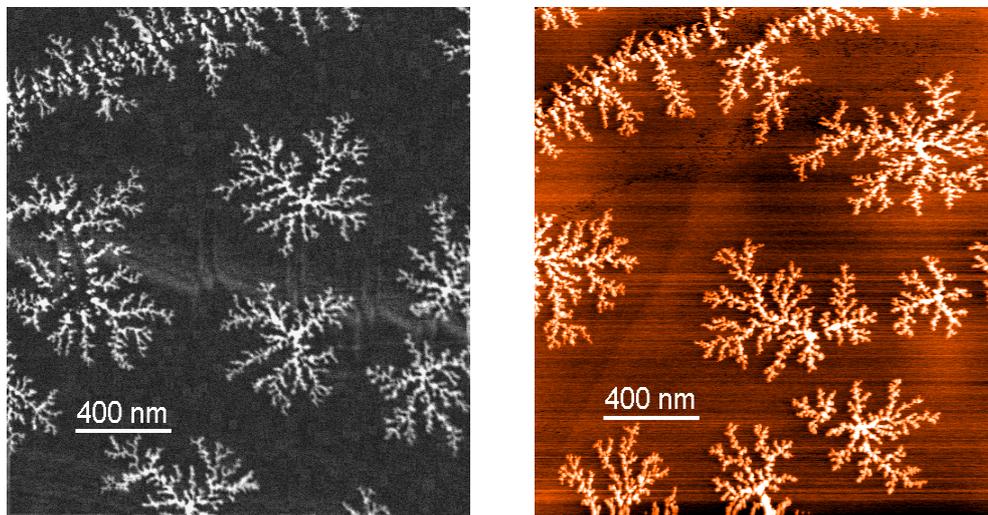


FIG. 1.9 – Comparaison entre imagerie AFM après transfert sous vide (à droite) et imagerie STEM après transfert à l'air (à gauche) de fractales d'antimoine. Aucune modification morphologique de l'échantillon n'est notable.

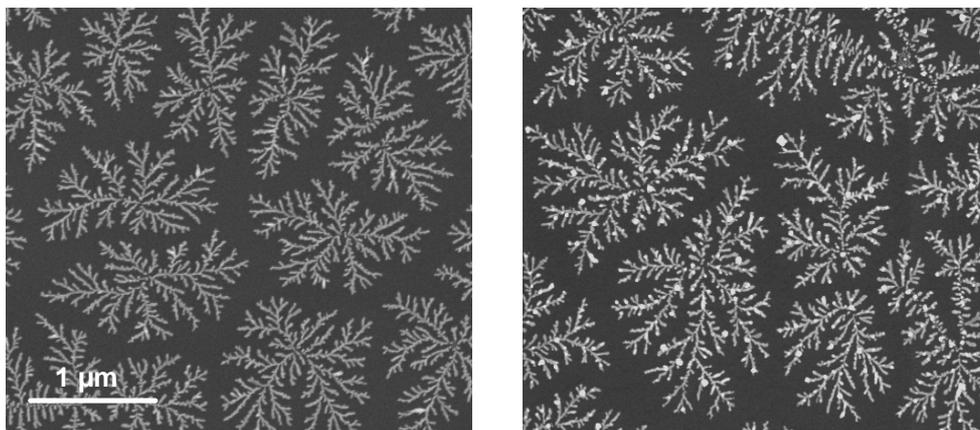


FIG. 1.10 – Images MEB d'un dépôt d'agrégats d'argent sur graphite. A gauche : 2 jours après dépôt. A droite : 2 ans après dépôt.

face crée une couche d'oxydation et de sulfuration qui gèle les processus de diffusion et de relaxation des structures sans pour autant modifier leur morphologie. Nous avons vérifié ce fait en comparant, pour un même échantillon, les images obtenues au microscope AFM après transfert sous vide et au microscope électronique après transfert à l'air (Fig. 1.9) et dans ce dernier cas, à plusieurs époques de son vieillissement (Fig. 1.10). En réalité, l'échantillon est modifié à long terme mais la fenêtre de temps correspondante est largement supérieure au temps qui s'écoule habituellement entre la réalisation du dépôt et son observation.

L'intervalle de temps entre le début du dépôt et la sortie à l'air définit ainsi une fenêtre de temps d'observation pour les processus considérés. Autrement dit si on connaît les dynamiques de ces processus, nous sommes libres de choisir à quel instant nous arrêtons l'histoire du dépôt. La liberté est un concept emprunté de subjectivité : la plus petite fenêtre d'observation qui nous est accessible est en fait d'une dizaine de minutes en fonction des temps de dépôt, variant typiquement de 30 s à 10 min pour les expériences qui seront présentées. En effet, il faut y ajouter le temps minimum nécessaire au transport de l'échantillon dans le sas de sortie et à sa remise à la pression atmosphérique.

Les échantillons sont alors prêts à être imagés.

## 1.2 Les outils d'imagerie des dépôts

L'évaluation du pouvoir de résolution des microscopes optiques a démontré leur inaptitude à l'observation du monde submicronique. Il n'a été possible de dépasser cette limite qu'en tenant compte de la nature ondulatoire des particules. Si on considère un électron accéléré dans le vide par une différence de potentiel, la longueur d'onde de de Broglie associée peut être inférieure aux distances interatomiques, ce qui place l'électron comme sonde privilégiée du nanomonde. Les instruments utilisés aujourd'hui, et pour beaucoup disponibles sous une forme commerciale, sont le fruit d'une évolution progressive sur plusieurs décennies ; les avancées techniques, en particulier en matière de balayage et de positionnement précis ayant été souvent en retard sur la conception théorique.

Les dépôts sont analysés à l'aide de deux types de microscopie : la microscopie électronique à balayage, en réflexion (MEB) ou en transmission (MEBT ou STEM en anglais) et la microscopie en champ proche, essentiellement la microscopie à force atomique (AFM).

### 1.2.1 La microscopie électronique à balayage

Le premier microscope électronique fut réalisé en 1932 par Max Knoll et Ernst Ruska (ce dernier vit son travail récompensé par le prix Nobel de physique en 1986). Les images obtenues présentaient une résolution de quelques dizaines de

nanomètres. Depuis lors ce type d'instrument s'est considérablement développé, grâce à sa souplesse d'emploi et à la résolution spatiale atteinte (les meilleurs instruments au monde possèdent une résolution inférieure au nanomètre). Ils peuvent être classés en deux catégories selon qu'ils fonctionnent en mode réflexion ou transmission. Pour cette seconde famille, différents dispositifs sont généralement ajoutés au montage du microscope en vue d'analyses de diffraction ou de pertes d'énergie.

Dans les deux cas, les microscopes électroniques présentent un certain nombre d'éléments communs, à savoir :

- un dispositif de pompage
- un canon à électrons : pour les microscopes que nous avons utilisés, il s'agit de sources à effet de champ. Le faisceau d'électrons est extrait par effet tunnel de l'extrémité d'une pointe métallique en appliquant une différence de potentiel entre la pointe et une anode
- une colonne d'«optique» électronique, constituée de lentilles électrostatiques et magnétiques dont le rôle est d'accélérer les électrons et de focaliser le faisceau
- une enceinte, située à la sortie de la colonne, munie d'un porte-échantillon monté sur une platine permettant la translation et la rotation du spécimen à étudier
- un système de détection des électrons et de conversion du signal : les électrons après interaction avec le spécimen sont collectés et détectés à l'aide d'un système scintillateur-photomultiplicateur.

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est construite point par point lors du déplacement d'un faisceau d'électrons monocinétiques sur l'échantillon à étudier. Le prototype du premier microscope électronique à balayage fut conçu par M. Knoll et M. von Ardenne en 1939. Le signal électronique recueilli traduit l'interaction entre les électrons du faisceau primaire et le spécimen via les processus de diffusion élastique et inélastique.

### En mode réflexion

La microscopie à balayage en mode réflexion (MEB) utilise le faisceau réfléchi par l'échantillon. Le signal collecté est constitué des électrons émis par la surface à la suite de son interaction avec le faisceau incident dont l'énergie est de quelques dizaines de kilovolts.

Lors de collisions inélastiques, certains électrons primaires cèdent une partie de leur énergie aux atomes. Si l'énergie d'excitation transférée est suffisante, elle provoque l'ionisation des atomes par éjection d'électrons «secondaires». Les électrons secondaires, émis de façon isotrope, possèdent une énergie relativement faible, en moyenne 2 à 5 eV même si leur gamme énergétique s'étend jusqu'à 50 eV. Ils sont très sensibles aux collisions élastiques et inélastiques qu'ils sont sus-

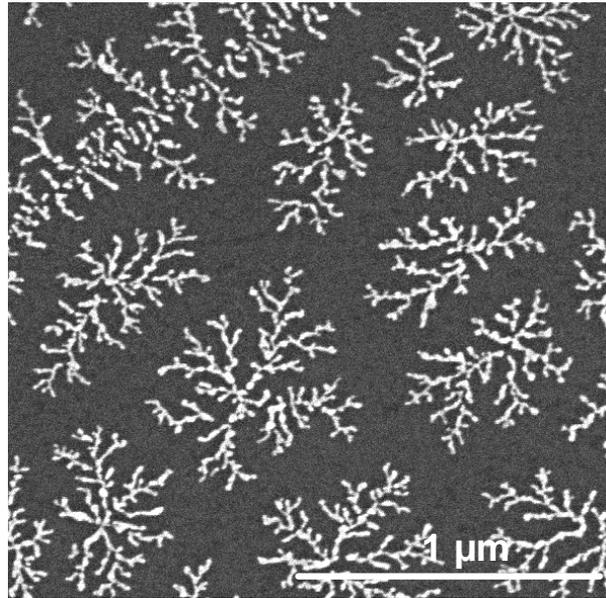


FIG. 1.11 – *Image MEB de fractales d'argent.*

ceptibles de subir eux-même lors de leur parcours au sein de l'échantillon. Ainsi seuls ceux issus d'une zone peu profonde, de l'ordre de quelques nanomètres, peuvent s'extraire de la surface du spécimen. Accroître l'énergie cinétique des électrons incidents en augmentant la tension accélératrice permet donc dans une certaine mesure de varier l'épaisseur sondée mais l'imagerie en électrons secondaires est fondamentalement une technique de surface. Le volume d'émission des électrons secondaires étant celui d'excitation, la résolution du microscope est donc le diamètre du faisceau. Le rendement des électrons secondaires est fonction de l'angle d'incidence du faisceau primaire. Les images obtenues se présentent alors sous la forme d'un contraste topographique, les pentes étant plus lumineuses que les plats (edge enhancement). L'émission isotrope crée un contraste de hauteur.

L'imagerie en électrons secondaires est la plus courante, mais il est également possible d'utiliser une autre source de signal composée des électrons rétrodiffusés par les collisions élastiques, qui se déplacent en trajectoire rectiligne avec une énergie proche de celle des électrons primaires. Leur rendement, peu sensible à l'inclinaison, est principalement dicté par la nature chimique des éléments intéressés et permet d'obtenir un contraste chimique (ou contraste en  $Z$ ) de l'échantillon : les zones étant d'autant plus lumineuses qu'elles contiennent des atomes lourds mais apparaissant plates. Provenant d'un volume d'excitation plus important, la résolution de l'imagerie en électrons rétrodiffusés est dégradée d'un facteur dix environ par rapport à celle en électrons secondaires.

Le microscope à balayage en réflexion que nous avons utilisé est un FEI FEG

XL30S de la marque Philips. Il est muni d'une pointe à effet de champ en hexabromure de lanthane  $LaB_6$  qui peut être portée à une tension accélératrice de 0,2 à 30  $kV$ . Sa résolution maximale est de 1  $nm$  à 30  $kV$  et 20  $pA$  (le courant de sonde peut varier de 1  $pA$  à plus de 25  $nA$ ). La pression est de  $10^{-9}Pa$  au niveau de la pointe et de  $10^{-5}Pa$  dans la zone où se situe l'échantillon. Le porte-échantillon est compatible avec les supports de nos substrats, ce qui réduit les risques d'altération des dépôts par trop de manipulations. La grande majorité des images a été réalisée avec une tension de 5  $kV$ , une sonde de 3  $nm$  de diamètre et une distance de travail de 5  $mm$ . La distance de travail, qui représente la distance surface-détecteur, est un paramètre important pour l'intensité du signal collecté puisqu'elle détermine l'angle solide de détection. Par la simplicité de son fonctionnement et l'amplitude de déplacement de la platine, le MEB permet l'observation de nombreuses régions de l'échantillon et l'enregistrement d'un grand nombre d'images à divers grossissements. Une étude des caractéristiques d'ensemble du dépôt (homogénéité, densité d'îles) ainsi qu'une étude plus locale de chaque île (dimensions, morphologie) sont ainsi possibles avec cet instrument.

### En mode transmission

En microscopie par transmission, on utilise le faisceau d'électrons après sa traversée de l'échantillon. Il est donc nécessaire de disposer d'échantillons suffisamment minces pour être transparents aux électrons, c'est-à-dire que le nombre d'interactions subies n'entraîne qu'un ralentissement négligeable des électrons, afin de les recueillir après leur traversée du spécimen. L'énergie des électrons incidents doit donc être plus élevée que pour la microscopie en réflexion.

Les électrons ayant subis des diffusions élastiques sont déviés de façon significative, ce qui a pour conséquence d'ouvrir angulairement le faisceau d'électrons incidents, initialement parallèle. La collecte s'effectue à l'aide d'un diaphragme placé à la sortie de l'échantillon ne sélectionnant qu'une fraction des électrons transmis. On discrimine ainsi les différentes zones de l'échantillon par leur pouvoir diffuseur et l'image construite se présente alors sous un contraste dit d'absorption. La fraction du faisceau faiblement déviée est recueillie sur un détecteur annulaire à fond clair (BF pour Bright Field) alors que les électrons présentant un grand angle de déviation sont recueillis en fond sombre (détecteur HADF pour High Angle Dark Field). La section différentielle d'absorption étant proportionnelle au carré du numéro atomique et à l'épaisseur des régions traversées, le mode HADF est particulièrement utilisé pour les échantillons à fort contraste d'absorption. Ainsi pour des dépôts d'argent sur graphite, les images présentent des zones claires sur un fond sombre, l'argent ( $Z = 47$ ) étant plus lourd que le graphite ( $Z = 6$ ) (Fig. 1.13).

Au lieu d'observer l'image formée, on peut s'intéresser à la diffraction des électrons. En se plaçant dans le plan focal de l'objectif et non plus dans le plan

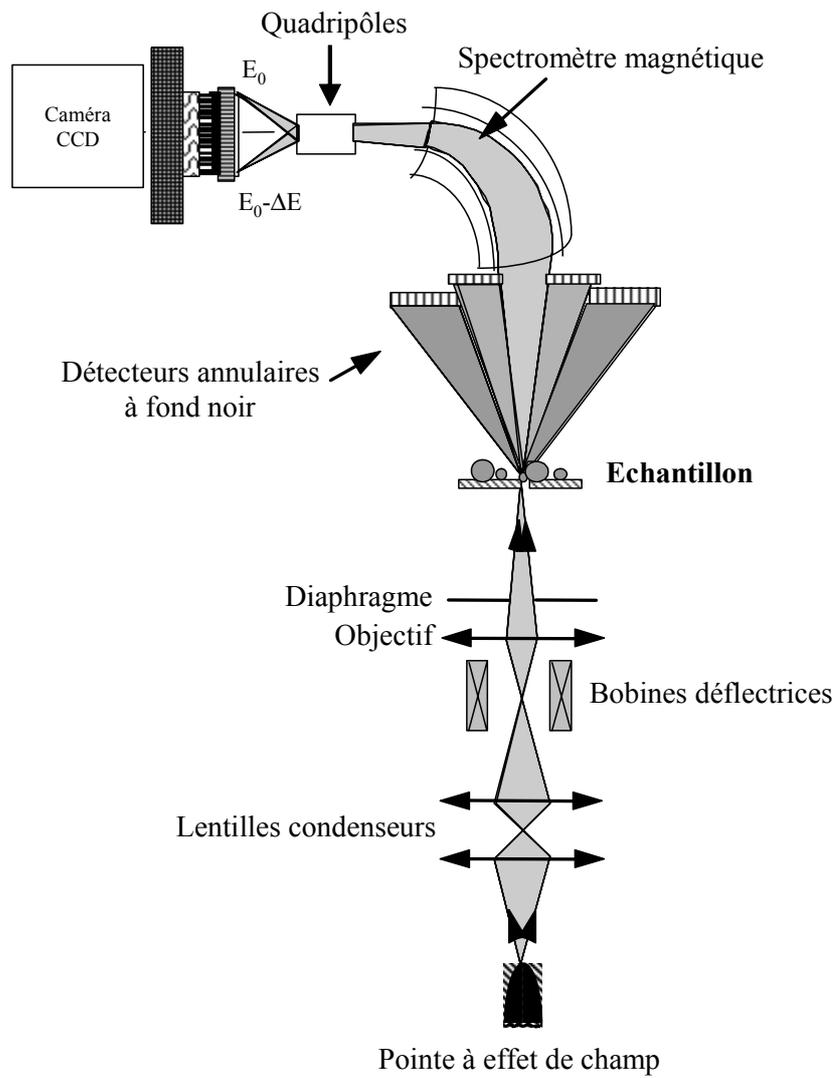


FIG. 1.12 – Schéma de principe du STEM associé à un spectromètre de pertes d'énergie.

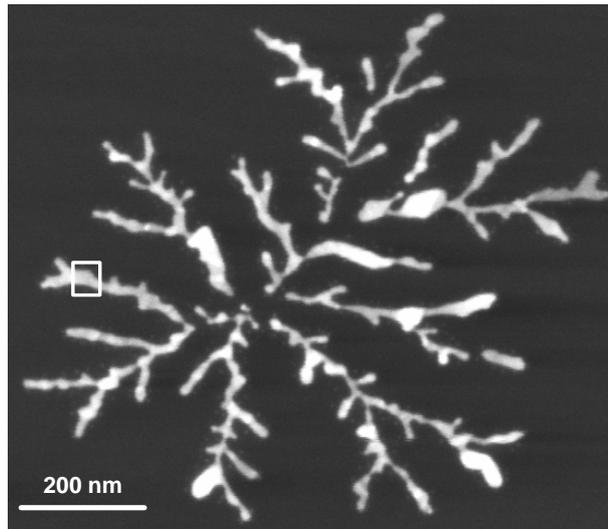


FIG. 1.13 – Image STEM d'une fractale d'argent en mode HADF.

image, on obtient la figure de diffraction. On peut alors visualiser les directions dans lesquelles vont les électrons et ainsi caractériser les cristaux (type de symétrie, distances interatomiques. . .).

Les diffusions inélastiques se produisent naturellement aussi sur le parcours du faisceau. Les électrons incidents de haute énergie transfèrent une partie de leur énergie primaire en portant l'échantillon, et les atomes qui le constituent, dans un état excité. Ils quittent l'échantillon avec une énergie inférieure, cette diminution correspondant aux états d'excitation caractéristiques des atomes du matériau, mais peu déviés. On conçoit ainsi que mesurer les pertes d'énergie subies par les électrons incidents puisse identifier les éléments avec lesquels ils ont interagi. Partant de ce principe, la spectroscopie de pertes d'énergie, ou EELS, a été développée pour l'analyse chimique des échantillons. Un spectromètre placé au-delà du plan image disperse les électrons en fonction de leur vitesse à l'aide d'un prisme et d'un quadripôle magnétiques. Le faisceau est recueilli sur une barrette de détecteurs qui permet un comptage en parallèle d'un grand intervalle d'énergie. La combinaison du spectromètre à pertes d'énergie et des détecteurs annulaires permet ainsi d'allier imagerie et analyse chimique pour obtenir une cartographie chimique du spécimen.

L'analyse chimique des échantillons a été réalisée en collaboration avec le groupe de C. Colliex du Laboratoire de Physique des Solides à Orsay, qui est équipé d'un STEM Vacuum Generators HB501 (Fig. 1.12). Les pressions sont de l'ordre de  $10^{-11}$  mbar au niveau de la pointe et de  $10^{-8}$  mbar au niveau de l'échantillon. La pointe de tungstène à effet de champ et les lentilles électromagnétiques

permettent d'obtenir un faisceau d'électrons monocinétiques de  $100\text{ keV}$  d'énergie, avec une dispersion de l'ordre de  $0,1\text{ eV}$ . La sonde électronique est très fine,  $0,5$  à  $1\text{ nm}$  de diamètre et de grande brillance. Le STEM est associé à un spectromètre PEELS (P signifiant détection Parallèle) pour la cartographie chimique des échantillons. Le spectromètre est monté de telle sorte que son point objet coïncide avec le point irradié par les électrons primaires sur le spécimen. Le signal est recueilli simultanément sur un réseau de 1024 détecteurs semi-conducteurs. Ainsi pour une zone subnanométrique, le spectre complet de pertes d'énergie couvrant une gamme de quelques eV à quelques milliers d'eV peut être enregistré avec un temps d'acquisition de l'ordre de la seconde et une résolution de  $0,5\text{ eV}$ . Un exemple de spectre de pertes d'énergie est donné en figure 1.14. Il a été acquis sur une portion de fractale d'argent (zone encadrée de la Fig. 1.13) et montre le signal de pertes d'énergie de l'argent superposé à celui du graphite. On remarque que malgré le transfert à l'air de l'échantillon nécessaire pour l'analyse, ce spectre ne présente aucune signature de l'oxygène (l'énergie du seuil  $K$  de l'oxygène se situe à  $532\text{ eV}$ ).

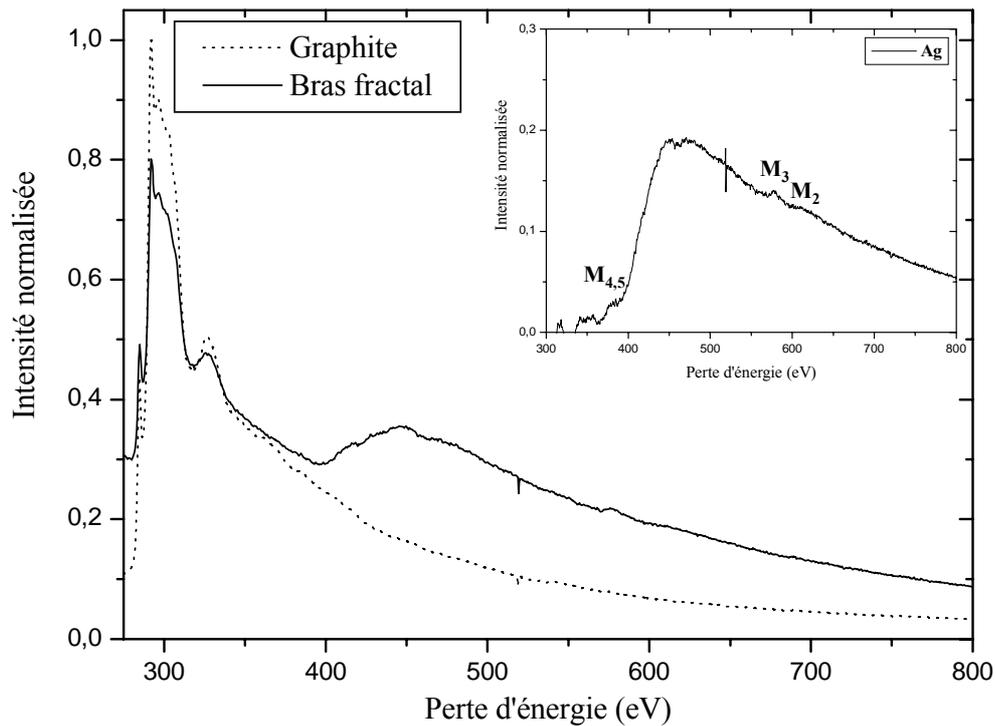


FIG. 1.14 – Spectres de pertes d'énergie enregistrés sur l'objet de la figure 1.13. En pointillés : spectre de référence du graphite seul. En trait plein : spectre d'une portion de la fractale. La différence entre les deux spectres est le signal EELS de l'argent (en encart). Le spectre ne révèle pas la présence d'oxygène malgré le transfert à l'air de l'échantillon.

Comme nous l'avons rappelé précédemment, cette technique de microscopie n'est adaptée qu'aux échantillons minces. Nos dépôts tels qu'ils se présentent sont trop épais pour être observés directement en transmission. De plus les dimensions du porte-échantillon du STEM utilisé n'acceptent que des supports de 3 mm de diamètre. Nous sommes donc contraints d'adapter la configuration de nos échantillons. On utilise pour cela des grilles de cuivre de 3 mm de diamètre à quadrillage carré (100 carreaux par mm) que l'on colle sur les échantillons (colle Araldite à prise lente). Cette manipulation se fait sous air conditionné à température fixée afin de préserver une bonne viscosité de la colle. Un mélange en quantités égales de résine et de durcisseur est réparti de façon homogène sur une plaque de verre. On y dépose les grilles qui seront ensuite disposées sur la surface de l'échantillon. Pour un dépôt, cinq grilles sont en moyenne collées. Elles sont retirées vingt-quatre heures plus tard. Lors du tirage, la structure lamellaire du graphite permet l'arrachage des feuillets supérieurs. Ils ne doivent pas être trop épais pour permettre la transmission des électrons. Nous n'avons pas encore trouvé d'alternative à cette technique qui est peu satisfaisante car les déchets sont nombreux : grilles avec une mauvaise répartition de colle ou avec peu ou trop de graphite. Sans compter, les risques de contamination des dépôts par diffusion de la colle qui pourrait engendrer des modifications de la répartition et de la morphologie des nanostructures ainsi qu'un signal parasite pour l'analyse chimique. De plus cette méthode, qui est destructive pour les échantillons, n'est pas un bon mode de stockage des dépôts, le graphite se décollant souvent après quelques mois.

### 1.2.2 La microscopie en champ proche : le microscope à force atomique

Le principe des microscopes en champ proche, développés par G. Binnig dans les années 80, est de déplacer une pointe à quelques angströms en regard d'une surface à étudier et d'enregistrer à chaque étape du déplacement, le signal issu de l'interaction entre la pointe et l'échantillon. Dans le cas du microscope à force atomique, ou AFM, on détecte la force, attractive ou répulsive, subie par la pointe, alors qu'en microscopie à effet tunnel (STM), le signal recueilli est le courant tunnel créé par la différence de potentiel appliquée entre la pointe et l'échantillon. N'ayant fait appel qu'à l'AFM, nous présentons uniquement cet outil (Fig. 1.15).

L'élément clé de ce microscope à sonde locale est la pointe. Celle-ci doit posséder une extrémité de dimension atomique et sa composition chimique est choisie pour les propriétés de dureté qu'elle lui confère. Dans notre cas nous avons utilisé du nitrure de silicium pour l'AFM Omicron dont nous disposons. La pointe est fixée à l'extrémité libre d'un microlevier, appelé cantilever, dont la face arrière est recouverte d'une fine couche d'or. Le cantilever doit posséder soit une grande

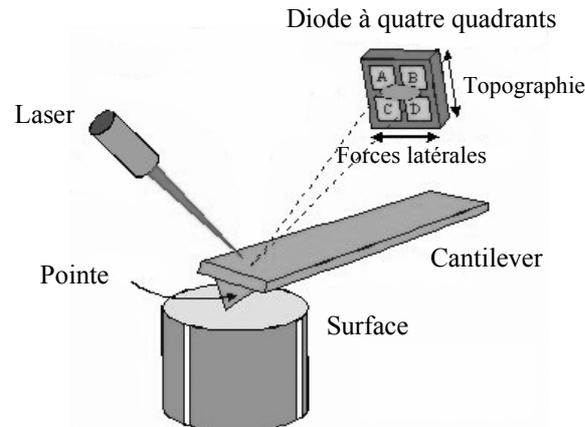


FIG. 1.15 – *Principe de fonctionnement du microscope à force atomique.*

fréquence de résonance soit une faible raideur en fonction du mode opératoire choisi. Un faisceau laser, focalisé sur la face dorée est réfléchi sur le détecteur constitué d'une photodiode partagée en quatre parties (quadrants) pour la détection des déplacements latéraux et transversaux. L'alignement est tel que lorsque l'interaction pointe-surface est nulle, l'intensité lumineuse est également répartie sur les quatre quadrants. La force exercée entre la pointe et la surface entraîne une déflexion du cantilever qui se traduit par un déplacement de la tâche de réflexion sur les quatre quadrants ; la variation de courant sur chaque segment de la diode étant proportionnelle à la force appliquée. Les forces mises en jeu sont les forces électrostatiques (dans le cas d'une pointe ou d'une surface chargée), les forces de capillarité (s'il y a du liquide sur la surface) et les forces de Van der Waals.

Selon les appareils utilisés, le déplacement est effectué soit via la pointe, soit via la surface (parfois les deux). Dans notre cas, la surface est solidaire d'un système à base de transducteurs piézo-électriques, qui assurent à la fois un balayage en  $X$  et  $Y$  (dans le plan de la surface), et le mouvement en  $Z$  (perpendiculairement à la surface). La pointe peut être mise en vibration à une fréquence  $\nu$ . Il existe donc quatre degrés de liberté pour une pointe AFM :  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  et  $\nu$ . Certains modes de mesure nécessitent la régulation de l'altitude de la pointe. Cela est fait en comparant le signal mesuré au signal d'asservissement. Le signal d'erreur est alors renvoyé au système piézo-électrique et l'altitude de la pointe est modifiée en conséquence.

Les deux modes principaux de fonctionnement de l'AFM sont les modes dits contact et non-contact. Dans le mode contact, la pointe est en contact physique avec la surface, exerçant une certaine force, et la boucle de contre-réaction agit sur le piézo-électrique vertical pour garder la déflexion constante lors du balayage. Les mouvements de la pointe traduisent alors directement les variations de hauteur de la surface et permettent une étude topographique de l'échantillon. Dans le

mode non-contact, la pointe est placée à quelques angströms de l'échantillon et le cantilever est excité à sa fréquence propre. Lors du balayage, la variation de la distance pointe-surface et/ou de la nature de l'interaction (dans le cas de matériaux hétérogènes, par exemple) entraîne une variation de l'amplitude et de la phase des oscillations. L'asservissement est fait sur l'amplitude de vibration : l'altitude  $Z$  est ajustée afin de maintenir l'amplitude de vibration du cantilever constante.

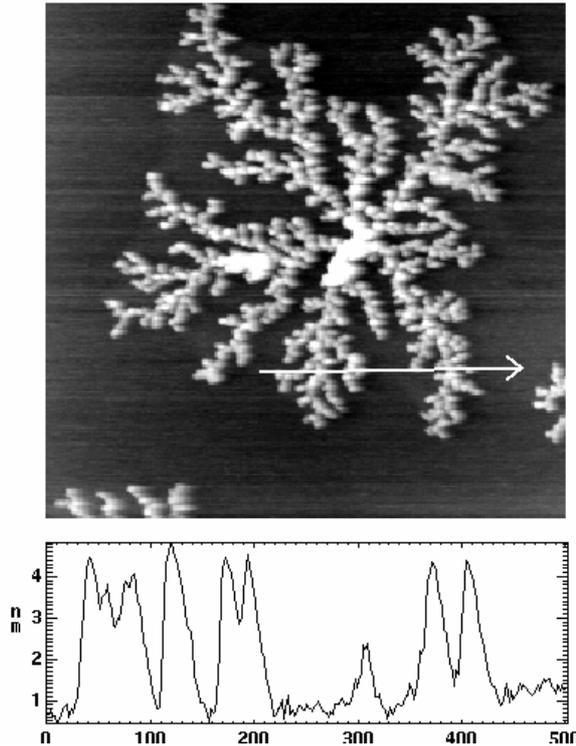


FIG. 1.16 – *En haut : image AFM ( $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ ) d'une fractale d'antimoine. En bas : profil de l'objet réalisé le long de la flèche. La hauteur des bras est ici de l'ordre de 3 nm.*

L'AFM est l'instrument de prédilection pour la mesure de la hauteur des nanostructures (Fig. 1.16). La taille et la forme de la pointe limitent la résolution latérale. En effet les pointes présentent à leur extrémité un rayon de courbure d'au moins 10 nm pour les plus fines. Les dimensions transverses des objets étudiés s'en trouvent élargies, convoluées par la taille de la pointe et toute sous-structure (interstices par exemple) de dimension inférieure à celle de la pointe ne peut être sondée. De plus, il est délicat d'imager des structures faiblement liées au substrat : dans le mode contact, l'interaction entre la pointe et l'objet perturbe celui-ci, qui peut être dégradé ou déplacé avec le balayage. Cet effet, bien que

fort utile lorsqu'il s'agit d'organiser des nanostructures sur une surface, altère voire interdit l'acquisition d'images de qualité. En mode non contact, le risque est plus faible mais la distance objet-pointe étant plus grande, la résolution s'en trouve affectée.

## Chapitre 2

# Le dépôt d'agrégats métalliques préformés sur surface : diffusion, nucléation, croissance, restructuration

*"Partout où le hasard semble jouer à la surface, il est toujours sous l'empire de lois internes cachées, et il ne s'agit que de les découvrir."*

F. Engels, extrait de *Ludwig Feuerbach*.

Les outils instrumentaux maintenant explicités, il est temps de faire place à l'expérience : quelles sont les morphologies engendrées lorsque des agrégats sont déposés sur une surface ? De quels mécanismes résultent-elles ? Peut-on les piloter à priori ?....

Quelle que soit la nature de la surface et de l'agrégat considérés, les structures observées lors de ce type d'expériences procèdent de la succession des processus suivants :

- la diffusion des agrégats sur la surface
- la nucléation des espèces diffusantes sur des défauts de surface ou par collisions entre elles
- la croissance d'une île autour du centre de nucléation par arrivées successives des agrégats
- la relaxation éventuelle de cette île vers une forme d'équilibre.

La cinétique associée à chacun de ces processus étant fortement liée à la taille des agrégats, les considérations dynamiques sont essentielles à la caractérisation morphologique.

Dans ce chapitre, nous tentons d'apporter une vue d'ensemble des concepts liés à ces processus, qui constituent les fondements des problématiques associées à la croissance de couches minces. Nous nous attachons à les décrire dans le cadre

du dépôt sur surface d'agrégats préformés. Néanmoins ceux-ci ayant fortement bénéficié des connaissances acquises par l'étude du dépôt atomique, des retours à ces systèmes moins complexes sont effectués lorsqu'ils s'avèrent nécessaires. Cette présentation n'a pas pour prétention de donner au lecteur, en quelques pages, une revue exhaustive des connaissances dans ce domaine, entier et en continuelle évolution, de la physique des solides mais d'en expliciter les bases pour aider à la compréhension des expériences menées au cours de ce travail de thèse.

## 2.1 De la diffusion des atomes à celle des agrégats sur une surface : rappel historique

Le dépôt d'atomes sur surface fut la première voie explorée pour la croissance de couches minces nanostructurées. Dans le cas d'un dépôt à faible énergie cinétique, les atomes diffusent sur le substrat qui se présente comme une surface de potentiel possédant des minima (puits) et des maxima (barrières) locaux. Les atomes migrent par sauts successifs de sites en sites à la recherche d'une position énergétiquement plus favorable. Pour que le déplacement ait lieu, il est nécessaire que les atomes possèdent une énergie suffisante pour surmonter les barrières de potentiel. La diffusion atomique est donc fortement sensible à la température du substrat : très lente à basse température, elle s'active au-delà d'un seuil pour devenir de plus en plus rapide. La surface doit néanmoins être maintenue à une température inférieure à celle correspondant au processus d'évaporation.

La succession d'un grand nombre de ces sauts donne lieu à une trajectoire erratique des atomes : on parle de diffusion brownienne. On peut alors considérer que lorsque l'atome est déposé, il explore, dans un temps  $t$  autour de son point d'arrivée, une surface délimitée par le cercle de rayon [Diu89] :

$$x = \sqrt{4D_{at}t} \tag{2.1}$$

où  $D_{at}$  est le coefficient de diffusion atomique<sup>1</sup> et s'exprime sous la forme :

$$D_{at} = D_{0at} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right)$$

avec  $k_b$  la constante de Boltzmann. Le préfacteur  $D_{0at}$ , associé au paramètre de maille du réseau cristallin de la surface et à la fréquence de saut de l'atome, est considéré comme peu dépendant de la température.  $\Delta E$  est la hauteur du puit de potentiel à surmonter, appelée énergie d'activation. Le terme exponentiel

---

<sup>1</sup>ici  $D_{at}$  est le coefficient de diffusion de traceur, c'est-à-dire qu'il s'attache à décrire le mouvement d'une particule particulière. Il existe une seconde définition du coefficient de diffusion, extraite de l'équation de transport de Fick pour l'évolution de la densité [Fick55]. Ces deux définitions sont équivalentes dans le cas d'une impureté diluée sur une surface.

montre que le coefficient de diffusion est fortement couplé avec l'énergie de liaison entre l'atome et le substrat et la température  $T$  de ce dernier.

Lors de la diffusion d'un grand nombre de particules déposées sur la surface, une liaison entre deux atomes peut se former à la suite d'une collision et il faut dès lors considérer le coefficient de diffusion associé à la nouvelle molécule formée. L'énergie nécessaire alors pour déplacer cette molécule est supérieure à celle pour l'atome isolé. Ces considérations ont amené à souvent estimer le dimère d'atomes comme le germe stable, c'est-à-dire qu'à partir de cette taille, la molécule ou l'île formée ne diffuse pas. Dans ce cas, la diffusion d'agrégats formés de plusieurs dizaines ou centaines d'atomes semble d'autant plus improbable. Mais contrairement aux idées induites par les expériences de dépôt d'atomes sur surface, les agrégats ont montré des propriétés de diffusion inattendues. Ainsi en 1971, Masson et collaborateurs mettent en évidence la migration brownienne de cristallites d'or sur une surface de KCl(100) en relevant le rôle de la température et de la relation d'épitaxie entre l'espèce diffusante et le substrat [Masson71]. Le caractère aléatoire de la diffusion des agrégats, c'est-à-dire l'existence d'un libre parcours moyen tel que définit par l'équation 2.1 permet d'attribuer un coefficient de diffusion  $D$  à ces espèces. Leurs travaux montrent également que les propriétés de migration diffèrent selon la taille des cristallites. L'étude de la diffusion des agrégats en fonction de la température révèle un comportement selon une loi d'Arrhenius et on peut alors considérer l'agrégat comme un «super-atome» avec un coefficient de diffusion propre qui s'exprime de façon analogue au cas atomique :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right)$$

et de façon générale :

$$D_0 = \frac{D_{0at}}{n^\alpha}$$

où  $n$  est le nombre d'atomes qui constituent l'agrégat et  $\alpha$ , un exposant positif. Ainsi  $D$ , de même que dans le cas de la diffusion atomique, est intimement lié à la température et à l'interaction entre l'espèce diffusante et le substrat. Mais si  $\Delta E$ , également fonction de la taille, peut être ici considéré comme une énergie d'activation pour le déplacement, sa description physique n'est pas aussi explicite que dans la situation atomique. Contrairement au cas des atomes, les mécanismes de diffusion possibles sont nombreux. Leur description microscopique est complexe et  $\Delta E$  et  $\alpha$  ne sont calculables que dans des situations très simplifiées.

Il s'en suivit alors une longue série d'études, plus théorique qu'expérimentale, pour quantifier et surtout comprendre les mécanismes entraînant le déplacement des agrégats. Ces études montrent d'une part que la variation du coefficient de

diffusion avec la taille de l'agrégat via l'exposant  $\alpha$  est une signature du mécanisme de diffusion mis en jeu ; et d'autre part que le mécanisme dominant pour la diffusion varie en fonction de la taille de l'agrégat [Khare95] [Morgenstern95] [Soler96].

En fonction de la relation d'épitaxie du système agrégat-surface, de la taille des agrégats ou encore de la température du substrat, des mécanismes très divers ont été envisagés, que l'on peut séparer en deux grandes familles de migration : le déplacement par mouvement individuel des atomes composant l'agrégat ou par déplacement collectif. Nous allons maintenant détailler ces différents processus en présentant tout d'abord le cas des agrégats bidimensionnels qui présentent souvent une forte relation d'épitaxie avec le substrat. Nous nous intéressons ensuite au cas où le collage de l'agrégat avec la surface est faible et qui correspond principalement à la situation rencontrée pour les agrégats tridimensionnels ou présentant un fort désaccord de maille avec le réseau du support. Il est à noter que le terme agrégat représente ici soit des agrégats déposés soit des îles sur le substrat (en particulier dans les expériences de dépôt d'atomes).

### 2.1.1 La diffusion des agrégats bidimensionnels

L'étude des propriétés de diffusion des agrégats bidimensionnels est celle qui a le plus bénéficié des efforts théoriques et expérimentaux de part son rôle dans l'élaboration des couches minces. De plus, son approche est plus ancienne que pour le cas des agrégats 3D puisqu'elle a débutée avec les expériences de dépôt d'atomes. Leur migration s'effectue soit par mouvement individuel des atomes les constituant, en ce sens que le déplacement global de l'île peut être décomposé en une succession de mouvements d'atomes individuels, soit par mouvement collectif, c'est-à-dire corrélé, d'une partie de ses atomes.

#### Le mouvement individuel

La diffusion de l'agrégat par mouvement individuel de ses atomes intervient principalement pour les agrégats de petites tailles et/ou en relation d'épitaxie avec le substrat (les systèmes homogènes par exemple tel que :  $\text{Ag}_n/\text{Ag}(100)$  [Wen94]). Dans ce cas, un atome au sein de l'agrégat bidimensionnel est lié avec une énergie comparable aux atomes de l'agrégat et à ceux du substrat.

Un mécanisme généralement accepté [Voter86] [Hamilton95] pour la diffusion des petits agrégats est la diffusion de bord : un atome situé sur la périphérie de l'édifice brise les liaisons qu'il partage avec ses voisins et en reforme sur un site adjacent. Le coefficient de diffusion suit alors théoriquement une loi d'échelle en  $n^{-3/2}$  [Khare95].

En effet, si on considère un agrégat plat de  $n$  atomes et que l'on étudie l'ordre de grandeur de dépendance des différents paramètres, le diamètre  $d$  de l'agrégat varie comme  $n^{1/2}$  (conservation de la masse). Dénombrons maintenant la quantité

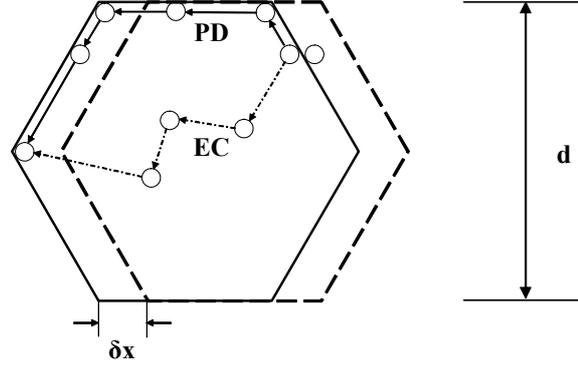


FIG. 2.1 – Déplacement de  $\delta x$  d'une lacune de diamètre  $d$ . Deux catégories de mouvement atomique peuvent causer le déplacement macroscopique de la lacune : la diffusion périphérique (PD) et l'évaporation condensation (EC).

d'atomes impliqués lorsque l'agrégat se meut de  $\delta x$  en un temps  $t$ , elle s'écrit :

$$\delta x \cdot d \cdot n_s$$

où  $n_s$  est la densité atomique de l'agrégat.

Soit  $N(t)$ , le nombre d'atomes en mouvement pendant un temps  $t$ , on a [Morgenstern95] :

$$\delta x \cdot d \cdot n_s = \sqrt{N(t)} \quad (2.2)$$

Soit  $N_0$ , le nombre d'atomes en mouvement à un instant donné et  $\tau$ , le temps de voyage moyen d'une particule.  $N(t)$  s'écrit  $N(t) = N_0 t / \tau$ . L'agrégat diffuse par déplacement des atomes périphériques. Le nombre de particules en mouvement est alors relié à la densité à l'équilibre d'atomes de bord  $\rho$  et au périmètre de l'agrégat, soit  $N_0 \propto \rho d$ . Ces atomes évoluant avec un coefficient de diffusion  $D_{PD}$ ,  $\tau \propto d^2 / D_{PD}$ . Ainsi :

$$N(t) \propto \frac{\rho D_{PD} t}{d} \quad (2.3)$$

En utilisant cette expression dans (2.2), on obtient :

$$\delta x^2 = D t \propto \frac{\rho D_{PD} t}{d^3} \quad (2.4)$$

D'où la variation de  $D$  en  $n^{-3/2}$  pour la diffusion de bord.

L'étude de la diffusion d'agrégats 2D de Rh ( $1 < n < 12$ ) sur Rh(100) illustre bien la dépendance en fonction de la taille du coefficient de diffusion, et plus spécifiquement en fonction de la structure compacte ou non des agrégats [Kellogg94]. Elle montre que l'ajout d'un atome à la périphérie d'un agrégat à structure compacte augmente la mobilité. Ces résultats rejoignent les simulations effectuées par A. F. Voter qui prédisent pour les agrégats de rhodium de plus de 10 atomes, une

évolution de  $D$  en  $n^{-1,76 \pm 0,06}$  [Voter86]. En simulant par la méthode Monte-Carlo la diffusion d'agrégats d'atomes et de lacunes de Xe sur Pt(111), D. S. Scholl obtient  $\alpha = 1,75 \pm 0,07$  pour la diffusion périphérique (pour ce système, il montre que le mécanisme dominant n'est pas celui-ci mais l'évaporation-condensation que nous décrivons dans la suite) [Scholl95]. Leurs résultats s'écartent de  $\alpha = 1,5$ , car le modèle simple présenté ci-dessus ne rend pas compte de la nature chimique des deux partenaires agrégat-surface, c'est-à-dire des barrières énergétiques précises à surmonter pour la diffusion des atomes de bord, ni de l'importance des atomes de bord à deux plus proches voisins. Or les résultats précédents montrent que ce sont eux qui pilotent la diffusion périphérique (mécanisme limitant). En effet, l'énergie d'activation pour déplacer un atome lié dans une structure compacte est plus importante, puisqu'il possède plus de voisins, que celle nécessaire à déplacer un atome situé sur la périphérie de l'agrégat et donc moins lié. Cette considération est d'autant plus importante que l'agrégat est «rugueux», c'est-à-dire  $n$  petit.

Néanmoins cette description d'une diffusion périphérique ne permet pas d'expliquer certaines expériences pour lesquelles une faible dépendance de  $D$  en fonction de la taille est observée. En étudiant à l'aide d'un STM, le déplacement du centre de masse d'agrégats d'argent 2D ( $n$  variant de 100 à 720 atomes) sur Ag(100) à température ambiante, J.-M. Wen et co. ont évalué le coefficient de diffusion à quelques  $10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et montré qu'il ne varie que peu avec  $n$ . Ils ont conclu de leurs résultats que la diffusion dans ce cas s'effectue par évaporation-condensation corrélée des atomes d'argent [Wen94] [Soler96].

Dans le mécanisme d'évaporation-condensation corrélée (ou mûrissement d'Ostwald), un atome s'évapore de la périphérie, diffuse par une marche au hasard sur le substrat pour venir se condenser en un autre site de l'agrégat, ce qui conduit à des fluctuations de la position du centre de masse de l'agrégat. Si  $\rho$  dénote maintenant la densité à l'équilibre d'atomes de surface, on peut écrire que  $N_0 \propto \rho d^2$ . De la même façon que précédemment,  $\tau \propto d^2/D_{EC}$ , où  $D_{EC}$  représente le coefficient de diffusion des atomes en évaporation-condensation. Ainsi  $N(t)$  est indépendant de la taille de l'agrégat et :

$$\delta x^2 \propto \frac{\mu D_{EC} t}{d^2} \quad (2.5)$$

Le processus d'évaporation-condensation corrélée doit donc mener à une variation de  $D$  en  $n^{-1}$  [Khare95].

En utilisant la même méthode que Wen et co., K. Morgenstern et co. ont mis en évidence la diffusion de lacunes de profondeur monoatomique sur Ag(111) par évaporation des atomes périphériques, diffusion sur la surface délimitée par la lacune puis condensation sur un autre site de la marche ( $\alpha = 0,99 \pm 0,20$ ) ; les lacunes de 25 atomes se déplaçant à  $10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [Morgenstern95]. Cette dépendance du coefficient de diffusion est confirmée par les calculs de J. M. Soler. En tenant compte des corrélations spatiales et temporelles entre l'évaporation et

la condensation, l'auteur démontre la dépendance de  $D$  en  $n^{-1}$  pour les temps longs (ce qui correspond aux situations expérimentales). En revanche aux temps très courts, c'est-à-dire inférieurs à l'intervalle entre deux sauts de l'adotome, les deux processus peuvent être considérés comme décorrélés, les atomes étant alors en équilibre dynamique avec le gaz bidimensionnel des atomes de surface (il n'y a plus de diffusion entre l'évaporation et la condensation),  $D$  varie comme  $n^{-1/2}$  [Soler96] [Khare95]. Pour les agrégats d'atomes, D. S. Scholl calcule  $\alpha = 0,989 \pm 0,056$  pour le système Xe sur Pt(111) et illustre la corrélation spatiale en montrant que l'évaporation d'un atome à deux plus proches voisins laisse le nouvel agrégat avec une probabilité négligeable de présenter un autre atome pareillement lié dans le voisinage proche de la précédente évaporation [Scholl95].

### Le mouvement collectif

La migration des agrégats par diffusion périphérique ou par évaporation-condensation conduit à une diffusion relativement lente, de l'ordre de  $10^{-17} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à température ambiante. Pour rendre compte de la rapidité de déplacement de certains petits agrégats bidimensionnels, il est nécessaire d'envisager d'autres processus faisant intervenir le déplacement corrélé de plusieurs atomes de l'édifice.

La création de dislocations se propageant par déplacement collectif d'une partie des atomes de l'agrégat est suggérée pour les systèmes présentant un désaccord de maille entre le substrat et l'agrégat adsorbé [Hamilton95]. Par exemple, dans le cas d'une surface de  $Ni(100)$ , l'existence de mécanismes collectifs plus favorables énergétiquement que la diffusion périphérique permet d'interpréter la diffusion d'îles bidimensionnelles de nickel : les agrégats  $Ni_n$  de taille moyenne ( $20 < n < 100$ ) migrent préférentiellement par propagation de dislocations alors que pour les petits ( $n < 20$ ), le glissement, c'est-à-dire le déplacement simultané de tous les atomes de l'île est favorisé. L'énergie d'activation pour la formation de dislocations et le glissement étant fonction de  $n$ , contrairement à la diffusion périphérique, l'auteur envisage donc ici une évolution dans le mécanisme dominant pour la diffusion en fonction de la taille de l'agrégat.

### 2.1.2 La diffusion des agrégats tridimensionnels

Les modèles atomiques de diffusion présentés ci-dessus, bien qu'existant au sein des agrégats tridimensionnels (plusieurs centaines voire milliers d'atomes), ne rendent pas compte de la surprenante mobilité de cette catégorie d'agrégats. Ainsi par exemple, lors du dépôt d'agrégats métalliques tridimensionnels sur une surface de graphite, Bardotti et co. mesurent  $D_o \sim 10^3 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour  $Au_{250}$  et  $D_o \sim 10^4 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour  $Sb_{2300}$ , ce qui correspond à une diffusion  $10^8$  fois plus importante que celle des systèmes en épitaxie déjà cités. Pour expliquer cette grande mobilité, ils proposent un mouvement d'ensemble comme mécanisme dominant

dans lequel l'agrégat se déplace comme une sphère dure sur la surface [Bardotti95] [Bardotti96]. En l'absence de relation d'épitaxie entre l'agrégat et son support, le désordre à l'interface peut permettre d'atteindre une énergie d'activation pour le déplacement de l'île entière du même ordre de grandeur que celle de l'atome.

Cette idée de déplacement de l'ensemble rigide que constitue l'agrégat a été analysée à l'aide de simulations de dynamique moléculaire. Deltour montre qu'en effet, dans le cas d'un système agrégat-surface non commensurable, les mouvements au sein des gros agrégats sont uniquement d'ordre vibrationnel, la diffusion atomique étant négligeable. Le déplacement est alors généré par les phonons de la surface et les vibrations internes de l'agrégat et est d'autant plus favorisé que le désaccord de maille est important. Le coefficient de diffusion peut être exprimé par une loi de puissance en  $n^{-\alpha}$ ,  $\alpha$  dépendant de façon significative du désaccord de maille. Il peut varier de 0,66 à 1,4 en favorisant la relation d'épitaxie [Deltour97]. Quand l'agrégat et la surface présente un accord de maille, l'agrégat peut se « bloquer » dans une configuration epitaxiale de faible énergie, ce qui conduit à une chute brutale du coefficient de diffusion pour les systèmes commensurables (Fig. 2.2).

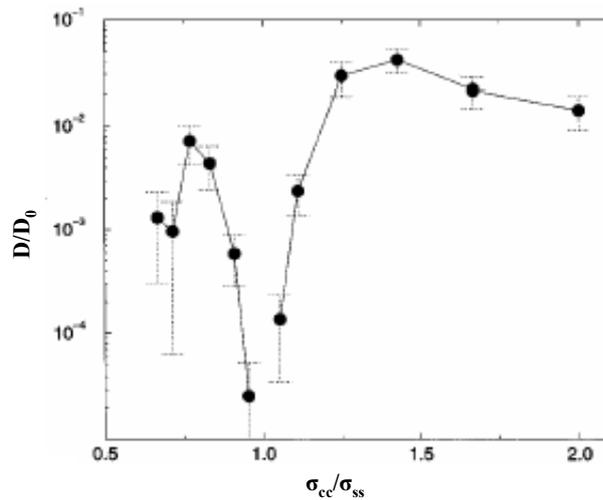


FIG. 2.2 – Evolution du coefficient de diffusion en fonction du désaccord entre le paramètre de maille de l'agrégat ( $\sigma_{cc}$ ) et celui de la surface ( $\sigma_{ss}$ ). Une faible variation du désaccord de maille peut entraîner une forte variation de  $D$ , particulièrement pour les systèmes proches de l'épitaxie. Source [Jensen99].

La migration brownienne des agrégats déposés sur une surface résulte donc en un déplacement qui augmente linéairement avec le temps ( $x^2 \sim t$ ), c'est-à-dire une diffusion dite normale. Néanmoins certaines simulations prédisent une diffusion anormale pour les agrégats tridimensionnels en faible interaction avec le substrat : la combinaison de séquences de vol libre sur de grandes distances

(vols de Lévy) et de présence de l'agrégat sur des sites de collage où il subit des vibrations amène une diffusion anormale des agrégats  $Au_{140}$  sur surface de graphite ( $x^2 \sim t^{1,1}$ ), avec une vitesse de déplacement pour les vols de Lévy de l'ordre de  $15 \text{ m.s}^{-1}$  [Luedtke99].

Ainsi que nous venons de l'esquisser, il perdure une certaine confusion dans la détermination des coefficients de diffusion sur surface. La difficulté principale réside dans la délicatesse de mesurer expérimentalement  $D$ . En effet cette mesure dépend de façon cruciale de l'état de propreté de la surface et des agrégats. Quand aux calculs théoriques, la complexité croissant avec la taille du système, seuls des calculs simplifiés sont envisageables qui sont ensuite testés par le biais des simulations et des comparaisons avec l'expérience.

## 2.2 La nucléation

Considérons maintenant l'agrégat comme un super-atome diffusant dans son ensemble selon un mouvement brownien dicté par  $D$ . La phase de nucléation correspond à une rupture brutale dans la diffusion. Elle peut s'opérer soit :

- par piégeage de l'agrégat sur un défaut de la surface pendant un temps déterminé (éventuellement infini si la barrière de potentiel créée est telle qu'il ne peut s'en évader pendant le temps d'intérêt de l'expérience) : c'est la nucléation sur défauts ou hétérogène
- soit par collage, que nous supposons irréversible, de deux agrégats entrant en collision au cours de leur diffusion et formant une structure plus grosse donc moins mobile. On parle alors de nucléation par collisions ou homogène.

Bien entendu les deux phénomènes peuvent avoir lieu simultanément sur le substrat. Ils permettent l'amorce de centres de nucléation que les agrégats suivants vont alimenter en matière pour former des îles nanostructurées.

Suivant la ligne de pensée de Villain, Pimpinelli et Jensen, décrivons qualitativement l'évolution de  $N$ , la densité de centres de nucléation (ou îles) [Villain92] [Jensen98] (Fig. 2.3). Les agrégats sont déposés avec un flux  $F$  constant par unité de temps et de surface. Lorsqu'un agrégat en rencontre un autre, ils se collent de façon irréversible (de même s'il est piégé par un défaut) pour former un centre de nucléation. L'évaporation est négligée. Dans les premières étapes du dépôt, la densité d'îles croît avec le temps. Les îles grossissent ensuite en capturant de la matière pour atteindre une taille telle que les agrégats nouvellement déposés ont une probabilité de diffuser sur une île plus importante que celle de rencontrer un autre partenaire de collision pour former un nouveau centre de nucléation. La densité d'îles atteint alors un seuil de saturation  $N_{sat}$ . Dans ce régime, on observe uniquement une croissance des îles au cours du temps.

Lorsque le régime de saturation est atteint, on peut définir pour chaque île une zone de capture (polygone de Voronoï) en traçant les médiatrices des segments

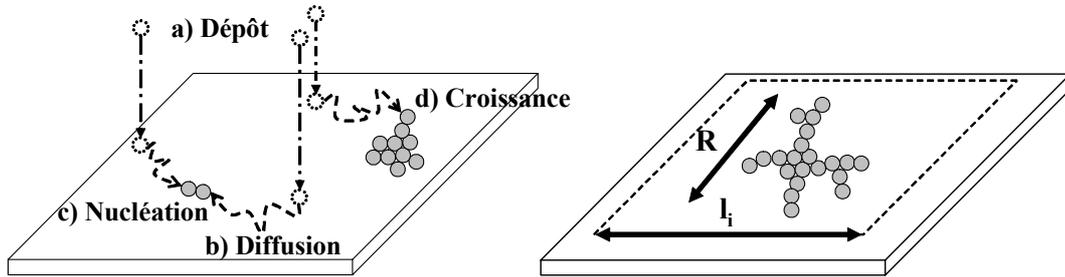


FIG. 2.3 – A gauche : les différentes étapes du dépôt d'agrégats sur surface. a) Les agrégats sont déposés avec un flux  $F$ . b) Ils diffusent par mouvement brownien. c) Ils nucléent par collisions entre eux ou par piégeage sur un défaut de surface. d) L'île ainsi formée croît par arrivées successives d'agrégats. A droite : à chaque île est associée une zone de Voronoï de dimension  $l_i$ . A l'intérieur de cette zone, l'île occupe une taille  $R$ .

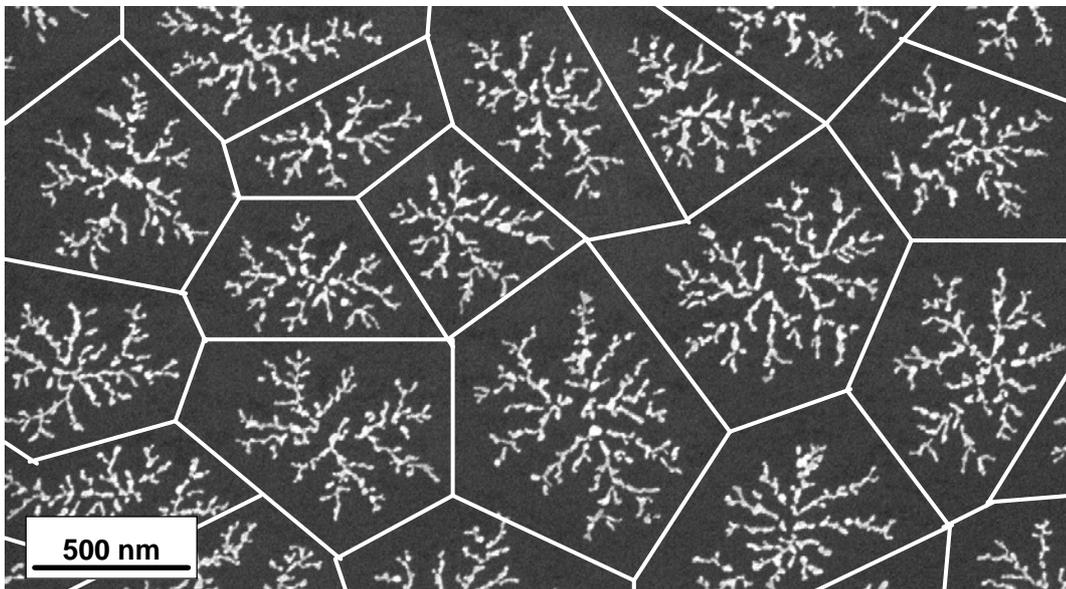


FIG. 2.4 – Polygones de Voronoï représentant les zones de capture associées à chaque centre de nucléation (dépôt de 2,7 MC de  $Ag_{800}$  avec  $F = 0,6$  MC/min).

joignant les centres des sites voisins (Fig. 2.4). On peut en effet supposer que tout agrégat ayant été déposé dans cette zone a diffusé sur l'île qui en est au centre. L'aire ainsi délimitée permet de déduire la longueur de diffusion. En grossissant, l'île peut occuper toute la surface du Voronoï. Si on continue de déposer de la matière, les îles sont suffisamment étendues pour entrer en contact et ne former qu'un film continu : c'est la phase de percolation. Nous ne reviendrons pas dans la suite sur ce régime particulier, dans lequel nous ne nous sommes jamais placé tout au long de nos expériences. Examinons maintenant comment  $N_{sat}$  est relié aux paramètres du dépôt dans les différents mécanismes de nucléation.

### 2.2.1 La nucléation homogène

Soit  $1/\tau_{nuc}$  le taux de nucléation, c'est-à-dire le nombre d'événements par unités de temps et de surface où un agrégat rencontre une île de taille critique  $i^*$ . La définition de taille ou germe critique est telle que l'île composée de  $i^* + 1$  agrégats devient immobile ( $i^*=1$  signifie par exemple que le dimère d'agrégats est stable). Intuitivement, le taux de nucléation est proportionnel au nombre d'agrégats et d'îles présents. Si  $\rho$  et  $N_{i^*}$  représentent respectivement les densités d'agrégats et d'îles de taille critique par unité de surface<sup>2</sup> et  $F$ , la quantité d'agrégats déposés par unité de temps et de surface, on peut écrire :

$$\frac{1}{\tau_{nuc}} \approx (F + D\rho).N_{i^*} \quad (2.6)$$

Le premier terme dénombre le nombre d'agrégats déposés directement sur l'île (on considère donc dans ce modèle une croissance 3D des îles), le second, le nombre d'agrégats ayant atteint l'île au cours de leur diffusion.

Une fois que la densité d'îles a atteint la saturation ( $N_{sat}$ ), l'augmentation de matière déposée s'accompagne d'une augmentation de la surface occupée par îles. Cette phase de croissance pure se déroule jusqu'à la percolation au temps  $t_c$ . Si on se place au temps  $t_c - \delta t$ , un instant avant la percolation : il ne manque qu'un événement de nucléation par unité de surface avant que les îles ne se touchent, d'où :

$$\frac{1}{\tau_{nuc}} \approx \frac{N_{sat}}{t_c} \quad (2.7)$$

La densité  $\rho$  d'agrégats en mouvement sur la surface résulte de la compétition entre la quantité d'agrégats déposés et leur capture par les îles en croissance. Si  $l_i^2$  est la surface de la zone de capture d'une île de taille  $i$  (Fig. 2.3), on peut définir un temps de vie moyen  $\tau$  de l'agrégat en diffusion :

$$\tau \propto \frac{l_i^2}{D} \quad (2.8)$$

---

<sup>2</sup>On peut alors dénombrer la densité d'îles immobiles par  $N = \sum(i > i^*)N_{i^*}$

et

$$\rho = F\tau \tag{2.9}$$

Soit  $R$ , la dimension linéaire d'une île (Fig. 2.3). La croissance radiale de l'île est fonction de la quantité d'agrégats diffusants sur elle, soit

$$\frac{dR^2}{dt} \approx \rho D \tag{2.10}$$

Toute la matière déposée pendant le temps  $t$  étant répartie sur les îles tridimensionnelles en fonction de leur taille :

$$R^3 \approx \frac{Ft}{N_{sat}} \tag{2.11}$$

et au moment de la percolation ( $t = t_c$ ), chaque île couvre la surface  $l_i^2$  qui lui est accessible, d'où

$$R \approx l_i \tag{2.12}$$

A saturation,  $l_i^2 = 1/N_{sat}$ , il suit alors de (2.11) et (2.12) que :

$$t_c \approx \frac{1}{FN_{sat}^{1/2}} \tag{2.13}$$

En négligeant le terme de dépôt directement sur une île et en appliquant la relation de Walton<sup>3</sup> ( $N_{i^*} \sim \rho^{i^*}$ ) à l'équation 2.6, on peut écrire :

$$\frac{1}{\tau_{nuc}} \approx D\rho^{i^*+1} \tag{2.14}$$

En utilisant (2.8) et (2.9), cette expression devient

$$\frac{1}{\tau_{nuc}} \approx D \left[ \frac{Fl_i^2}{D} \right]^{i^*+1} \tag{2.15}$$

soit à saturation :

$$\frac{1}{\tau_{nuc}} \approx D \left[ \frac{F}{DN_{sat}} \right]^{i^*+1} \tag{2.16}$$

Ce qui permet en utilisant (2.7) et (2.13) de déduire :

$$N_{sat} \approx \left( \frac{F}{D} \right)^{\frac{2i^*}{2i^*+5}} \tag{2.17}$$

---

<sup>3</sup>en détaillant l'équilibre local des différents termes régissant les équations différentielles d'évolution d'un système soumis à des taux de croissance et régression, Walton montra en 1962 que la  $j$ -ième population ( $n_j$ ) évolue en fonction de la population initiale  $n_1$ , selon la loi  $n_j \sim n_1^j$ .

Pour des dépôts d'agrégats sélectionnés en taille, l'étude de  $N_{sat}$  en fonction du flux permet ainsi de déduire la taille du germe stable. De plus, si on applique les lois d'échelle et que l'on suppose que le dimère d'agrégats est la taille critique ( $i^* = 1$ ), sachant que :

$$D = \frac{D_{at}}{n^\alpha}$$

$$F = \frac{F_{at}}{n}$$

où  $D_{at}$  et  $F_{at}$  sont respectivement le coefficient de diffusion et le flux des atomes déposés, on peut écrire :

$$N_{sat} \approx n^{\frac{2}{7}(\alpha-1)} \left( \frac{F_{at}}{D_{at}} \right)^{\frac{2}{7}} \quad (2.18)$$

Cette expression donne la variation minimale de  $N_{sat}$ . Ainsi, la sensibilité à une variation du flux de la densité d'îles à saturation de façon égale ou supérieure au cas où le dimère est le germe critique représente la signature d'une nucléation homogène. Dans ce cas, étudier  $N_{sat}$  en fonction de la taille et du flux des agrégats incidents permet de déterminer la valeur de l'exposant  $\alpha$  ( $0,66 < \alpha < 1,4$  [Deltour97]).

### 2.2.2 La nucléation hétérogène

Considérons maintenant le cas d'une surface présentant une concentration de défauts  $c_0$  si élevée que les agrégats déposés ont une probabilité 1 de nucléer sur un défaut. La saturation est atteinte lorsqu'il y a sur la surface autant de défauts que d'agrégats déposés et que ceux-ci ont eu le temps de les atteindre. On peut estimer que cela se produit au temps :

$$t_{sat} < t \approx \frac{c_0}{F} + \frac{1}{Dc_0}$$

les deux étapes se produisant en même temps. La densité d'îles à saturation est alors :

$$N_{sat} = c_0$$

On remarque ici que le flux n'influe que sur le temps pour atteindre la saturation et non pas sur  $N_{sat}$  comme c'est le cas en nucléation homogène :  $N_{sat}$  caractérise ici le substrat et non plus les propriétés de diffusion et de flux des particules déposées.

Une caractérisation préliminaire de la surface avant dépôt n'aboutit pas à une mesure précise de  $c_0$  : contrairement à la diffusion atomique, les agrégats ne sont pas sensibles à tous les défauts présents sur la surface. Il y a là à nouveau une compétition entre leur taille et leur mobilité. Etant plus gros, ils peuvent ne pas

ressentir un défaut de petite dimension. Mais d'autre part,  $D$  diminuant avec la taille, leur temps de passage au voisinage d'un défaut est plus long. De plus, le temps de piégeage n'est pas nécessairement infini. Il n'est donc pas aisé de pré-supposer la densité d'îles à saturation dans les expériences de dépôts d'agrégats. Pour les échantillons préparés selon le protocole décrit au chapitre instrumental,  $N_{sat}$  varie typiquement de 1 à  $5 \mu m^{-2}$ .

### 2.2.3 La nucléation mixte

Il est d'ailleurs fréquent que les deux mécanismes de nucléation entrent en jeu simultanément, ce qui rend difficilement prévisible la densité d'îles. D'un point de vue théorique, cette situation n'est pas soluble analytiquement. En l'absence de réévaporation et si on suppose une forte densité initiale de défauts  $c_0$ , on peut s'attendre à ce que les équations d'évolution s'écrivent sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &\sim F - D\rho(c + N) \\ \frac{dN}{dt} &\sim D\rho(\rho + c) \\ \frac{dc}{dt} &= -D\rho c \end{aligned}$$

où  $c$  est la densité de défauts n'ayant pas encore piégé d'agrégats au temps  $t$  [Jensen98]. La densité d'agrégats sur la surface au cours du temps résulte de la compétition entre le dépôt ( $F$ ) et la nucléation, sur défauts ( $c$ ) ou sur les îles ( $N$ ). La densité  $N$  d'îles augmente au cours du temps par les nucléations homogène ( $\rho$ ) et hétérogène ( $c$ ). Quand à la densité de défauts encore libres au temps  $t$ , elle décroît avec la nucléation hétérogène.

A partir du schéma décrit précédemment, on comprend que le nombre d'îles à saturation va résulter de la compétition entre les taux de nucléation homogène ( $1/\tau_{nuc} \approx (F + D\rho).N_{i^*}$ ) et hétérogène ( $1/t_{sat} \approx \left[\frac{c_0}{F} + \frac{1}{Dc_0}\right]^{-1}$ ).

Au sein de ces modèles (fondés sur les bases du dépôt d'atomes), les îles croissent après la phase de nucléation, par la juxtaposition des particules incidentes. Leur morphologie, si elle n'est pas considérée comme sphérique, est souvent laissée de côté. En ce qui nous concerne, elle est le point de départ des observations et des analyses.

## 2.3 La croissance

### 2.3.1 Le modèle de croissance limitée par la diffusion

Lors des expériences de dépôts d'agrégats, nous observons par microscopie la morphologie finale des îles sans avoir accès aux étapes intermédiaires, même si

dans certaines situations nous pouvons « geler » le dépôt avant que les processus de relaxation n'aient joué tout leur rôle. Dans la mesure où des calculs au niveau atomique ne sont guère possibles, compte tenu de la taille des systèmes, de la complexité et de la diversité des processus en jeu, la simulation est à peu près la seule voie pour comprendre le scénario qui s'est déroulé. Une voie élégante bien qu'imparfaite et qui apporte des informations intéressantes est le modèle de l'agrégation limitée par la diffusion (DLA).

Ce modèle est purement diffusionnel et ne tient pas compte des éventuelles restructurations au sein de l'île. Il a été initié par les travaux de Witten et Sander. Leur algorithme est le suivant [Witten81] :

- à l'origine, une particule immobile est placée au centre d'un réseau carré représentant une zone de capture de la surface
- une seconde particule est déposée sur un site choisi aléatoirement
- la particule diffuse par une marche au hasard sur le réseau : si elle passe à côté d'un site occupé, elle s'arrête et fait partie de l'île. Si elle atteint les bords du réseau, elle disparaît
- les deux dernières étapes sont répétées jusqu'à ce que l'intégralité des particules soit déposée.

L'objet ainsi créé présente une distribution de masse isotrope et de faible densité (structure dendritique et non compacte) et son étendue  $R_g$  (rayon de giration) varie en fonction du nombre de particules  $N$  qui la compose selon une loi de puissance avec un exposant fractionnel, appelé dimension fractale  $D_f$  :

$$N \propto R_g^{D_f}.$$

La largeur des ramifications de l'objet correspond à la taille du pas du réseau c'est-à-dire la taille de la particule diffusante.

Les auteurs obtiennent par la méthode Monte-Carlo,  $D_f = 1,657 \pm 0,004$ . Bien entendu contrairement au cas purement mathématique, l'objet est de nature fractale que sur un certain intervalle  $[\xi; R_g]$ , où  $\xi$  représente le rayon de coupure, c'est-à-dire que pour tout rayon inférieur à  $\xi$ , l'objet est compact ( $D_f = 2$ ). Il est raisonnable d'assimiler  $\xi$  à la largeur des ramifications.

La dimension fractale est une mesure de la répartition de matière au sein de l'objet et représente également le degré de ramification de l'île fractale. Si on dépose l'ensemble des particules en même temps et que les îles sont autorisées à diffuser selon la loi d'échelle,  $D_f$  décroît pour atteindre une valeur limite de  $1,37 \pm 0,07$ . Il est intéressant de noter dans ce cas la morphologie en forme de chaînes des fractales aux premiers stades de la nucléation-croissance [Kolb83] (Fig. 2.5). En utilisant le même algorithme, P. Meakin s'est intéressé à l'influence du coefficient de diffusion. Qu'il introduise un coefficient de diffusion des agrégats

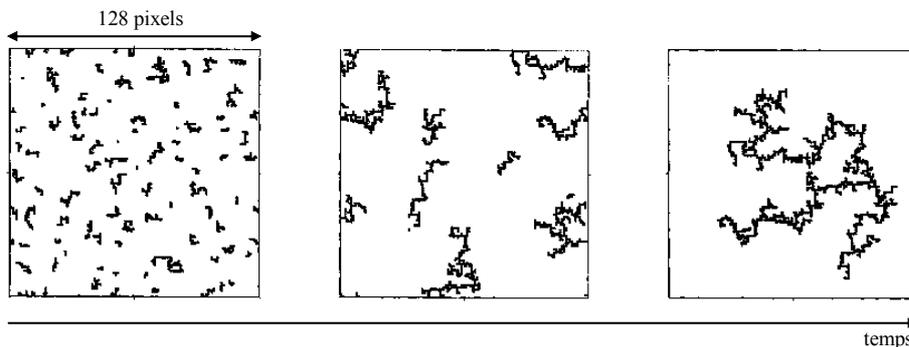


FIG. 2.5 – Croissance DLA où la totalité des agrégats ( $N = 1024$ ) est déposée au début de la simulation et les îles sont autorisées à migrer. La densité d'îles décroît au cours du temps pour former une unique fractale avec  $D_f = 1,37 \pm 0,07$ . Source [Kolb83].

dépendant ou non de leur taille, les fractales formées à la fin des simulations sont similaires avec  $D_f \sim 1,4 - 1,5$  [Meakin83].

Il est également possible de simuler une anisotropie de croissance comme l'illustre la figure 2.6 : l'anisotropie est créée en définissant une bande de capture sur le réseau, encadrée par deux murs réflecteurs. L'évolution qualitative de la croissance est la suivante : plus la bande est large, plus la fractale occupe une région étendue, perpendiculairement à la source d'anisotropie ; et plus le flux du dépôt est élevé, plus la bande d'occupation de l'île est étroite. La dimension fractale évolue alors de  $5/3$  pour le cas isotrope à une valeur asymptotique de  $3/2$  pour la croissance anisotrope [Arneodo91].

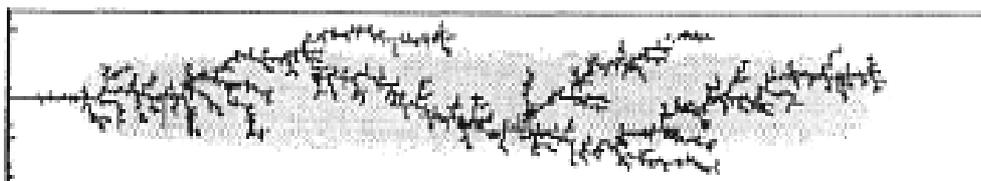


FIG. 2.6 – Simulation d'une croissance DLA anisotrope. La bande de capture est ici la paroi gauche. La zone ombrée représente l'extension de la fractale perpendiculairement à la bande de capture. Source [Arneodo91].

La mesure de la dimension fractale permet ainsi non seulement de caractériser la morphologie mais également de déduire le mécanisme de diffusion. Bien que l'objet formé soit tridimensionnel, il est de nature fractale à deux dimensions ( $D_f < 2$ ) dans le cas du dépôt d'agrégats, car le mécanisme de diffusion sur la surface est

lui-même à deux dimensions et non trois, et l'île possède une hauteur constante, comme nous le montrons ultérieurement.

Si l'agrégation limitée par la diffusion est le seul processus intervenant lors de la formation des îles, alors les ramifications doivent être de la taille des agrégats incidents. Considérons la fractale expérimentale de la figure 2.7 : elle ne présente pas de structure perlitique (chapelet) et la largeur de ses ramifications est nettement plus grande que le diamètre des agrégats déposés ( $1,6 \text{ nm}$ ) : l'identité de chaque brique élémentaire n'est pas préservée dans la morphologie finale de cette île. Il est donc erroné de supposer que les îles croissent systématiquement par pure juxtaposition des particules comme dans le cas du dépôt de très gros agrégats tels que  $Sb_{2300}$  par exemple [Bardotti95] : il faut également tenir compte de phénomènes de restructuration dans lequel l'agrégat va perdre son identité.

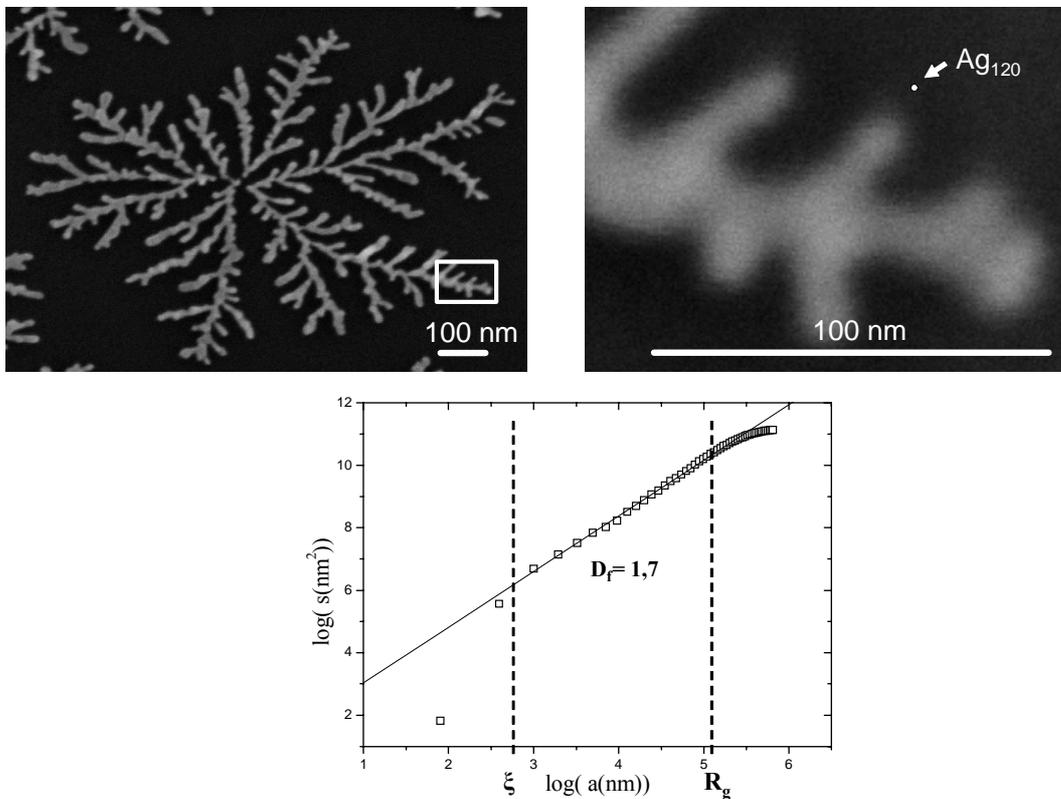


FIG. 2.7 – *En haut* : à gauche, fractale obtenue par le dépôt de 10 MC en 40 min d'  $Ag_{120}$  ( $\langle d \rangle \simeq 1,6 \text{ nm}$ ) ; à droite : les bras sont plus larges que l'agrégat déposé. *En bas* : mesure de la dimension fractale par la méthode des carrés concentriques.

Nous remarquons ici que la largeur des bras fractals apparaît pour la seconde fois comme un paramètre singulier de nos systèmes : tout d'abord, elle est la taille critique à partir de laquelle nous pouvons définir la fractale expérimentale

et également la preuve de l'existence de phénomènes de restructuration de l'île. Sa signification prendra encore de l'importance dans le chapitre suivant : nous verrons alors qu'elle résulte de la compétition cinétique entre les processus de croissance et de restructuration qui déterminent la morphologie finale des îles. La largeur des ramifications est donc un paramètre essentiel de caractérisation morphologique des dépôts. Sa détermination doit être effectuée sur un grand nombre d'objets afin d'être une mesure représentative de l'ensemble statistique constitué par les fractales crûes sur la surface. A cette fin, nous procédons à un dépouillement systématique des images de microscopie dont nous allons maintenant expliciter le protocole avant de décrire plus précisément les processus de restructuration au sein des îles.

### 2.3.2 La détermination des paramètres fractals à partir de l'analyse microscopique

Ainsi que nous l'avons décrit précédemment, une fractale est caractérisée par sa dimension fractale  $D_f$ , son rayon de giration  $R_g$  et la largeur de ses ramifications  $\xi$ . Les images à faible grossissement obtenues par microscopie électronique permettent d'accéder à la densité d'objets sur la surface et de mesurer le rayon de giration des fractales. Celles à meilleure résolution sont destinées à la mesure de  $\xi$  et  $D_f$ . La détermination de  $D_f$  par la méthode des carrés concentriques est illustrée en figure 2.7.

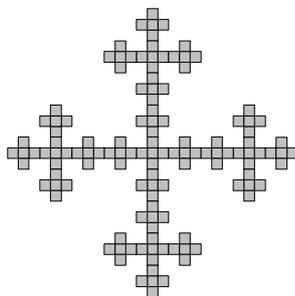


FIG. 2.8 – *Fractale de Vicsek composée de  $A$  carrés de côté  $\xi$ .*

La mesure de la largeur des ramifications est effectuée en utilisant la méthode de comptage de boîtes (Box-counting). Considérons le modèle de la fractale de Vicsek [Vicsek83], formée de  $A$  carrés de côté  $\xi$ , représentée à la figure 2.8. Sa surface  $S$  et son périmètre  $P$  s'écrivent :

$$S = A\xi^2$$

$$P = 2(A + 1)\xi$$

d'où :

$$\frac{S}{P} = \frac{A}{2(A+1)} \xi$$

Dans la limite où la fractale est composée d'un grand nombre de particules :

$$\frac{S}{P} \approx \frac{\xi}{2}$$

Mesurer  $S$  et  $P$  revient alors à déterminer  $\xi$ . C'est la méthode que nous suivons. Mais pour une fractale réelle, un traitement d'images est nécessaire. La figure 2.9 en illustre le principe : dans un premier temps, un seuillage est effectué afin d'obtenir une image binaire. L'objet est ensuite identifié et ses pixels de surface et de périmètre dénombrés, sachant que tout pixel blanc contribue à la surface et chaque pixel blanc ayant au moins un de ses huit voisins noir est pixel de périmètre. Ce comptage entraîne une surestimation du périmètre que l'on corrige en divisant le nombre obtenu par  $\sqrt{2}$ .

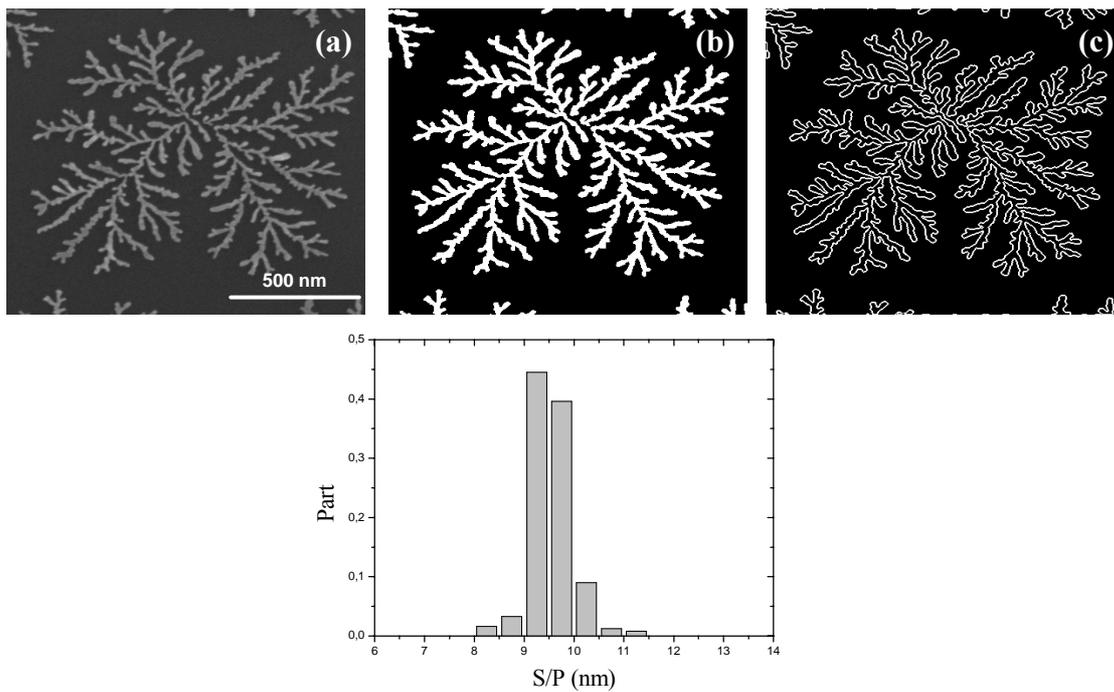


FIG. 2.9 – Détermination de la largeur des bras fractals. En haut : méthode de dépouillement des images : (a) image MEB d'une fractale d'argent expérimentale ; (b) seuillage de (a), les pixels blancs sont dénombrés comme pixels de surface ( $S$ ) ; (c) détection des contours, les pixels blancs sont comptés pour la mesure du périmètre ( $P$ ). En bas : histogramme de  $S/P$  obtenu pour une collection de fractales d'où une largeur moyenne des ramifications :  $\xi = 19 \pm 1$  nm.

Le dénombrement des pixels de  $S$  et  $P$  pouvant être effectué quelle que soit la forme de l'objet,  $S/P$  contient un facteur de forme fort utile pour la caractérisation morphologique (Fig. 2.10). Ainsi pour un disque de rayon  $R$  :

$$\frac{S}{P} = \frac{R}{2}$$

Et pour un rectangle de largeur  $\xi$  :

$$\frac{S}{P} = \frac{\xi}{2} \frac{1}{1 + \frac{\xi^2}{S}}$$

Cette dernière expression peut être en particulier utilisée dans le cas de fractales dont les bras sont fragmentés, chaque fragment étant assimilé à un rectangle.

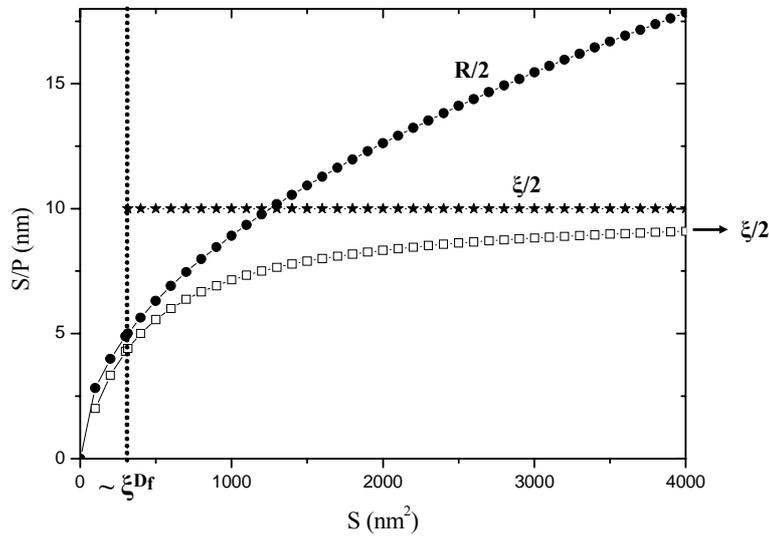


FIG. 2.10 – *Facteur de forme  $S/P$  en fonction de la surface de l'objet pour différentes morphologies : une collection de fractales de largeur de bras  $\xi = 20$  nm (étoiles), des disques de rayon  $R$  (cercles) et une série de rectangles de largeur  $\xi = 20$  nm (carrés).*

Les images MEB et STEM représentant la projection 2D de nanostructures tridimensionnelles, la mesure de la hauteur des bras fractals requiert l'analyse topologique accessible par l'AFM. Celle-ci nous a permis de déterminer que les ramifications des fractales d'argent peuvent être considérées dans une bonne approximation comme semi-cylindriques d'épaisseur :

$$h \approx \frac{\xi}{2}$$

Etudions maintenant par quels phénomènes la largeur des bras diffère de celle des agrégats déposés et comment est formée cette structure tridimensionnelle semi-cylindrique.

## 2.4 Les processus de restructuration

### 2.4.1 La coalescence

Lorsque deux agrégats se rencontrent, une liaison peut se créer au niveau de la zone de contact, appelée col. Le mouvement individuel des atomes peut alors induire une transition morphologique qui amène à la formation d'une particule unique. Le col est formé très rapidement puisqu'il ne fait intervenir que les quelques atomes situés à l'interface. La coalescence complète, mettant en jeu la totalité des atomes, nécessite plus de temps. En utilisant des équations différentielles partielles décrivant la diffusion de surface par capillarité, Nichols et Mullins ont étudié la coalescence de deux sphères identiques et montré que le temps nécessaire à la relaxation varie avec le rayon  $R$  des sphères comme :

$$t_c \propto \frac{R^4}{B} \quad (2.19)$$

où  $B$ , la constante de diffusion du quatrième ordre, est reliée au coefficient d'autodiffusion de surface  $D_s$  par :

$$B = \frac{D_s \gamma \nu \Omega^2}{k_b T}$$

$\gamma$  étant la tension de surface,  $\nu$ , le nombre d'atomes diffusant par unité de surface,  $\Omega$ , le volume atomique,  $k_b$ , la constante de Boltzmann.

La formation du col apparaissant toujours avant la première itération, elle ne fut jamais observée dans leurs simulations [Nichols65] [Nichols66]. Le rayon  $r$  du col évolue selon  $t^{1/6}$  [Nichols65], puis dès lors qu'un accroissement de  $r$  n'entraîne plus une grande variation de la courbure perpendiculaire (c'est-à-dire dans le sens du transport de masse),  $r$  suit une loi d'échelle en  $t^{1/7}$  [Eggers98] (Fig. 2.11).

Si on considère une île relaxée et formée d'un grand nombre d'agrégats, son rayon  $R$  est fortement supérieur à celui de l'agrégat incident. Le temps de coalescence est déterminé au premier ordre par la plus grosse des deux sphères. Les atomes de l'agrégat doivent diffuser sur une distance de l'ordre du périmètre de l'île pour une coalescence complète, d'où une évaluation du temps de relaxation [Yoon99] :

$$t_c \propto \frac{R^2}{D_s} \quad (2.20)$$

La formation de structures fractales à la suite des dépôts d'agrégats montre que la coalescence dans ce cas est incomplète. Ceci est la signature d'une durée

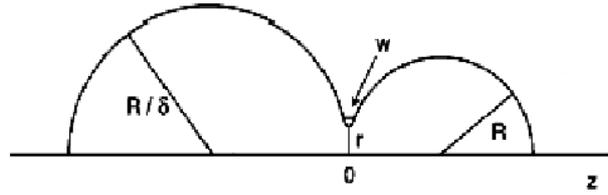


FIG. 2.11 – Schéma de la coalescence entre deux sphères de tailles distinctes. Le col de rayon  $r$  s'élargit dans le temps en fonction du gradient de courbure perpendiculaire  $\kappa$ , relié à  $w$  ( $\kappa \sim w^{-2}$  pour  $\delta = 1$ ). Source [Eggers98].

entre deux collisions successives d'agrégats en un même lieu de l'île plus courte que le temps de coalescence. Dans le cas contraire, la coalescence est totale et la morphologie finale sphérique.

Du fait de la coalescence des agrégats, les structures formées ne peuvent plus être considérées comme composées d'une monocouche d'agrégats, ce qui leur confère une tridimensionnalité : ils doivent dès lors être décrits d'un point de vue atomique. Maintenant que les îles ont acquis de la hauteur, effectuons une coupe : leur profil transverse, caractéristique de l'interaction avec le substrat, peut-être décrit dans le cadre du modèle de la goutte liquide.

### 2.4.2 Le mouillage

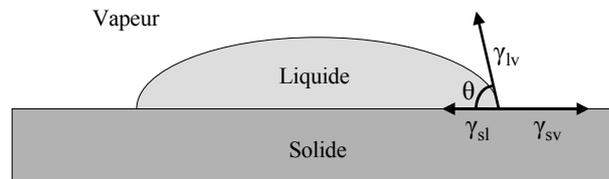


FIG. 2.12 – Schéma du mouillage d'une goutte liquide déposée sur une surface sous une pression environnante.

La tension de surface  $\gamma$  est l'énergie nécessaire par unité de surface pour accroître l'interface de deux phases différentes sans changer leur volume. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide, l'équilibre thermodynamique de la goutte, qui cherche à minimiser son énergie de surface, est déterminé par les tensions solide-vapeur ( $\gamma_{sv}$ ), solide-liquide ( $\gamma_{sl}$ ) et liquide-vapeur ( $\gamma_{lv}$ ) (Fig. 2.12). Cet équilibre mène à l'équation de Young suivante :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos(\theta) \tag{2.21}$$

où  $\theta$ , l'angle de mouillage compris entre 0 et  $180^\circ$ , illustre la forme de la goutte au contact de la surface. Si  $\theta = 0^\circ$ , on assiste à un mouillage total de la goutte qui forme un film continu sur la surface. Dans le cas où  $\theta = 180^\circ$ , la goutte ne mouille pas le substrat et adopte une forme sphérique. Bien que macroscopique, cette notion d'angle de mouillage peut être extrapolée à l'échelle micrométrique [Hautman91].

Les îles fractales décrites ci-dessus sont des formes de croissance hors équilibre, puisque pour un volume donné ( $V = Nd^3$ ), elles maximisent leur interface avec le substrat ( $S \propto R_g^{D_f}$ ). Elles possèdent donc un excès d'énergie par rapport à l'équilibre thermodynamique qu'elles vont chercher à évacuer. L'identité des agrégats étant perdue, la relaxation des morphologies hors équilibre va s'effectuer via les processus de diffusion atomique que nous avons déjà en partie abordés.

## 2.5 Les processus de relaxation

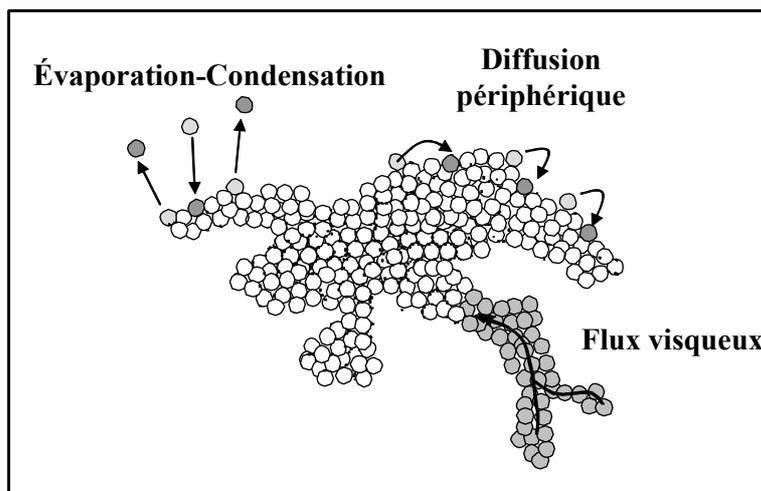


FIG. 2.13 – Schéma des mécanismes atomiques de retour à l'équilibre d'une structure nanométrique.

La relaxation des formes fractales hors équilibre thermodynamique a surtout été étudiée par le biais de simulations, en particulier par les groupes d'Irisawa et Jullien. Les différents mécanismes de retour à l'équilibre ont été présentés précédemment : l'évaporation-condensation, la diffusion périphérique et l'écoulement visqueux (Fig. 2.13). Nous les envisageons maintenant du point de vue de leur dynamique. Ces auteurs ont cherché à déterminer les processus dominants ainsi que leur évolution temporelle en abordant la relaxation d'un point de vue soit

déterministe [Olivi96] [Thouy97], soit probabiliste [Irisawa95]. En utilisant le méthode Monte Carlo, Irisawa et co. se sont attachés à suivre l'évolution du rayon de coupure ( $\xi$ ) lors de la relaxation thermique de fractales bidimensionnelles et montré qu'il augmente au cours du temps avec une loi d'échelle :

$$\xi \sim t^\alpha$$

$\alpha$  étant caractéristique du mécanisme de relaxation.

Les trois processus peuvent avoir lieu simultanément : la relaxation se divise alors en séries d'événements associés à chacun des mécanismes, le processus le plus rapide pilotant le changement de forme.

### 2.5.1 L'évaporation-condensation

La probabilité d'évaporation d'un atome peut s'exprimer de la façon suivante [Irisawa95] :

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{nE_b + \Delta\mu}{k_b T}\right)$$

avec :

- $P_0$ , la probabilité de saut sur le substrat,  $P_0 = C \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right)$
- $C$ , la coordinance du réseau
- $\Delta E$ , l'énergie d'activation de la diffusion
- $n$ , le nombre de liaison que l'atome doit casser pour s'évaporer
- $E_b$ , l'énergie de liaison
- $\Delta\mu$ , le gain de potentiel chimique associé à la condensation.

L'évolution temporelle de la relaxation par évaporation-condensation conduit à fragmenter la fractale en un certain nombre d'îles de plus petites dimensions. Les petites structures ayant une plus grande pression de vapeur, elles peuvent condenser sur des îles plus grosses. L'équilibre est atteint lorsque leur pression de vapeur ne varie plus. On aboutit à une série de disques sans mémoire de la forme fractale initiale.

Dans ce cas,  $\alpha = 1/2$ .

### 2.5.2 La diffusion périphérique

La mobilité des atomes sur la périphérie de l'île s'effectue en cassant et en créant successivement des liaisons avec ses atomes voisins pour se déplacer pas à pas. On peut donc exprimer la probabilité de diffusion de bord comme [Irisawa95] :

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{nE_b + mE_d}{k_b T}\right)$$

où  $E_d$  est la barrière de potentiel que doit surmonter l'atome pour casser puis reformer une liaison. Celle-ci est proportionnelle au nombre de liaisons  $m$  conservées dans le déplacement.  $n$  est le nombre de liaisons cassées.

Dans leur modèle macroscopique, Jullien et co. simulent la diffusion périphérique en résolvant numériquement l'équation différentielle décrivant le déplacement normal  $z$  du contour de l'objet fractal :

$$\frac{\partial z}{\partial t} = B \frac{\partial^2 K}{\partial s^2}$$

Avec :

- $K$ , le rayon de courbure local
- $s$ , l'abscisse curviligne

Cette expression est obtenue en combinant la loi de Fick, la relation linéaire reliant la pression et la courbure ainsi que la conservation de la masse.

Les deux équipes convergent vers la valeur  $\alpha = 1/4$  pour la diffusion périphérique. Au cours des simulations, on observe que les bras fractals de largeur initiale  $l_0$  s'épaississent ( $\xi$  augmente) puis se cassent en un certain nombre de fragments en fonction des variations de leur rayon de courbure. Le souvenir du squelette fractal est conservé lors de ce processus :  $R_g$  reste globalement constant et la répartition de la masse ( $D_f$ ) est respectée. Dans les derniers stades de la relaxation, les fragments adoptent une forme circulaire et  $R_g$  commence à décroître légèrement. Une série de disques «polydispersés» en résulte dont le nombre  $N_f$  semble être fonction de la dimension fractale initiale et peut s'exprimer sous la forme :

$$N_f = f(D_f) \frac{S}{l_0^2}$$

$S$  dénotant la surface de la fractale. La fonction  $f$  n'est pas explicite mais le nombre de fragments finals est d'autant plus important que  $D_f$  est petit. De plus, la fragmentation ne se produit que lorsque les bras de la fractale atteignent un rapport longueur/largeur critique estimé à 75, d'où une distance  $\lambda$  entre fragments de  $75.l_0$  [Thouy97].

### 2.5.3 L'écoulement visqueux

Pour étudier ce mécanisme, Jullien et co. considèrent l'île comme un fluide homogène de forte viscosité [Olivi96], ce qui permet de réduire les équations de Navier-Stokes à :

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$$

et

$$\eta \Delta \mathbf{v} = \nabla p$$

$\mathbf{v}$  décrivant le champ de vitesse associé au déplacement du fluide,  $p$ , l'excès de pression et  $\eta$ , le coefficient de viscosité.

Lorsque la relaxation est pilotée par le flux visqueux, la fractale se contracte dans son ensemble,  $\xi$  augmentant et  $R_g$  diminuant simultanément. Au stade ultime, le rayon de coupure a atteint la valeur du rayon de giration, l'autosimilarité est perdue et l'île adopte une forme compacte. Les simulations effectuées par Jullien mènent à  $\alpha = 1$ .

<b>Processus</b>	$\beta$
Evaporation-Condensation	1
Diffusion Périphérique	3
Flux Visqueux	0

## Chapitre 3

# Le dépôt d'agrégats d'argent pur sur surface de graphite : influence de la taille des agrégats préformés et des défauts de surface

*"Ce que nous montre le peintre ou le sculpteur n'est pas ce qu'on voit autour de nous. Ce que nous voyons voile la profondeur qui est à l'origine de la forme."*

de K. G. Dürckheim.

*"La forme n'est qu'un instantané pris sur une transition"*

de H. Bergson.

Nous allons maintenant illustrer les principes du dépôt d'agrégats sur surface présentés précédemment en nous intéressant au cas des agrégats d'argent pur déposés sur une surface de graphite.

Dans un premier temps, nous nous affranchissons au maximum de l'interaction avec le substrat en ne considérant que les terrasses du graphite. L'étude des processus de diffusion, nucléation et croissance est alors basée sur les travaux de thèse de B. Yoon et J. Le Roux [Yoon97] [Le Roux02], effectuées au sein du groupe. Bien que les résultats rappelés ici succinctement aient été obtenus à partir du dépôt d'agrégats d'antimoine, ils sont tout à fait transposables au cas de l'argent, comme la similitude des images MEB de la figure 3.1 l'indique : si la cinétique des processus peut être dépendante de l'élément constitutif des briques élémentaires, leur évolution qualitative reste inchangée.

Dans un second temps, nous étudions la réponse de notre système lorsqu'il est soumis à une modification du substrat. Les dépôts sont toujours effectués sur du graphite mais nous nous intéressons alors à la nucléation et à la croissance

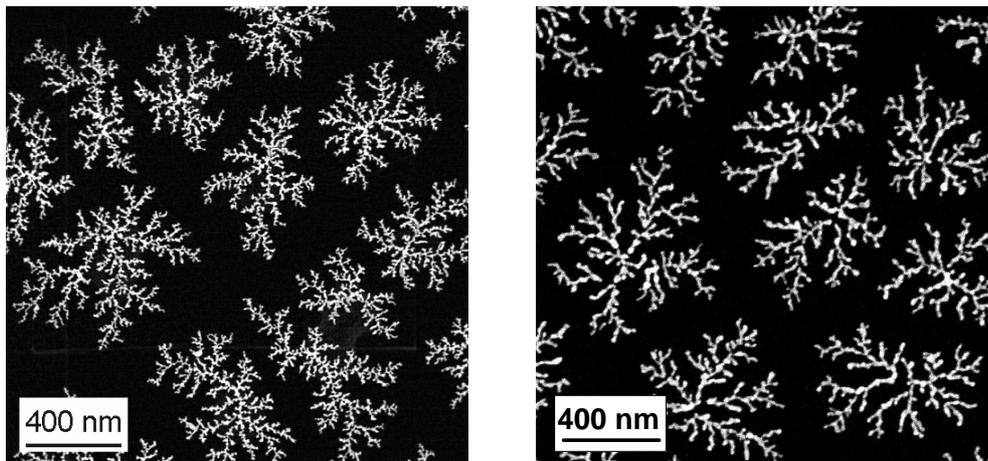


FIG. 3.1 – *A gauche : dépôt de 1 MC de  $Sb_{300}$  en 2 min. A droite : dépôt de 3 MC de  $Ag_{600}$  en 13 min. Les morphologies sont semblables, à l'épaisseur des bras près. Sa plus grande valeur pour l'argent indique seulement des conditions de restructuration plus favorables.*

des îles sur les défauts, en particulier sur les marches et sur des régions altérées du graphite. Nous montrons alors comment ces défauts peuvent contraindre l'organisation et la morphologie des nanostructures d'argent.

### 3.1 Le cas d'école : dépôt d'agrégats purs sur les terrasses du graphite

#### 3.1.1 La diffusion et les régimes de nucléation

Les processus introduits précédemment pour décrire les expériences de dépôts d'agrégats sur surface n'ont cessé de mettre en exergue le rôle de la taille des agrégats que ce soit pour la diffusion, la nucléation, la croissance et la restructuration : elle pilote la cinétique de chacun d'entre eux.

L'existence de la diffusion des agrégats sur la surface de graphite est révélée d'une part par la densité d'îles : il existe moins d'îles nucléées que d'agrégats déposés. D'autre part, la taille de chaque île étant bien supérieure à celle de l'agrégat déposé, sa formation résulte de nombreuses collisions. Les briques élémentaires migrent sur les terrasses, suffisamment loin de leur point d'arrivée, pour se rassembler en amas. L'étude du nombre d'îles à saturation permet d'estimer le coefficient de diffusion des agrégats sur le graphite. Ainsi, pour  $Sb_{2300}$ , Bardotti et co. mesurent  $D = 1,18 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [Bardotti95]. Cette valeur considérable met en évidence la diffusion par mouvement collectif pour ce système.

Pour la gamme de tailles d'agrégats d'argent déposés lors de ce travail, la nucléation sur la surface de graphite est principalement hétérogène ( $N = c_o \simeq 1 - 5 \mu m^{-2}$ ), la densité d'îles à saturation étant indépendante du flux de dépôt. On peut donc estimer pour les agrégats d'argent pur une borne inférieure pour le coefficient de diffusion sur les terrasses du graphite à température ambiante. En effet, la quantité d'agrégats déposés avec un flux  $F'$  sur une surface  $S$  par unité de temps s'écrit  $SF'$ . Il y a nucléation dès lors que deux agrégats entrent en collision. Le temps séparant deux impacts successifs est de l'ordre de :

$$\delta t \approx \frac{1}{SF'}$$

Pendant ce temps, les agrégats ont exploré par mouvement brownien une surface de rayon :

$$R_b = \sqrt{4D\delta t}$$

Soit  $S$ , la surface du Voronoï définie par la densité de défauts de surface. Dans le cas critique, le régime de nucléation est hétérogène si :

$$\pi R_b^2 \approx S$$

soit un coefficient de diffusion critique :

$$D_c \approx \frac{S^2 F'}{4\pi} \quad (3.1)$$

Le flux habituellement mesuré à l'aide de la balance à quartz n'est pas le flux d'agrégats mais celui d'atomes d'argent ( $F$ ). Ainsi pour une distribution d'agrégats de taille moyenne  $\langle n \rangle$ , l'équation 3.1 devient :

$$D_c \approx \frac{S^2 F}{4\pi \langle n \rangle} \quad (3.2)$$

Pour des conditions typiques de dépôt, à savoir  $F = 0,5 \text{ MC}/\text{min}$ ,  $\langle n \rangle = 600$  atomes et  $S = 1 \mu m^2$ , on obtient comme valeur critique :

$$D_c \approx 1,7.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

Plus généralement, on peut écrire :

$$D_c [\text{cm}^2.\text{s}^{-1}] \approx 2,06.10^{-4} \frac{S^2 F}{\langle n \rangle} \quad (3.3)$$

avec  $S$  en  $\mu m^2$  et  $F$  en  $\text{MC}/\text{min}$ . Ainsi si  $D \gg D_c$ , la nucléation est hétérogène. A l'inverse, si  $D \ll D_c$ , la nucléation doit être homogène.

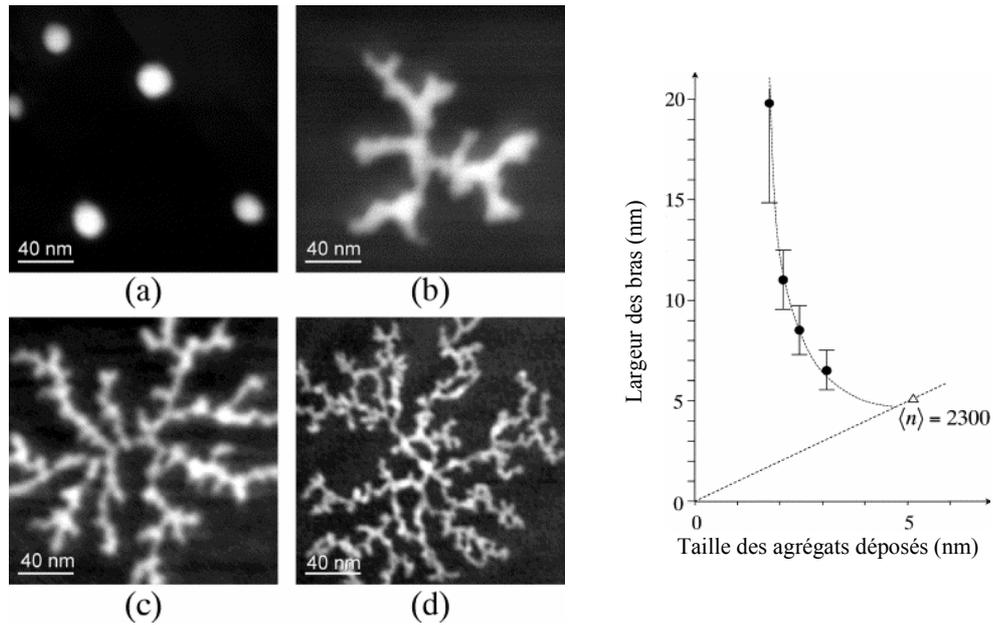


FIG. 3.2 – *A gauche : images STEM d'îles d'antimoine sur surfaces de graphite formées par le dépôt d'agrégats de différentes tailles : (a)  $\langle n \rangle = 4$ , (b)  $\langle n \rangle = 90$ , (c)  $\langle n \rangle = 150$  et (d)  $\langle n \rangle = 500$  atomes. À droite : évolution de la largeur des ramifications en fonction du diamètre des agrégats déposés. La valeur pour  $\langle n \rangle = 2300$  est issue de [Bardotti95]. Source [Yoon99].*

### 3.1.2 Les morphologies et les effets de taille

Lorsque des agrégats métalliques de tailles différentes sont déposés sur du graphite avec des taux de couverture et des flux analogues, une transition morphologique des îles formées est observée : celles-ci évoluent d'une structure compacte à une structure dendritique lorsque la taille des agrégats augmente, comme le montre la figure 3.2 [Bréchnignac97]. De plus, la largeur des ramifications diminue quand la taille des agrégats augmente. Puis les ramifications s'épaississent avec la taille des agrégats (pour  $Sb_{500}$  dans les conditions expérimentales de la Fig. 3.2) pour coïncider finalement avec le diamètre des objets déposés ( $Sb_{2300}$ , dans ce cas). On aboutit ainsi à un paradoxe apparent selon lequel les structures les plus fines ne sont pas dûes aux agrégats les plus petits.

Le fait que les ramifications ne soient pas de la taille de la brique élémentaire qui les a formé et varient avec la taille démontre d'une part l'existence du processus de restructuration des agrégats au sein de l'île en croissance, mais également que la dynamique de ce processus est fonction de la taille des particules en jeu.

En réalité le degré de ramification des structures est piloté non pas par un effet mais par deux processus antagonistes en compétition : la croissance limitée

par la diffusion qui tend à étendre radialement l'île et la coalescence qui tend à ramener sa morphologie vers une forme d'équilibre [Yoon99]. A chacun de ces processus est associé un temps caractéristique :  $\Delta t$  pour le temps d'arrivée de deux agrégats successifs en un même lieu d'une île donnée et  $\tau$ , le temps nécessaire à la coalescence de l'agrégat incident sur l'île. Durant le dépôt, lors d'une collision, l'île tend à adopter une forme d'équilibre via la coalescence. Si  $\tau < \Delta t$ , l'île est compacte au moment où elle piège un autre agrégat et elle le reste ( $D_f = 2$ ). En revanche si  $\tau > \Delta t$ , elle n'a pas le temps d'atteindre une forme compacte avant l'arrivée d'un nouvel agrégat au même endroit et continue de croître en développant une forme hors équilibre. Dans le cas asymptotique où  $\tau \gg \Delta t$ , la dimension fractale tend vers 1,71, la dimension fractale des formes obtenues par les simulations DLA.

Le temps de coalescence  $\tau$  dépend à la fois de la taille de l'agrégat incident et de celle de l'île en croissance. Nous avons vu (éq. 2.19 et 2.20) qu'il varie proportionnellement à  $R^4/D_s$  pour deux sphères identiques (agrégat-agrégat) et à  $R^2/D_s$ , pour un agrégat de rayon  $r$  plus petit que la dimension  $R$  de l'île. La valeur de  $\tau$  croît donc au cours du dépôt au fur et à mesure que la taille de l'île augmente. Ce temps est également d'autant plus long que l'agrégat initial est gros, la proportion d'atomes de surface, plus mobiles, décroissant en  $n^{-1/3}$  au profit de ceux de volume, donc plus liés, au sein de l'agrégat.

Le temps  $\Delta t$  d'arrivées successives d'agrégats en un même lieu de l'île est lié dans un premier temps à la mobilité des agrégats sur la surface et dépend donc de la nature du substrat ainsi que de la taille des agrégats. Le coefficient de diffusion de surface étant une fonction décroissante de la taille, on peut supposer que  $\Delta t$  croît avec  $r$ . Au cours du dépôt,  $\Delta t$  est donc quasi-constant, décroissant légèrement au fur et à mesure que l'île s'étend sur le substrat : plus l'île remplit sa zone de Voronoï et plus le piégeage des agrégats en diffusion est efficace. Dans la phase de croissance pure des îles, pour un flux  $F'$  d'agrégats déposés donné,  $N_{sat}/F'$  représente le temps séparant les arrivées de deux agrégats successifs dans une même zone de capture. Le nombre de sites accessibles en périphérie de l'île pour la collision de l'agrégat incident peut être dénombré par  $P/d$ , où  $P$  est défini comme le périmètre de l'île et  $d$ , le diamètre de l'agrégat. D'où une estimation de  $\Delta t$  :

$$\Delta t \propto \frac{P}{d} \frac{N_{sat}}{F'}$$

Le périmètre  $P$  varie en fonction de la dimension topologique  $\delta$  de l'île comme  $R^{\delta-1}$  ( $\delta = 2$  pour une forme compacte et  $D_f$ , pour un objet fractal). Le temps d'arrivées successives est donc moins sensible à la taille que le temps de coalescence. Il n'en est pas de même pour sa dépendance face à la nucléation ( $F'$  et  $N_{sat}$ ), pilotée par le flux d'agrégats incidents et leur interaction avec la surface.

Le fait que  $\Delta t$  varie plus lentement que  $\tau$  en fonction de la taille implique l'existence d'une taille critique de l'île  $R_0$  pour  $\Delta t = \tau$ , définissant les deux

régimes de croissance. Pour  $R < R_0$ , le temps d'arrivées successives est plus long que celui nécessaire à la coalescence : c'est le régime de croissance compacte. Le régime de croissance dendritique s'installe pour  $R > R_0$ . On peut assimiler  $R_0$  à la demi-largeur des ramifications.

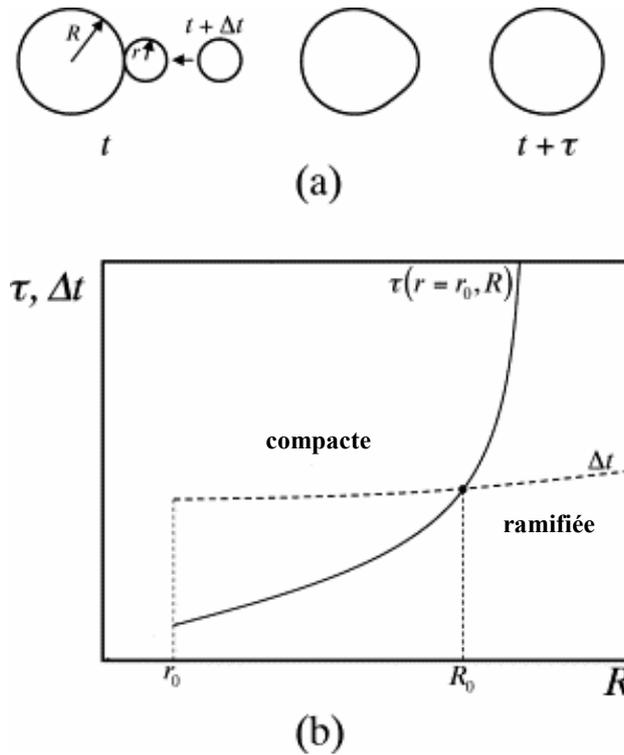


FIG. 3.3 – *Compétition temporelle entre croissance ( $\Delta t$ ) et relaxation ( $\tau$ ) lors du dépôt d'agrégats de rayon  $r$ . (a)  $\Delta t$  est le temps séparant l'arrivée de deux agrégats successifs en un même lieu de l'île de taille  $R$ .  $\tau$  est le temps nécessaire à l'île pour adopter une forme compacte. (b) Schéma d'évolution de  $\Delta t$  et  $\tau$  en fonction de la taille  $R$  de l'île. La courbe en trait pleins représente l'évolution de  $\tau$  pour un agrégat et une île de rayons  $r_0$  et  $R$ , resp. La courbe en tirets représente l'évolution plus lente de  $\Delta t$  en fonction de  $R$ .*

Ces considérations cinétiques permettent de prédire qualitativement les morphologies engendrées par le dépôt d'agrégats. Ainsi on peut esquisser le comportement suivant en s'appuyant sur le schéma de la figure 3.3 : lors d'expériences à taux de couverture et flux fixés, plus les agrégats sont petits, plus les îles sont compactes. Dans le cas d'expériences où la taille des agrégats est fixe, la croissance ramifiée est d'autant favorisée que le flux du dépôt est rapide. En effet dans ce cas, la courbe  $\Delta t$  est abaissée et la taille critique est atteinte plus rapidement.

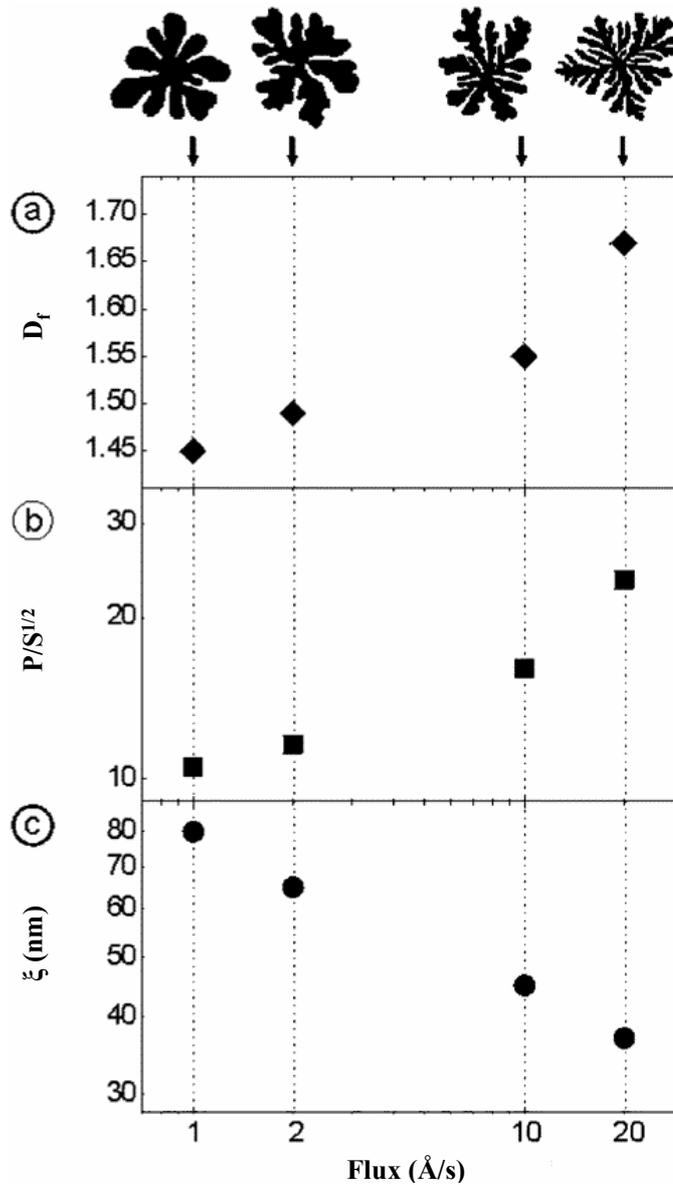


FIG. 3.4 – Analyse quantitative d'îles formées par les dépôts de  $Sb_4$  sur graphite pour différents flux de dépôt : le degré de ramification s'accroît avec le flux. (a) La dimension fractale  $D_f$  augmente pour tendre vers la valeur 1,71 de la fractale DLA. (b) Le périmètre  $P$  normalisé par la racine carrée de la surface  $S$  projetée de l'île augmente. (c) La largeur des ramifications  $\xi$  diminue. Source [Stegemann04].

L'évolution du degré de ramification en fonction du flux est illustrée par l'analyse des dépôts de  $Sb_4$  sur graphite reportée en figure 3.4.

Nous venons de caractériser le cas d'agrégats d'antimoine pur déposés sur une surface idéale de graphite aboutissant à la croissance d'îles à morphologie isotrope, compacte ou dendritique selon les conditions expérimentales. Ces résultats ont un caractère général. Plutôt que de chercher à les reproduire avec des agrégats d'argent, nous avons concentré notre étude sur les effets apportés par la modification des caractéristiques de la surface de graphite sur la morphologie finale. Il est naturel de penser que la présence de défauts de surface pouvant modifier la diffusion et la nucléation des agrégats doit altérer la croissance dendritique : c'est à cette situation que nous allons maintenant nous intéresser.

## **3.2 Les perturbations morphologiques induites par les défauts de surface**

Sur le centimètre carré de HOPG que nous utilisons, les marches délimitent les terrasses, de quelques micromètres carrés d'extension. Leur densité sur l'échantillon final n'est pas négligeable devant le libre parcours moyen des agrégats d'argent déposés. De plus, bien que les monocristaux présentent un axe cristallographique (0001) privilégié, les méthodes industrielles de croissance cristalline ne peuvent s'affranchir de la présence de défauts dans les cristaux tels que des inclusions ou des joints de grain. Pour une fabrication contrôlée de nanostructures à partir du dépôt d'agrégat, il est important de connaître l'influence de ces hétérogénéités de surface sur les agrégats d'argent. Nous considérons les défauts présents sur les échantillons préparés de la façon standard décrite dans les méthodes expérimentales. Dans ce cadre, nous ne décrivons pas le cas connu des défauts créés par bombardement ionique des surfaces : l'augmentation de la densité d'îles liée à celle de défauts s'accompagne d'une diminution de la quantité de matière par îles ce qui favorise la coalescence et ainsi la formation d'îles compactes [Bréchnac01]. Nous discutons l'écart de la morphologie des îles à la forme fractale idéale décrite précédemment, en nous intéressant à la croissance le long des marches puis sur d'autres défauts linéaires, périodiques ou non, rencontrés sur le graphite.

### **3.2.1 Les marches**

La décoration des marches par dépôt atomique a été utilisée originellement comme une technique pour observer les surfaces de sel par microscopie électronique [Bethge65]. Ces premières études ont montré que les marches constituent des sites de nucléation préférentiels des adatoms. Avec les progrès techniques de

dépôt de couches minces des dernières décennies, le rôle des marches a été caractérisé de façon plus intensive. La potentialité de leur utilisation comme motif nanométrique pour la croissance organisée de réseaux de nanostructures métalliques, alliant à la fois forte densité d'objets, uniformité des structures et rapidité d'élaboration, fut vite considérée. Ainsi en déposant des atomes d'argent ou de cuivre sur les surfaces vicinales de Pt(997), Gambardella et co. ont fait croître des réseaux de nanofils, de largeur atomique, parallèles, avec une densité de l'ordre de  $500 \text{ fils}.\mu\text{m}^{-1}$  [Gambardella00].

Les terrasses du graphite sont délimitées par des marches mono ou multiplans qui constituent elles aussi des centres de nucléation singuliers. En effet, étant donné la faible coordination des atomes de carbone au niveau des marches et les feuillets plans à liaison covalente qui composent le graphite, on peut s'attendre à ce que les agrégats soient plus fortement liés aux marches qu'ils ne le sont sur les terrasses.

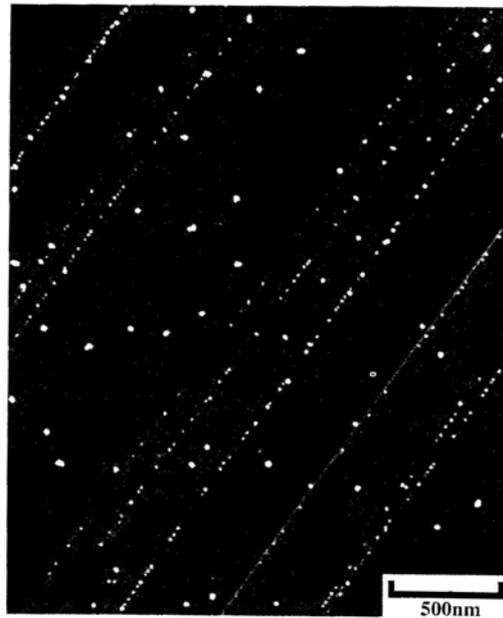


FIG. 3.5 – Image MEB du dépôt à haute énergie ( $\simeq 500 \text{ eV}$ ) de  $\text{Ag}_{400}^+$  sur graphite. Source [Carroll98].

Lors du dépôt d'agrégats d'argent sur une surface de graphite, ceux-ci décorent en premier lieu les marches avant de nucléer sur les terrasses, formant une série de particules compactes de petites tailles : lors du dépôt à haute énergie ( $500 \text{ eV}$ ) de  $4,7 \cdot 10^8 \text{ agrégats}.\text{cm}^{-2}$  ( $F = 1,3 \cdot 10^6 \text{ agrégats}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) de  $\text{Ag}_{400}^+$ <sup>1</sup>, les îles

<sup>1</sup>Que les agrégats déposés soient ici ionisés ne joue aucun rôle, dans la mesure où la charge est évacuée immédiatement via le réservoir constitué par la surface.

formées le long des marches sont de l'ordre de la taille des agrégats incidents ( $R \sim 6 \text{ nm}$ ), alors qu'elles sont plus larges sur les terrasses ( $\sim 20 \text{ nm}$ ) (Fig. 3.5). Ceci confirme la diminution de la mobilité des agrégats le long des marches [Carroll98]. Les particules ne sont pas distribuées uniformément le long du défaut, mais la distribution ne suit pas non plus parfaitement une loi de Poisson représentative d'une nucléation des agrégats à des positions aléatoires sur la marche. En fait, lorsque l'agrégat rencontre la marche, il n'est pas complètement piégé : il peut faiblement diffuser le long du défaut et coalescer avec un autre partenaire pour former une particule plus grosse. Si on dénote par  $\lambda$  la distance moyenne entre les particules le long des marches, on peut estimer d'après l'analyse de cette expérience la valeur la plus probable de la distance inter-particules rapportée à la taille de ces dernières, soit :

$$\frac{\lambda}{R} \simeq 9,3$$

Ce rapport présente une forte dispersion en raison de celle de la distribution des distances. La valeur de ce rapport, différente de celle prédite par l'analyse de la stabilité des systèmes à morphologie cylindrique soumis à des instabilités capillaires [Rayleigh79] [Mullins65], montre que cette population de particules ne peut résulter de la fragmentation d'un nanofil d'argent qui aurait crû au préalable continuellement le long du défaut.

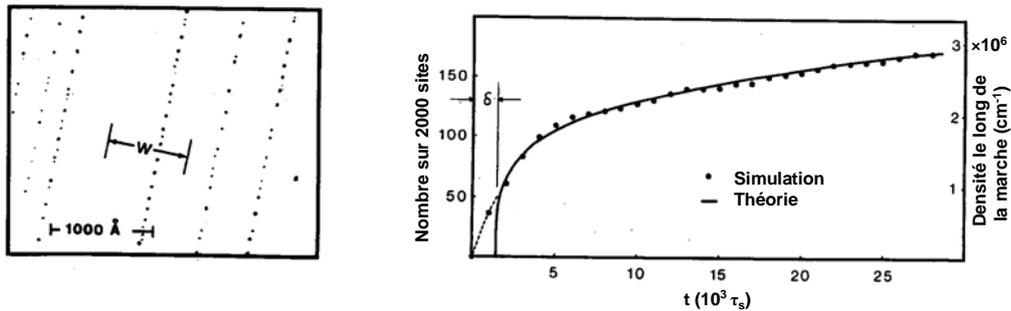


FIG. 3.6 – *A gauche : image MEB d'un dépôt de 15s à  $-25^\circ\text{C}$  d'atomes d'or sur les marches de NaCl ( $F = 10^{13} \text{ atomes.cm}^{-2}.s^{-1}$ ).  $W$  représente la dimension perpendiculaire de la zone de Voronoï de la marche. A droite : comparaison entre la théorie ( $N \sim t^{\frac{1}{4}}$ ) et les simulations Monte-Carlo pour l'évolution de la densité d'agrégats le long des marches en fonction du temps  $t$  ( $\tau_s$  est le temps moyen de saut d'un adatome le long de la marche). Source [Gates82].*

Il est cependant possible de prévoir la densité d'îles le long des marches en fonction des conditions expérimentales. En effet, dans le cas où il n'y a pas de compétition entre la nucléation sur la marche et celle sur les terrasses (les surfaces vicinales par exemple), des études théoriques sur la cinétique de la nucléation (dans lesquelles l'adatome est autorisé à diffuser par mouvement brownien à

une dimension le long de la marche et le dimère est considéré comme immobile) montrent que la distribution spatiale des adatoms le long des marches évolue avec le temps selon une loi d'échelle. Les auteurs en dérivent alors une expression de la densité linéaire d'agrégats le long de la marche en fonction des paramètres de dépôt que sont la température de la surface, le flux et le temps de dépôt (Fig. 3.6) [Gates82].

Le contrôle de cette organisation spontanée passe donc par celui de la diffusion le long de la marche qui est pilotée par la taille des agrégats déposés (d'où l'intérêt de les sélectionner en taille), par la température de la surface mais également par la nature de la marche, à savoir sa hauteur et sa structure électronique.

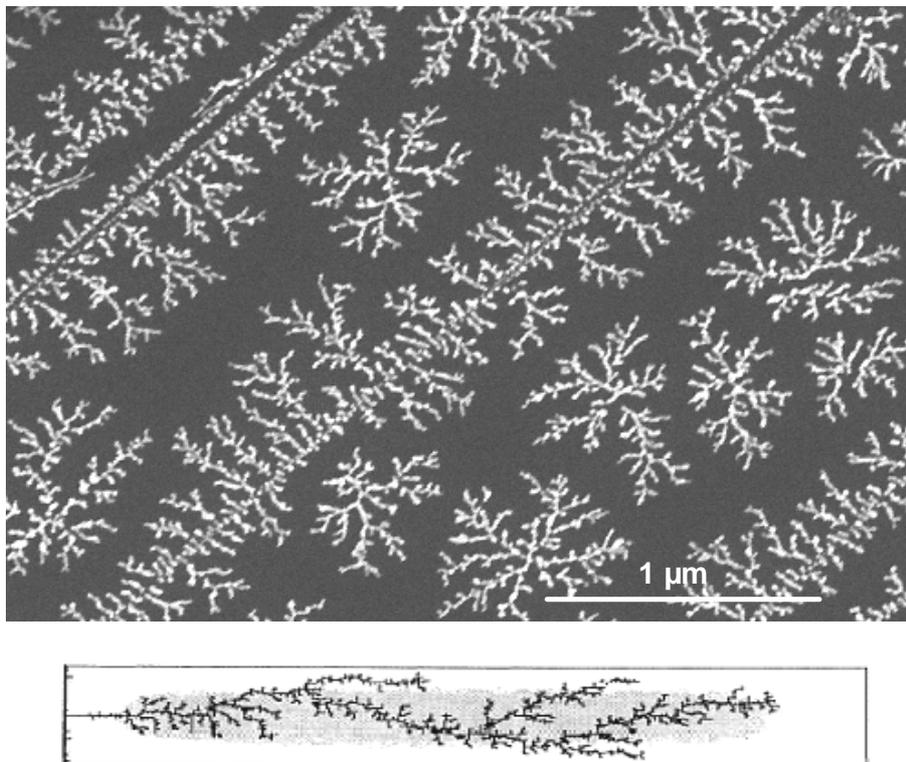


FIG. 3.7 – *En haut* : dépôt de 3 MC de  $Ag_{600}$  en 13 min. Les marches divisent la surface en deux. Les îles croissent selon le mode DLA anisotrope, perpendiculairement à la marche. *En bas* : la croissance le long des marches est correctement reproduite par les simulations DLA en définissant une bande de capture (paroi gauche) encadrée par deux murs réflecteurs [Arneodo91].

L'augmentation du taux de couverture, c'est-à-dire du temps de dépôt, amène à la saturation de la densité linéaire d'îles le long de la marche. Les agrégats arrivant sur le défaut ont alors une probabilité négligeable d'atteindre un site inoccupé. Ils coalescent sur une île déjà formée et une transition morphologique

des îles est observée : ces dernières adoptent une forme dendritique perpendiculairement à la marche, comme le montre la figure 3.7. La morphologie fractale observée est semblable à celle prédite par les simulations de croissance anisotrope [Arneodo91]. Cette similitude montre bien que les marches constituent des sources d'anisotropie de croissance, en divisant la surface en deux : l'angle de collecte pour chaque centre de nucléation de la marche est alors de  $\pi$  au lieu de  $2\pi$  pour une terrasse.

### 3.2.2 Les plis et les champs de contraintes périodiques

#### Les défauts de pli

Les défauts ponctuels des terrasses et les marches ne sont pas les seuls défauts rencontrés sur la surface du graphite. Lors de l'observation en MEB des dépôts, nous rencontrons parfois des zones où les îles présentent une morphologie radicalement différente de celle observée sur les terrasses ou les marches adjacentes, caractérisée par une croissance anisotrope le plus souvent. La figure 3.8 montre que ces défauts prennent la forme d'une bande qui s'étend sur plusieurs dizaines de microns (les plus importantes observées présentent une longueur de l'ordre du millimètre). Il existe des nœuds à partir desquels la bande se scinde en deux, ainsi que l'illustre la figure 3.9.

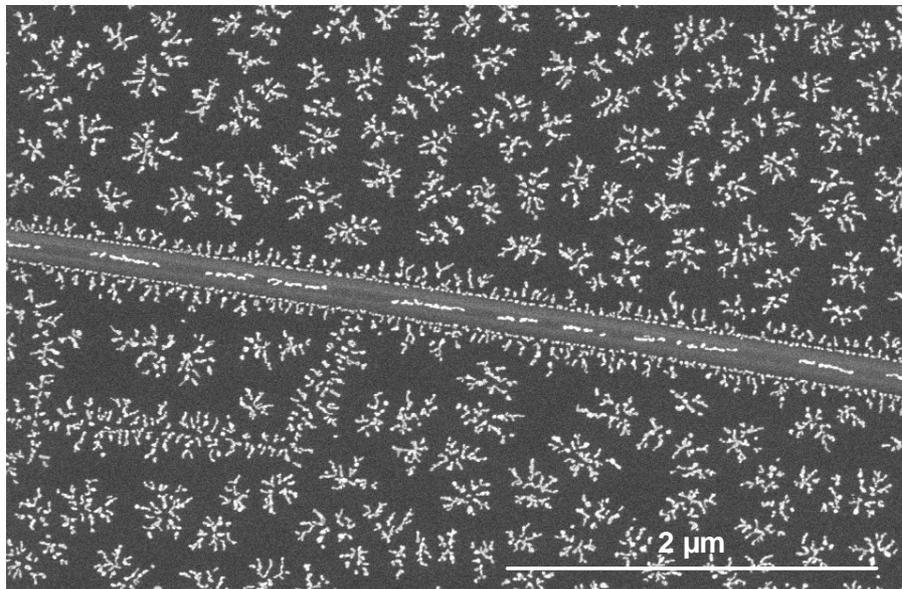


FIG. 3.8 – *Portion d'un pli du graphite de grande longueur, au sommet duquel les îles croissent de façon anisotrope, contrairement aux fractales des terrasses proches.*

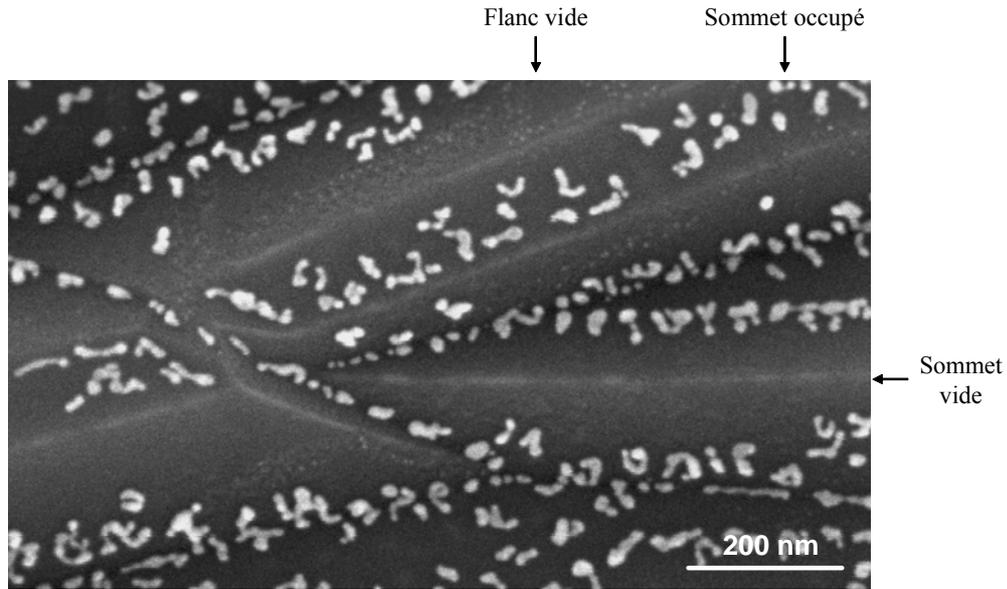


FIG. 3.9 – *Intersection de plusieurs plis de graphite en un noeud.*

Le contraste du graphite au niveau de ces défauts révèle qu'ils possèdent une structure 3D : l'intensité plus élevée des bords est liée à l'inclinaison du graphite par rapport à celui des terrasses et nous avons pu vérifier, en modifiant la distance de focalisation du faisceau électronique, que les îles nucléées sur ces défauts sont situées au dessus du plan des terrasses. Ils peuvent ainsi s'apparenter à des feuillets plissés avec un sommet plus ou moins anguleux, présentant même une rigole en son centre. En figure 3.10, nous proposons différents schémas de coupes transverses des plis : les proportions et les angles des profils schématisés ici sont purement illustratifs et n'ont pour objectif que de donner une allure possible des superstructures. Il existe une continuité entre les feuillets de ces défauts et ceux des terrasses. En effet considérons les zones de part et d'autre de la superstructure représentée en figure 3.11 : dans la zone supérieure (resp. inférieure) les marches, non colinéaires au pli, le traversent pour se prolonger dans la zone inférieure (resp. supérieure). De plus, on peut noter que la zone d'influence de ces défauts se résume au défaut lui-même, la perturbation morphologique qu'ils induisent ne se propage pas à l'environnement proche puisque les îles à proximité des plis présentent une forme fractale caractéristique des dépôts d'agrégat d'argent pur sur les terrasses du graphite.

Les îles aux sommets des plis présentent la même densité ( $\sim 2 \mu m^{-1}$ ) quelle que soit la largeur au sommet, ce qui montre bien que la dimension parallèle au pli du Voronoï ( $V_{\parallel}$ ) est celle définie par la nucléation et non pas par la géométrie du défaut. On remarque également que la densité linéaire d'îles le long du pli est légèrement inférieure à celle des terrasses ( $\sim 3,5 \mu m^{-1}$ ). La largeur du sommet

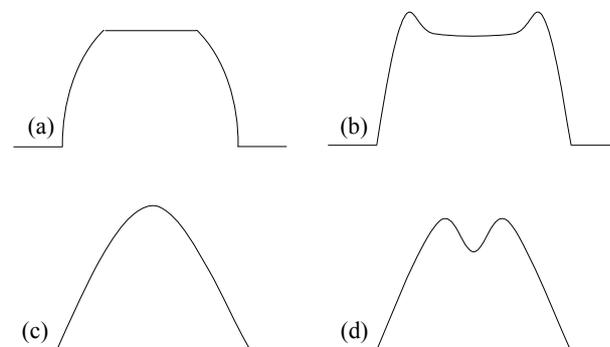


FIG. 3.10 – Schéma de profils possibles des plis de graphite.

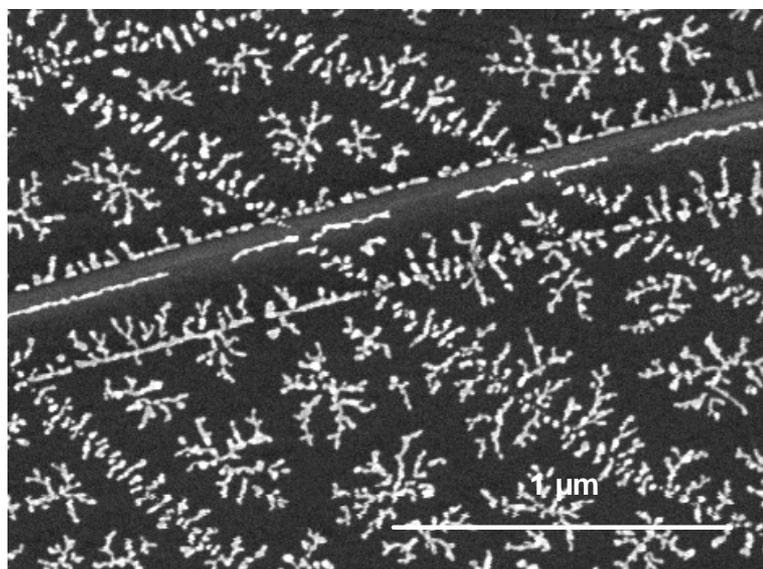


FIG. 3.11 – La décoration des marches par les agrégats déposés montre la continuité des feuillets entre les terrasses et les plis du graphite.

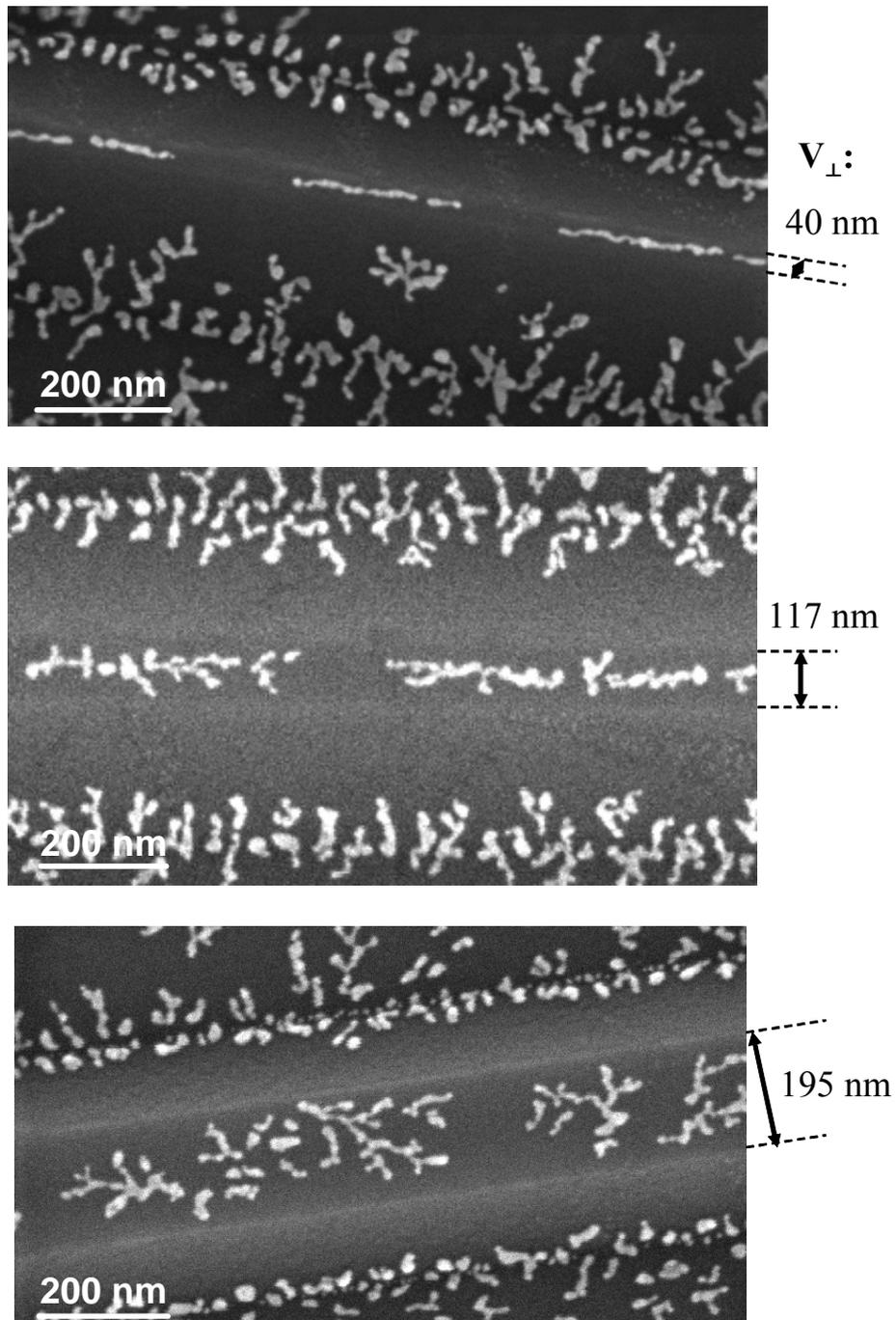


FIG. 3.12 – L'augmentation de la largeur disponible pour la diffusion au sommet du pli conduit à une transition morphologique des îles, allant du nanofil ( $V_{\perp} \leq 40 \text{ nm}$ ) à la fractale isotrope, du type fractale sur terrasses ( $V_{\perp} > 195 \text{ nm}$ ). La dimension fractale des îles évolue de l'ordre de 1,1 à 1,4 le long de ce pli. Les images MEB ont été enregistrées le long d'un même défaut de l'échantillon.

définit la seconde dimension du Voronoï ( $V_{\perp}$ ). Plus le sommet est étendu, plus il semble comparable pour les agrégats à une terrasse à la vue de ce libre parcours moyen : la fractale DLA peut se développer. L'anisotropie de croissance est donc causée par la géométrie du défaut. Cette évolution morphologique en fonction de la largeur au sommet (Fig. 3.12), signature du passage 1D à 2D de la diffusion, est illustrée par l'accroissement de la dimension fractale des îles en fonction de  $V_{\perp}$  : pour  $V_{\perp}$  passant de 40 à 195 nm,  $D_f$  évolue d'environ 1,1 à 1,4.

L'occupation par le dépôt sur le sommet est également indépendante de  $V_{\perp}$  : quelle que soit la largeur, les nanostructures occupent de l'ordre de 14,5% de la surface du sommet alors que les fractales couvrent 9 à 10% des terrasses adjacentes. La valeur constante de l'occupation au sommet du pli montre bien que la surface pertinente pour la nucléation-croissance dans cette zone est  $V_{\parallel}V_{\perp}$ , d'où également un accroissement de la quantité de matière par îles avec  $V_{\perp}$ . Ceci suggère que les agrégats déposés au sommet (respectivement sur les flancs) soient contraints d'y rester et ne peuvent diffuser vers les flancs (respectivement vers le sommet). On peut alors se demander si le confinement des agrégats est causé par un potentiel dont l'amplitude serait fonction de la courbure : ainsi la barrière à franchir par les agrégats pour la diffusion serait plus élevée aux arêtes (points anguleux) que sur les flancs et les terrasses (zones quasi-planes). Cette hypothèse permet également de comprendre la croissance des îles au niveau du raccort pli-terrasse : les agrégats en mouvement sur les flancs ne peuvent surmonter le puit de potentiel lié à l'inclinaison du pli et sont obligés de rester sur les flancs, d'où une croissance perpendiculaire à la ligne de défaut. On note que le raccord n'est pas nécessairement un défaut de même nature que les marches (liasons pendantes) puisque les agrégats peuvent y croître par endroit sous la forme d'un fil. Cette observation renforce l'hypothèse de la continuité des graphènes dans cette région. Le double confinement, à la fois au sommet et sur les flancs, est aussi suggéré par le taux de couverture de la superstructure complète : les îles formées à la fois sur les flancs et le sommet couvrent environ 12% de la surface apparente du pli. Cette valeur tend vers 10% si on considère sa nature 3D (la surface réelle du défaut étant alors plus importante) et rejoint alors celle obtenue pour les terrasses.

### **Les champs de contraintes périodiques**

D'autres sources de contraintes du substrat induisent une croissance anisotrope en nanofils des dépôts d'agrégats d'argent sur le graphite. Les îles sont alors organisées en un réseau de lignes parallèles présentant un pas de plusieurs dizaines de nanomètres, comme celui montré en figure 3.13. Quelques îles présentent néanmoins un début de croissance fractale.

La croissance linéaire, parallèle et non perpendiculaire aux défauts montre qu'ici encore ces défauts ont des propriétés électroniques différentes de celles

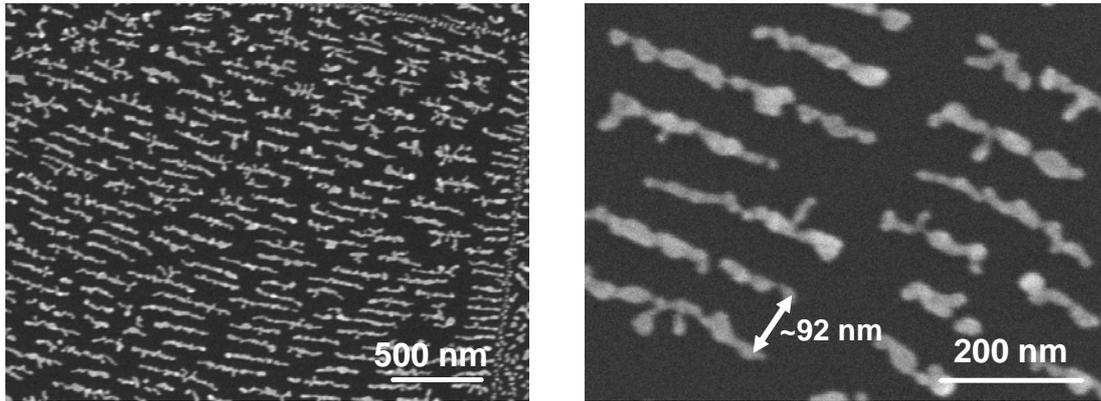


FIG. 3.13 – *Champ de contraintes périodiques de pas de l'ordre de 90 nm. Les îles croissent linéairement le long des lignes de contraintes.*

des marches. De façon analogue aux défauts de plis, la périodicité du réseau de contraintes, plus que les paramètres de dépôt, pilote la nucléation-croissance des îles. Nous reviendrons sur cette propriété dans le cas du dépôt d'agrégats enrichis en oxydes sur les défauts du graphite (Fig. 7.19), mais nous pouvons dès à présent en expliquer le principe.

Le pas du réseau de contraintes définit la dimension perpendiculaire de la zone de Voronoï ( $V_{\perp}$ ) des lignes de défauts. La densité d'objets sur les lignes de contrainte étant ici la même que celle des fractales sur les terrasses, la dimension parallèle du Voronoï ( $V_{\parallel}$ ) sur le réseau de contrainte est celle définie par les conditions de dépôt. La zone de Voronoï des îles formées sur les terrasses peut être représentée par un disque, dont le rayon est le libre parcours moyen des agrégats d'argent en diffusion ( $R_b$ ). Si la pseudo-périodicité du champ de potentiel des défauts est inférieure au libre parcours moyen défini par les conditions de dépôt (défauts ponctuels si on est en nucléation hétérogène, ou  $D$  et  $F$  pour la nucléation homogène) alors la croissance s'effectue le long des lignes de contraintes, les îles étant d'autant plus filiformes (resp. ramifiées) que  $V_{\perp}$  est inférieure (resp. supérieure) à  $2R_b$  (c'est-à-dire sans contraintes) et les interlignes vides. Au contraire, si cette zone de capture structurelle est plus grande que la zone de Voronoï sans contraintes, alors les agrégats d'argent, déposés à une distance non accessible par diffusion brownienne ( $> R_b$ ) des défauts linéaires, ne les ressentent pas et nucléent avant de rencontrer le défaut. La surface présente alors la superposition des morphologies formées sur les contraintes et sur les terrasses (Fig. 3.14 et 3.13)

Comme pour les plis de graphite, l'anisotropie de diffusion des agrégats d'argent est ici aussi causée par la structure du défaut. Elle peut alors être mise en exergue par le choix de la surface. En effet, en fonction de la symétrie du substrat,

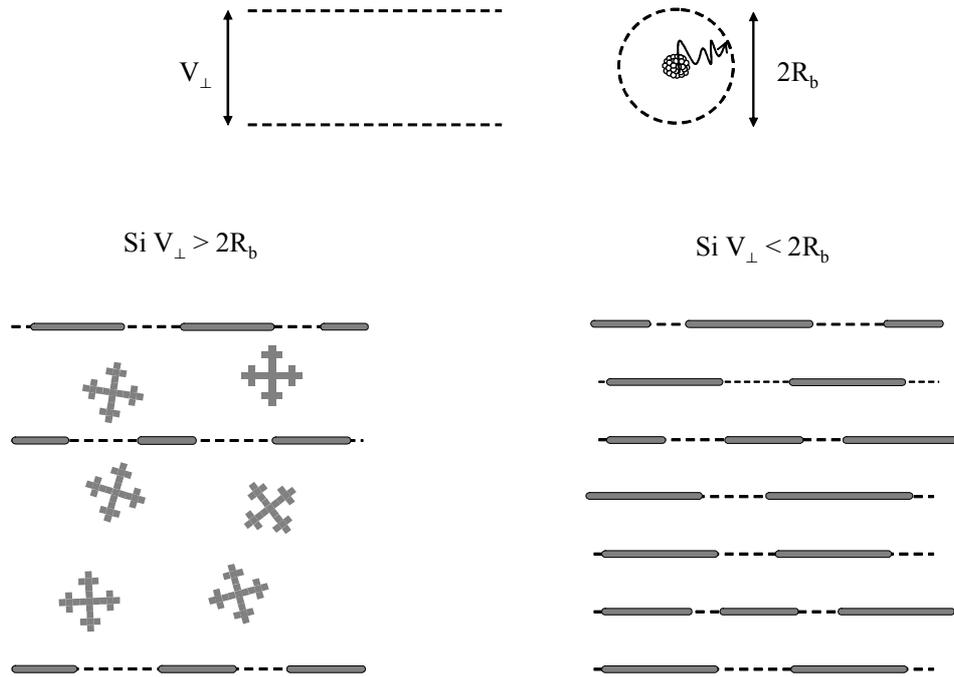


FIG. 3.14 – Schéma de nucléation-croissance sur une surface de graphite présentant un champ de contraintes. La nucléation est pilotée par la compétition entre la dimension perpendiculaire de la zone de Voronoï du défaut ( $V_{\perp}$ ) et la distance accessible à l'agrégat par diffusion brownienne ( $R_b$ ).

il peut exister deux barrières de potentiel pour la diffusion, correspondant à deux directions orthogonales. La migration est décomposée en une composante parallèle et une composante perpendiculaire dont les coefficients de diffusion diffèrent. Par un choix judicieux de la température, la diffusion dans la direction la moins favorable énergétiquement peut être bloquée. En exploitant cette propriété, Röder et co. ont élaboré des nanochaînes monoatomiques à partir du dépôt d'atomes de cuivre sur une surface de Pd(110) à 300K [Röder93].

La formation spontanée de structures nanométriques périodiques en surface des cristaux et la croissance de nanostructures sur ces surfaces contraintes a été (et est toujours) appréhendée par le biais de théories thermodynamiques [Shchukin99] et de simulations [Nazzarro02] [Larsson03], respectivement. Dans les simulations, le potentiel périodique cristallin du substrat est modulé pour modéliser les sites de nucléation préférentiels que sont les défauts. Un défaut ponctuel est représenté en creusant le puit de potentiel d'un site, par rapport à la valeur du potentiel cristallin périodique, afin d'accroître l'énergie de liaison de la particule diffusante à cet endroit. En reproduisant ce modèle sur un motif choisi, tout type de géo-

métrie est modélisable : défauts linéaires, en damier, etc. En modélisant par cette méthode une surface hétérogène structurée en damier [Nazzarro02], il est possible de reproduire correctement par les simulations Monte Carlo de croissance DLA, les superstructures observées lors d'expériences de dépôt de brome sur Cu(100) [Fishlock00] (Fig. 3.15). En introduisant une dépendance linéaire des énergies du puit (énergie de liaison) et du point selle (hauteur de la barrière) du potentiel en fonction de la contrainte de surface du réseau cristallin, on peut également, par la même méthode, représenter les effets d'une surface en extension ou en compression [Larsson03] [Brune98]. Une pente positive de la dépendance de l'énergie du point selle pour une même énergie de liaison par site favorise la diffusion dans le sens de la contrainte (la barrière à franchir pour un saut vers le site  $i + 1$  est plus faible que pour le site  $i - 1$ ) et aboutit ainsi à la décoration par dépôt des régions en compression. Alors qu'une pente négative pour la dépendance de l'énergie de liaison associée à une énergie de point selle constante pour tous les sites conduit à peupler favorablement les régions en extension (Fig. 3.16).

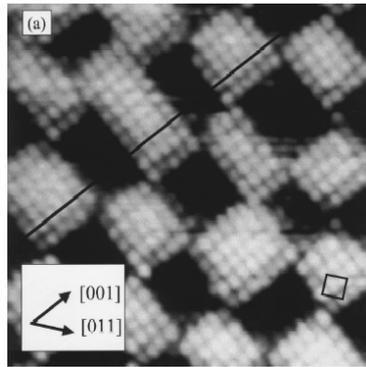


FIG. 3.15 – Image STM ( $100\text{\AA} \times 100\text{\AA}$ ) d'un dépôt de Br/Cu(100) après recuit à  $100^\circ\text{C}$  pendant 10 min. On observe une nouvelle forme de reconstruction  $c(2 \times 2)$  du brome de dimension typique  $20\text{\AA} \times 20\text{\AA}$ , qui conduit à structurer le dépôt en damier. Source [Fishlock00].

Ainsi pour ces défauts particuliers que sont les plis et les champs de contraintes périodiques, la zone de Voronoï des îles est essentiellement pilotée par la géométrie du défaut plus que par les propriétés intrinsèques de diffusion des agrégats et le flux de dépôt. En diminuant la dimension transverse de la zone de capture, il est possible d'induire une transition morphologique favorisant la croissance anisotrope par rapport à la croissance fractale isotrope. Il est alors envisageable de fabriquer de longs nanofils d'argent supportés par ces défauts. L'élaboration de surfaces structurées pour la formation spontanée d'îles organisées ne peut se concevoir sans une bonne connaissance et caractérisation de l'origine de ces contraintes. Cette étude plus approfondie, non menée par manque de temps,

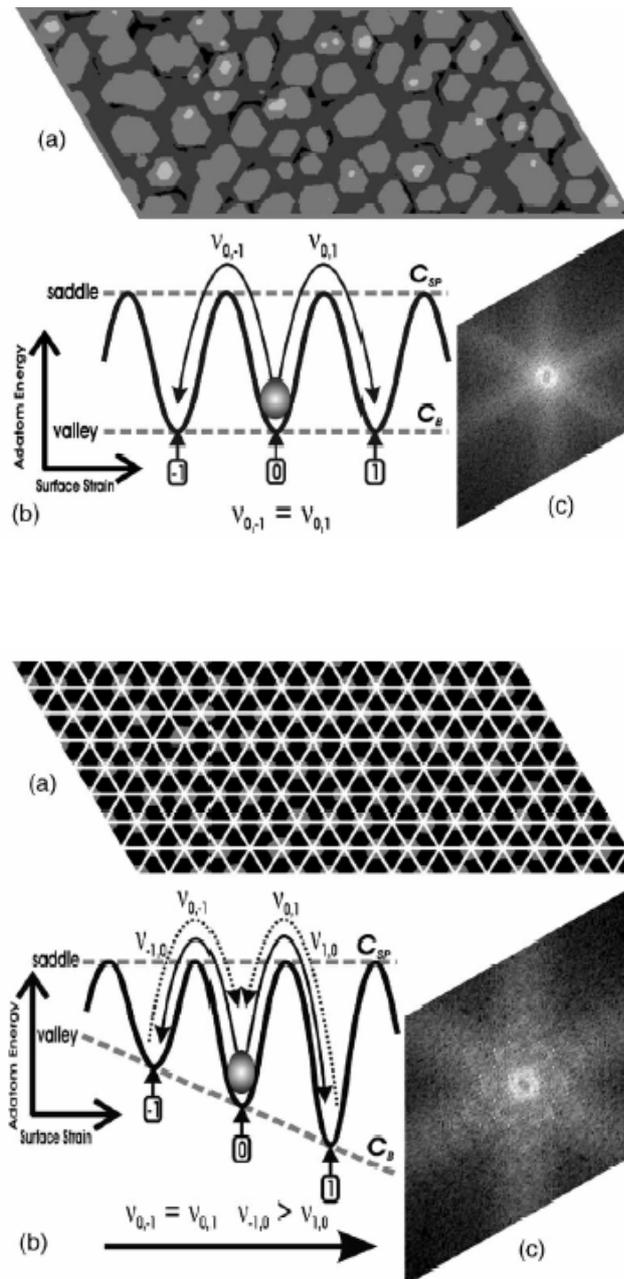


FIG. 3.16 – Simulations de dépôts (a) de Ag/Ag(111) et potentiels modèles 1D (b) correspondant à la dépendance en énergie de la position de l'adatome. La transformée de Fourier du dépôt est représentée en (c). Les lignes pointillées représentent les dépendances en énergie et contrainte des points selles (pente  $C_{SP}$ ) et des sites de liaisons (pente  $C_B$ ).  $\nu_{i,i'}$  est la fréquence de saut de l'adatome du site  $i$  vers le site  $i'$ . En haut : surface non contrainte. En bas :  $C_{SP}=0$  et  $C_B<0$ , les zones en extension sont préférentiellement peuplées. Source [Larsson03].

pourrait être en partie réalisée à l'aide d'analyses STM afin de sonder la structure électronique du graphite au niveau des lignes de champs et des plis et montrer ou non la présence de potentiels singuliers pour la diffusion et la nucléation des agrégats. Une étude AFM, quand à elle, permettrait de considérer la structure topologique des défauts de plis.

Une autre voie pour la croissance de nanofils d'argent organisés à partir du dépôt d'agrégats pourrait être l'utilisation de nanotubes. Les nanotubes de carbone, qui peuvent être jusqu'à mille fois plus long que larges, présentent en fonction de leur caractère mono ou multiparois, un rayon de courbure allant de 0,5 à quelques nanomètres. Leur propriété à s'assembler en fagots pourrait permettre après dépôt des agrégats d'argent, la formation de réseaux de nanofils d'argent parallèles. On pourrait même entreprendre à l'aide d'un STM, d'organiser selon un motif désiré, les nanotubes disposés sur la surface de graphite, avant le dépôt d'agrégats.



## Chapitre 4

# Stabilité thermique des fractales d'argent

*"Les formes s'effaçaient et n'étaient plus qu'un rêve,  
Une ébauche lente à venir,  
Sur la toile oubliée, et que l'artiste achève  
Seulement par le souvenir.*

*(...)*

*Alors, ô ma beauté ! dites à la vermine*

*Qui vous mangera de baisers,*

*Que j'ai gardé la forme et l'essence divine*

*De mes amours décomposés !"*

de C. Baudelaire, *Les Fleurs du Mal XXIX*.

Ainsi que nous l'avons présenté précédemment, le dépôt sur une surface de graphite d'agrégats de plusieurs centaines d'atomes d'argent aboutit à la croissance de formes hors-équilibre d'un point de vue thermodynamique et morphologique. Les fractales d'argent tendent à relaxer cet excès d'énergie ce qui s'accompagne d'une modification morphologique ; la forme minimisant l'énergie de surface pour un volume donné étant une sphère. L'évolution temporelle des processus de retour à l'équilibre de ces édifices atomiques étant propre à chacun d'entre eux, l'étude des modifications morphologiques en fonction du temps doit permettre de dégager les processus dominants et les énergies associées. La comparaison des techniques d'imagerie des échantillons après transfert sous vide ou à l'air nous montre que les échelles de temps d'évolution des dépôts d'agrégats d'argent pur sont très grandes devant le temps de dépôt en raison des énergies d'activation impliquées. Une méthode pour obtenir un temps raisonnable d'étude est alors d'activer thermiquement les processus atomiques en chauffant les échantillons après dépôt.

Nous revenons dans un premier temps sur les expériences originales de retour à l'équilibre des nanofractales supportées ainsi que sur les modèles et simulations

proposés pour interpréter les changements de forme observés. Nous poursuivons en présentant les expériences de relaxation thermique des fractales d'argent qui sont, à notre connaissance, les premières à montrer l'état asymptotique de la relaxation.

## 4.1 Les premières expériences et simulations de relaxation thermique des fractales : «coarsening» et fragmentation

Lors du recuit bref à 650 K du dépôt atomique d'or sur une surface de Ru(0001)[Hwang91], les fractales bidimensionnelles formées voient leurs bras s'élargir par *diffusion périphérique* des atomes ; leur densité et leur volume restant inchangés. En augmentant la température de chauffage (1100 K), les modifications morphologiques sont encore plus considérables : les îles coalescent entre elles pour former de larges structures interconnectées. Cette différence de forme est la signature d'un changement dans le mécanisme dominant de la relaxation pour ce système : à 1100K, le processus de relaxation prépondérant n'est plus la diffusion de bord mais l'*évaporation-condensation*.

L'élargissement des bras observé à 650K pour le système Au/Ru(0001), qui peut être considéré comme une perte de la finesse de grain de la fractale (coarsening en anglais), est la caractéristique essentielle de la relaxation des formes fractales. Ce phénomène, analogue à celui observé dans les procédés de fabrication des matériaux tels que les céramiques et les aérogels par exemple, est bien représenté par les simulations. Une première approche consiste à ne considérer que les lois mathématiques, à savoir l'invariance d'échelle de la fractale et la conservation de la matière, c'est-à-dire ignorer les propriétés physiques du système comme la viscosité, la cinétique etc [Sempéré93]. Ce raisonnement conduit à une contraction d'ensemble de l'objet (Fig. 4.1) selon les caractéristiques suivantes :

- le rayon de coupure  $\xi$  augmente
  - le rayon de giration  $R_g$  diminue
  - la dimension fractale est conservée, tant que  $\xi$  et  $R_g$  ne sont pas trop proches
- La description est ici statique.

L'introduction des processus physiques de retour à l'équilibre (Fig. 2.13) permet d'aboutir à une évolution temporelle des paramètres fractals. Dès lors la description se complique, la cinétique et la morphologie du changement de forme mené par la relaxation étant différente en fonction des mécanismes considérés. Ainsi l'évolution qualitative prédite dans le cas purement mathématique semble décrire la relaxation par *flux visqueux*, alors que celle pilotée par la *diffusion de bord* n'engendre pas une contraction d'ensemble de l'objet mais sa fragmentation

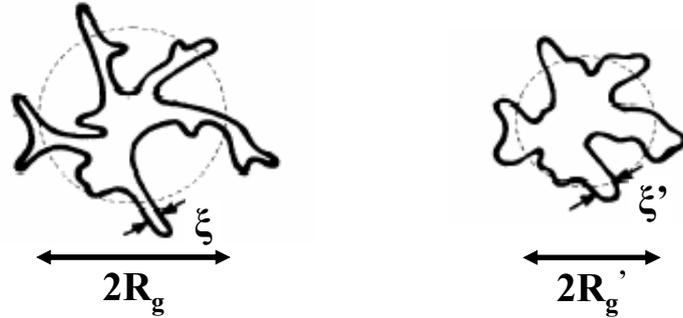


FIG. 4.1 – *Répresentation 2D de la relaxation d'une forme fractale par lois d'échelle. Source [Sempéré93].*

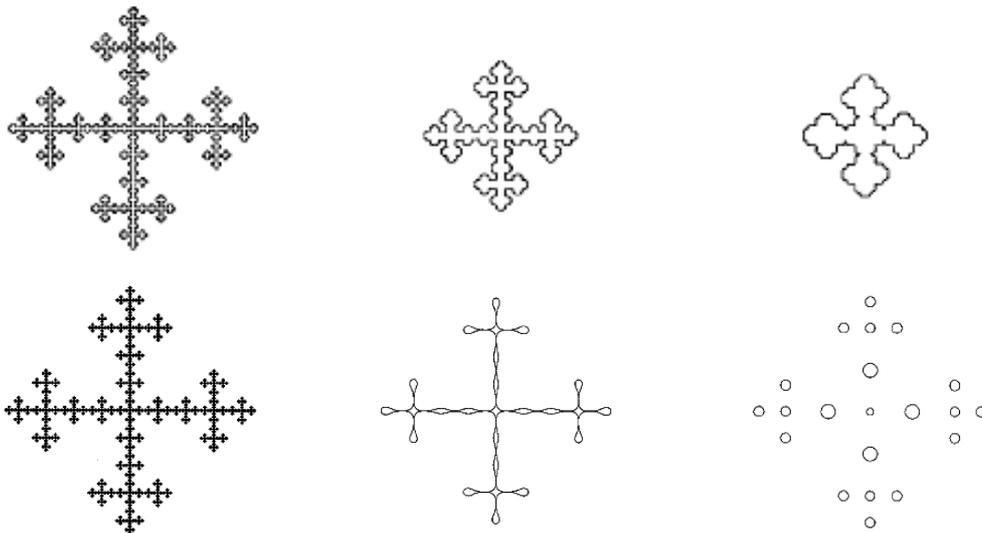


FIG. 4.2 – *Simulations de la relaxation d'une fractale modèle par flux visqueux (en haut) ou par diffusion périphérique (en bas). Sources [Olivi96] [Thouy97].*

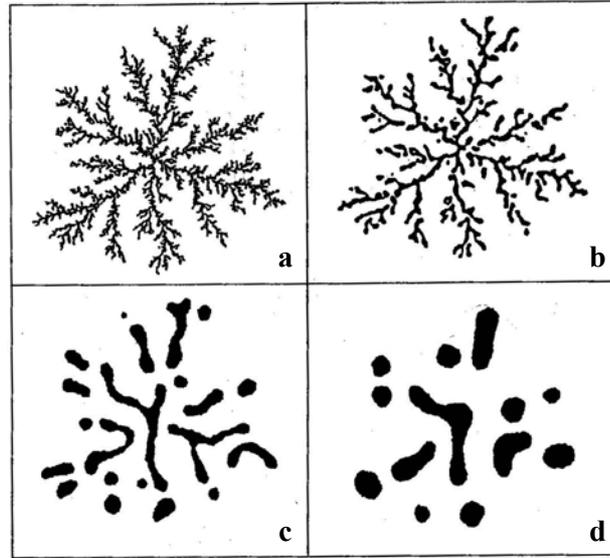


FIG. 4.3 – Evolution morphologique d'une fractale 2D par relaxation thermique prenant en compte l'évaporation-condensation et la diffusion périphérique. Source [Irisawa95].

(comme principale différence); chaque fragment relaxant ensuite sous la forme d'un disque (Fig. 4.2).

Soient  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , les exposants régissant respectivement l'évolution temporelle de  $\xi$ ,  $R_g$  et  $P$  (le périmètre de la fractale). Les mêmes auteurs déduisent pour le flux visqueux :  $\alpha = -\gamma = 1$  et  $\beta = \frac{D_f - 2}{D_f}$  [Olivi96]. Dans le cas de la diffusion périphérique, les bras s'élargissent également mais le rayon de giration restant constant, la fractale se fragmente en une série de disques, d'autant plus nombreux et polydisperses que  $D_f$  est grand, mais avec une conservation de la répartition de la masse. Le rayon de giration décroît légèrement à la fin du processus. Dans ce cas :  $\alpha = 0,25$ ,  $\beta = 0$  et  $\gamma = \frac{1 - D_f}{2D_f}$  [Thouy97]. Irisawa et co. notent la même évolution dans leur simulations Monte-Carlo (Fig. 4.3) mais avec  $\gamma = \frac{1 - D_f}{4}$  [Irisawa95] (l'exposant  $\gamma$  dans ce cas n'est pas issu de mesures propres mais déduit à partir de la mesure de  $\alpha$  et des lois d'échelle). D'une manière générale, la quasi constance du rayon de giration lors de la relaxation est la signature observée expérimentalement.

Que le rayon de giration soit conservé ou non ne relève conceptuellement parlant pas du détail puisqu'il en va de la brisure ou non de l'invariance d'échelle lors du processus. Cette conséquence a donné lieu à de nombreux travaux, qui ne sont pas unifiés à ce jour, bien que menés en partie par les mêmes auteurs.

Ainsi Conti et co. montrent que dans le processus de coarsening, la conservation simultanée de la répartition de la masse et du rayon de giration de la fractale

est la signature du caractère essentiellement local du transport de masse, et a pour conséquence directe que le coarsening n'est pas invariant d'échelle [Conti98]. En se concentrant sur le coarsening contrôlé par la diffusion et en utilisant pour ce faire l'équation Cahn-Hilliard<sup>1</sup>, ils déduisent :  $\alpha = -\gamma = 0,19 - 0,20$  et  $\beta = 0$ . Leur valeur de  $\gamma$  est plus proche de celle de [Olivi96] que de [Irisawa95], pour le cas  $D_f = 1,7$ . La brisure de l'invariance d'échelle implique l'existence d'une seconde échelle de longueur caractéristique du système : en plus de la largeur des ramifications, leur longueur  $\zeta$  est à considérer et évolue dans le temps avec un exposant propre. Cette longueur croît plus rapidement que  $\xi$  selon une loi d'échelle :

$$\xi(t)\zeta^2(t) \sim t$$

d'où un exposant  $\delta$  estimé à 0,39 pour  $\zeta$  [Conti00]. En considérant l'objet comme une série de bras individuels, les auteurs extraient de façon générale, pour un squelette de dimension fractale  $D_f$  :

$$\begin{aligned} \xi(t) &\sim t^{\frac{D_f-1}{D_f+1}} \\ \zeta(t) &\sim t^{\frac{1}{D_f+1}} \\ P(t) &\sim t^{-\frac{D_f-1}{D_f+1}} \\ R_g(t) &= R_g(t=0) \end{aligned}$$

Pour  $D_f = 1,7$ , ces exposants diffèrent de ceux présentés précédemment mais sont identiques à ceux déduits en ajustant les évolutions temporelles pour les petites distances non pas par une loi de puissance pure (comme effectuée aux distances intermédiaires) mais par une loi de puissance corrigée de la forme :

$$a(t) = \frac{t^\alpha + A_a}{B_a}$$

Pour ce processus, il n'existe pas de forme à priori pour la correction de la loi de puissance, mais puisque celle-ci s'adapte bien au problème présent, les auteurs la considèrent comme empirique. Ils relèvent ainsi la nécessité de distinguer différents régimes pour la relaxation en fonction de la longueur de diffusion  $l_d$  du processus qui varie avec le temps comme  $t^{\frac{1}{2}}$ . Pour les distances inférieures à  $l_d$ , le processus de relaxation est le coarsening Laplacien, dont une description simple est la suivante : les petits bras de la fractale se contractent dans leur ensemble et disparaissent en injectant leur matière dans les bras supérieurs. Ce phénomène explique que  $\zeta$  varie plus rapidement que  $\xi$  et que l'exposant associée

<sup>1</sup>L'équation Cahn-Hilliard est une équation de continuité dans laquelle le flux est associé au gradient du potentiel chimique  $\mu$ , lui même dérivé de la fonctionnelle Ginzburg-Landau pour l'énergie libre. Cette équation est donc une description essentiellement locale du système.

soit proche de  $\frac{1}{3}$ . En effet, l'injection de matière produit des ondulations d'interface des bras supérieurs. Si on suppose l'invariance dynamique d'échelle pour des distances comprises entre  $\xi(t)$  et  $l_d(t)$ , à l'instant  $t$ , les ondulations ayant une longueur d'onde inférieure à  $\sim t^{\frac{1}{3}}$  ont disparu [Lifshitz61]; la longueur d'onde typique d'ondulation des bras est à ce moment de l'ordre de  $t^{\frac{1}{3}}$ . Les auteurs en extraient de nouvelles estimations des exposants :  $\alpha = -\gamma = 0,21 - 0,22$ ,  $\beta = 0$  et  $\delta = 0,30 - 0,32$  [Lipshtat02]. Ils concluent sur une convergence de l'exposant  $\gamma$  pour les différents travaux reportés dans [Conti98] [Irisawa95] [Thouy97] sans réellement commenter les légères différences entre les prédictions, en particulier celles issues de leur propres travaux dans [Conti00].

Cette brisure d'invariance d'échelle se rencontre par exemple dans les expériences de relaxation des fractales d'huile [Sharon03]. La fractale est ici créée en insufflant de l'air au centre d'une fine couche d'huile disposée entre deux plaques de verre et possède une dimension fractale de l'ordre de 1,7. Une fois l'injection d'air coupée, la fractale relaxe par la tension de surface et son évolution est enregistrée en fonction du temps : les ramifications s'élargissent et se fragmentent alors que le rayon de giration reste quasi-constant. Les auteurs définissent comme seconde échelle de longueur caractéristique la demi-distance entre deux bras adjacents et déterminent les exposants :

$$\begin{aligned}\xi(t) &\sim t^{0,22 \pm 0,02} \\ \zeta(t) &\sim t^{0,31 \pm 0,02}\end{aligned}$$

Ces résultats sont tout à fait en accord avec [Lipshtat02]. L'utilisation de la fractale d'huile comme motif initial pour les simulations conduisent au même exposant pour  $\zeta$  mais sur une évolution plus rapide de  $\xi$  ( $\alpha = 0,24 \pm 0,01$ ) [Conti04]. En introduisant une dépendance temporelle de  $\alpha$ , Conti et co. montrent que cet exposant est en voie d'atteindre aux temps longs la valeur Lifshitz-Slyozov de  $\frac{1}{3}$ .

Que la forme fractale relaxe selon deux grandeurs qui évoluent différemment dans le temps a pour conséquence essentielle de garder en mémoire dans l'objet les conditions morphologiques initiales, contrairement au cas d'un système purement invariant. Ceci laisse supposer la possibilité de pouvoir « dater » les fractales ainsi que remonter à leur morphologie initiale, en mesurant  $\xi$  et  $\zeta$  aux temps longs. Cette propriété n'est pas sans intérêt à la vue de l'universalité des formes fractales que ce soit en géologie, dans le milieu stellaire ou encore en cancérologie. Néanmoins une détermination précise de l'âge de la fractale nécessite la compréhension de l'évolution morphologique aux temps courts, c'est-à-dire avant l'instauration des lois d'échelle.

Une partie des auteurs cités précédemment se sont également penchés sur le problème de la conservation de l'invariance d'échelle et montrent que celle-ci est

valable pour les systèmes présentant un retour à l'équilibre piloté par l'interface avec un paramètre d'ordre conservé cette fois-ci globalement [Peleg01]. Cette famille de systèmes globalement conservés se rencontre par exemple pour les dynamiques de sublimation/dépôt d'un solide et sa vapeur contenus dans une enceinte maintenue en dessous de la température de fusion, ou encore à la surface d'un solide dont les fluctuations nanométriques sont pilotées par l'attachement et le détachement. Dans le cas d'une structure fractale, aucune expérience de coarsening mené par l'interface n'a été mise en évidence.

L'énergie du système est alors exprimée à l'aide de la fonctionnelle de Ginzburg-Landau comme précédemment mais la dynamique de l'évolution de la densité est décrite via le gradient de la fonctionnelle. L'équation d'évolution est ainsi non-locale et la prédiction des exposants aux temps intermédiaires qui en découle alors est :

$$\begin{aligned}\xi(t) &\sim t^{\frac{1}{2}} \\ P(t) &\sim t^{-\frac{1}{2}} \\ R_g(t) &\sim t^{\frac{D_f-2}{2D_f}}\end{aligned}$$

Les auteurs notent la différence entre leur prédiction pour  $P(t)$  et celle obtenue par [Irisawa95] au moyen de simulations Monte-Carlo, sans toutefois les commenter réellement<sup>2</sup>. De notre côté, on remarque que les exposants ici sont exactement la moitié de ceux prédits par Jullien et co. pour le flux visqueux [Oliv96]. Quand à l'origine du conflit, la conservation ou non du rayon de giration, l'exposant donné ici (0,09 pour  $D_f = 1,7$ ) est trop faible pour être mesuré correctement. Les auteurs proposent également une dépendance temporelle des exposants eux-mêmes que nous n'aborderons pas. Finalement ils tentent de réunir les deux approches (brisure ou non de l'invariance d'échelle) : une interprétation proposée est que l'écrantage causé par le Laplacien dans l'approche locale inhibe les dynamiques du transport de masse à grande échelle et conduit ainsi à la structure «gelée» de la fractale pour les grandes dimensions [Lipshtat02].

Pour conclure cette section, nous mettons l'accent sur la diversité des prédictions des évolutions temporelles des paramètres décrivant les fractales bidimensionnelles en fonction de l'approche adoptée (Fig. 4.4), en particulier le débat autour de la brisure ou non de l'invariance d'échelle dynamique lors du processus de coarsening. Les auteurs ayant traité les deux aspects ne sont pas parvenus à les unifier. Le fait troublant est qu'ils effectuent le même constat d'un rayon de giration *quasi*-constant mais n'en tirent pas les mêmes conclusions.

Au sein du groupe, les premières expériences de relaxation thermique furent réalisées sur les fractales d'antimoine. Lors du recuit, la distribution et le volume

<sup>2</sup>Plutôt qu'un commentaire [Peleg01] «conseillent» à [Irisawa95] d'analyser plus attentivement leurs données, convaincus que la valeur de ces derniers convergeront alors vers la leur.

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
[Irisawa95]	0,25	0	$\frac{1-D_f}{4}$
[Olivi96] Flux visqueux	1	$\frac{D_f-2}{D_f}$	-1
[Thouy97] Diffusion périphérique	0,25	0	$\frac{1-D_f}{2D_f}$
[Conti98]	0,19-0,20	0	-(0,19-0,20)
[Conti00]	$\frac{D_f-1}{D_f+1}$	0	$-\frac{D_f-1}{D_f+1}$
[Lipshtat02]	0,21-0,22	0	-(0,21-0,22)
[Peleg01]	0,5	$\frac{D_f-2}{2D_f}$	-0,5

FIG. 4.4 – Tableau récapitulatif des exposants d'évolution temporelle des paramètres fractals d'après les différents modèles.

des îles sont conservés mais leur forme se modifie : les bras s'épaississent au fur et à mesure de la relaxation, d'autant plus que la température de recuit est élevée, et la fractale se fragmente en conservant la répartition de la masse. L'analyse de l'évolution morphologique des îles en fonction du temps pour une température de recuit de  $180^\circ\text{C}$  met en évidence un effet de seuil pour la relaxation : dans les premiers temps, la largeur des bras évoluent peu, puis le changement de forme s'accélère révélant l'activation du processus de diffusion périphérique pour le retour à l'équilibre ( $\xi(t) \sim t^{\frac{1}{4}}$ ) [Bréchnac03]. L'augmentation de la température de relaxation à  $200^\circ\text{C}$  semble montrer une bifurcation entre les processus : deux familles de données pour  $\xi(t)$  se distinguent dont les pentes sont respectivement associés à la diffusion périphérique et au flux visqueux [Le Roux02].

A notre connaissance, aucune expérience de retour à l'équilibre des formes fractales piloté par la diffusion de bord n'a montré le stade asymptotique révélé par la relaxation complète de la distribution de fragments de tailles arbitraires. Nous allons maintenant présenter l'étude de la stabilité des fractales d'argent pur sur surface de graphite que nous avons menée jusqu'à ce stade ultime de la relaxation thermique.

## 4.2 Le coarsening des fractales d'argent : au bout de la relaxation thermique

### 4.2.1 Le protocole expérimental

La localisation géographique des outils d'imagerie des échantillons ne nous permet pas de suivre l'évolution morphologique d'un objet individuel au cours du recuit du dépôt. Nous ne pouvons en effet qu'observer pour des conditions de recuit données (temps, température) le comportement de l'ensemble des fractales supportées par le substrat. Nous ferons donc l'hypothèse que le phénomène de relaxation est ergodique, c'est-à-dire que les résultats obtenus à partir des moyennes d'ensembles (statistiques) ont la même signification que les valeurs moyennes temporelles.

Plusieurs températures et temps de recuit ont été explorés. Nous nous sommes assurés de travailler dans une gamme de températures rendant négligeable l'évaporation des atomes d'argent : la pression de vapeur de l'argent pour des températures allant de 200 à 400°C varie de  $10^{-25}$  à  $10^{-16}$  bar [Knacke91]. Pour chaque couple  $(t, T)$ , un dépôt identique ( $\langle n \rangle = 800$ ,  $\theta = 3MC$  et  $F = 0,5 MC/\text{min}$ ) a été réalisé sur chacun des deux substrats disponibles : l'un est recuit à l'aide de l'étuveur tandis que l'autre est sorti à l'air immédiatement après dépôt. Ce dernier sert de référence puisqu'il représente l'état morphologique des fractales au début du recuit et est utilisé pour déterminer  $\xi_0 = \xi(t = t_0)$  ( $t_0$  étant le temps de référence à partir duquel le second échantillon est chauffé). La détermination de la largeur initiale des bras pour chaque couple  $(t, T)$  permet de réduire la dispersion des résultats. En effet,  $\xi_0$  peut différer d'une session expérimentale à l'autre en raison de la dispersion du flux, de la taille moyenne ou encore de la largeur de la distribution des agrégats déposés.

Dans un premier temps nous avons mené une série d'expériences avec une température de recuit fixée à 280°C (553 K) afin d'étudier l'évolution temporelle de la forme fractale et estimer l'exposant associé à la relaxation. Nous avons ensuite emprunté la voie contraire en ajustant cette fois-ci la température pour un temps de recuit donné constant (ici une heure) jusqu'à atteindre l'état asymptotique de la relaxation des fractales d'argent. Notre but est de dégager le paramètre pertinent pour le changement de forme des fractales : est-ce uniquement l'énergie totale fournie au système pendant le recuit ou bien la manière dont cette énergie est apportée.

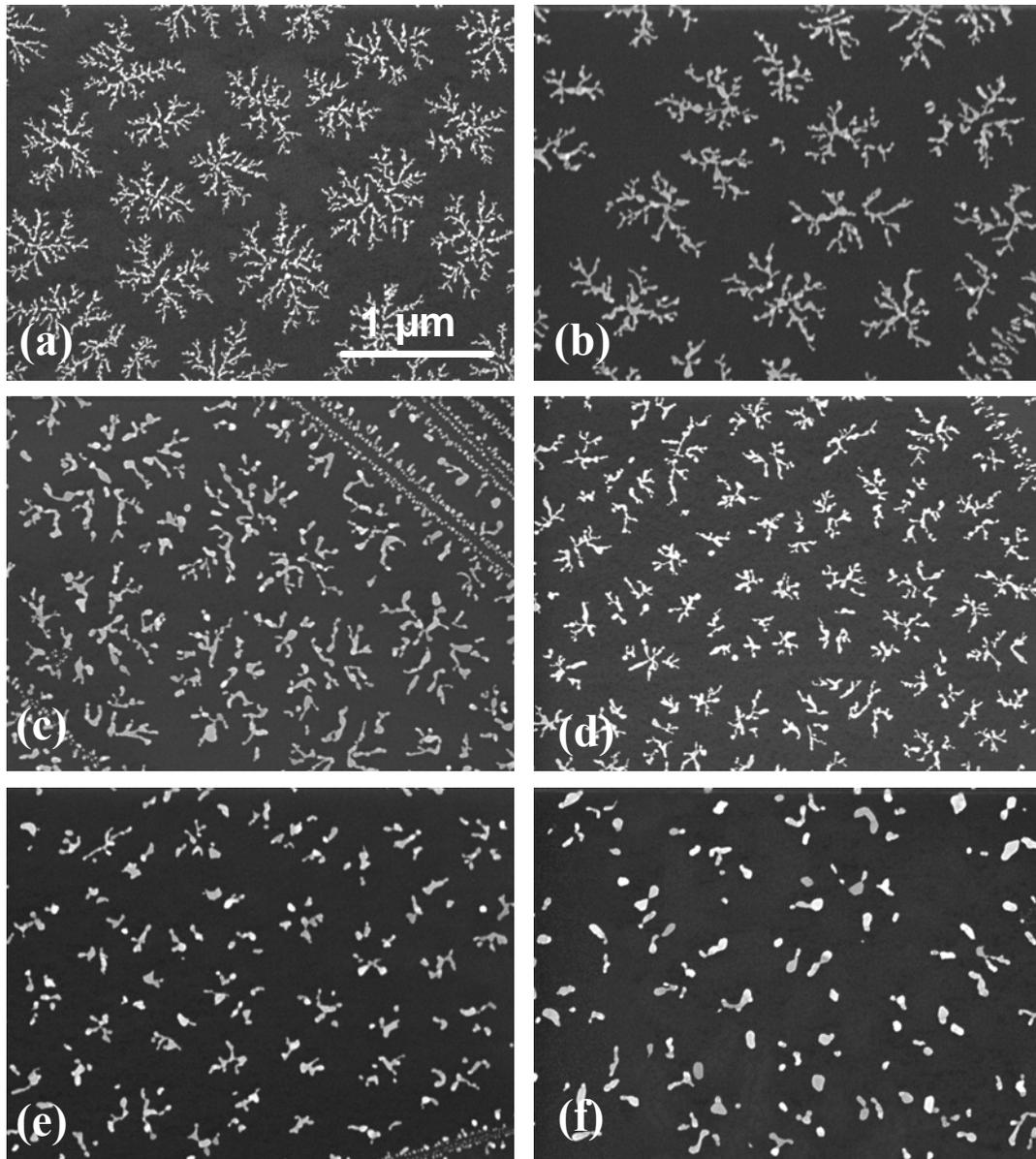


FIG. 4.5 – Images MEB de l'évolution morphologique lors du recuit à  $280^{\circ}\text{C}$  pendant 5 min (b), 15 min (c), 30 min (d), 60 min (e) et 120 min (f). Le dépôt (a) est le dépôt de référence associée à (f).

### 4.2.2 Les résultats expérimentaux

#### Evolution morphologique en fonction du temps pour une température de recuit donnée

Pour les expériences menées à  $280^{\circ}\text{C}$ , les temps de recuit ont été de 5, 15, 30, 60 et 120 min. L'évolution des fractales d'argent est montrée en figure 4.5. Dans les premiers stades du recuit, la densité des fractales sur le substrat et la répartition de leurs masses restent inchangées. Les bras s'élargissent et se fragmentent. Les fragments continuent ensuite de relaxer individuellement. En figure 4.6 sont représentés les histogrammes  $S/P$  pour le couple (120 min,  $280^{\circ}\text{C}$ ) et son dépôt de référence, c'est-à-dire (0,  $25^{\circ}\text{C}$ ). On observe le passage d'une distribution de largeurs de bras relativement fine (la dispersion est de l'ordre de celle de la taille de la distribution d'agrégats déposée) à une distribution très large et aléatoire, signature du coarsening et de la fragmentation des formes fractales [Thouy97]. La fragmentation des bras montre que le flux visqueux n'est pas le mécanisme dominant pour la relaxation à cette température. L'évaporation-condensation des atomes étant négligeable à cette température, nous pouvons déjà à ce stade conclure que la relaxation des fractales d'argent est pilotée dans ces conditions par l'autodiffusion de surface des atomes le long des bras.

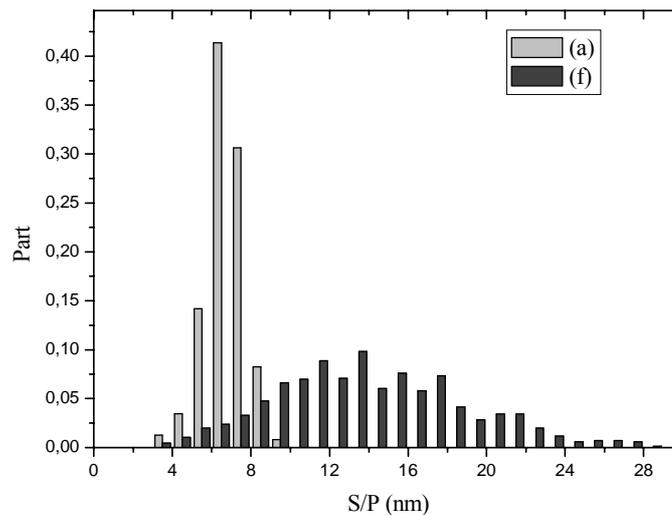


FIG. 4.6 – Histogrammes de  $S/P$  associés aux dépôts (a) (en clair) et (f) (en foncé) de la Fig. 4.5. Les bras, dont la distribution de largeurs initiale est étroite, évoluent lors du recuit vers une large distribution de fragments de tailles arbitraires.

Examinons quantitativement l'évolution temporelle de la largeur des bras pour les échantillons de la figure 4.5 (Fig. 4.7).

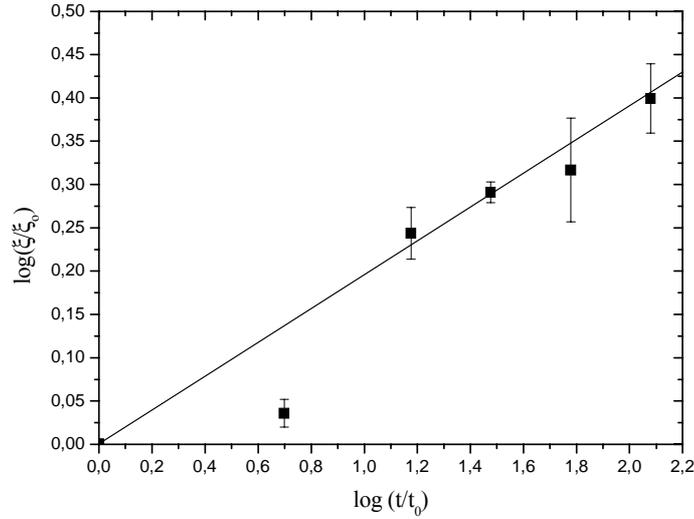


FIG. 4.7 – Evolution temporelle du rapport entre la largeur des bras recuits et celle initiale (sans recuit) pour les dépôts de la Fig. 4.5, représentée en échelle logarithmique. Les barres d'erreur sont associées à l'écart-type de la distribution de  $\xi/\xi_0$  pour chaque expérience. Aux temps intermédiaires, le changement morphologique suit une droite de pente  $0,20 \pm 0,01$ . Rappelons que  $\frac{S}{P}$  vaut  $\frac{\xi}{2}$  pour une fractale et  $\frac{R}{2}$  pour un disque.

Aux temps intermédiaires ( $t \geq 15 \text{ min}$ ), l'évolution morphologique des bras suit une loi de puissance avec un exposant  $\alpha = 0,20 \pm 0,01$ . La donnée pour  $t = 5 \text{ min}$  n'est pas considérée pour l'ajustement car elle fait partie du régime transitoire aux temps courts. Le manque de données pour ce régime ne nous permet pas de tenter un ajustement par une loi de puissance corrigée. L'exposant estimé ici pour la relaxation des nanofractales d'argent est proche de celui prédit par [Conti98] [Lipshtat02]. Néanmoins nous nous devons de rester prudents dans notre comparaison avec les simulations. En effet, nous mettons l'accent sur la forme tridimensionnelle des fractales d'argent formées sur le graphite alors que toutes les simulations ont été réalisées à partir de systèmes à deux dimensions. Dans le cas tridimensionnel, le problème est plus complexe en raison de l'existence du second rayon de courbure de la structure fractale et à notre connaissance il n'existe pas à ce jour de simulations testées dans ce cadre.

### Evolution morphologique en fonction de la température pour un temps de recuit donné

Une fois l'évolution temporelle caractérisée, nous avons procédé à une série d'expériences pour analyser l'effet de la température sur la relaxation des formes fractales. Nous avons fait varier la température de recuit d'un dépôt à l'autre

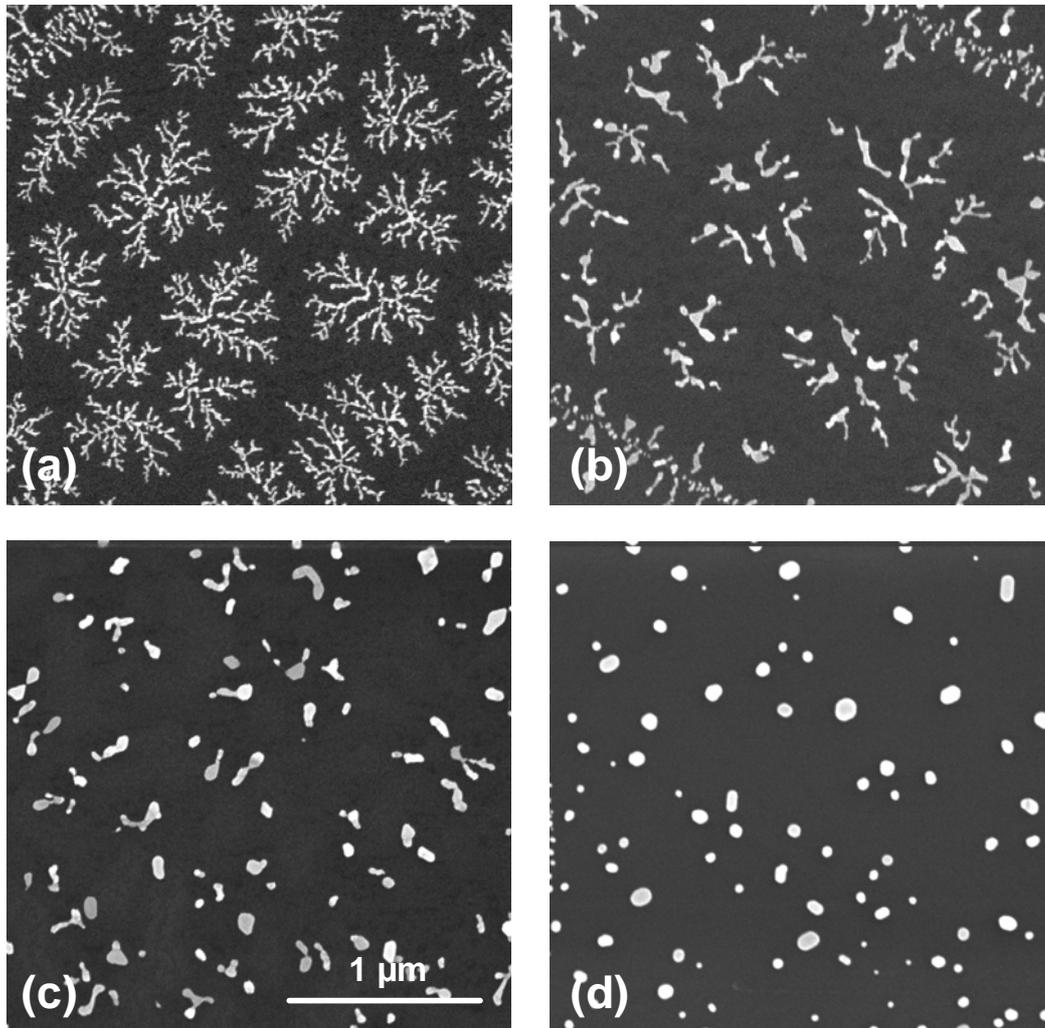


FIG. 4.8 – Images MEB de l'évolution morphologique des fractales d'argent après 60 min de recuit à  $T \sim 488$  K (b), 553 K (c) et 686 K (d). (a) est le dépôt de référence de (b).

en gardant constant le temps pendant lequel nous activons thermiquement le changement de forme, à savoir une heure.

La description de la relaxation des fractales d'argent lorsque que la température augmente (Fig. 4.8) est qualitativement identique à celle observée lors des expériences d'évolution temporelle. Remarquons que pour le recuit (60 min, 686 K) (Fig. 4.8.d et Fig. 4.9), la relaxation est totale : la surface présente une population de fragments de tailles arbitraires ayant tous atteint une forme d'équilibre. Il est alors difficile de dégager le souvenir du squelette fractal initial, y compris l'existence des zones de Voronoï.

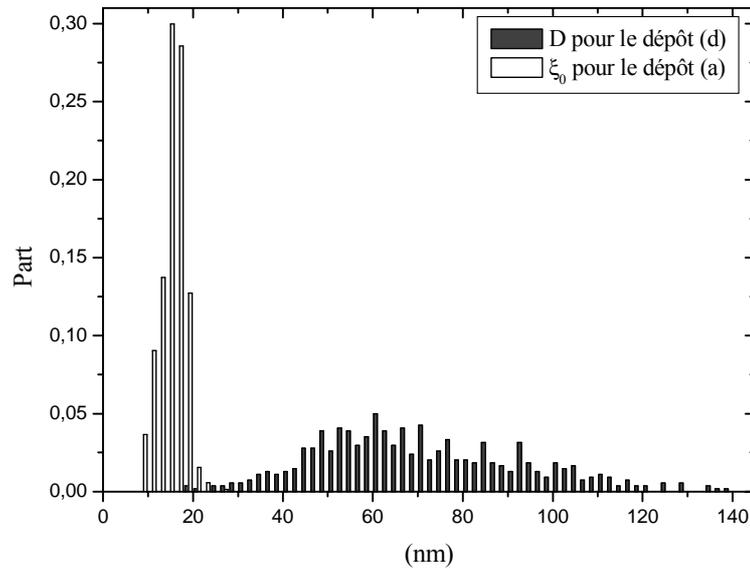


FIG. 4.9 – Histogrammes du diamètre  $D$  des fragments du dépôt ( $d$ ) et de la largeur  $\xi_0$  des bras de référence (dépôt ( $a$ )) de la Fig. 4.8.

L'évolution quantitative de la largeur des bras est représentée en figure 4.10.

Le changement de forme procède en trois étapes : les températures définissant les trois régimes sont données par l'intersection de la tangente au point à mi-hauteur ( $T_0 \simeq 515K$ ) avec les asymptotes, soit  $T_1 \simeq 434K$  et  $T_2 \simeq 596K$ , c'est-à-dire respectivement 0,35 et 0,48 fois la température de fusion de l'argent massif, ce qui est bien plus bas que le rapport  $\frac{2}{3}T_f$ . Pour  $T < T_1$ , l'énergie apportée au système par le recuit n'est pas suffisante pour activer notablement les processus atomiques dans la fenêtre de temps d'observation : la largeur des bras reste quasi-constante. La région comprise entre  $T_1$  et  $T_2$  définit le régime actif de la relaxation pour ces conditions expérimentales : toute variation d'apport énergétique externe entraîne un changement morphologique important de la fractale d'argent. On assiste à une transition de forme que l'on peut associer à une transition de phase

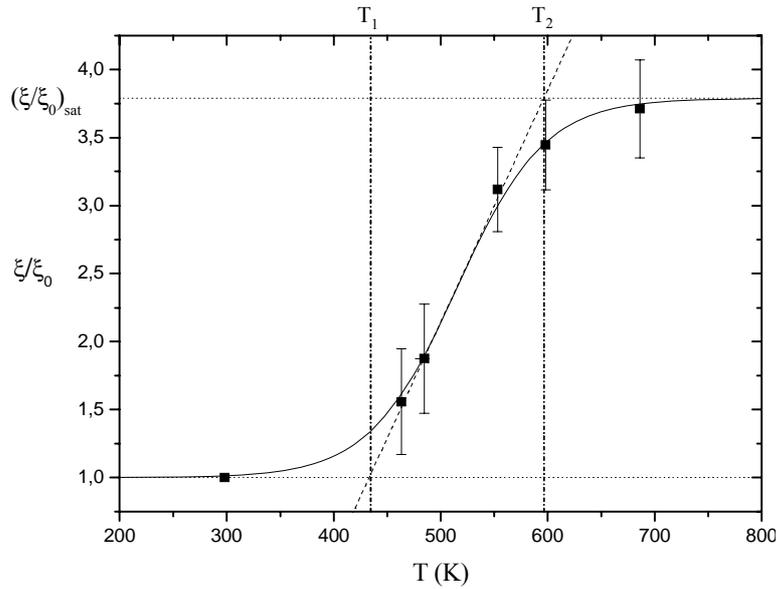


FIG. 4.10 – Evolution de la largeur des bras fractals en fonction de la température de recuit pour  $t = 60$  min. L'intersection de la tangente à mi-hauteur et des deux asymptotes définit les différents régimes thermiques pour la relaxation. La courbe en «S» n'est donnée qu'à titre de guide.

du système. L'apport de chaleur dans cette région augmente fortement la mobilité en surface des îles. Les fractales passent alors de l'état solide à l'état de fusion de surface [Frenken86] [Kofman89] [Lai96]. Elles présentent alors un coeur solide enveloppé d'une couche liquide de faible épaisseur. L'épaisseur de la couche liquide augmente avec la température, c'est-à-dire que la transition ordre-désordre de la surface est une transition du second ordre. La transition solide-liquide du premier ordre a lieu à la température de fusion mais sa contribution est d'autant plus faible que les particules sont petites. La transition de forme étant une image de cette transition de phase, elle nous permet d'estimer ou du moins d'encadrer la température de fusion de surface mais la représentation de la figure 4.10 ne doit pas être interprétée comme une courbe calorimétrique. Cette évolution se poursuit jusque  $T = T_2$ , température pour laquelle les fragments ont acquis une morphologie presque définitive. Dans le régime  $T > T_2$ , les fragments évoluent lentement vers l'état asymptotique en adoptant une forme d'équilibre : la surface de graphite présente une collection de cristaux d'argent de tailles diverses (Fig. 4.11).

Plaçons-nous dans le régime actif de la relaxation, soit pour  $T_1 < T < T_2$ , afin d'analyser la loi d'Arrhenius associée à ce processus. A cette fin, nous représentons la dépendance logarithmique de  $\frac{\xi}{\xi_0}$  en fonction de l'inverse de la température (Fig. 4.12). Elle suit une droite dont la pente est de l'ordre de  $-1980 K^{-1}$ . Nous

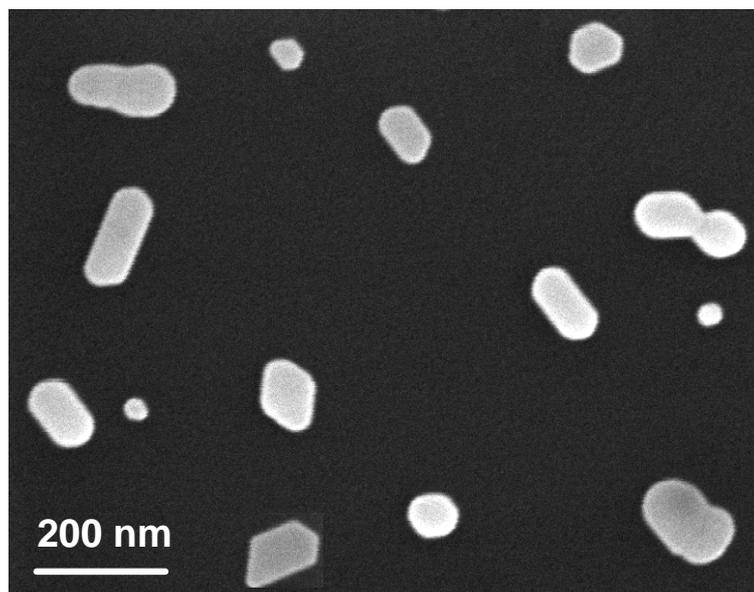


FIG. 4.11 – Collection de cristaux d'argent après recuit à 686 K pendant 60 min (détail d'un dépôt de type (d) de la Fig. 4.8).

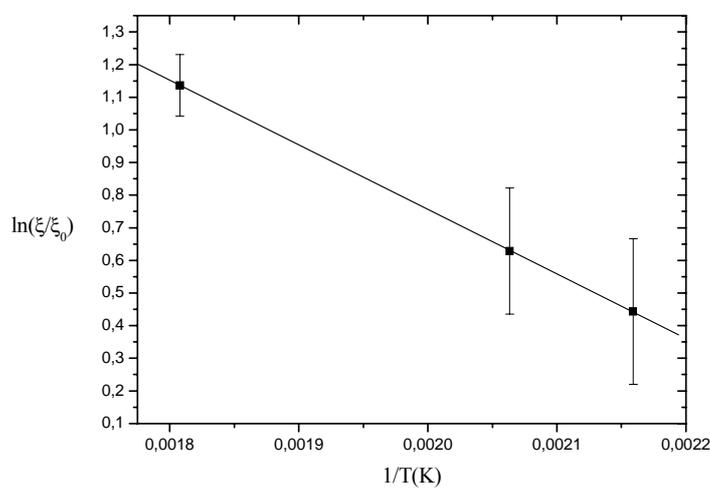


FIG. 4.12 – Evolution de la largeur des bras en fonction de l'inverse de la température en échelle semi-logarithmique, après 60 min de recuit. L'énergie d'activation du processus est déduite à partir de la pente de la droite, soit  $E_a = 0,17 \pm 0,05$  eV.

pouvons donc décrire l'évolution morphologique dans ce régime comme :

$$\frac{\xi}{\xi_0} \sim e^{-\frac{E_a}{k_b T}}$$

avec :

$$E_a = 0,17 \pm 0,05 \text{ eV}$$

Si l'on considère les états asymptotiques sur l'échelle de taille du système, nous pouvons tout d'abord noter que cette valeur est bien inférieure à l'énergie de liaison du dimère d'argent en phase gazeuse et à l'énergie de cohésion du solide massif (respectivement  $E = 1,68$  et  $1,89 \text{ eV}$ ). Cette différence vient principalement du fait que les atomes intervenant dans la relaxation des fractales sont les atomes situés en surface de l'édifice et non les atomes de volume, plus fortement liés. L'énergie d'activation déterminée ici est également fortement plus faible que celle associée au coefficient d'auto-diffusion de l'argent,  $E = 1,91 \text{ eV}$ , mesurée pour des températures supérieures (entre  $630$  et  $935^\circ\text{C}$ ) à celles explorées dans nos expériences [Tomizuka56]. L'énergie d'activation estimée ici pour une gamme de températures de l'ordre de  $430$  à  $600 \text{ K}$  est deux fois plus faible que la valeur déduite par Bardotti et co. à partir de l'étude d'îles bidimensionnelles d'argent sur  $\text{Ag}(100)$  par diffraction d'électron, mais pour des températures plus basses, soit  $E = 0,40 \pm 0,04 \text{ eV}$  pour  $T$  compris entre  $170$  et  $295 \text{ K}$  [Bardotti98].

Il est plus pertinent de comparer l'énergie d'activation estimée ici avec celles issues de systèmes pilotés par la diffusion de surface comme dans le cas de la croissance de grains d'argent par recuit, étude effectuée en particulier par Dresser et co. Ces derniers ont suivi l'évolution d'un film mince d'argent déposé sur du nitrure de silicium amorphe. Ce dépôt, épais comparé aux nôtres ( $80 \text{ nm}$ ), présente une distribution bimodale de grains. Le diamètre moyen des grains dits normaux est de  $14 \text{ nm}$  après dépôt et évolue jusqu'à  $90 \text{ nm}$  pour un recuit à  $350^\circ\text{C}$ . Les grains dits anormaux, plus larges, ont une taille de référence de  $100 \text{ nm}$  et un diamètre final de l'ordre de  $250 \text{ nm}$  après la même phase de recuit. Les auteurs déduisent de leurs mesures une énergie d'activation de  $0,274 \text{ eV}$  pour la croissance des grains anormaux, ainsi que  $D_0 = 8,67 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour le coefficient d'autodiffusion des grains d'argent dans ce cas [Dannenber00]. L'énergie d'activation associée aux grains normaux est plus élevée avec  $E_a = 0,53 \text{ eV}$  [Dresser00]. Le processus de croissance des grains dans les deux cas semblent être la diffusion de surface. Dans ce cas, le calcul de l'exposant temporel de leur évolution donne  $\alpha = \frac{1}{3}$ . On remarque que l'évolution de la taille des grains normaux devient notable à partir de  $175^\circ\text{C}$ , soit  $448 \text{ K}$ , température tout à fait comparable à celle que nous observons pour l'activation du coarsening ( $T_1 = 434 \text{ K}$ ). La comparaison directe de  $\frac{\xi}{\xi_0}$  pour les deux systèmes n'a ici pas de sens en raison par exemple des différences morphologiques et surtout de la croissance par coalescence des grains dans les expériences de Dresser et co. alors que dans notre cas la quantité de matière par objet reste constante au cours du processus.

Au terme de cette première partie, nous avons décrit comment piloter la forme finale des dépôts par les paramètres de la source (taille des agrégats, flux et taux de couverture du dépôt) et par ceux du substrat (défauts du graphite). Nous nous sommes ensuite intéressés à la stabilité des fractales d'argent pur face à une activation thermique. L'objet de la seconde partie est d'étudier les conséquences d'une perturbation chimique de la brique élémentaire sur les processus de diffusion, nucléation, croissance et restructuration. L'introduction d'impuretés au sein des agrégats d'argent peut-elle conduire également à une transition morphologique ?

**Deuxième partie**

**Impuretés et Morphologies**



Dans cette seconde partie, nous nous attachons à étudier les modifications morphologiques induites par la perturbation chimique des agrégats d'argent préformés. Le dépôt d'agrégats d'argent pur conduit à la formation de nanofractales sur le graphite. La présence d'une impureté, il s'agit ici d'oxydes, dans les agrégats d'argent déposés influe sur les différentes étapes de la construction des nanostructures et conduit à des caractéristiques radicalement nouvelles tant sur la densité des îles que sur leur morphologie. Ceci est illustré en portant sur un même diagramme ces caractéristiques (Fig. 4.13). En raison des conditions expérimentales décrites plus loin, deux axes de pollution sont représentés : l'un concerne la nucléation réactive des agrégats d'argent en présence uniquement de  $O_2$  ; l'autre pour un mélange gazeux  $MoO_3 + O_2$ , la quantité de  $MoO_3$  augmentant le long de l'axe. Le point essentiel est une variation brutale de la densité d'îles et de leur morphologie, au-delà d'une quantité critique de pollution.

Quelle que soit la nature de la pollution, pour une faible quantité d'impuretés incorporées aux agrégats d'argent, les îles formées présentent la même densité que dans le cas des dépôts d'agrégats d'argent pur, de l'ordre de  $1 \mu m^{-2}$ . Leur morphologie présente un squelette fractal. En revanche, les bras sont sectionnés en nombreux fragments. Sur l'axe de pollution  $O_2$ , ces fragments sont en particulier relaxés, monodisperses et équidistants. En raison du faible collage de  $O_2$  sur les agrégats d'argent, on ne peut prolonger cet axe du « *morphodrome* ». Quelle que soit la pression de  $O_2$ , seules quelques molécules s'adsorbent sur les agrégats [Schmidt03-2]. De plus, après interaction avec le laser, un seul atome d'oxygène subsiste sur les agrégats d'argent (indiqué par les flèches sur le spectre correspondant de la Fig. 4.13). De ce fait, on ne note pas d'évolution des spectres de masse. Pour accroître la quantité d'oxygène incorporée aux agrégats, il est nécessaire d'utiliser un médiateur, ici  $MoO_3$ . On se situe alors sur l'axe de pollution  $MoO_3 + O_2$ . Lorsque l'on se déplace sur cet axe, deux régimes morphologiques sont rencontrés :

- à faible pollution, les îles présentent une forme fractale fragmentée avec une densité analogue au cas des dépôts purs.
- lorsque la pollution est au delà d'une *valeur critique*  $\varepsilon_c$ , la densité d'îles devient très supérieure à celle des fractales d'argent pur : la nucléation est alors homogène. De plus, la morphologie radicalement différente présente une forte anisotropie de croissance.

Ces deux régimes se distinguent également dans l'aspect des spectres de masse à fort flux laser : la transition s'identifiant à l'apparition d'une masse en quasi-coïncidence avec  $Ag_8^+$  dont l'intensité est sensiblement plus élevée que  $Ag_9^+$ . Il s'agit de  $Ag^+(Ag_2MoO_4)_2$ . Dans le régime surcritique, la série  $Ag_n^+$  est presque inexistante. Ce changement de phase dans les agrégats observable via la spectrométrie de masse se traduit par un changement drastique de la morphologie des îles. Cette corrélation entre stoechiométrie et morphologie montre également que

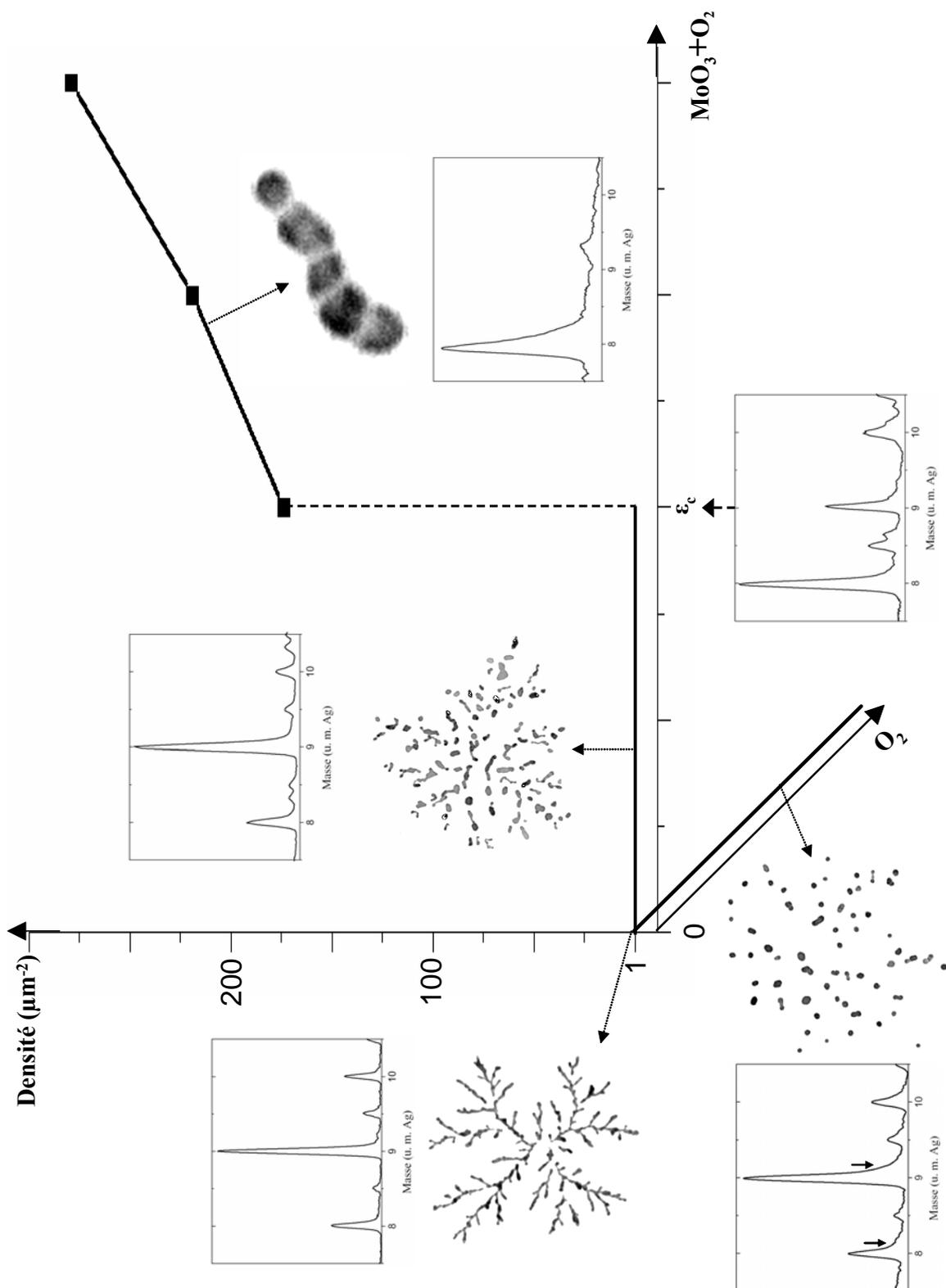


FIG. 4.13 – Morphodrome des dépôts d'agrégats d'argent ( $\theta = 2$  MC) en fonction de la nature de la pollution (voir texte). Echelles des images : pour les fractales,  $1,5 \text{ cm} = 500 \text{ nm}$ , pour la nanochaîne,  $2 \text{ cm} = 50 \text{ nm}$ .

les spectres de masse sont moins sensibles à la pollution que les morphologies : dans la région sous-critique, la forme fractale est fortement altérée alors que le spectre de masse (à faible résolution) sont semblables à celui obtenu dans le cas pur.

Dans un premier chapitre, nous présentons la nucléation réactive des agrégats d'argent enrichis en oxydes. Puis nous étudions le phénomène de fragmentation des fractales d'argent en présence d'une très faible concentration d'impuretés en oxygène. En nous plaçant sur l'axe  $MoO_3 + O_2$  et en augmentant la quantité d'oxygène injectée pour travailler au delà de la valeur critique, nous nous concentrons dans un troisième chapitre sur la croissance de formes nouvelles : les nanochaînes qui se distinguent des fractales d'argent de part leur grande densité et leur morphologie fortement anisotrope.



# Chapitre 5

## La nucléation réactive des agrégats d'argent enrichis en oxydes

*"La chimie, ça colore la vie !"*

L'argent est un élément peu oxydable que ce soit à l'échelle des nanoparticules ou macroscopique. Pour travailler dans le régime de pollution surcritique, il a été nécessaire de disposer d'un médiateur pour accroître l'oxydation des agrégats d'argent par nucléation réactive. Des considérations de réalisation expérimentale nous ont amené à opérer en présence d'oxyde de molybdène. Le mélange gazeux  $Ag - MoO_3 - O_2$  est source de complications mais il nous a permis de nous confronter à un domaine très riche d'intérêt : celui des molybdates métalliques.

Les molybdates métalliques constituent une classe de matériaux d'un grand intérêt dans l'industrie, pour leurs propriétés optiques, électriques, mécaniques, chimiques etc. A titre d'exemple, on peut citer les films minces de  $Ag_2MoO_4$  qui présentent une faible friction même à température élevée [Gulbiński03] ; les molybdates d'argent  $Ag_2MoO_4$ ,  $Ag_2Mo_2O_7$  et  $Ag_2Mo_4O_{13}$  pour leur compatibilité chimique entre électrodes métalliques et céramiques [Valant00] ; les verres ioniques à base d'oxydes d'argent et de molybdène pour leur propriété de supériorité pour la conduction des ions argent [Adams00]. Dans le domaine automobile, les alliages Ag-Mo sont couramment utilisés dans la fabrication des démarreurs et des systèmes de freinage. Les propriétés catalytiques des particules d'oxydes à base de molybdène sont également largement mis en oeuvre dans l'industrie pétrochimique pour le raffinage du pétrole. On a donc cherché à les synthétiser par différentes méthodes y compris dans le domaine des dimensions réduites : nanofils [Cui04], nanobâtonnets [Satishkumar00], vésicules [Liu03]. Ceci a justifié une étude approfondie de la synthèse de ces molybdates dans notre expérience, c'est-à-dire à l'échelle nanométrique.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les propriétés du diagramme de phase du système  $Ag_2O - MoO_3$  du point de vue macroscopique, utiles à l'interprétation de nos résultats. Puis nous caractérisons la nucléation réactive des agrégats d'argent en présence des différents réactants que sont  $O_2$ ,  $MoO_3$  et le mélange de ces deux espèces.

## 5.1 Le diagramme de phase du système $Ag_2O - MoO_3$

Sans se perdre dans trop de considérations métallurgiques, la lecture des travaux de E. Wenda sur le diagramme de phase du système  $Ag_2O-MoO_3$  [Wenda90] est d'un grand intérêt pour la compréhension ultérieure de la formation et de la stabilité des agrégats d'argent enrichis en oxydes. Ce dernier a étudié les réactions à haute température d'un mélange de poudres de  $MoO_3$  et  $Ag_2O$  en proportions variables, soumis à différents cycles de recuit à l'air et refroidissement et construit le diagramme de phase représenté en figure 5.1. Trois phases de molybdate d'argent apparaissent pour des rapports molaires ( $MoO_3 : Ag_2O$ ) du mélange bien déterminés :

- $Ag_2Mo_4O_{13}$  pour un rapport 4 : 1 ( $T_f = 809K$ )
- $Ag_2Mo_2O_7$  pour 2 : 1 ( $T_f = 789K$ )
- $Ag_2MoO_4$  pour 1 : 1 ( $T_f = 849K$ )

Pour les mélanges déficitaires en  $Ag_2O$ , trois eutectiques apparaissent dans le système :

- $MoO_3/Ag_2Mo_4O_{13}$  (801K)
- $Ag_2Mo_4O_{13}/Ag_2Mo_2O_7$  (781K)
- $Ag_2Mo_2O_7/Ag_2MoO_4$  (769K)

Aucune phase stable n'est observée pour les mélanges excédentaires en  $Ag_2O$  : la décomposition de  $Ag_2O$  à  $440^\circ C$  conduit à la présence d'argent métallique dans le système. De plus au delà de  $580^\circ C$  et 50% de  $Ag_2O$ , l'argent quitte le creuset par capillarité.

Le modèle pour les processus à l'état solide proposé par l'auteur est le suivant (Fig. 5.2) : à l'interface entre les solides  $MoO_3$  et  $Ag_2O$  (ou  $Ag$ ) se forme tout d'abord une couche mince de  $Ag_2Mo_4O_{13}$  (cette réaction pouvant être initiée même à température ambiante). La cinétique de diffusion de la matière pour former cet alliage décroît au fur et à mesure que la couche s'épaissit. Une nouvelle réaction est alors favorisée cinétiquement qui voit la formation d'une couche de  $Ag_2MoO_7$  à l'interface  $Ag_2O$  (ou  $Ag$ )/ $Ag_2Mo_4O_{13}$ . Les mêmes processus aboutissent finalement à la synthèse de la phase  $Ag_2MoO_4$  dans la zone de contact  $Ag_2O$  (ou  $Ag$ )/ $Ag_2MoO_7$  [Wenda98].

D'autres méthodes ont permis la synthèse d'une nouvelle phase de molybdate d'argent  $Ag_6Mo_{10}O_{33}$ , qui correspond donc à une stoechiométrie 10 : 3 [Cui04].

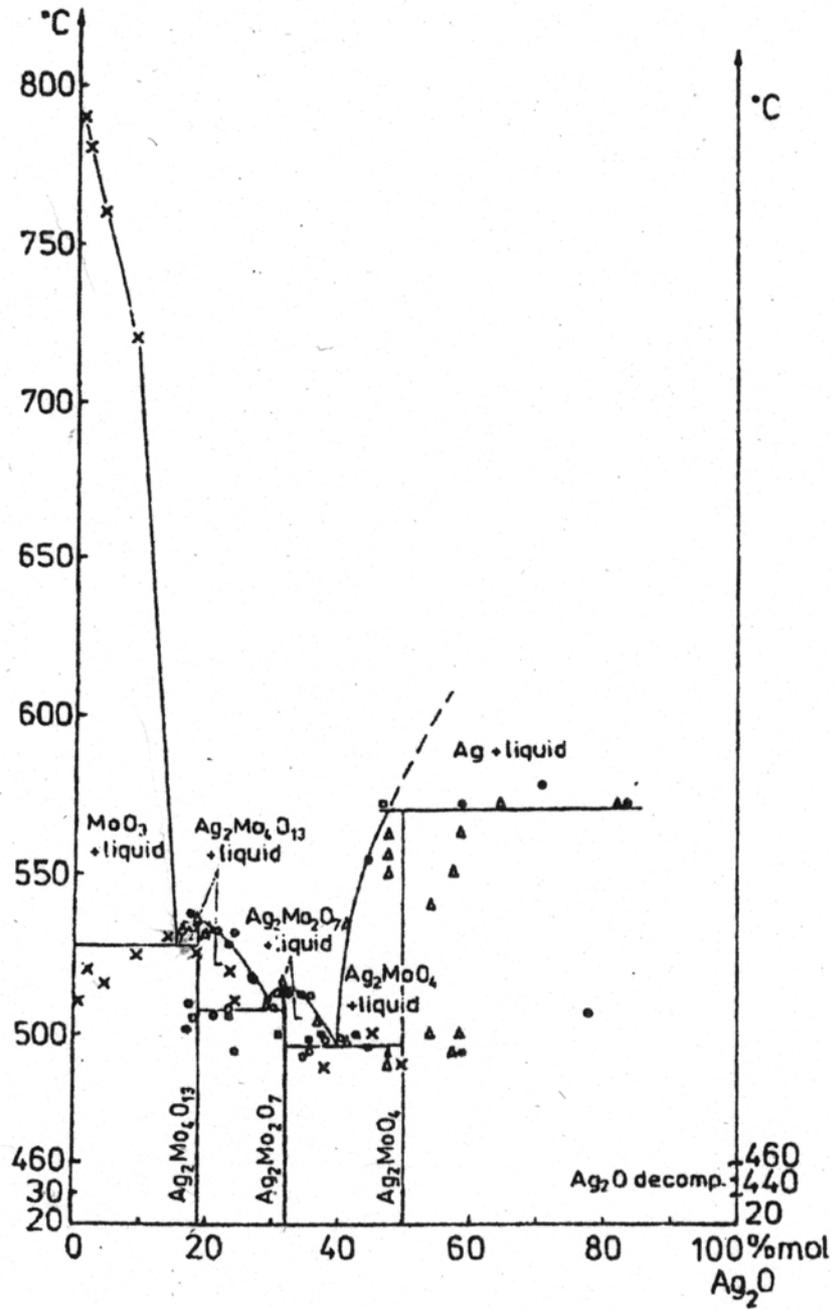


FIG. 5.1 – Diagramme de phase de  $Ag_2O - MoO_3$ . Source [Wenda98].

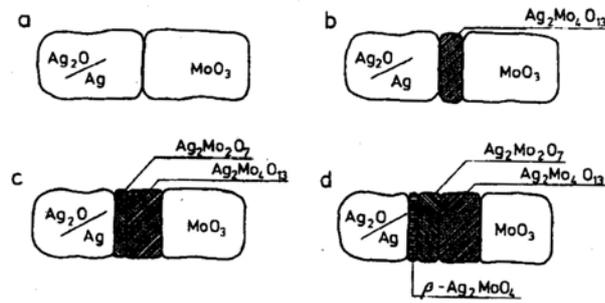
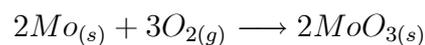


FIG. 5.2 – *Modèle des processus à l'état solide pour le système  $Ag_2O - MoO_3$ . Source [Wenda98].*

## 5.2 La spectrométrie de masse des agrégats d'argent enrichis en oxydes : détermination de la composition chimique

### 5.2.1 Protocole expérimental

Les expériences traitant des nanochaînes (chap. 7), issues du dépôt d'agrégats d'argent nucléés en présence d'un mélange gazeux  $MoO_3 + O_2$  (Fig. 4.13), ont été réalisées avec le creuset en molybdène. Dans un premier temps, le creuset vide est chauffé sous pression d'air afin d'être oxydé. La structure frittée du four favorise l'absorption d'oxygène. A haute température, il est possible de former une quantité notable d'oxyde de molybdène  $MoO_3$  ( $T_f = 801^\circ C$ ) en surface du four suivant :



Le creuset est ensuite rempli d'argent. Lors du fonctionnement de la source, on adjoint une pression d'air au mélange de gaz porteurs  $He$  et  $Ar$  : les molécules de  $MoO_3$  et  $O_2$  condensent sur les agrégats d'argent en formation. La calibration de la vanne d'air permet de contrôler la pression d'entrée : typiquement, la gamme explorée pour la pression partielle de dioxygène injectée s'étend de 2 à 5% de la pression totale du mélange de gaz porteurs.

Il n'est pas possible de déterminer à ce stade quelle fraction participe effectivement à la nucléation réactive des agrégats d'argent en fonction des autres paramètres de fonctionnement de la source. Nous avons alors recours à la spectrométrie de masse. Les spectres de masse sont en effet avant dépôt notre seul «repère» même imparfait car nous verrons qu'ils sont moins sensibles aux impuretés que les morphologies. Une étude de l'évolution des spectres de masse

a été réalisée afin de déterminer les conditions de source correspondant à une pollution donnée. Cette évolution est donnée à la figure 5.3. De nouveaux pics viennent s'ajouter à la série  $Ag_n^+$  et les spectres deviennent assez complexes. En raison de la diversité des composés formés et de nombreux isotopes, notamment dûs au molybdène (Fig. 5.4), la résolution de notre temps de vol s'est révélée insuffisante. Si les observations de base ont été réalisées avec notre montage, une étude exhaustive a été menée à très haute résolution en collaboration avec Martin Schmidt [Bréchnac04].

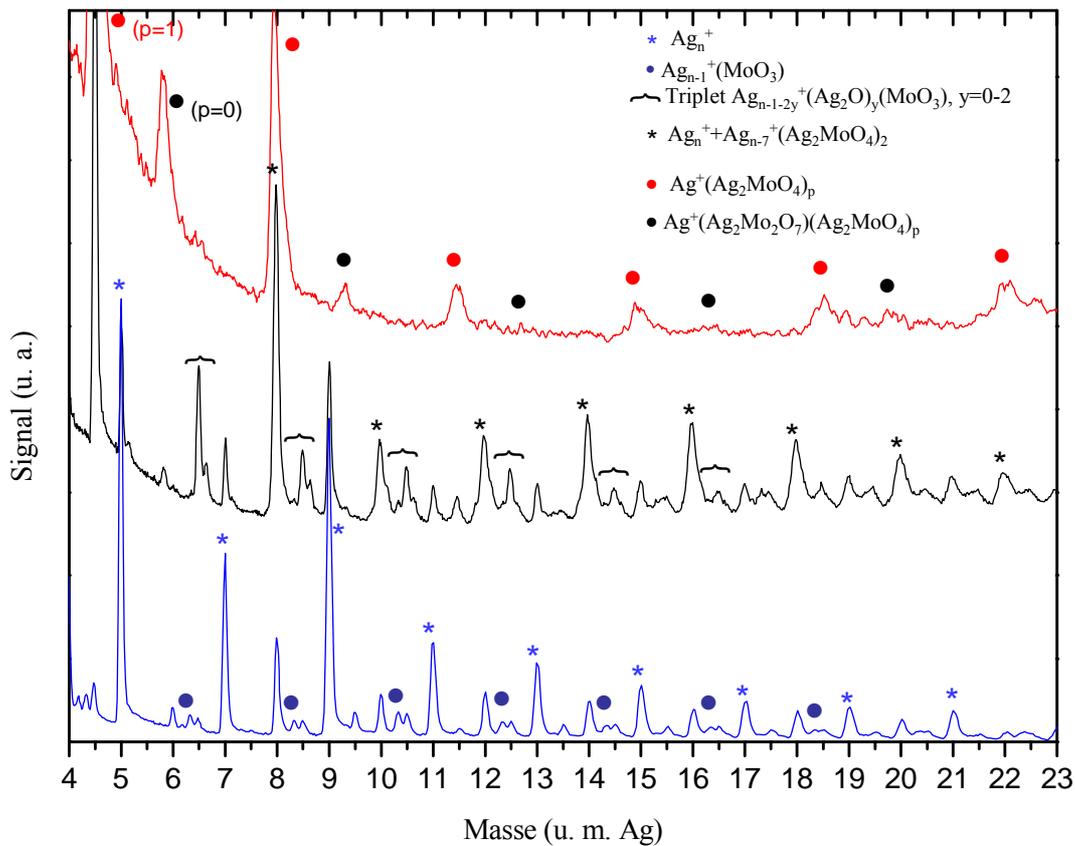


FIG. 5.3 – Evolution des spectres de masse à fort flux laser et faible résolution lors de la nucléation réactive des agrégats d'argent enrichis en oxydes. En bleu, en présence uniquement de  $MoO_3$ . En noir, en présence de  $MoO_3$  et  $O_2$ . En rouge, régime saturé obtenu en présence de  $MoO_3$  et  $O_2$  après augmentation de la pression de  $O_2$  injectée. Pour les deux spectres du bas, seules les masses à nombres pair d'électrons sont indiquées, ce qui révèle une inversion apparente de l'alternance pair-impair pour  $Ag_n^+$  après ajout de  $O_2$ , en raison de la superposition avec la série  $Ag_n^+(Ag_2MoO_4)_2$  dont la contribution devient dominante.

Dans le dispositif expérimental de M. Schmidt, de l'oxygène moléculaire au

Élément	Masse (u.m.a.)	%
<b>O</b>	16	100
	18	0.2
<b>Mo</b>	92	61.5
	93	0.0
	94	38.3
	95	66
	96	69.1
	97	39.6
	98	100
	99	0.0
	100	39.9
	<b>Ag</b>	107
108		0.0
109		92.9
<b>Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub></b>	370	21.4
	371	0.0
	372	53.2
	373	23
	374	67.7
	375	56.7
	376	91.5
	377	46
	378	100
	379	12.4
	380	56.6
	381	0.2
	382	12.4
	383	0.0
384	0.1	

FIG. 5.4 – Quelques données utiles pour l'identification des masses : tableau des abondances isotopiques de Ag, Mo et O. Pour chaque élément, l'intensité de l'isotope le plus fréquent est fixée à 100%. Par combinaison, les intensités relatives de tout composé formé par ces éléments, tel que Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> par exemple, sont calculées.

lieu de l'air est injecté et mélangé uniquement à de l'hélium. Ce détail ne change qualitativement rien aux résultats expérimentaux, les mêmes spectres de masse ayant été enregistrés sur les deux temps de vol (Fig. 1.3 du chapitre 1). Seules les proportions du mélange pour l'obtention de ces spectres diffèrent en raison des caractéristiques spécifiques à chacune des deux sources.

La nucléation réactive des agrégats d'argent en présence d'un seul type de molécules d'oxydes,  $MoO_3$  ou  $O_2$ , a été étudié en premier lieu avant de mélanger les deux espèces. Dans le cas du collage seul de  $MoO_3$ , le four en molybdène pré-oxydé est utilisé. La vapeur mixte,  $Ag$  et  $MoO_3$ , est condensée dans la chambre de nucléation refroidie à l'azote liquide. Un four en graphite est utilisé pour la nucléation réactive en présence de  $O_2$ . L'oxygène est injecté après la formation des agrégats d'argent, dans un bain thermique à température ajustable en raison de la complexité de cette interaction [Schmidt03-2]. Le collage des deux réactants est réalisé en injectant cette fois  $O_2$  dans la source où se trouve le four en molybdène pré-oxydé. Deux dispositifs d'ionisation sont disponibles dans le montage expérimental :

- une décharge électrique située entre le four et la zone de nucléation permet de produire des agrégats froids et ionisés sans fragmentation. Les spectres de masse résultants ne possèdent pas de structure prononcée
- un laser excimère permet d'ioniser les agrégats en sortie de source. Le chauffage des particules, qui résulte de l'absorption multiphotonique, induit une réaction entre le coeur d'argent et les réactants. Après réaction, le système relaxe par refroidissement évaporatif. Les intensités relatives des produits d'évaporation sur les spectres de masse rendent alors compte de la stabilité des édifices.

### 5.2.2 En présence de $MoO_3$ ou $O_2$ seul

L'ionisation par décharge électrique montre que l'on peut coller jusqu'à trois molécules de  $MoO_3$  sur les agrégats d'argent, pour la gamme de tailles étudiée ( $n < 100$ ) : le spectre se compose des séries  $Ag_n^+$  et  $Ag_n^+(MoO_3)_x$  ( $x = 1 - 3$ ) (Fig. 5.5).

Quand ces mêmes agrégats sont ionisés par laser, le chauffage provoque l'évaporation des molécules de  $MoO_3$  sauf une, puis l'évaporation d'atomes d'argent. Seules subsistent les séries  $Ag_n^+$  et  $Ag_n^+(MoO_3)$  et les intensités relatives des termes de chaque série révèlent l'alternance pair-impair et les effets de couches associés à l'argent. Ceci montre que la molécule de  $MoO_3$  restante ne perturbe pas le coeur métallique.

Dans le cas de la nucléation en présence d'oxygène à la température de l'azote liquide (77K), les spectres obtenus par ionisation par décharge montrent que la distribution d'agrégats en sortie de source est composée des séries  $Ag_n^+$  et

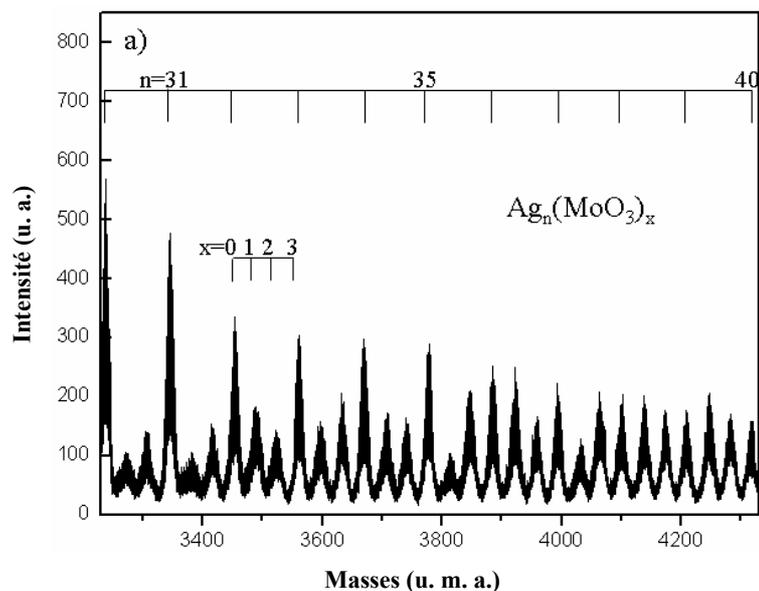


FIG. 5.5 – Spectre de masse de la nucléation réactive d'agrégats d'argent en présence de molécules de  $\text{MoO}_3$ , montrant les séries  $\text{Ag}_n^+$  et  $\text{Ag}_n^+(\text{MoO}_3)_x$ ,  $x = 1-3$ . L'ionisation est réalisée par décharge électrique, ce qui prévient la fragmentation. Dans nos conditions, 3 molécules de  $\text{MoO}_3$  peuvent au plus coller sur les agrégats d'argent.

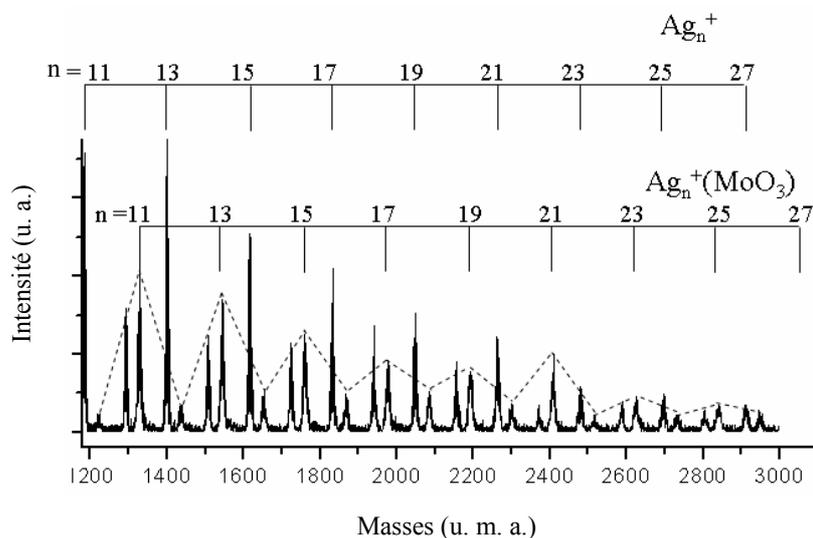


FIG. 5.6 – Spectre de masse des agrégats de la Fig. 5.5, après ionisation laser et refroidissement évaporatif. Seules restent les séries  $\text{Ag}_n^+$  et  $\text{Ag}_n^+(\text{MoO}_3)$ . Les deux séries présentent une alternance pair-impair dans l'intensité des pics et une couche fermée pour  $n = 21$ .

$Ag_n^+O_2$  (Fig. 5.7). La molécule d'oxygène étant chimisorbée avec transfert d'un électron, seul un nombre limité de molécules peut coller sur l'agrégat métallique. La probabilité d'adsorption est alors peu sensible à la taille de l'agrégat ou la pression d'oxygène injectée dans la source [Schmidt03-2]. Il est raisonnable de penser que les agrégats ( $\langle n \rangle \sim 300 - 800$ ) qui seront déposés dans ce régime de nucléation (chap. 6) ne porteront que quelques molécules de  $O_2$ .

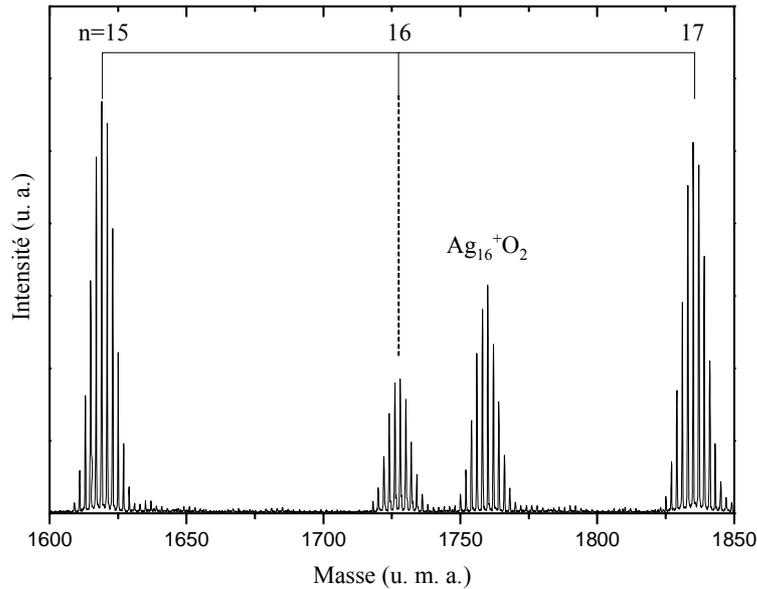


FIG. 5.7 – Spectre de masse de la nucléation réactive d'agrégats d'argent en présence de  $O_2$  à 77K, après ionisation par décharge. Les pics représentent les séries  $Ag_n^+$  et  $Ag_n^+O_2$ . Seule une molécule d'oxygène est chimisorbée sur les agrégats d'argent. Ce taux de collage est peu sensible à la taille des agrégats et à la pression d' $O_2$  dans la source.

Il est possible d'accroître la quantité d'oxygène par agrégat d'argent en ajustant la température à laquelle se déroule la nucléation (bain thermique à 150K), ce qui entraîne la chimisorption dissociative de l'oxygène et favorise l'oxydation des agrégats d'argent. Dans ce cas, ces derniers peuvent porter jusqu'à cinq atomes d'oxygène, les spectres obtenus par ionisation par décharge se résumant aux séries  $Ag_n^+$  et  $Ag_n^+O_y$  ( $y = 0 - 5$ ) (Fig. 5.8 en haut). Néanmoins on note que l'intensité de la série  $Ag_n^+O_y$  reste faible en comparaison des agrégats d'argent pur.

Quelle que soit la température du bain thermique (pour la gamme allant de 77 à 175K), lorsque cette distribution,  $Ag_n^+$  et  $Ag_n^+O_y$  (ou  $Ag_n^+O_2$ ), est ionisée et chauffée par laser, seul un atome d'oxygène subsiste sur les agrégats d'argent : le spectre de masse présente donc la superposition des séries d'agrégats d'argent pur  $Ag_n^+$  et d'agrégats oxydés  $Ag_nO^+$  (Fig. 5.8 en bas). L'intensité de la série  $Ag_nO^+$  est faible comparée aux agrégats d'argent pur ; le rapport des intensités

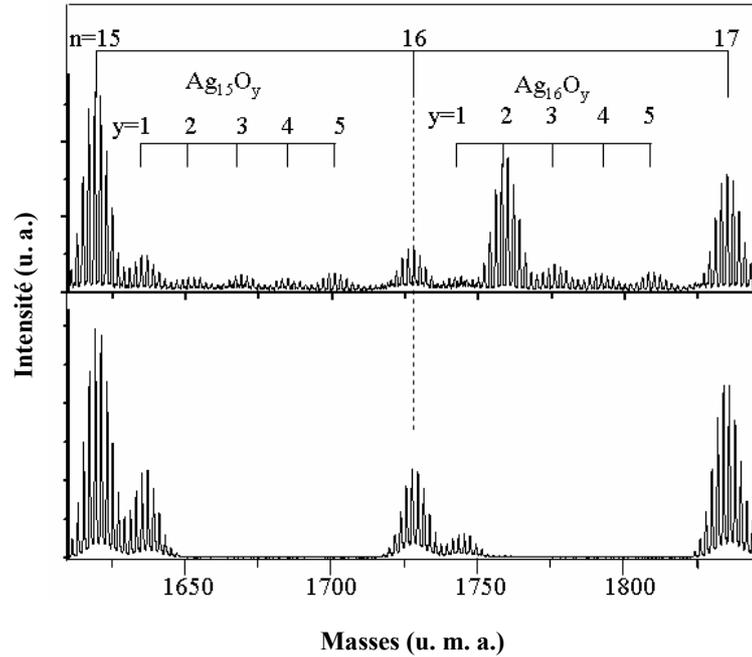


FIG. 5.8 – Spectres de masse d'agrégats d'argent refroidis à l'azote liquide après interaction avec de l'oxygène, dans un bain thermique à 150K. Les pics sont associés aux séries  $Ag_n^+$  et  $Ag_n^+O_y$ . En haut : après ionisation par décharge. Les agrégats d'argent peuvent coller jusqu'à cinq atomes d'oxygène,  $y = 1 - 5$ . En bas : après ionisation par laser. Seul un atome d'oxygène subsiste sur les agrégats.

$Ag_nO^+/Ag_n^+$  étant de l'ordre de 0,3 pour  $3 < n < 21$  [Schmidt03-1]. L'étude des intensités relatives montre que cet atome est fortement lié à l'édifice, décalant les effets de couche de deux atomes d'argent. Lors du dépôt de  $Ag_n$  et  $Ag_nO_2$  ( $\langle n \rangle \sim 300 - 800$ ), la thermalisation des agrégats avec la surface à  $T = 300K$ , doit entraîner la dissociation de l'oxygène chimisorbé et aboutir à une distribution du type  $Ag_n$  et  $Ag_nO$  en diffusion sur le substrat.

### 5.2.3 En présence de $MoO_3 + O_2$

Lorsque la nucléation est réalisée en présence de  $MoO_3$  et  $O_2$ , les spectres de masse se compliquent. Ceux issus de l'ionisation par décharge possèdent une structure complexe et peu lisible car elle résulte de la somme des séries  $Ag_n^+$ ,  $Ag_n^+(MoO_3)_x$  ( $x = 0 - 3$ ) et  $Ag_n^+O_y$  ( $y = 0 - 5$ ), obtenues dans le cas de la nucléation réactive disjointe, c'est-à-dire en présence d'un seul réactant.

La situation se simplifie nettement lorsque l'ionisation est effectuée par laser et que les agrégats chauffés refroidissent par évaporation en éjectant leurs composantes les moins liées. Les fragments les plus stables sont observés sur le spectre

de masse de la figure 5.9. En ajustant l'intensité des masses par la combinaison des intensités relatives des isotopes de l'argent, du molybdène et de l'oxygène (Fig. 5.10 et 5.4), ce spectre reflète la somme des séries suivantes :

- $Ag_n^+$
- $Ag_n^+O$
- $[Ag_nO_y(MoO_3)_x]^+$ , avec  $x = 1 - 3$  et  $y = x \pm 1$

Dans le cas de la nucléation en présence d'un seul réactant, une seule molécule d'oxyde  $MoO_3$  ( $O$  resp.) est stabilisée sur le cœur métallique après la cascade d'évaporation, les spectres se résumant alors à  $Ag_n^+$  et  $Ag_n^+(MoO_3)$  ( $Ag_nO^+$  resp.). On remarque donc ici que la présence conjointe d'oxygène moléculaire et d'oxyde de molybdène donne naissance à une fraction d'oxyde binaire sur les agrégats d'argent, plus stable que celles mono-oxyde correspondantes ( $x$  et  $y > 1$ ).

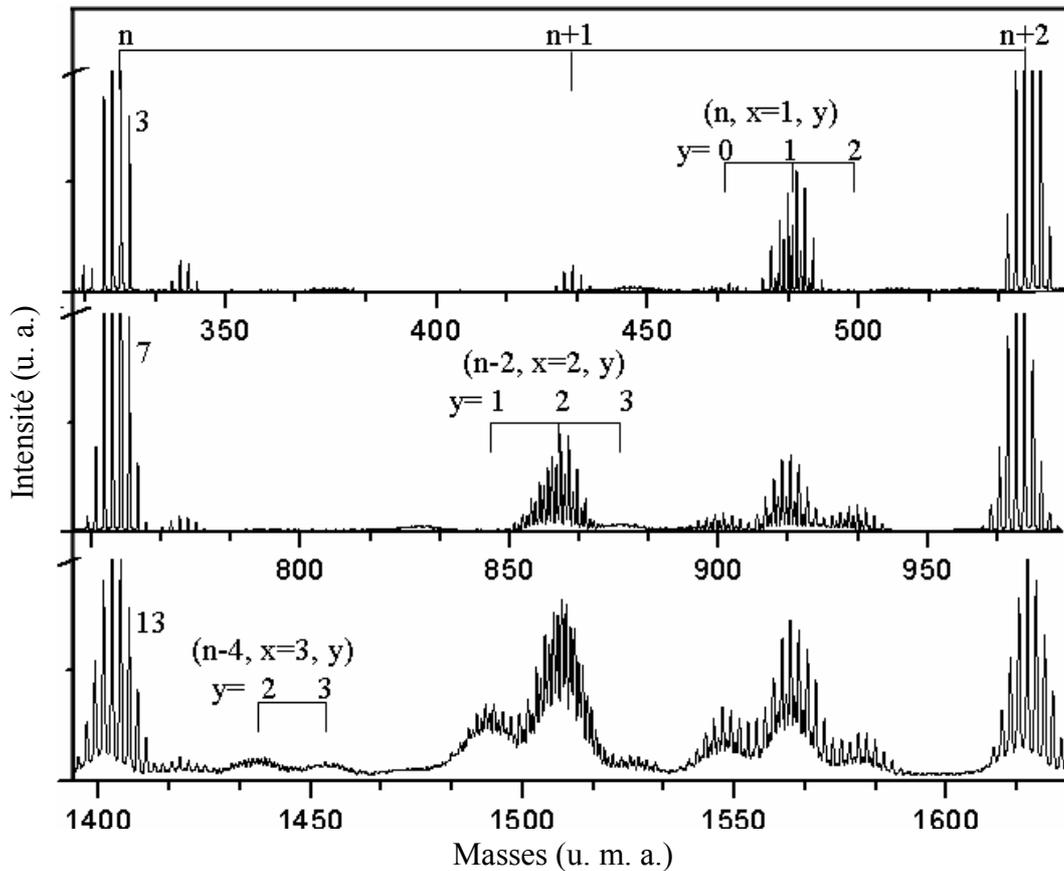


FIG. 5.9 – Trois portions du spectre de masse à haute résolution des agrégats d'argent enrichis en oxydes synthétisés par recuit laser. Ce spectre représente la somme des séries  $Ag_n^+$ ,  $Ag_n^+O$  et  $[Ag_nO_y(MoO_3)_x]^+$  ( $x = 1 - 3$  et  $y = x \pm 1$ ).

Intéressons nous maintenant aux intensités relatives des séries  $[Ag_nO_y(MoO_3)_x]^+$

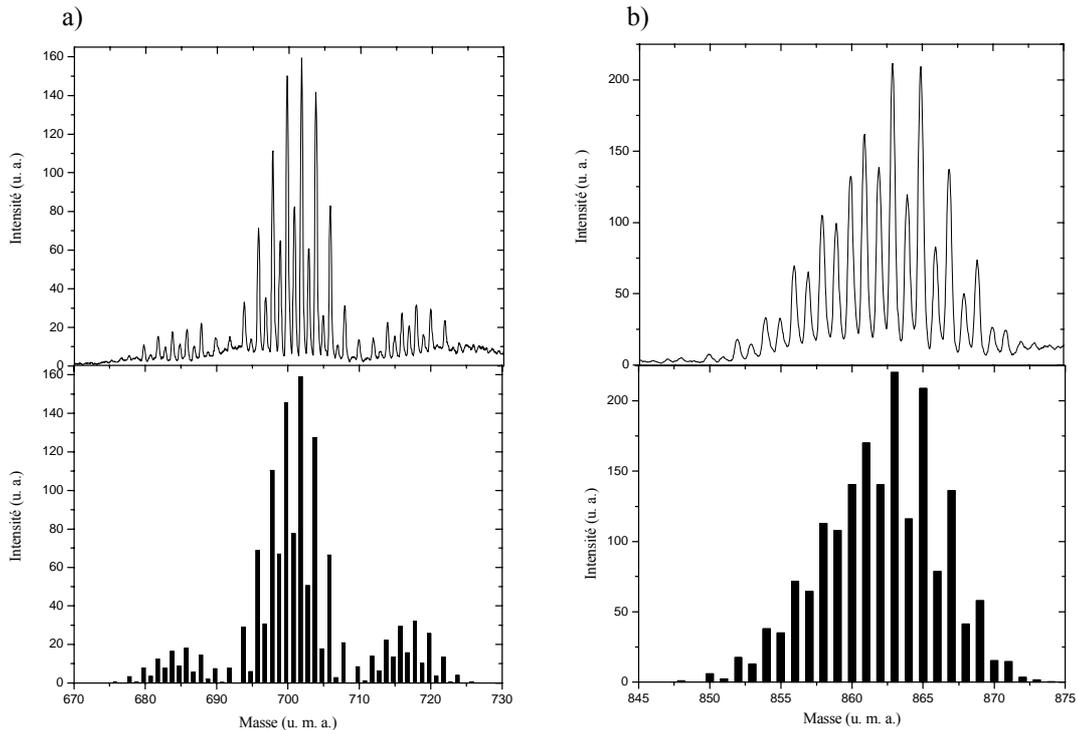


FIG. 5.10 – *Agrandissements de deux zones du spectre de masse de la Fig.5.9. a) Le triplet  $Ag_5^+O_y(MoO_3)$ ,  $y = 0 - 2$ . b) Le doublet  $Ag_5^+O_y(MoO_3)_2$ ,  $y = 1 - 2$ , superposé à  $Ag_8^+$ . En dessous des spectres expérimentaux est représenté le spectre correspondant calculé à partir des distributions isotopiques données au tableau 5.4.*

qui doivent prodiguer des renseignements sur la stabilité de ces agrégats. La figure 5.11 compare les intensités de la série  $[Ag_nO_y(MoO_3)]^+$  pour  $y = 0 - 2$ , le triplet le plus intense du spectre de masse.

Elles suivent une alternance pair-impair prononcée, les agrégats à nombre impair d'atomes d'argent étant les plus intenses. Pour chaque composante du triplet, on observe un saut d'intensité sur le profil monotone situé respectivement à  $n = 21, 23$  et  $25$  pour  $y = 0, 1$  et  $2$ . Ces stabilités particulières correspondent au remplissage des couches électroniques d'un agrégat ionisé à 20 électrons de valence. Le décalage systématique de l'effet de couche de deux atomes d'argent pour chaque valeur de  $y$  montre que la présence des atomes d'oxygène perturbe le cœur métallique. La liaison d'un atome d'oxygène avec deux atomes d'argent réduisant le cœur à  $Ag_{n-2y}^+$  permet d'interpréter ces données : on retrouve alors l'effet de couche pour  $n-2y = 21$  quelle que soit la valeur de  $y$ . Cette interprétation permet également de comprendre les tailles d'apparition des différentes séries. Ainsi pour  $n = 3$ ,  $[Ag_3O_y(MoO_3)]^+$  est composé d'un doublet puisqu'il n'y a pas suffisam-

ment d'atomes d'argent pour permettre le collage de deux oxygènes : le premier agrégat présentant le couple  $(x = 1, y = 2)$  apparaît pour  $n = 5$ , l'oxyde binaire étant alors supporté par un seul atome d'argent ( $n - 2y = 1$ ). Nous pouvons donc être tentés d'écrire cette famille d'agrégats de la façon suivante :



faisant ainsi apparaître clairement  $Ag_2O$  et  $MoO_3$ , les oxydes les plus stables pour l'argent et le molybdène (valence maximale). La comparaison des intensités relatives de cette série montre également qu'il est plus facile de former le composé  $y = x$ , puis  $y = x - 1$  ; la série la moins intense correspondant à la stœchiométrie  $y = x + 1$ .

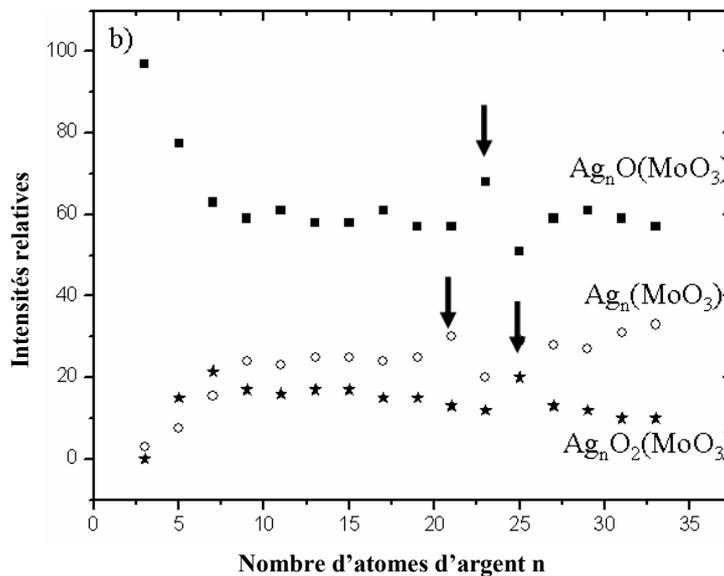


FIG. 5.11 – Intensités relatives des séries  $[Ag_n O_y (MoO_3)]^+$  ( $y = 0 - 2$ ) en fonction de  $n$ . Seules les valeurs impaires sont représentées, le signal étant non détectable pour les valeurs paires. Cette représentation montre que la composante  $x = y$  du triplet  $(x, y = x \pm 1)$  est la plus abondante. Les flèches pointent les anomalies d'intensités pour  $n = 21, 23, 25$  pour  $y = 0, 1$  et  $2$  respectivement.

Comparons maintenant les agrégats d'argent enrichis en oxyde binaire synthétisés par laser avec le diagramme de phase macroscopique du système  $Ag_2O - MoO_3$  (Fig. 5.1). A cette fin, considérons le rapport  $x : y$ . Les stœchiométries observées dans notre expérience sont celles correspondant à :

- 1 : 0, 1 : 1 et 1 : 2 pour  $x = 1$
- 2 : 1, 1 : 1 et 2 : 3 pour  $x = 2$
- 3 : 2, 1 : 1 pour  $x = 3$ .

Par analogie avec les composés stables de l'état solide, les agrégats de rapport 1 : 1 ( $y = x$ ) peuvent être réécrits  $Ag_{n-2x}^+(Ag_2MoO_4)_x$  ( $x = 1 - 3$ ). De la même façon, ceux de rapport 2 : 1 sont associés à  $Ag_{n-2}^+(Ag_2Mo_2O_7)$ . On peut ainsi décomposer  $[Ag_{n-4}(Ag_2O)_2(MoO_3)_3]^+$  (soit pour  $x = 3$ ,  $x : y = 3 : 2$ ) en  $Ag_{n-4}^+(Ag_2MoO_4)(Ag_2Mo_2O_7)$  alors que le rapport 1 : 0 pour  $x = 1$  correspond à  $Ag_n^+(MoO_3)$ . On remarque que contrairement au cas macroscopique, il existe des composés stables excédentaires en  $Ag_2O$  tels que 1 : 2 pour  $x = 1$  et 2 : 3 pour  $x = 2$ , dont une écriture possible serait  $Ag_{n-2x}O^+(Ag_2MoO_4)_x$  ( $x = 1 - 2$ ). Ces derniers n'étant pas observés pour les plus grandes valeurs de  $x$ , on peut supposer qu'ils ne sont pas liés suffisamment au cœur  $Ag_{n-2x}O^+$  pour être stables et se dissocient alors en évaporant des atomes d'argent.

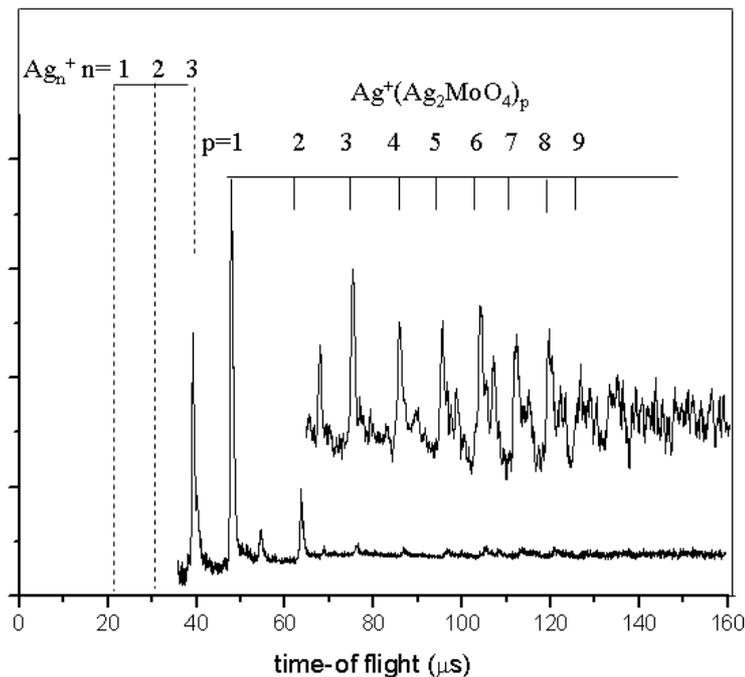


FIG. 5.12 – Spectre de masse à fort flux laser et faible résolution des agrégats d'argent enrichis en oxydes. Le régime saturé est caractérisé par les séries stœchiométriques des agrégats de molybdate d'argent  $Ag^+(Ag_2MoO_4)_p$  et  $Ag^+(Ag_2Mo_2O_7)(Ag_2MoO_4)_p$ . La série  $Ag_n^+$  n'est présente que jusque  $n = 3$ .

Afin de pousser plus avant les analogies et différences entre la synthèse macroscopique et nanoscopique des molybdates d'argent, nous avons augmenté la pression d'air injectée dans la source, favorisant ainsi la quantité d'oxyde de molybdène. Le spectre de masse résultant, représenté en figure 5.12, est alors composé des séries stœchiométriques  $Ag^+(Ag_2MoO_4)_p$  et  $Ag^+(Ag_2Mo_2O_7)(Ag_2MoO_4)_p$ .

Il sera dénoté par la suite comme le *régime saturé*. Ces séries évaporent des blocs de  $Ag_2MoO_4$  après chauffage, alors que dans le cas macroscopique, une transition de phase est observée. D'après nos observations,  $Ag_2MoO_4$  et  $Ag_2Mo_2O_7$  semblent être les précurseurs des phases solides, contrairement à  $Ag_2Mo_4O_{13}$  comme proposé par Wenda. De plus, d'autres phases stables sont également détectées à l'échelle des agrégats, pour les stoechiométries excédentaires en argent, inexistantes à l'état solide.

La figure 5.13 récapitule les produits d'évaporation lors de la nucléation réactive des agrégats d'argent en présence de  $MoO_3$  et/ou  $O_2$ . Le régime saturé paraît être l'extrapolation du régime non saturé, issu de la réaction assistée par laser de  $Ag_n + MoO_3 + O_2$ , aux grandes valeurs de  $x$ . Une question se pose quand à l'existence ou non de la série  $Ag_nO^+(Ag_2MoO_4)_p$  dans le régime saturé. En effet  $Ag_nO^+(Ag_2MoO_4)_p$  n'étant séparées que 16 *u.m.a.* de la série  $Ag^+(Ag_2MoO_4)_p$ , est-elle masquée par cette dernière dans les spectres de masse, en raison du manque de résolution ? Ou éjecte-t-elle l'atome d'oxygène dans les conditions du régime saturé pour venir s'ajouter au signal de  $Ag^+(Ag_2MoO_4)_p$ , issu des composantes  $x = y$  du régime non saturé ?

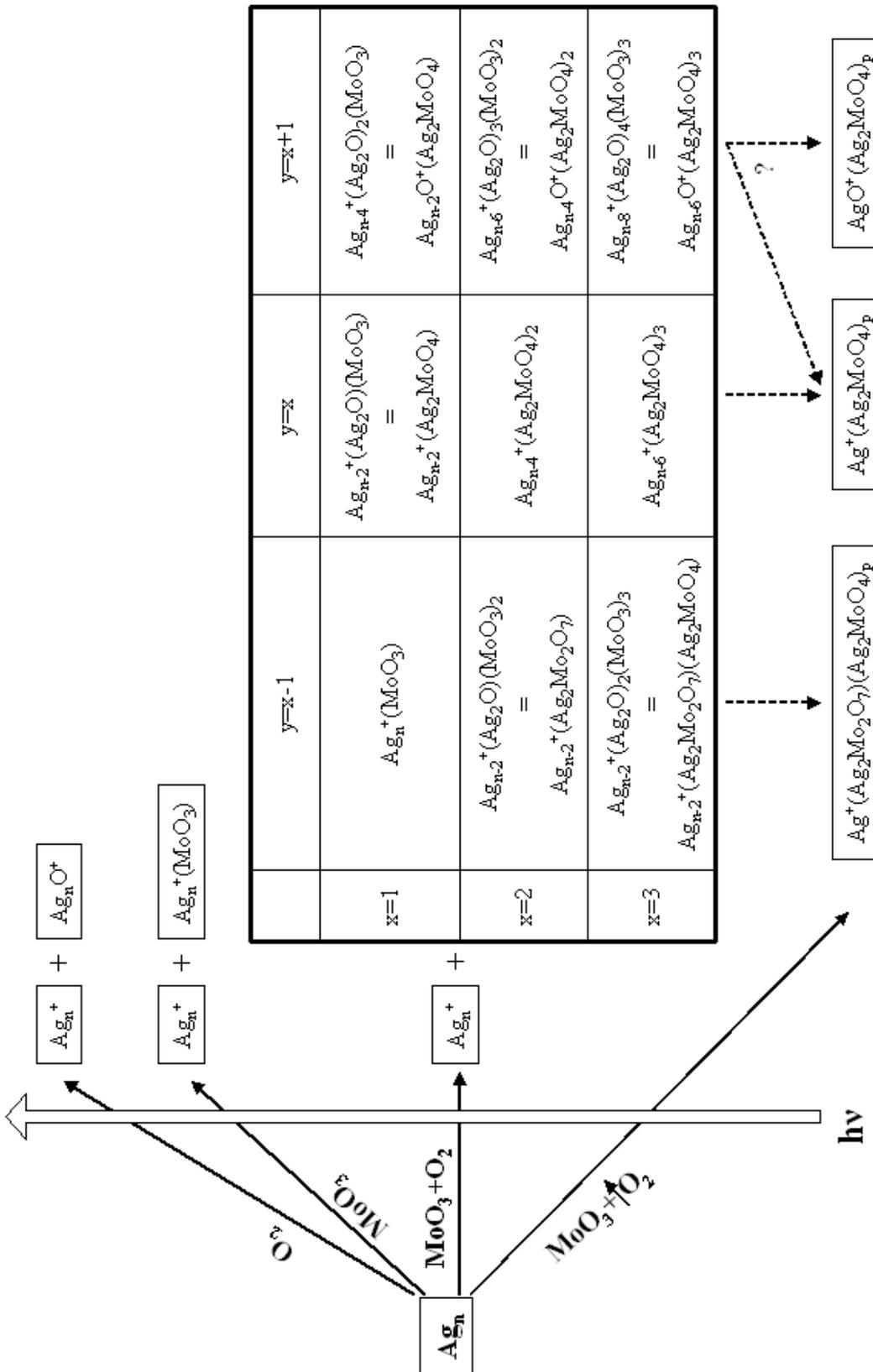


FIG. 5.13 – Schéma récapitulatif des produits d'évaporation lors de la nucléation réactive des agrégats enrichis en oxydes.

# Chapitre 6

## Les effets d'une impureté en oxygène

*"Didon, fondatrice de Carthage, aborda l'Afrique où le roi Jarbas lui accorda la portion de terrain que pourrait contenir la peau d'un bœuf. Didon fit découper cette peau en une bande étroite et s'en servit pour délimiter le bord d'un territoire semi-circulaire centré en un point de la côte, elle obtint ainsi un terrain assez vaste pour y construire une citadelle qui fut ensuite l'acropole de Carthage : Didon avait trouvé la solution du "problème isopérimétrique dans un demi plan" "*

A priori l'effet d'une impureté dans les agrégats déposés est double. D'une part, elle modifie la diffusion des agrégats sur la surface du substrat ; d'autre part elle influe sur les processus de diffusion au sein des nanostructures en construction. Bien que ces effets soient souvent simultanés, nous pouvons dans un premier temps nous placer dans des conditions où la diffusion sur la surface est peu (ou pas) modifiée. C'est le cas si la quantité d'impuretés est très faible, en deçà de la valeur critique. La densité d'îles alors très comparable à celle observée pour des dépôts d'agrégats d'argent pur, toutes conditions expérimentales analogues par ailleurs, nous amène à cette conclusion : la nucléation est hétérogène. Ceci s'explique si l'on admet que même si l'impureté est en surface de l'agrégat, la plupart des atomes de surface sont des atomes d'argent, ce qui modifie peu la liaison agrégat-graphite.

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps quelques effets connus du rôle des impuretés dans la diffusion au sein des cristaux. Nous rappellerons également certaines études sur la croissance d'îles de dimensions nanométriques en présence d'oxygène introduit sous forme gazeuse. Dans un second temps nous exposons et discutons la cas où l'impureté est apportée par l'agrégat lui-même, conformément à notre situation.

## 6.1 Modification de la diffusion dans les cristaux

Le rôle des impuretés dans le processus de diffusion au sein des cristaux est connu depuis de nombreuses décennies. Ainsi, si l'énergie de liaison entre l'atome étranger et ses voisins est plus faible que l'énergie de liaison des atomes au sein du cristal, la diffusion chimique, c'est-à-dire la diffusion de l'impureté, est souvent très supérieure à l'auto-diffusion des atomes de la matrice métallique. Cette augmentation de mobilité, associée à la diminution de l'énergie d'activation pour la diffusion et également à celle du facteur représentant la fréquence de saut est favorisée par la présence de lacunes au sein du cristal. De nombreux travaux abordant le problème de la diffusion d'un point de vue thermodynamique font ainsi l'hypothèse d'un fort couplage entre l'atome dissous et les imperfections du cristal [Johnson39] [Steigman39]. Si on considère le système d'un point de vue atomique, le modèle Thomas-Fermi permet de décrire l'influence des impuretés sur les électrons de Fermi du réseau cristallin et montre que les termes d'écrantage suffisent à comprendre l'amplitude de la différence entre la diffusion chimique et l'auto-diffusion des atomes du cristal sans avoir recours à une description précise des mécanismes [Lazarus54].

La présence d'impuretés n'affecte pas seulement la diffusion chimique mais également l'auto-diffusion, ce qui nous intéresse particulièrement. D'une manière générale, le coefficient d'auto-diffusion de l'argent dans le solide massif pur peut s'écrire [Tomizuka56] :

$$D[cm^2.s^{-1}] = (0,395 \pm 0,035) \exp \left[ -\frac{44090 \pm 180}{RT} \right] \quad (6.1)$$

pour une température allant de 903 à 1208K, avec  $R$  la constante des gaz parfaits<sup>1</sup> exprimée en  $cal.K^{-1}.mol^{-1}$ . En mesurant à la fois la diffusion chimique et l'auto-diffusion de l'argent et de l'antimoine dans un cristal d'argent, E. Sonder montre que les effets de la présence d'impuretés sont plus importants pour l'auto-diffusion que pour la diffusion chimique : dans ce cas, l'énergie d'activation associée au coefficient d'auto-diffusion des atomes d'argent est abaissée de 1,5 kcal par pourcent d'atomes d'antimoine introduits, alors que le facteur de fréquence décroît proportionnellement à la concentration en impuretés [Sonder55]. Ainsi, par exemple à 903 K, le coefficient d'auto-diffusion de l'argent, qui vaut  $8,43.10^{-12} cm^2.s^{-1}$  dans le cas pur (éq. 6.1), évolue à  $1,17.10^{-11} cm^2.s^{-1}$  si 0,54% d'atomes d'antimoine sont introduits dans le cristal. Ici, l'augmentation du coefficient de diffusion semble résulter plus de l'accroissement de la mobilité que de celui du nombre de lacunes formées au sein de l'échantillon. L'atome d'antimoine étant plus gros que celui de l'argent ( $Z_{Sb}=51$ ), son insertion provoque une

<sup>1</sup> $R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$  ou  $1,9872 cal.K^{-1}.mol^{-1}$ .

distorsion du réseau cristallin qui modifie les propriétés de mobilité à la fois des lacunes, du solvant et du soluté [Overhauser53].

## 6.2 Les effets d'un environnement en oxygène sur les nanostructures

### 6.2.1 Systèmes homogènes par dépôt d'atomes

Les expériences de P.A. Thiel sur le système homogène  $Ag/Ag(100)$  en présence d'oxygène moléculaire permettent d'appréhender le rôle de l'impureté à l'échelle nanométrique pour l'élément qui nous intéresse. Dans cette étude, les îles bidimensionnelles sont formées sous ultra-vide par dépôt atomique d'argent sur un monocristal d' $Ag(100)$  maintenu à une température de 220 ou 250  $K$ . L'échantillon est exposé à de l'oxygène moléculaire gazeux *avant*, *pendant* ou *après* le dépôt, en remplissant la chambre de dépôt jusqu'à une pression de l'ordre de  $10^{-8}$  mbar avec un flux constant. L'échantillon est observé principalement à l'aide d'un STM.

En considérant la distance moyenne  $L_s$  entre les îles formées, cette étude menée sous ultra-vide montre qu'un environnement d'oxygène *pendant* ou *après* le dépôt atomique d'argent ne modifie pas ou peu les processus de diffusion et nucléation des atomes d'argent sur la surface, ni la croissance des îles,  $L_s$  étant semblable à la distance inter-îles en l'absence d'oxygène. En revanche la relaxation des îles après dépôt est fortement modifiée : l'empâtement (ou coarsening en anglais, c'est-à-dire la perte de finesse de l'objet) des nanostructures d'argent est accéléré par la présence d'oxygène,  $L_s$  augmentant linéairement avec le temps et d'autant plus rapidement que la quantité d'oxygène est importante [Layson01]. La relaxation est également plus rapide lorsque l'oxygène est présent *pendant* le dépôt plutôt qu'*après*. Les îles évoluent d'une morphologie en carré à bord (110) à une forme d'équilibre type diamant avec des orientations (100) préférentielles [Layson02].

Les auteurs attribuent le rôle de « catalyseur » de la relaxation à l'oxygène atomique et non à l'oxygène moléculaire via une dissociation préalable sur les sites du type (110) créés par les marches ou les îles en croissance sur la surface (100). Le mécanisme précis du coarsening n'est pas ici explicité. Les auteurs proposent la formation éventuelle de molécules  $Ag_nO$  ( $n = 1$  ou  $2$ ), plus diffusantes que les atomes d'argent et qui permettrait le transport de matière des petites îles vers les plus grosses via le mûrissement d'Ostwald. Cette hypothèse est d'une part appuyée par la forte énergie de liaison entre l'argent et l'oxygène<sup>2</sup> et d'autre part par les expériences de reconstruction de surfaces métalliques M(110) induite par l'oxygène qui mettent en évidence la restructuration via des entités M-O-M-O-

---

<sup>2</sup>L'énergie de liaison entre l'argent et l'oxygène, 2,27 eV, est plus forte que pour le dimère d'argent, 1,68 eV [CRC74].

(chaînes atomiques plus ou moins longues) [Besenbacher93].

Exposer la surface d'argent à une atmosphère d'oxygène *avant* le dépôt modifie également les caractéristiques de l'échantillon par rapport au cas pur [Layson03]. Les îles sur le substrat sont moins nombreuses et donc plus grosses et ce quels que soient le flux atomique du dépôt et la température du substrat (Fig. 6.1). Cette modification des propriétés de nucléation en fonction des conditions de dépôt signifie que l'énergie d'activation pour la diffusion de la masse sur les terrasses via les complexes  $Ag_nO$  est abaissée d'un facteur 4 par rapport à celle des atomes d'argent sur  $Ag(100)$  : une borne supérieure de la barrière de potentiel pour la diffusion de  $Ag_nO$  est estimée à  $0,11 \text{ eV}$ , alors que l'énergie d'activation pour la diffusion de l'argent en tant qu'adatome est de l'ordre de  $0,40 \pm 0,04 \text{ eV}$  [Bardotti98].

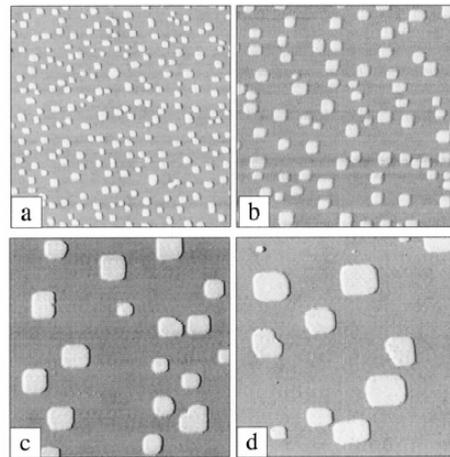


FIG. 6.1 – Images STM ( $125 \times 125 \text{ nm}^2$ ) d'îles 2D de  $Ag/Ag(100)$ . La surface est exposée à l'oxygène avant le dépôt atomique de  $0,2 \text{ MC}$  à  $250 \text{ K}$ . (a) sans oxygène, (b)  $5 \text{ L}$ , (c)  $15 \text{ L}$ , (d)  $30 \text{ L}$ . L'unité d'exposition  $L$  est le langmuir. Les îles sont moins d'autant moins nombreuses que l'exposition à l'oxygène avant dépôt est importante. Source [Layson03].

### 6.2.2 Systèmes hétérogènes par dépôt d'agrégats

En observant directement par microscopie électronique sous ultra-vide, le dépôt à température ambiante d'agrégats de cuivre sur du carbone amorphe, Olynick et co. mettent en évidence une transition morphologique des nanoparticules formées lorsqu'une fuite<sup>3</sup> est provoquée dans l'enceinte où s'effectue le dépôt [Olynick96]. Lors du dépôt sans oxygène, un col se forme entre les particules en contact qui coalescent alors plus ou moins complètement en fonction de leur taille. Lorsque

<sup>3</sup>Les auteurs ne notent pas de différence entre une fuite d'oxygène ou d'air.

de l'oxygène est présent dans l'enceinte du microscope (où s'effectue le dépôt), les particules s'agglomèrent moins aisément et adoptent une structure en chaînes avec un col peu marqué, voire absent, entre elles ce qui montre un ralentissement de la cinétique de coalescence. La densité d'îles augmente et la taille moyenne des particules diminue. L'augmentation de la quantité d'oxygène injectée altère à la fois la morphologie des particules et empêche la coalescence : la surface présente une variété de particules uniques dont la taille est supérieure au cas pas ou peu pollué (Fig. 6.2).

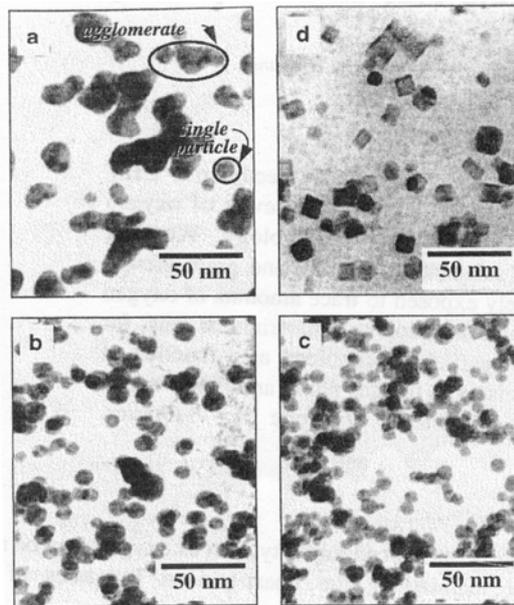


FIG. 6.2 – Dépôt de nanoparticules de cuivre exposées à l'oxygène pendant la croissance. Le taux de fuite en oxygène augmente de 0 à  $0,1 \text{ Pa.L.s}^{-1}$  de (a) à (d). La présence d'oxygène ralentit la coalescence et induit une transition morphologique, les particules passant d'une structure icosaédrale à octaédrale. Source [Olynick96].

L'évolution morphologique s'explique de même que pour la croissance fractale, par la compétition cinétique entre le temps nécessaire à la coalescence  $\tau$  et celui séparant deux collisions successives sur une même île ( $\Delta t$ ) mais en tenant compte ici de la quantité d'oxygène accumulée par l'île durant ce dernier intervalle de temps. Si  $\Delta t$  est très court devant le temps de collage de l'oxygène sur le cuivre, l'île n'accumule pas d'oxygène avant l'arrivée de l'agrégat suivant et la coalescence s'effectue selon la compétition entre  $\Delta t$  et  $\tau$ . Au fur et à mesure du dépôt, la taille des particules continue d'augmenter et une faible quantité d'oxygène s'adsorbe à leur surface. L'oxygène en surface des particules de cuivre a pour conséquence de diminuer la tension de surface [Kingery78] et ainsi d'accroître le

temps de coalescence<sup>4</sup>. La coalescence de deux particules pour n'en former qu'une est donc stoppée pour une taille d'île inférieure au cas non pollué. Pour des taux de pollution plus importants, l'oxygène modifie le mode de croissance des particules favorisant les structures octaédrales au dépend de celles icosahédrales : c'est le facettage des particules.

Ainsi la présence d'une impureté entraîne une augmentation du coefficient d'auto-diffusion des atomes de la structure considérée, que ce soit un cristal massif ou une île de dimension nanométrique. A l'échelle des nanostructures, l'impureté (en particulier l'oxygène), en augmentant la mobilité au sein des édifices, accélère leur relaxation et est également susceptible d'induire une transition morphologique. Cependant ces expériences sont réalisées souvent dans le cadre du dépôt atomique. Les dépôts se déroulent toujours sous atmosphère d'oxygène, même dans le cas du dépôt d'agrégats. Aucune étude ne porte sur le rôle de l'oxygène lorsque celui-ci est directement apporté par les unités de construction, c'est-à-dire les agrégats déposés. C'est la problématique qui concerne nos expériences et que nous nous proposons d'aborder maintenant.

## 6.3 Dépôt d'agrégats d'argent hétérogènes

### 6.3.1 La synthèse des agrégats d'argent hétérogènes

Dans un premier temps, il est utile de caractériser les agrégats d'argent hétérogènes qui seront déposés en évaluant la quantité d'impuretés qu'ils contiennent et leur structure. Dans notre expérience, les agrégats hétérogènes sont formés par nucléation réactive en ajoutant de l'air dans le mélange gazeux d'hélium et d'argon. L'analyse des espèces produites est réalisée par spectrométrie de masse après ionisation laser. Cependant, la résolution en masse est insuffisante pour visualiser directement la composition chimique des agrégats qui seront déposés ( $\langle n \rangle \sim 300 - 800$  atomes) : c'est seulement sur les petites tailles, produites après la séquence chauffage laser-refroidissement évaporatif que la résolution devient suffisante pour résoudre les différentes espèces. Ces processus séquentiels altèrent la composition chimique des agrégats parents en raison de l'évaporation fondamentalement sélective.

Nous avons vu au chapitre précédent, qu'il est difficile de coller sur les agrégats d'argent plus d'une molécule d'oxygène à 77K. Après la séquence de refroidissement évaporatif de la distribution à la suite du chauffage par l'ionisation laser à fort flux, seul un atome d'oxygène subsiste sur les agrégats d'argent et l'intensité de la série  $Ag_nO^+$  est faible comparée aux agrégats d'argent pur. Ces deux séries, proches l'une de l'autre, sont séparées de 16 *u.m.a.*, la masse de l'oxygène. Cet

---

<sup>4</sup>Nous rappelons que le temps de coalescence est inversement proportionnel à la tension de surface.

intervalle, typiquement dans la limite de détection de notre spectromètre, associé au faible signal de la série  $Ag_nO^+$  rend presque inaccessible la détection de ces agrégats avec le temps de vol dont nous disposons. Pour les expériences à suivre, les conditions de fonctionnement de la source avec four en tantale seront donc choisies de telle sorte qu'avec une faible pression d'air injecté, le spectre de masse à fort flux laser soit similaire à celui obtenu pour des agrégats d'argent pur. Dans cette situation, la pression partielle d'oxygène introduite dans la source n'excède 1% de la pression totale du mélange en gaz porteurs. La distribution d'agrégats neutres est ensuite déposée sur les surfaces de graphite standard comme précédemment. En raison du faible collage de l'oxygène moléculaire, on peut estimer que le taux d'impuretés contenus par les agrégats d'argent doit être inférieur au pourcent.

Les simulations de dynamique moléculaire effectuées sur les agrégats  $Ag_nO^+$  de petites tailles [Schmidt03-1] montrent qu'il est énergétiquement plus favorable pour l'oxygène de rester en surface de l'agrégat plutôt que de se situer dans le coeur. Ce comportement se rencontrant également au niveau macroscopique [Besenbacher93], il est raisonnable de penser que lors de la nucléation réactive des agrégats d'argent hétérogènes, l'oxygène se positionne en surface de l'édifice.

### 6.3.2 Les dépôts d'agrégats d'argent contenant une impureté

#### Dépôt en une seule étape

Considérons maintenant, illustré en figure 6.3, le résultat du dépôt sur graphite d'agrégats d'argent préparés selon le protocole ci-dessus. Les polygones de Voronoï sont représentés sur l'échantillon. Leur densité est semblable à celle obtenue dans le cas des dépôts d'agrégats d'argent pur pour des conditions de dépôt similaires, ce qui confirme que la nucléation s'effectue essentiellement sur les défauts. Le coefficient de diffusion des agrégats d'argent sur le graphite n'est pas sensiblement modifié par la présence de l'impureté. En revanche, la morphologie des îles est fortement différente de celle obtenue dans le cas des dépôts d'agrégats d'argent pur : au sein d'une zone de capture, la mesure de la répartition de la masse aboutit à une dimension fractale (Fig. 6.4) similaire aux fractales d'argent pur ( $D_f = 1,7 \pm 0,1$ ). Les îles gardent mémoire du squelette fractal mais sont fragmentées, chaque fragment ayant quasiment atteint une forme circulaire d'équilibre. La conservation de la dimension fractale laisse supposer que la fragmentation est postérieure à la croissance de l'île et indique que la relaxation est pilotée par l'auto-diffusion de surface (diffusion périphérique) [Thouy97].

Ainsi la présence d'impuretés dans les agrégats d'argent provoque, à température ambiante et dans une fenêtre de temps étroite (au plus quelques minutes, durée entre le début du dépôt et la sortie à l'air de l'échantillon), une relaxation

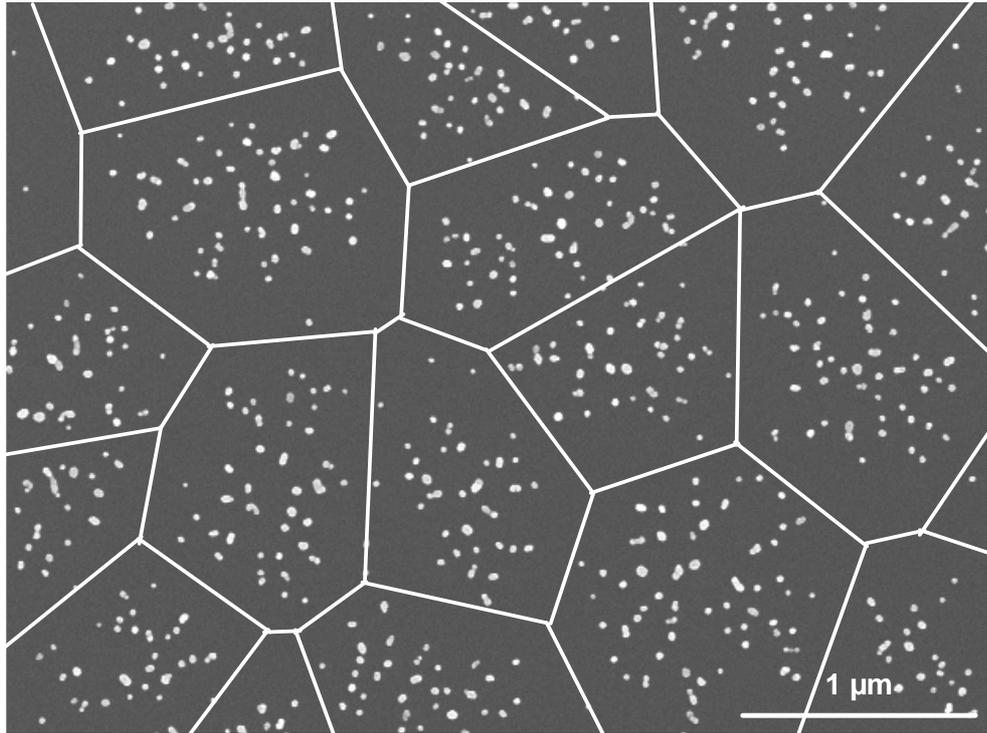


FIG. 6.3 – Dépôt de 2 MC en 5 min de  $Ag_{380}$  contenant des traces d'oxygène. Les polygones de Voronoï (cf Fig. 2.4) associés à chaque centre de nucléation sont représentés.

complète de ces structures via l'augmentation du coefficient d'auto-diffusion de surface des atomes d'argent. De façon analogue au cas macroscopique, les impuretés accroissent la mobilité des atomes d'argent en surface de la structure. Cet effet est d'autant favorisé pour les nanofractales que celles-ci présentent un caractère polycristallin et le désordre cristallin est d'autant plus important en surface de l'île.

Considérons maintenant plus en détail la population de fragments constituant les îles. Le dépouillement des images de microscopie montre que leur projeté 2D peut être considéré dans une bonne approximation comme un disque de rayon  $R$  (Fig. 6.5). L'étude de leur distribution de tailles, effectuée sur un grand nombre d'îles, montre la *monodispersité* de cet ensemble (Fig. 6.7 à gauche) : le diamètre moyen  $2R$  des particules est de 34 nm. L'écart-type de la distribution, 4 nm pour l'ensemble de la population sondée, est typiquement la dispersion naturelle de la largeur des bras fractals pour un dépôt d'agrégats d'argent pur. La distribution de tailles des fragments diffère de celle obtenue dans les simulations de relaxation par diffusion périphérique des formes fractales via les méthodes numériques. Ces dernières prévoient que les bras fractals se fragmentent dès lors que leur rapport

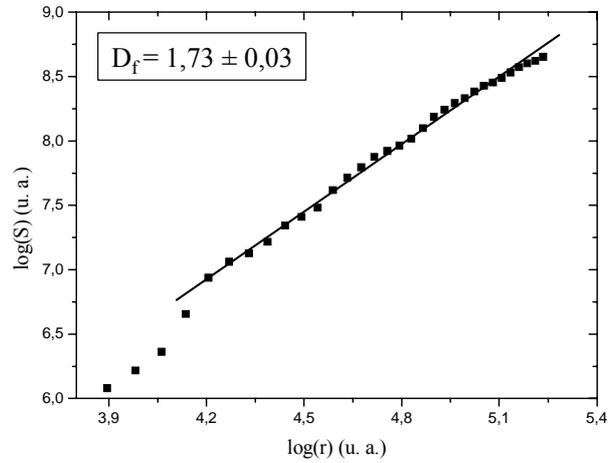


FIG. 6.4 – Mesure de la dimension fractale  $D_f$  de l'objet de la Fig. 6.6 par la méthode des cercles concentriques.

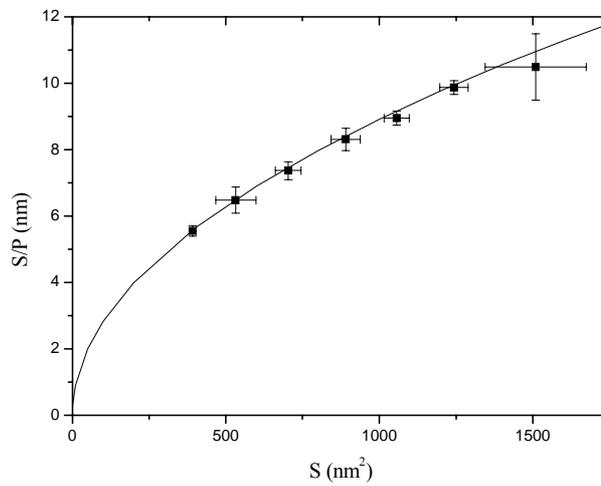


FIG. 6.5 – Facteur de forme des fragments en fonction de leur surface projetée, pour la fractale de la Fig. 6.6. La courbe continue correspond à la relation pour des disques de rayons  $R$  :  $\frac{S}{P} = \sqrt{\frac{S}{4\pi}} = \frac{R}{2}$ .

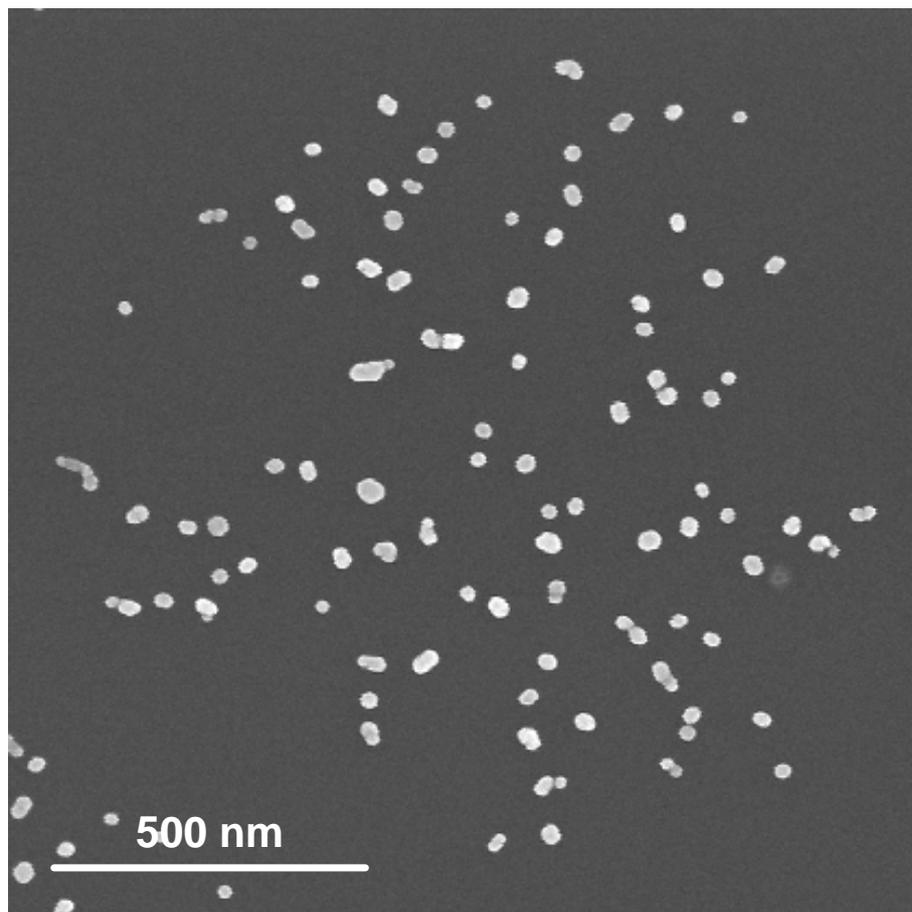


FIG. 6.6 – Dépôt de 2 MC en 5 min de  $Ag_{380}$  contenant des traces d'oxygène. La fractale est décomposée en une série de fragments relaxés.

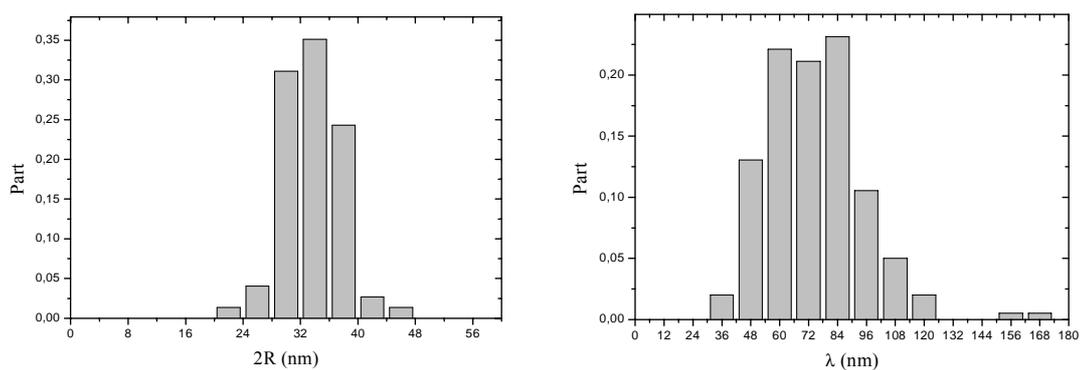


FIG. 6.7 – Distributions de tailles (à gauche) et de distances entre plus proches voisins (à droite) des fragments de la Fig. 6.6.

longueur/largeur atteint une valeur critique de 75 et une large distribution finale de fragments de tailles arbitraires en résulte [Thouy97].

Le souvenir de la forme fractale permet de «redessiner» le squelette initial. Ce faisant, nous pouvons considérer la distance  $\lambda$  entre les fragments plus proches voisins (Fig. 6.7 à droite). L'histogramme est centré à  $\lambda = 75 \pm 20 \text{ nm}$ . Ceci nous permet d'écrire le rapport de forme suivant pour les fragments :

$$\frac{\lambda}{R} = 4,4 \pm 0,5$$

### Dépôt séquentiel (à deux étapes)

Afin de confirmer la fragmentation post-croissance fractale ainsi que le rapport de forme, nous avons effectué un dépôt séquentiel afin de conserver comme référence les fractales initiales. Pour ce faire 1 *MC* d'agrégats d'argent pur est déposée sur la totalité de l'échantillon. Puis une moitié de la surface est masquée à l'aide d'un cache pendant que l'autre reçoit un dépôt de très faible couverture ( $< 1MC$ ) d'agrégats d'argent contenant une faible quantité d'oxygène (avec  $P_{O_2}$  de l'ordre de 0,2% de la pression totale en gaz porteurs pour le premier échantillon et 0,5%, pour le second). Les morphologies résultantes sont présentées à la figure 6.8 (colonne gauche).

Ainsi, que l'on dépose directement sur la surface de graphite des agrégats d'argent contenant une impureté ou que le dépôt pollué soit effectué après la croissance de la fractale pure, la présence de l'impureté provoque la fragmentation des bras fractals. D'un point de vue dynamique, le temps de relaxation semble diminuer avec la concentration en oxydes, les fragments obtenus pour  $P_{O_2} = 0,2\%$  étant moins circulaires que ceux du dépôt avec  $P_{O_2} = 0,5\%$ . La conservation du rayon de giration ( $\langle Rg \rangle \sim 380 \text{ nm}$  pour les trois régions), observée de façon non univoque via cette expérience, est la signature d'un mécanisme de relaxation pilotée par l'auto-diffusion de surface. Le facteur de forme S/P des îles évolue peu durant le processus (Fig. 6.8 à droite) : la valeur moyenne augmente de 7 à 9 nm et en particulier, la distribution reste relativement étroite. Les bras de largeur initiale 14 nm se segmentent en une série de fragments relaxés de 19 nm de rayon. La fragmentation se déroule sans élargissement comme le montre l'étape intermédiaire (Fig. 6.8.b). La distribution de distances entre fragments plus proches voisins pour le cas complètement relaxé (cas (c) de la Fig. 6.8) est donnée à la figure 6.9 et a pour valeur moyenne :  $\lambda = 73 \pm 23 \text{ nm}$ .

Ces dépouillements permettent d'extraire les rapports de forme suivants :

$$\begin{aligned} \frac{\lambda}{\xi_0} &= 4,3 \pm 0,8 \\ \frac{\lambda}{R} &= 3,8 \pm 0,8 \end{aligned}$$

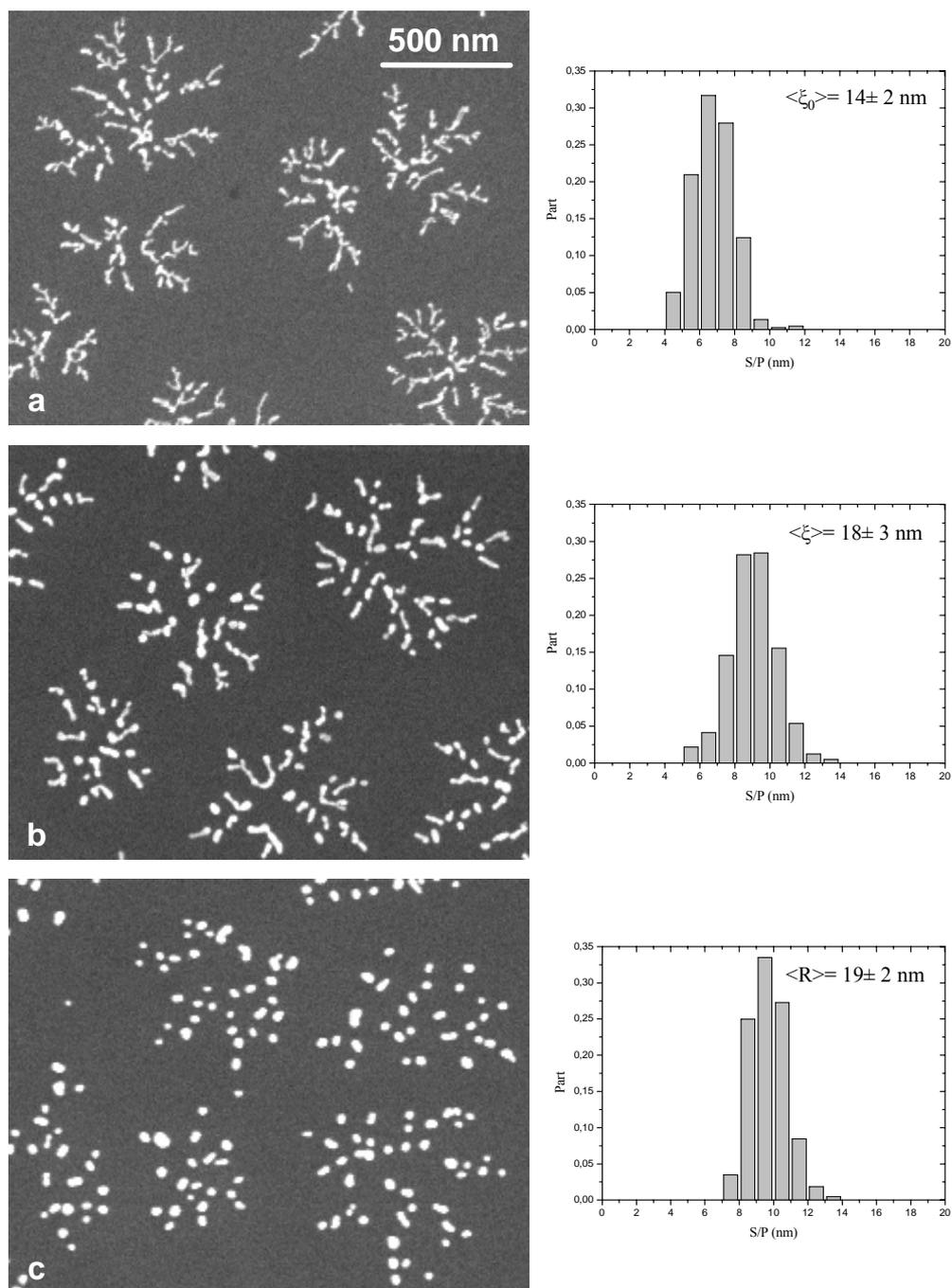


FIG. 6.8 – Evolution de l'état de relaxation des fractales d'argent en fonction du taux d'impureté, en terme de morphologies (à gauche) et de rapport S/P (à droite) : (a) dépôt de référence (1MC de Ag<sub>500</sub> pur en 3 min) sur lequel ont été déposés des agrégats d'argent contenant une impureté,  $P_{O_2} = 0,2\%$  pour (b) et  $P_{O_2} = 0,5\%$  pour (c). Rappel :  $S/P = \xi/2$  pour une fractale et  $R/2$ , pour des disques.

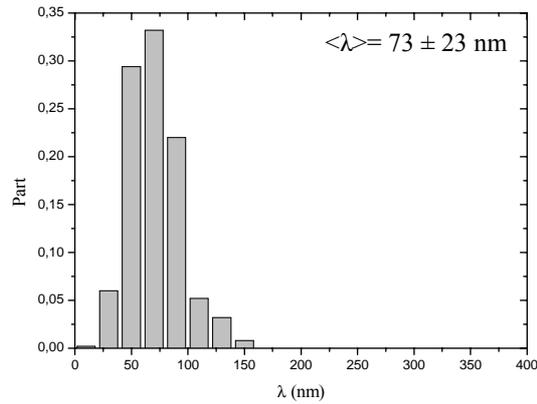


FIG. 6.9 – *Distribution des distances entre plus proches fragments pour les îles du dépôt (c) de la Fig. 6.8.*

La valeur du rapport  $\lambda/\xi_0$  s'accorde avec celle obtenue pour l'étude de la stabilité d'un cylindre soumis à des instabilités capillaires [Mullins65]. Cette valeur est également proche de celle prédite par Rayleigh pour la fragmentation d'un jet de fluide [Rayleigh79]. Ces analogies indiquent à nouveau que la relaxation chimique des nanofractales d'argent est pilotée par l'auto-diffusion de surface. Le rapport de forme pour les fragments finals  $\lambda/R$  est sensiblement inférieur à celui prédit dans ces travaux, mais nous verrons que cette différence s'explique en tenant compte des interactions avec le substrat.

## 6.4 Discussion

Si l'étude de la fragmentation de formes fractales a donné lieu à quelques approches théoriques lorsque la structure est soumise à une relaxation par activation thermique, aucune étude n'existe correspondant à la situation présente, à savoir l'activation chimique et locale de l'auto-diffusion par la présence d'impuretés dans les briques élémentaires. Cependant, on trouve dans la littérature des travaux décrivant la fragmentation de structures fluides à symétrie de révolution. Cette fragmentation aboutit à des motifs similaires à celui que nous observons avec les nanofractales d'argent (Fig. 6.10). Les modèles établis pour la compréhension de ce phénomène mettent en jeu les instabilités capillaires et débouchent sur l'existence de rapports de forme bien déterminés [Plateau73] [Rayleigh79] [Mullins65] ainsi que sur une description topologique de la structure en déformation [Delaunay41]. Les rapports de forme estimés dans nos expériences étant analogues aux valeurs critiques prédites dans ces études, nous pouvons être tentés de rapprocher les deux situations bien que les conditions diffèrent sur quelques aspects. Nous allons examiner et discuter nos résultats à la lumière de ces concepts.



FIG. 6.10 – Gouttes de rosée sur une toile d’araignée ou les instabilités capillaires au lever du jour. Le brouillard matinal gaine les fils de la toile d’un film d’eau. La tension de surface du liquide rend le film instable. Celui-ci se décompose alors en un collier de perles rendant visible la structure de la toile. Source [Web].

#### 6.4.1 Les nanofractales d’argent et les instabilités capillaires

L’étude de la désintégration d’une structure à symétrie cylindrique rendue énergétiquement instable par les forces capillaires n’est pas récente et a mobilisé de nombreux efforts. Elle débuta par les expériences de Plateau qui furent traitées théoriquement, en particulier, par Lord Rayleigh. Plateau montre qu’à la limite de la stabilité, la longueur du cylindre fluide égale sa circonférence [Plateau73]. Il est donc impossible d’obtenir de plus longs cylindres indéfiniment stables. Ce résultat statique ne peut s’appliquer à l’étude des longs cylindres : dans ce cas, il s’agit de trouver parmi toutes les formes stables, celle qui produit le plus rapidement une déformation conséquente. En introduisant une perturbation de faible amplitude au diamètre  $l_0$  d’un cylindre infini de fluide non visqueux, Rayleigh calcule la longueur d’onde  $\lambda_R$  de l’instabilité qui aboutit le plus rapidement à la fragmentation du cylindre : une fois ces fluctuations particulières installées, elles gagnent en amplitude dans le temps plus vite que les autres instabilités possibles et entraînent irrémédiablement le sectionnement de la structure. Il conclut ainsi à un rapport de forme critique [Rayleigh79] :

$$\lambda_R = 4,508.l_0$$

Pratiquement, dès lors qu’un jet de fluide, possédant une longueur 4,508 fois

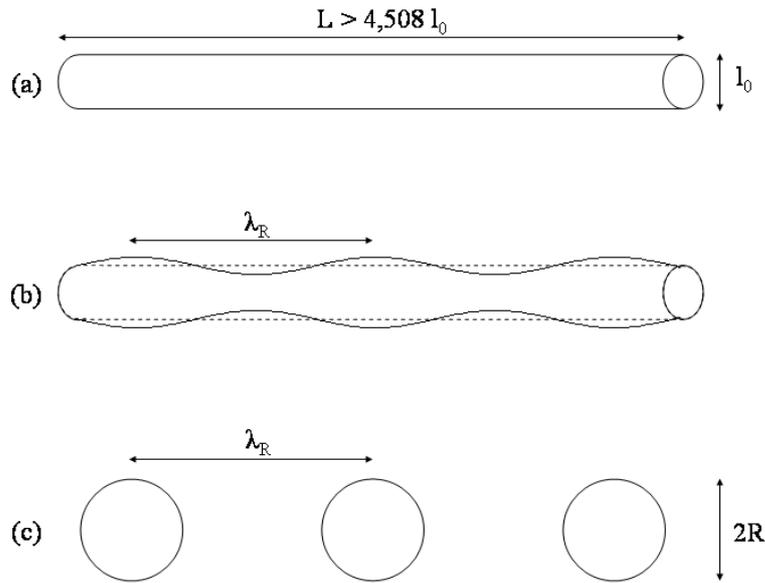


FIG. 6.11 – Schéma de fragmentation d'un cylindre par instabilités capillaires. Quand la longueur de l'objet excède la valeur critique de  $4,508.l_0$  (a), les forces capillaires entraînent des fluctuations de l'interface (b). La perturbation de longueur d'onde  $\lambda_R$  est celle qui se développe le plus rapidement et entraîne la segmentation. Les fragments résultants sont monodisperses et équidistants de  $\lambda_R$ . Dans le cas de la relaxation totale (c), leur forme est sphérique.

plus grande que sa largeur, est soumis à des instabilités de son interface, il se désintègre en une série de sphères de rayon  $R$ , monodisperses et équidistantes, pour minimiser son énergie de surface (Fig. 6.11). La relaxation est totale. La distance entre les fragments correspond à la longueur d'onde de la perturbation ; la matière étant conservée, nous pouvons écrire les rapports de forme prédits par la théorie de Rayleigh :

$$\frac{\lambda_R}{l_0} = 4,508$$

$$\frac{\lambda_R}{R} = 4,768$$

La périodicité de la fragmentation tient ici son origine dans le traitement mathématique de l'instabilité : les perturbations sont développées en séries de Fourier afin de linéariser les équations. Néanmoins cette périodicité est bien rencontrée expérimentalement.

W.W. Mullins s'est également intéressé aux modifications morphologiques pi-

lotées par la capillarité dans les métaux, pour comprendre le rôle des différents processus diffusionnels (diffusion de surface ou de volume) dans les expériences de recuit [Mullins65]. Son analyse traite de métaux proches du point de fusion. Il introduit aussi une perturbation infinitésimale au rayon du cylindre infini et d'amplitude sinusoïdale le long de l'axe de révolution et s'attache à décrire le déplacement normal de la surface. Dans le cas de la *diffusion de surface*, ce mouvement est piloté par le coefficient d'auto-diffusion de surface et le gradient de la courbure moyenne de l'objet. Il retrouve le comportement qualitatif prédit par Rayleigh mais avec un rapport de forme légèrement plus petit :

$$\frac{\lambda_M}{l_0} = \pi\sqrt{2} \simeq 4,443$$

$$\frac{\lambda_M}{R} = 4,722$$

Dans le cas de la *diffusion de volume*, c'est le flux de lacunes atteignant la surface du cylindre qui en modifie son contour. La longueur d'onde optimale qui voit la fragmentation de l'objet est peu différent du précédent et vaut :

$$\lambda_M = 4,51.l_0$$

Revenons à nos expériences. Si le rapport de forme de la fractale initiale ( $\lambda/\xi_0$ ) est analogue à celui des théories de Rayleigh et Mullins, celui décrivant l'état final de la population de fragments ( $\lambda/R$ ) est inférieur aux prédictions. Malgré la barre d'erreur conséquente de nos mesures due à la dispersion naturelle des caractéristiques des îles sur le substrat, cette différence est significative et mérite que l'on s'y intéresse.

#### 6.4.2 Correction du rapport de forme pour l'état final : interaction avec le substrat

Les modèles présentés précédemment considèrent des objets à symétrie de révolution (cylindre) qui relaxent complètement (sphères). Ce n'est pas le cas des îles réellement formées par dépôt sur surface en raison de l'interaction avec le support, ni de leur fragments.

Dans un souci de réalisme, considérons non plus les bras fractals comme semi-cylindriques mais comme des cylindres tronqués de largeur apparente  $\xi_0$  et de hauteur  $H$ . De la même façon, au lieu de décrire les fragments finals par des hémisphères, utilisons des calottes sphériques de rayon apparent  $R$  et de hauteur  $h$ . Écrivons la conservation de la quantité de matière lors de la fragmentation. La coupe transverse de la fractale d'argent initiale sur la surface de graphite est schématisée à la figure 6.12. Le schéma de coupe d'un fragment est identique à celui-ci en remplaçant  $H$  par  $h$ ,  $\xi_0$  par  $2R$ ,  $\beta$  par  $\beta'$ , etc.

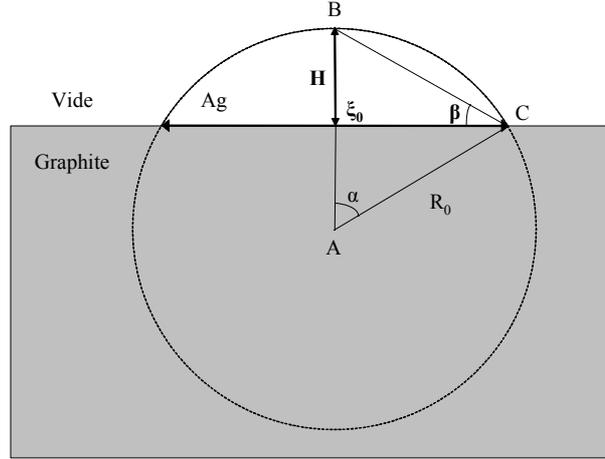


FIG. 6.12 – Schéma de coupe transverse d'un bras fractal supporté par le graphite. Le bras possède une largeur  $\xi_0$  et une hauteur  $H$ .

Déduisant par trigonométrie que :

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{\alpha}{2} \\ \tan \beta &= \frac{2H}{\xi_0}\end{aligned}\quad (6.2)$$

L'aire  $S$  de la section transverse du bras fractal s'écrit :

$$S = \frac{\xi_0^2}{8 \tan \beta} \left[ \frac{\beta}{\tan \beta} (1 + \tan^2 \beta)^2 + \tan^2 \beta - 1 \right] \quad (6.3)$$

Soit  $\lambda$  la longueur d'une portion du bras satisfaisant le critère d'instabilité :

$$\lambda = 4,5 \cdot \xi_0 \quad (6.4)$$

Cette portion va donc chercher à minimiser son énergie de surface, ce qui l'amène à adopter une morphologie en calotte sphérique de rayon apparent  $R$ . La matière étant conservée après fragmentation, nous pouvons écrire :

$$S\lambda = \frac{\pi h}{2} \left( R^2 + \frac{h^2}{3} \right) \quad (6.5)$$

En remplaçant  $S$  par son expression (6.3) et en utilisant (6.2) et (6.4) dans (6.5), on obtient alors le second rapport de forme :

$$\left( \frac{\lambda}{R} \right)^3 = \frac{27\pi \tan \beta}{\frac{\beta}{\tan \beta} (1 + \tan^2 \beta)^2 + \tan^2 \beta - 1} \frac{h}{R} \left[ 3 + \left( \frac{h}{R} \right)^2 \right]$$

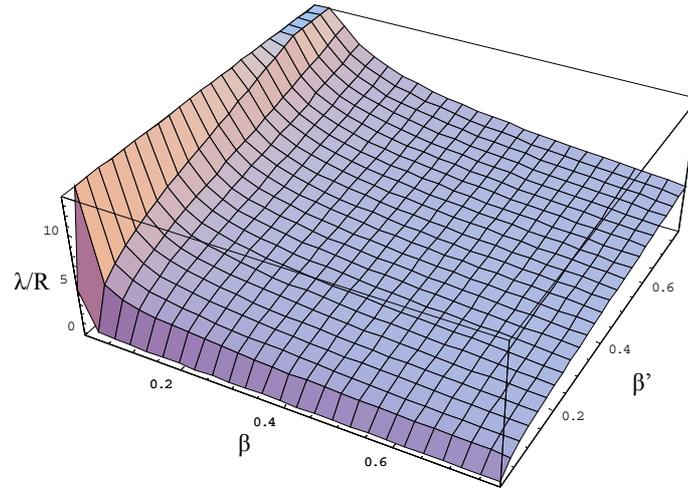


FIG. 6.13 – Evolution du rapport de forme  $\lambda/R$  en fonction des demi-angles de mouillage du bras initial ( $\beta$ ) et du fragment final ( $\beta'$ ).

En définissant  $\beta'$  de façon analogue à  $\beta$ , c'est-à-dire :

$$\tan \beta' = \frac{h}{R}$$

le rapport de forme peut s'écrire en fonction des interactions nanostructures-surface (Fig. 6.13) :

$$\left(\frac{\lambda}{R}\right)^3 = \frac{27\pi \tan \beta}{\frac{\beta}{\tan \beta} (1 + \tan^2 \beta)^2 + \tan^2 \beta - 1} \tan \beta' (3 + \tan^2 \beta') \quad (6.6)$$

Ainsi  $\lambda/R$  s'exprime directement en fonction de l'angle de mouillage des îles avant et après fragmentation ( $\theta$ , l'angle de mouillage conventionnellement défini au chapitre 2 (Fig. 2.12), vaut ici  $2\beta$ ). Dans le cas où la fractale est à section semi-cylindrique et les fragments hémisphériques, soit  $\beta = \beta' = \pi/4$  :

$$\frac{\lambda}{R} = 3.2^{\frac{2}{3}} \sim 4,76$$

On retrouve bien le critère prédit par Rayleigh pour l'état final, valeur maximum atteinte lors du mouillage minimum des structures sur la surface.

Testons maintenant cette description avec l'expérience du dépôt séquentiel. D'une part, connaissant le taux de couverture du dépôt, la surface occupée par les fragments relaxés<sup>5</sup>, nous pouvons calculer la quantité de matière moyenne par fragment<sup>6</sup>. En supposant la calotte sphérique comme forme tridimensionnelle et

<sup>5</sup>via le dépouillement des images de microscopie présenté au chapitre 2.

<sup>6</sup>Par exemple, pour une terrasse de  $5,37 \cdot 10^6 \text{ nm}^2$ , le dépôt ( $54 \pm 6 \text{ fragments} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ) couvre  $264600 \text{ nm}^2$ . 1MC correspond à  $1,37 \cdot 10^6 \text{ nm}^3$  d'argent déposé sur cette terrasse.

en ayant déduit leur rayon apparent,  $R = 19 \pm 2$  nm, par l'analyse microscopique, nous pouvons ainsi estimer la hauteur moyenne des calottes sphériques, soit  $h \simeq 8,4$  nm et :

$$\begin{aligned}\tan \beta' &= \frac{h}{R} \simeq 0,44 \\ \beta' &\simeq 0,42\end{aligned}$$

D'autre part, nous avons accès à la surface projetée et à la largeur des ramifications des fractales d'argent avant fragmentation. De même, la conservation de la matière déposée permet d'estimer la hauteur du «cylindre tronqué» que sont les bras fractal. En procédant par dichotomie, on obtient «grossièrement» :

$$\beta \simeq 0,68$$

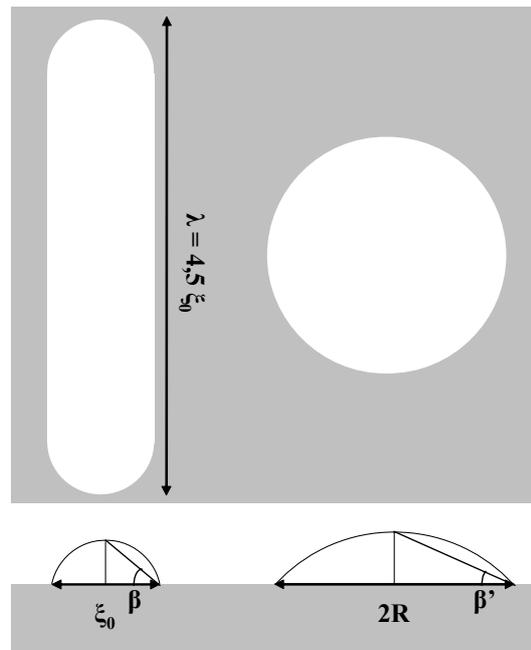


FIG. 6.14 – Schéma des modifications morphologiques, engendrées par les instabilités capillaires. La portion de bras fractal se stabilise en une calotte sphérique (en haut : projection ; en bas : coupe transverse). La présence d'oxygène diminue la tension superficielle, le fragment mouille plus le substrat que le bras fractal ( $\beta' < \beta$ ).

La diminution de l'angle de mouillage des fragments comparé à la fractale initiale illustre la diminution de la tension superficielle entre le substrat et l'île,

causé par l'oxygène. En calculant  $\lambda/R$  pour ces valeurs de  $\beta$  et  $\beta'$  via l'équation 6.6, on obtient alors une valeur en accord avec l'expérience :

$$\frac{\lambda}{R} = 3,7$$

Ainsi, si on tient compte de l'interaction entre les îles et le substrat via les tensions superficielles, le rapport de forme final doit être inférieur au rapport théorique. Dans notre cas,  $\lambda/R$  est d'autant plus petit que les propriétés de mouillage des îles ont été altérées par la présence de l'oxygène qui abaisse la tension de surface de l'argent (Fig. 6.14). Sans perturbation chimique de la fractale d'argent, la mouillabilité des fragments serait identique à celle de la fractale ( $\beta = \beta'$ ) et le rapport de forme final escompté aurait pour valeur (d'après (6.6)) :

$$\frac{\lambda}{R} = 4,698$$

Cette valeur est sensiblement la même que pour la fragmentation du cylindre parfait. Néanmoins la perte de la symétrie de révolution pour la structure initiale ne semble pas stabiliser l'objet vis à vis des forces de capillarité puisque le rapport  $\lambda/\xi_0$  expérimental n'est pas sensiblement supérieur aux prédictions.

Il est donc maintenant bien établi que les rapports de forme de nos expériences sont les mêmes que ceux prédits par les théories d'instabilités capillaires. Mais obtenir les mêmes rapports signifie-t-il que nous sommes en présence du même phénomène ? En effet, interpréter nos observations par les processus développés par Rayleigh et Mullins implique deux hypothèses fortes pour notre système. La première est que les fractales d'argent sont liquides en présence d'impuretés. La seconde est que la perturbation chimique de ces nanostructures permet l'installation d'instabilités capillaires telles que décrites dans les modèles. Ces conditions sont-elles réalisables dans notre cas ? Autrement dit, existe-il une relation biunivoque entre valeur numérique et mécanisme physique ? Dans les sections suivantes, nous discutons ces trois questions de façon critique.

### 6.4.3 Viscosité de surface des fractales d'argent en présence d'impuretés

La première condition à satisfaire dans le cadre des instabilités de Rayleigh est de disposer d'un système fluide. Les nanofractales d'argent transitent-elles par une phase liquide en présence d'impuretés ?

Cette hypothèse peut être appuyée par les propriétés thermodynamiques des oxydes et des nanoparticules, qui sont tout deux connus pour abaisser la température de fusion du métal correspondant [Wronski67] [Borel81]. Néanmoins une transition de phase complète du système n'est pas nécessaire pour voir l'instauration d'instabilités capillaires dans les fractales d'argent. Le dépôt séquentiel

présenté en seconde expérience met en exergue le caractère surfacique du processus de relaxation des fractales en présence d'impuretés puisque dans ce cas, l'oxygène, apporté dans un second temps après la croissance fractale, se situe en surface ou en tout cas dans une couche de faible épaisseur à la surface de l'objet. Sa présence au sein des atomes d'argent de surface, augmente la mobilité de ces derniers ce qui «suffit» à perturber la stabilité de l'édifice. Ce comportement n'est pas sans rappeler la problématique de la pré-fusion de surface des nanoparticules métalliques. Diverses expériences menées sur des particules sphériques de 10 à 50 nm de diamètre ont montré que la fusion des nanoparticules débute en surface en deçà du point de fusion [Frenken86] [Kofman89] [Lai96]. L'édifice peut alors être considéré comme biphasé avec un coeur solide enveloppé d'une couche liquide de faible épaisseur. L'épaisseur de la couche liquide augmente avec la température. Ce comportement microscopique singulier est favorisé par le fort rapport surface sur volume des structures de dimensions nanométriques.

Ainsi on peut supposer que l'oxygène en surface des nanofractales induit un phénomène semblable à la pré-fusion de surface des nanoparticules mais ici à température ambiante. En augmentant le coefficient d'auto-diffusion de surface des atomes d'argent, l'impureté induit une transition ordre-désordre de la couche supérieure de la structure. La fractale peut alors être vue comme un coeur solide et polycristallin entouré d'une couche liquide ou du moins plus mobile, dans laquelle les instabilités capillaires peuvent se développer. Nos expériences ne permettent pas à ce stade d'identifier le médiateur du transport de masse. Mais à partir des expériences de Thiel, il est raisonnable de supposer que dans notre cas également, l'auto-diffusion de surface est effectuée via les entités  $AgO$  ou  $Ag_2O$ .

#### 6.4.4 Propagation d'onde dans une fractale

Une des questions fondamentales de la fragmentation des surfaces de révolution par instabilités capillaires est l'existence ou non d'une onde *stationnaire* de perturbation dans la structure. En effet les calculs menés par Lord Rayleigh et W. Mullins posent comme condition initiale une déformation du rayon du cylindre de la forme :

$$\begin{aligned} R &= R_0 + r \cos\left(\frac{2\pi z}{\lambda}\right) \\ r &= r_0 e^{qt} \end{aligned}$$

où  $z$  est l'abscisse le long de l'axe de révolution,  $q$  une constante positive.  $\lambda_R$ , la longueur d'onde optimale de la perturbation, est la valeur de  $\lambda$  associée à la plus grande valeur de  $q$ . La séparation des variables temporelles et spatiales de la perturbation décrit une onde stationnaire, dont l'amplitude «explose» dans le

temps<sup>7</sup>. La question qui se pose alors pour notre système est la suivante : les perturbations locales créées par les impuretés introduites de façon homogène sur la surface des fractales d'argent donnent-elles naissance à une onde stationnaire sur l'ensemble de l'objet, dont l'amplitude croissant irrémédiablement avec le temps provoque ensuite la fragmentation des bras ? Ou encore : les perturbations individuelles dues à chacun des atomes d'oxygène peuvent-elles entrer en résonance pour instaurer une onde stationnaire «globale» dans la fractale ?

L'impureté induit une perturbation dans le réseau cristallin d'extension spatiale finie. L'étude expérimentale du système Al/Al(111) où la surface est au préalable exposée à l'oxygène montre que le potentiel d'interaction Al+O s'étend sur un rayon de l'ordre de deux fois la distance Al-Al plus proches voisins [Polop05]. Pour avoir propagation d'une onde de perturbation dans l'ensemble du bras fractal, il est donc nécessaire que les impuretés soient au plus espacées d'une distance de l'ordre de deux fois leur rayon d'action. Pour notre système, si  $\varepsilon$  est le taux d'oxygène supposé réparti de façon homogène en surface des fractales d'argent et pour des bras semi-cylindriques, la densité surfacique d'impuretés sur l'objet est :

$$\frac{1}{s} = \frac{\eta \varepsilon \xi_0}{4}$$

où  $\eta$  est la densité d'atomes d'argent dans le solide massif ( $58,6 \text{ atomes.nm}^{-3}$ ). Pour l'expérience du dépôt séquentiel,  $\xi_0 = 17 \text{ nm}$ . Pour  $\varepsilon = 1\%$ ,  $s = 0,402 \text{ nm}^2$ , ce qui correspond à un disque de  $0,36 \text{ nm}$  de rayon, soit une distance moyenne entre impuretés de  $0,72 \text{ nm}$ . Si on considère la longueur de la liaison entre atomes d'argent dans le solide,  $0,29 \text{ nm}$ , le rayon de la surface associée à chaque atome d'oxygène est inférieur à deux fois la distance entre atomes d'argent. Les modulations de potentiel induite par les impuretés peuvent donc effectivement se recouvrir spatialement, sous réserve que le rayon d'action de l'oxygène soit du même ordre de grandeur pour l'argent et l'aluminium.

Si on considère un bras fractal isolé comme une cavité dans laquelle l'onde perturbative se propage, la longueur du bras doit être un multiple entier de la demi période de l'onde pour voir l'installation d'une onde stationnaire. La structure fractale et l'interconnection des ramifications impliquent que si une onde atteint un noeud, elle sera en partie réfléchiée dans le bras dont elle est issue et en partie transmise dans les autres bras, ce qui retarde le développement de l'onde stationnaire. De plus si cette onde fait intervenir l'ensemble des atomes de la fractale, comme c'est le cas pour le cylindre de fluide non visqueux, on peut se poser la question de l'interaction avec le substrat. Il semble raisonnable de le considérer

---

<sup>7</sup>L'onde ici est stationnaire dans la mesure où la position de ses extrema est spatialement fixe.

comme un réservoir de phonons qui devrait intervenir plus comme amortisseur que comme amplificateur au passage de l'onde.

L'étude des modes propres de vibrations des structures fractales attirent de plus en plus l'attention. Bien que la situation diffère de la nôtre, on peut citer à titre d'exemple les «tambours fractals». Le procédé est simple : une plaque métallique est évidée en son centre selon un contour fractal. Un film mince y est tendu, délimitant une fractale à deux dimensions, qui est mis en vibration via un haut-parleur. La fractale est donc excitée par une onde plane, dont le front d'onde est normal à sa surface. Cette étude montre l'existence de modes localisés, confinés dans certaines régions de la surface en dépit des propriétés de symétrie de la structure [Sapoval91]. Cet effet est attribué à la géométrie du contour fractal qui impose une forte extinction spatiale de l'onde à l'intérieur de la cavité fractale. Les auteurs concluent que ces structures singulières doivent être efficaces pour amortir les vibrations et les ondes. Les mêmes observations ont été obtenues dans le cas où la surface fractale est un cristal liquide [Even99]. Cette propriété d'absorption des vibrations par les structures fractales est actuellement mis en pratique pour la construction des murs antibruits le long des axes de forte circulation routière en milieu urbain [CNRS04].

La structure fractale apparaît comme défavorable pour l'installation d'une onde stationnaire. Si le système ne peut être mis en résonance, le développement de Rayleigh ne semble pas pouvoir être effectué. Dans ce cas, existe-t-il un autre processus permettant de comprendre la périodicité et les rapports de formes observés pour la fragmentation des nanofractales d'argent ?

### 6.4.5 Minimisation de l'énergie de surface et morphologie

L'étude dynamique de Rayleigh donne l'instabilité optimale pour la fragmentation, sa vitesse de développement et la division finale de la masse. Cette théorie ne considère pas l'évolution continue de la morphologie du cylindre lors de la fragmentation. Nous allons maintenant nous intéresser aux déformations que peut adopter un fluide pour s'accomoder d'une modification énergétique. En particulier, existe-t-il des formes d'équilibre pouvant expliquer la périodicité de la fragmentation observée ?

De même que pour les fluides, la forme des nanostructures est pilotée par la minimisation de l'énergie de surface. La condition d'équilibre thermodynamique dans le cas où un milieu 1 est tout entier contenu dans un milieu 2 supposé à pression extérieure  $p_2$  constante, amène à la loi de Laplace :

$$p_1 - p_2 = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

où  $R_1$  et  $R_2$  sont les deux rayons de courbure principaux au point donné de l'interface entre les deux milieux. Lorsque l'interface liquide-vapeur se termine

sur une paroi solide plane comme c'est le cas pour les structures supportées, le minimum d'énergie est obtenu pour l'angle de contact d'équilibre, ou angle de mouillage, défini par la relation de Young (éq. 2.21).

De l'équilibre entre les deux milieux, c'est-à-dire de la tension uniforme de l'interface, résulte qu'à volume intérieur constant, l'interface doit posséder une surface minimale. Toute déformation entraînant un accroissement de la surface, la conservation de l'aire totale aboutit à la condition :

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = cste \quad (6.7)$$

Pour un volume donné, la sphère est la forme qui offre la surface minimale. En raison, en particulier de l'interaction avec la surface, via les tensions superficielles, les îles crûes sur le substrat ne sont pas sphériques. Pourtant elles peuvent présenter des propriétés de stabilité : les fractales d'argent pur, métastables, n'évoluent pas sur des échelles de temps longs devant celle de l'expérience. La surface minimale n'est donc pas une condition absolue : il existe plusieurs solutions stables mais de stabilités différentes et on doit donc distinguer les surfaces d'aire minimale absolues (les sphères) et les surfaces d'aires minimales à volume constant. Le cylindre qui n'est pas la surface minimale absolue pour un volume donné, illustre bien cette classe de surfaces : il est instable vis-à-vis des déformations longitudinales ainsi que nous l'avons décrit précédemment ; en revanche, c'est une structure stable pour les déformations en tore [Mullins65].

D'un point de vue mathématique, les seules surfaces de révolution satisfaisant la condition (6.7), c'est-à-dire qui possèdent une courbure moyenne constante sont les surfaces de Delaunay, parfois appelées aussi surfaces de Plateau, dont la sphère est un cas limite [Delaunay41]. Elles sont engendrées par la rotation des roulettes de Delaunay autour de leur base (roulement sans glissement d'un des foyers d'une conique sur une droite puis symétrie de révolution du contour créé autour de l'axe de glissement) (Fig. 6.15). Les surfaces associées à une génératrice elliptique sont les onduloïdes<sup>8</sup>, celles associées à une roulette hyperbolique sont les nodoïdes. La parabole engendre le caténoïde (courbure moyenne nulle) (Fig. 6.16). La courbure moyenne  $\frac{1}{C}$  de ces surfaces s'exprime simplement en fonction du demi grand-axe  $a$  de la conique, soit :

$$\frac{1}{C} = \frac{\epsilon}{a}$$

où  $\epsilon$  égal 1 pour l'ellipse, -1 pour l'hyperbole et 0 pour la parabole.

Ces surfaces, exceptée la sphère, sont d'extension infinie. Expérimentalement, elles ne peuvent donc être réalisées que tronquées.

---

<sup>8</sup>Le cylindre correspond à l'onduloïde engendrée par la roulette elliptique particulière qu'est le cercle.

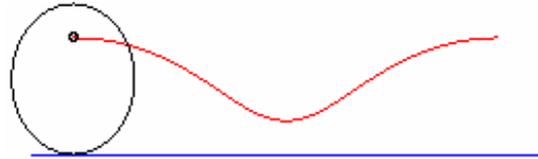


FIG. 6.15 – *Exemple de roulette de Delaunay. Le lieu d'un des foyers de l'ellipse roulant sans glisser sur une droite est appelée roulette elliptique. La symétrie de révolution de cette roulette autour de la droite donne lieu à l'onduloïde.*

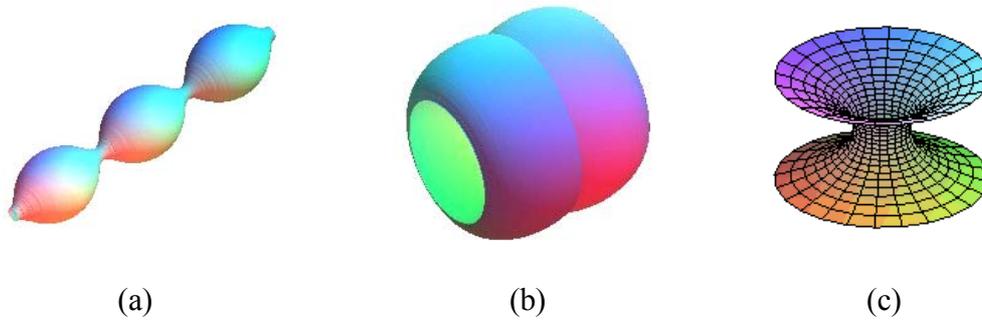


FIG. 6.16 – *Surfaces de Delaunay : (a) onduloïde, (b) nodoïde, (c) caténoïde. Ces surfaces, dont la sphère est un cas limite, sont les seules surfaces à courbure moyenne constante.*

Ainsi dans le cas particulier du cylindre instable, la transformation spontanée en onduleïde permet de diminuer la surface en maintenant le volume constant. Le système présente alors la succession de renflements et d'étranglements. Pendant la transformation, l'équilibre statique n'existe pas. Pour un fluide, la pression dans les zones amincies est supérieure à celles des régions renflées, le liquide est donc chassé dans ces dernières. De façon analogue à l'échelle nanométrique, lors de la diffusion de surface, l'évolution du contour est pilotée par le gradient de la courbure et le coefficient d'auto-diffusion de surface. Dès que le contour commence à se creuser, le col se marque de plus en plus rapidement et de façon irréversible. En effet, nous avons vu en décrivant le mécanisme de coalescence (processus antagoniste de la fragmentation) que le temps d'évolution du col de rayon  $r$  varie au début du processus en  $t^{1/7}$  puis en  $t^{1/6}$ . La longueur curviligne entre deux maxima de l'onduleïde, c'est-à-dire la période spatiale de la méridienne, est uniquement fonction du demi-grand axe de l'ellipse génératrice et vaut  $2\pi a$ . Ainsi à chaque instant l'île présente en tout point de sa surface une courbure moyenne constante, mais dont la valeur évolue dans le temps. La vitesse de transformation est fonction de la viscosité du milieu, c'est-à-dire ici du coefficient d'auto-diffusion de surface.

En abaissant la valeur de la tension superficielle par ajout d'impuretés, les bras fractals tendent donc vers l'onduleïde (tronquée, en raison du support) qui possède la courbure moyenne adéquate pour satisfaire la loi de Laplace. Mais les cols formés n'étant pas stables à cause de l'auto-diffusion de surface, ils aboutissent irrémédiablement à la fragmentation. Ce modèle nous conduit ainsi à une fragmentation périodique à division de masse monodisperse mais ne peut expliquer la valeur des rapports de forme. En effet, la relaxation observée suppose la rupture avec une surface à courbure constante à cause de la viscosité du système.

La figure de fragmentation des fractales d'argent en présence d'impuretés peut donc être comprise à l'aide de considérations topologiques, sans recourir à l'installation d'une onde stationnaire de perturbation. Nous sommes appuyés dans cette conclusion par certaines expériences de biologie. L'instabilité des géométries cylindriques intervient également dans ce domaine, particulièrement en ce qui concerne les membranes, telles que les veines, les nerfs ou le tube digestif [Savart33]. Par exemple, lorsque des membranes tubulaires sont perturbées sur leur surface par l'ancrage de polymères (les points d'ancrage étant distribués de façon statistique le long de l'objet), leur forme d'équilibre est pilotée par la compétition entre la courbure *locale* et la tension (ici au sens élastique), de même que pour notre système [Bar-Ziv94]. Pour comprendre l'évolution morphologique de ces membranes, les interprétations ne font pas appel à la propagation d'une onde de perturbation. Les auteurs mettent en évidence la corrélation entre la concentration de polymères et la courbure locale de la membrane [Tsafir01]. La pseudo-propagation observable de la perturbation le long de la membrane est en fait l'imagerie indirecte du gradient de concentration de polymères dans le milieu

environnant (Fig. 6.17). La membrane est d'autant plus déformée, allant jusqu'à l'onduloïde générée par le cercle c'est-à-dire une succession de sphères interconnectées, que la concentration en polymères est élevée. Ici, le tube ne se fragmente pas, en raison des propriétés élastiques de la membrane. La forme d'équilibre de la membrane, qui se décrit également par les surfaces de Delaunay est donc indépendante du mécanisme de déformation. En revanche, la dynamique du changement de forme est reliée aux mécanismes en compétition.

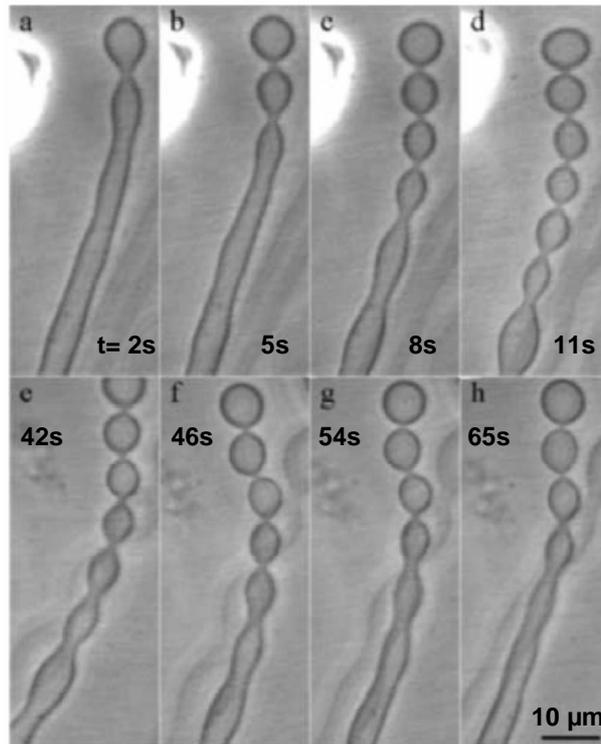


FIG. 6.17 – Membrane tubulaire perturbée par l'ancrage de polymères sur sa surface. (a)-(d) : les polymères sont introduits par une micropipette (zone brillante) à l'extrémité de la membrane. La déformation est reliée à la concentration des polymères diffusant dans la solution environnante. L'impression de propagation de la déformation est en fait une représentation du gradient de concentration des polymères. Lorsque le milieu n'est plus alimenté en polymères, (e)-(h), ceux-ci sont de plus en plus dilués au fur et à mesure de leur diffusion le long du tube et ce dernier commence à reprendre sa forme initiale. Source [Tsafir01].

Bien que nous ne possédions pas d'évidence directe via les images de microscopie des dépôts, l'hypothèse d'une transformation morphologique des bras fractals par perturbation locale de l'équilibre chimique est plus favorable que l'instauration d'une onde stationnaire dans la structure. Il serait nécessaire de connaître

la constante de temps associée à la mise en résonance des fractales d'argent afin de la comparer à celle de la fragmentation d'un col. En effet, lorsqu'un col se forme dans une ramification, il se creuse de plus en plus rapidement. Cette perturbation locale des bras fractals peut aboutir à une fragmentation avant que les perturbations individuelles n'entrent en résonance pour former une onde stationnaire. Dans le cas d'une transformation spontanée locale, la régularité de la figure de fragmentation fractale est liée à l'homogénéité spatiale de la distribution des perturbations, c'est-à-dire des impuretés et à la périodicité des surfaces d'équilibre.

## 6.5 Comparaison entre relaxation chimique et thermique des nanofractales d'argent

Nous venons d'étudier la relaxation des fractales d'argent par adjonction post-croissance d'oxygène en régime d'impureté. Au chapitre 4, le retour à l'équilibre de ces morphologies est activé par recuit de l'échantillon. Ces deux procédés impliquent le même processus, à savoir l'augmentation du coefficient d'auto-diffusion de surface. Dans les deux cas, la fractale se fragmente et ses fragments évoluent vers des formes compactes. Cependant leur distribution de tailles ainsi que leur organisation sur le substrat diffèrent en fonction de la méthode utilisée :

- lors du recuit, les bras fractals s'élargissent (coarsening) puis se fragmentent tout en conservant la dimension globale ( $R_g$ ) de l'île (brisure de l'invariance d'échelle) (Fig. 4.8). A la fin du processus, les fragments relaxés présentent une large dispersion en tailles (Fig. 4.9) et il n'y a plus mémoire de la forme fractale.
- la présence d'impuretés provoque, dès les premiers stades de la relaxation, la fragmentation, sans élargissement conséquent (Fig. 6.8), des bras par transformation locale de la structure en accord avec les surfaces à courbure moyenne constante (surfaces de Delaunay). Le rayon de giration de la fractale est conservé ; les fragments sont monodisperses et équidistants le long du squelette fractal.

Une question se pose alors : comment le même mécanisme de transport de masse peut conduire à deux motifs distincts de fragmentation ?

Une différence évidente entre les deux situations est la nature de l'excitation pour l'activation de la relaxation. Dans le premier cas, la thermalisation de l'échantillon avec la source de chaleur sollicite l'*intégralité* de l'île. Même si l'énergie est insuffisante pour activer le transport de masse par flux visqueux, il n'en reste pas moins que les atomes reçoivent une excitation uniforme d'énergie  $kT$  ; contrairement à la relaxation chimique qui augmente *localement* le coefficient d'auto-diffusion de surface d'une partie des atomes, via la diminution de  $E_a$ . Nos résultats montrent qu'augmenter la température favorise le coarsening alors que

l'ajout d'impuretés favorise en premier lieu la fragmentation de type Rayleigh [Lando05].

Il est intéressant de mentionner ici une expérience concernant la relaxation thermique des nanofils [Molares04]. Lors du recuit (30 min à 400, 500 et 600°C) d'un nanofil de cuivre, de 30-40 nm de diamètre et jusqu'à plusieurs dizaines de microns de long, ce dernier se décompose en une série de sphères monodisperses et équidistantes dans des rapports de forme en accord avec la théorie de Rayleigh. Ce comportement semble contredire nos observations de relaxation thermique des fractales par coarsening; une fractale pouvant être décomposée en une série de nanofils. La réponse à ce paradoxe apparent tient dans la complexité morphologique. Pour les structures cylindriques, les instabilités capillaires pilotées par le bruit thermique n'altèrent pas l'homogénéité du contour. Elles créent des fluctuations locales d'interface, qui ne peuvent qu'entraîner une fragmentation de type Rayleigh puisque c'est le mécanisme dominant pour la relaxation [Mullins65]. D'un point de vue topologique, ce motif de fragmentation est le seul possible pour la désintégration d'un cylindre. Dans le cas d'une morphologie fractale, au niveau des ramifications, le second rayon de courbure n'est pas infini comme c'est le cas pour un cylindre. Cette singularité aux interconnexions des bras a pour conséquence que la fractale ne peut pas être considérée comme un simple assemblage de nanofils. Cette caractéristique autorise l'existence d'un autre mode de relaxation (le coarsening). Les formes fractales sont donc un outil très intéressant pour étudier les mécanismes de relaxation puisque leur complexité morphologique agit comme un filtre sur les processus.



# Chapitre 7

## Le dépôt d'agrégats d'argent enrichis en oxydes binaires

*”Bei einer vollständigen Theorie müssen ja allen Details der Erscheinung die Details der Hypothese entsprechen, und es müssen sich alle Regeln für diese hypothetischen Dinge auch direkt auf die Erscheinung übertragen lassen.”*

de E. Mach, *Die Geschichte und die Wurzel des Satzes von der Erhaltung der Arbeit*

Sur l'axe de pollution  $MoO_3 + O_2$ , en deçà de la quantité critique, les impuretés contenues dans les agrégats déposés perturbent la stabilité des îles formées : en augmentant l'auto-diffusion de surface, elles induisent la fragmentation des fractales d'argent (Fig. 4.13). Au delà de la valeur critique, les processus de diffusion sur la surface et de nucléation sont modifiés en premier lieu. En particulier la forte diminution de la diffusion conduit à une nucléation essentiellement homogène, ce qui donne lieu à une densité d'objets très supérieure au cas des dépôts peu ou pas pollués. De plus les îles, appelées *nanochaînes*, présentent une forte *anisotropie de croissance*, signature d'une transition morphologique provoquée par la présence d'oxydes.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord brièvement quelques propriétés de la *croissance anisotrope des métaux*. Puis nous étudions l'influence de la composition chimique des agrégats sur les processus de diffusion, nucléation et croissance du dépôt. De même que dans le cas des dépôts d'agrégats d'argent pur, nous considérons ensuite l'influence des défauts de la surface de graphite pour la croissance des nanochaînes ainsi que la stabilité des ces nouvelles nanostructures face à une activation thermique. Enfin nous utilisons la corrélation entre composition chimique et morphologie pour aborder la question de la croissance d'objets de formes complexes. A cette fin, la stœchiométrie des agrégats sera modifiée au cours de dépôts séquentiels.

## 7.1 Quelques propriétés de la croissance anisotrope des métaux

La synthèse de nanostructures unidimensionnelles est un domaine qui concentre de nombreux efforts en raison de leurs applications potentielles, particulièrement en microélectronique. Ces systèmes, confinés au moins dans une dimension, doivent ouvrir de nouvelles voies pour explorer les dépendances en taille et en forme des propriétés optiques, magnétiques et électroniques. De nombreuses méthodes de synthèse sont développées : croissance en phase solide, liquide ou vapeur, par décomposition chimique, assistée par matrice ou non etc.

Nous présentons ici quelques approches et propriétés de la croissance anisotrope des métaux. Il serait illusoire de prétendre donner une revue exhaustive de ce large champ de recherche. Notre but est uniquement d'introduire les caractéristiques essentielles de ces systèmes et des pistes de réflexion pour la compréhension du mécanisme de croissance des nanochaînes.

### 7.1.1 Les whiskers

La croissance anisotrope des métaux à l'échelle mésoscopique conduit à l'observation de «whiskers » (littéralement cheveu) (Fig. 7.1 à gauche). Ce phénomène a donné lieu à une littérature abondante et est connu pour l'argent depuis fort longtemps. Ainsi «une recette » pour obtenir des cheveux d'argent est donné par Ercker dans son traité « Treatise on Ores and Assaying » dès 1574 (!) :

«As long as I am talking about silver matte, I should for the sake of the eager reader tell something that is characteristic of its nature and behaviour. First : When silver matte is cast into an ingot, and while it is still hot, it can be hammered and shaped as you wish, just like lead. And further : It is possible to cast figures or coin medals from it which look like vitreous silver.

When you have cast it into funny little decorative figures, lightly cut or scratch them with a knife and hold them over a gentle charcoal fire until they get hot, whereupon silver will sprout or grow out of them very delicately just as it grows in the mineral. This is amusing and very pretty to watch. I am telling this so anybody who would like to do this for fun and play with it some more should know how it is done.»

Dans les années 50, l'étude des whiskers connut un engouement particulier [Whiskers58]. On distingue différentes catégories en fonction du mode de synthèse. Les whiskers peuvent être formés à partir de la phase liquide (l'exemple le plus fréquent étant la glace) ou en solution par précipitation. En phase vapeur, on introduit un support (la nature du substrat peut différer de celle du whisker) dans l'enceinte où est réalisée l'évaporation du matériau. Le whisker croît alors perpendiculairement au support, la croissance se faisant par l'extrémité. En phase solide, la matière pour la formation du whisker est fournie par le substrat et la

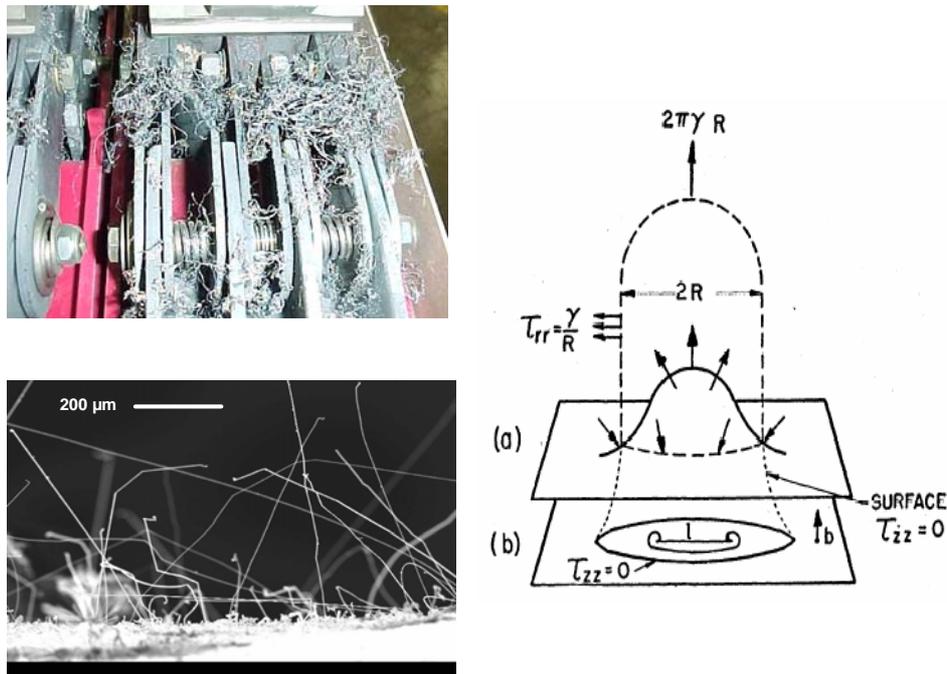


FIG. 7.1 – A gauche : whiskers à différentes échelles ; en haut : whiskers d'argent sur des contacts primaires après rupture [Chudnovsky02] ; en bas : whiskers de zinc. A droite : modèle de croissance des whiskers par propagation de dislocation de vecteur de Burger  $b$ , prenant sa source sous la surface du matériau.  $\tau$  représente le tenseur de contraintes et  $\gamma$ , la tension de surface créée par l'atmosphère environnant [Eshelby53].

croissance se fait également perpendiculairement à la surface de ce dernier mais à partir de la base. Quel que soit le mode d'élaboration, ces objets présentent une largeur uniforme. Dans le cas particulier de la croissance par décomposition chimique, les whiskers présentent souvent une structure périodique composée de petits cristaux et donnant lieu à des hélices, des twists etc. Dans certaines conditions, les whiskers d'argent peuvent être polycristallins.

Les travaux insistent sur l'importance des impuretés (en particulier l'oxygène atmosphérique et la vapeur d'eau) dans la dynamique de la croissance anisotrope, que ce soit à partir de la phase solide ou vapeur. Dans les deux cas, l'oxydation par au moins une monocouche d'oxygène de la surface métallique en croissance obligerait celle-ci à adopter la forme d'un fil de diamètre uniforme et d'autant plus long qu'il est mince. Une corrélation entre la largeur du whisker et sa cinétique de croissance est également établie : plus le processus de croissance est lent, plus le whiskers est épais.

Les théories de croissance en phase solide s'accordent à proposer la propagation perpendiculaire d'une dislocation, prenant sa source sous la surface du matériau, et qui provoque un flux plastique de matière normal à la surface [Eshelby53]. La tension de surface de cette protubérance en contact avec l'atmosphère contraint l'excroissance à se développer, selon son coefficient de compressibilité, sous la forme d'un fil, dont le rayon est relié à la dimension de la source de contrainte émettant la dislocation. L'auteur montre que le taux de croissance du whisker, c'est-à-dire son élongation, s'exprime sous la forme :

$$\delta L = \frac{4V}{\pi R^2} \sim \frac{4\gamma D_s b^3}{R^2 kT} \quad (7.1)$$

dans le cas d'un whisker de rayon  $R$  et de longueur  $L$ , formé par une dislocation de vecteur de Burger  $\mathbf{b}$  se propageant dans un matériau possédant un coefficient d'auto-diffusion de surface  $D_s$ .  $V$  et  $\gamma$  dénotant respectivement le volume du whisker et la tension de surface (Fig. 7.1 à droite).

### 7.1.2 La croissance VLS

La méthode VLS (Vapeur-Liquide-Solide) [Wagner64] est couramment utilisée pour l'élaboration de fils à l'échelle nanométrique (Fig. 7.2). Elle consiste à disposer d'un catalyseur de nature B en phase liquide qui sert de site d'absorption énergétiquement favorable pour les réactifs de nature A en phase vapeur. Au cours de l'absorption, le liquide devient supersaturé en A et la croissance du nanofil débute par précipitation de A. La croissance se déroule tant que le catalyseur reste en phase liquide et qu'il y a suffisamment de réactifs. A la fin du processus, on dispose d'un nanofil de A dont la terminaison sphérique est un agrégat solide, alliage de A et B. La largeur du nanofil correspond au diamètre du catalyseur. La réaction doit se dérouler à une température correspondant au point eutectique du système A-B.

Les catalyseurs peuvent être déposés au préalable sur un substrat, la croissance se faisant par la pointe, perpendiculairement au substrat, ou encore provenir de la source.

### 7.1.3 La croissance assistée par les oxydes

Cette méthode de synthèse pour les nanofils est proche du mécanisme VLS mais s'effectue sans recourir à un catalyseur hétérogène [Zhang99] (Fig. 7.3). De la vapeur  $AO_x$  est généralement formée par ablation laser d'une cible contenant A et O. Des nanoparticules  $AO_x$  peuvent alors nucléer sur un substrat introduit dans l'enceinte. Les particules commencent à se décomposer avec séparation de phase en A et  $AO_2$  pour minimiser l'énergie libre du système. Un fil entouré d'une couche amorphe de  $AO_2$  commence à se former. La vapeur continue de se déposer sur l'édifice, principalement au niveau de la pointe. La décomposition conduit à la

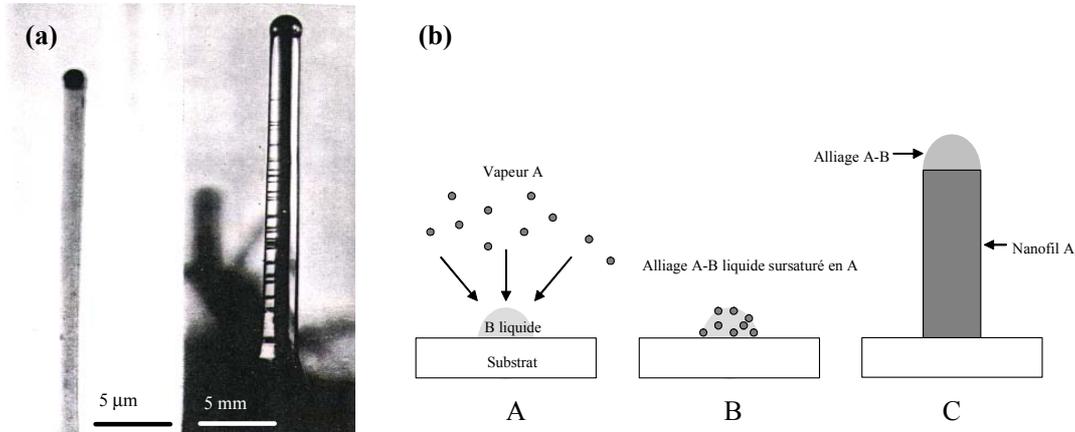


FIG. 7.2 – Croissance VLS. (a) Fils de silicium à différentes échelles. Le catalyseur est une particule d'or, source [Wagner64]. (b) Schéma de croissance. A : de la vapeur est déposée sur un catalyseur liquide. B : le catalyseur devient sursaturé et A cristallin précipite. C : la croissance se termine quand la particule atteint une région plus froide de l'enceinte et cristallise alors en un alliage A-B.

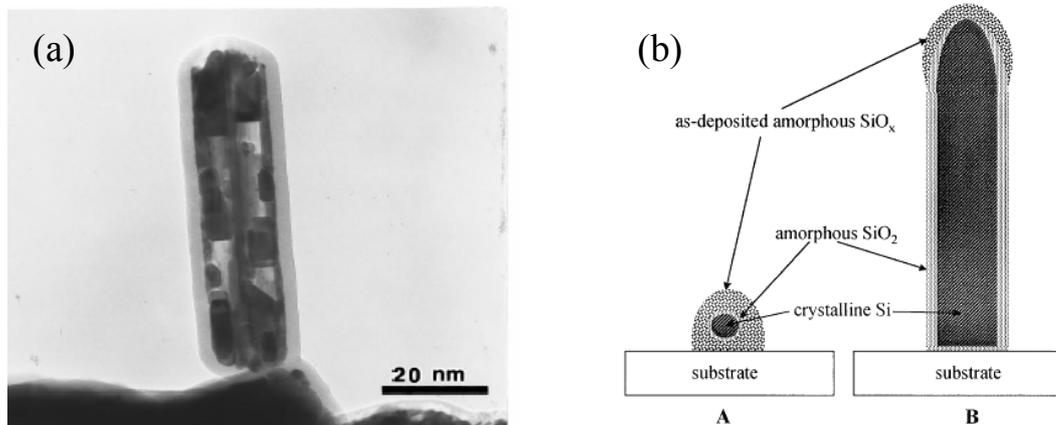


FIG. 7.3 – Croissance assistée par oxydes. (a) Nanofil de silicium. (b) Schéma de croissance. A : formation de nanoparticules de  $\text{SiO}_x$  par dépôt. Recristallisation de Si avec séparation de phase,  $\text{SiO}_2$  est chassé à l'extérieur de la structure. B : une couche d'oxyde amorphe est formée au fur et à mesure que l'oxyde et l'oxygène atteignent les bords du fil, dont la croissance est plus lente. La croissance continue par la pointe conjointement au processus de recrystallisation interne. Sources [Wang98] [Zhang99].

croissance dans une direction privilégiée en raison de la couche d'oxyde. Ici encore, la température du substrat doit être suffisante pour permettre la décomposition.

La croissance anisotrope des métaux est donc un phénomène bien connu et ce à différentes échelles. Elle peut être réalisée quelle que soit la phase du matériau, assistée par un support ou non. Dans le cas particulier de la croissance à partir d'une vapeur, la température du support ou de l'environnement est un paramètre important pour permettre des phénomènes de précipitation, recristallisation et ségrégation de phase. Quel que soit le protocole expérimental utilisé, les nanofils synthétisés possèdent un fort rapport longueur/largeur avec en plus une largeur bien définie pour des conditions données. Bien que n'étant pas une condition nécessaire à l'obtention de nanofils, la présence d'oxyde favorise d'une façon générale la croissance unidirectionnelle.

## 7.2 Dépôt d'agrégats d'argent enrichis en oxydes binaires sur les terrasses du graphite

### 7.2.1 Le protocole expérimental

La transition morphologique des dépôts est corrélée à l'apparition dominante dans le spectre de masse à fort flux laser des termes  $Ag^+(Ag_2MoO_4)$  et  $Ag^+(Ag_2MoO_4)_2$  (Fig. 4.13). Pour les expériences à suivre, nous nous plaçons dans des conditions de fonctionnement de source qui permettent d'obtenir à fort flux laser un spectre de masse en régime saturé (Fig. 5.12), ce qui nous assure une nucléation réactive efficace et donc une quantité d'oxydes notable incorporée dans les agrégats d'argent neutres qui seront déposés. Ces derniers doivent être alors considérés comme des agrégats d'argent sur lesquels des molécules  $MoO_3$  et  $O_2$  sont adsorbées. De même que dans le cas de la nucléation d'agrégat d'argent en présence de  $O_2$ , nous faisons l'hypothèse que les molécules d'oxydes se positionnent en surface des agrégats.

L'absence de la série  $Ag_n^+$  pour  $n > 3$  dans le régime saturé laisse supposer que tous les agrégats produits dans la source comportent au moins une molécule d'oxyde. Considérons un agrégat sphérique composé d'un grand nombre d'atomes d'argent. Il présente une surface de  $4\pi(r_{Ag}n^{1/3})^2$ . Les molécules d'oxydes étant situées à la périphérie de l'édifice, on peut obtenir une borne supérieure de la quantité d'oxydes portées par l'agrégat, par un calcul semi-quantitatif basé sur la densité de  $MoO_3$  et le rayon de Van der Waals de l'oxygène. Ainsi pour un agrégat de 500 atomes d'argent, le taux d'impuretés contenues  $\varepsilon$  (nombre de molécules d'oxydes rapporté à celui d'atomes d'argent) n'est pas supérieur à 15%.

Les dépôts ont été réalisés pour des taux de couverture et des flux variables, allant respectivement de 0, 2 à 16  $MC$  et de 0, 2 à 3  $MC/\text{min}$ . La pression partielle de dioxygène  $P_{O_2}$  introduite dans le mélange de gaz neutres a été ajustée de 2 à

5%. L'ouverture de la vanne d'air pour un ensemble de paramètres de source fixé provoque aisément l'accroissement du flux d'agrégats d'un facteur pouvant aller jusqu'à cinq, ce qui prouve bien la nucléation réactive des agrégats d'argent en présence d'oxydes. Le flux est ensuite ajustable si nécessaire par la température du four (réduction de 10 à 20°C environ). La distribution d'agrégats neutres est déposée sur une surface de graphite préparée de façon standard. De manière générale, nous avons réalisé des dépôts séquentiels qui nous permettent d'obtenir deux taux de couverture différents, dont un en une seule étape.

### 7.2.2 Caractérisation du dépôt d'agrégats d'argent fortement oxydés

Une expérience typique de dépôt séquentiel dans ce régime de nucléation réactive est illustrée en figure 7.4 : dans un premier temps, 1,1 MC d'agrégats d'argent enrichis en oxydes,  $\langle n \rangle \sim 830$  atomes et  $P_{O_2} = 2\%$ , sont déposés avec un flux de 3 MC/min sur la totalité de la surface. Une moitié de l'échantillon est masquée à l'aide d'un cache, pendant que dans un second temps l'autre moitié reçoit un dépôt supplémentaire de 2,7 MC à 1,7 MC/min.

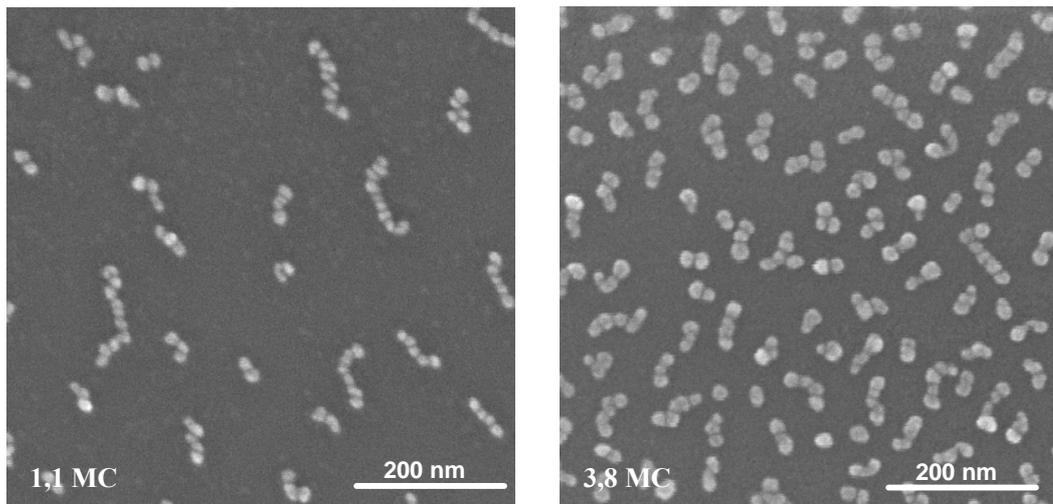


FIG. 7.4 – Dépôt de 1,1 MC et 3,8 MC de  $Ag_{830}$  enrichis en oxydes pour  $P_{O_2} = 2\%$ .

Ce qui frappe immédiatement à la vue des images MEB est la forte densité, respectivement de l'ordre de 50 et 180  $objets.\mu m^{-2}$  pour 1,1 et 3,8 MC, et la morphologie anisotrope en forme de chaîne. Ces nanochaînes, distribuées aléatoirement et orientées de façon isotrope sur la surface, semblent être formées de particules juxtaposées. Ces remarques préliminaires indiquent que les propriétés des processus de diffusion, de nucléation et de croissance diffèrent de celles des

agrégats d'argent pur. De plus, une série de dépôts à taux de couverture croissant depuis de faible valeur ( $\theta \geq 0,2 MC$ ) montre que dès les premiers stades et quelle que soit la fenêtre de temps d'observation, la croissance est anisotrope et les chaînes structurées. La formation de ces objets est donc indépendante de la quantité de matière déposée. Une question en particulier se pose : la structure des chaînes est-elle antérieure ou postérieure à leur croissance ? Ces particules sont-elles formées dans un premier temps par coalescence des agrégats pour diffuser ensuite sur le substrat et s'arranger en chaînes par collision entre elles ? Ou la chaîne croît-elle de façon homogène pour se restructurer dans un second temps ? Procédons pas à pas pour tenter de comprendre comment la faible modification chimique des agrégats d'argent incidents peut changer aussi drastiquement la morphologie des îles.

### Diffusion et nucléation

Nous étudions ici une série d'expériences à taux de couverture croissant, le flux et le taux de pollution étant fixés. Supposons que les agrégats diffusent dans leur ensemble comme un super-atome. D'une part, l'augmentation de la densité d'objets avec le taux de couverture signifie que la densité de chaînes à saturation n'est pas atteinte. D'autre part, il existe sur la surface bien plus de chaînes que de défauts. La nucléation homogène est le processus dominant. On en déduit que les agrégats d'argent enrichis en oxydes ont un coefficient de diffusion sur la surface beaucoup plus faible que celui des agrégats d'argent purs, traduisant une interaction plus forte avec le graphite. Ces conclusions confortent l'hypothèse de molécules d'oxydes situées en surface de l'agrégat d'argent, formant ainsi un appendice plus liant avec le graphite.

Une série d'expériences menées à flux déterminé ( $F \sim 1 - 2 MC/\text{min}$ )<sup>1</sup> nous a permis de quantifier l'évolution de la densité de nanochaînes en fonction du taux de couverture de la surface de graphite (Fig. 7.5). Si on suppose que pour cette gamme de pollution la densité à saturation est atteinte pour 325 *nanochaînes*. $\mu\text{m}^{-2}$ , on peut estimer pour le coefficient de diffusion des agrégats  $Ag_{830}$  enrichis en oxydes :

$$D \ll 10^{-12} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

d'après l'équation 3.3 du chapitre 3, soit au moins 5 ordres de grandeur plus faible que pour les agrégats d'argent pur. Le coefficient de diffusion variant en raison inverse de la taille, il paraît alors improbable qu'une particule formée de plusieurs dizaines d'agrégats soit capable de migrer sur le substrat dans la fenêtre de temps de l'expérience.

---

<sup>1</sup>Nous rappelons qu'en nucléation homogène  $N_{sat} \sim F^{\frac{2}{3}}$ . La dispersion de 33% du flux entraîne une variation de la densité à saturation d'îles d'un facteur  $(1 + 0,33)^{\frac{3}{2}}$  c'est-à-dire 1,1, ce qui est compris dans nos barres d'erreur.

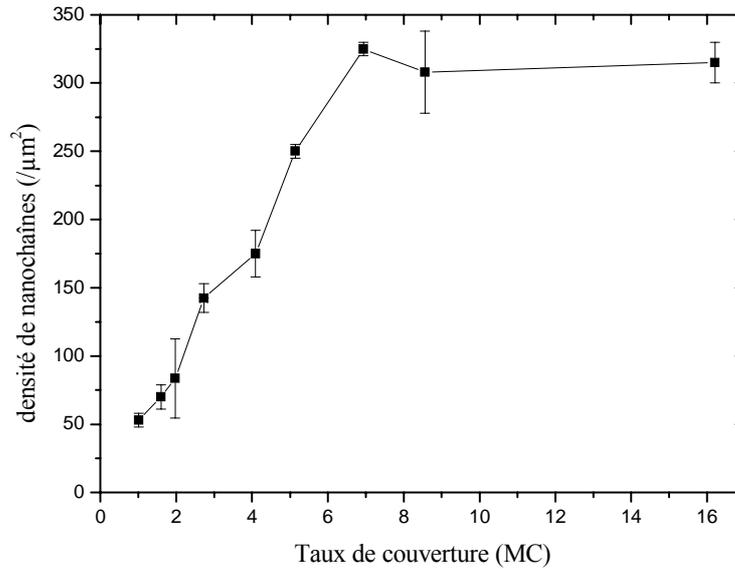


FIG. 7.5 – Densité de nanochaînes en fonction du taux de couverture pour un flux de dépôt constant (compris entre 1 et 2 MC/min) et un même taux d'impuretés. La densité à saturation,  $N_s = 325 \text{ nanochaînes} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ , semble être atteinte pour  $\theta > 7MC$ . Les points expérimentaux sont reliés pour guider les yeux.

### Anisotropie de croissance et restructuration

Les îles présentent une morphologie allongée et périodique, de longueur  $L$  et de largeur  $l$ . Dans un premier temps, la distribution statistique de tailles des *particules* (largeur  $l_p$  et longueur  $L_p$ ,  $L_p$  étant choisi selon l'axe de longueur de la chaîne) composant les nanochaînes a été étudiée (Fig. 7.6). Le rapport de la longueur et de la largeur moyenne de ces particules permet d'approximer dans un premier temps leur projection 2D par des disques de diamètre  $l = \langle l_p \rangle$ . Un calcul de conservation de la quantité de matière déposée montre qu'elles résultent de la coalescence de 80 agrégats en moyenne pour  $\theta = 1,1 MC$  et de 150 agrégats pour  $\theta = 3,8 MC$ , la non proportionnalité correspondant à l'augmentation de la densité de chaînes.

L'analyse topologique via l'AFM révèle la structure tridimensionnelle de ces particules qui peuvent être considérées comme hémisphériques :

$$h \approx \frac{l}{2}$$

Ainsi par exemple, une étude AFM effectuée sur un autre échantillon montre que dans ce cas particulier, les nanochaînes de longueur et de largeur moyennes, respectivement 63 et 14 nm, possèdent une hauteur de l'ordre de 7 nm.

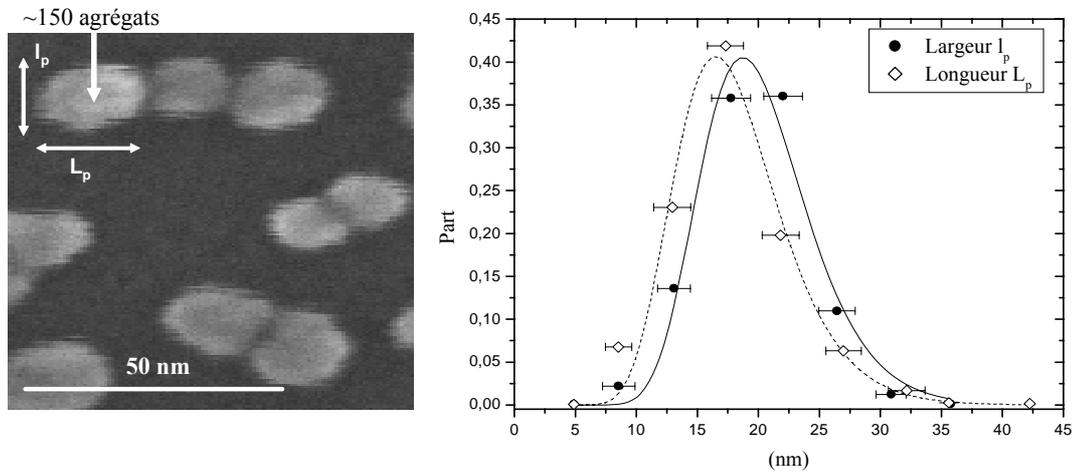


FIG. 7.6 – Distribution de tailles des particules composant les nanochaînes pour  $\theta = 3,8 \text{ MC}$ ,  $\langle l_p \rangle = 19,6 \pm 2,5 \text{ nm}$ ,  $\langle L_p \rangle = 17,5 \pm 2,5 \text{ nm}$ .

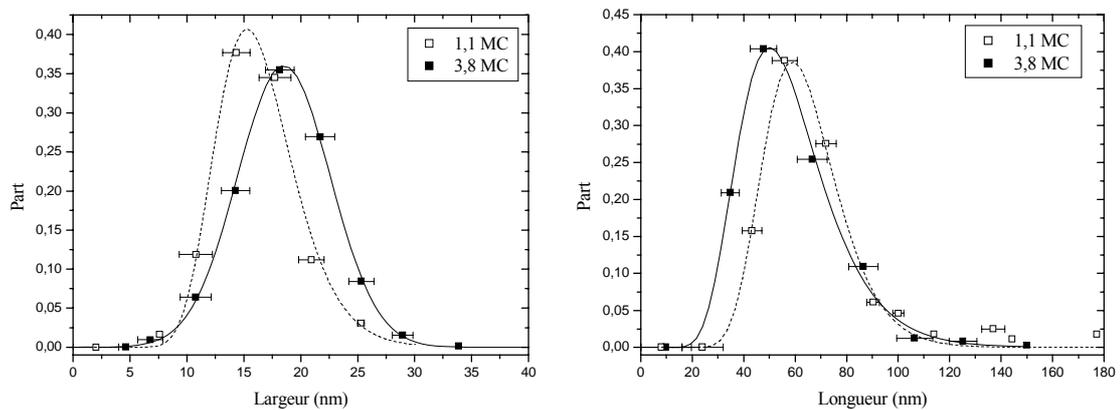


FIG. 7.7 – Histogrammes des longueurs et largeurs des nanochaînes du dépôt présenté en Fig. 7.4.

Intéressons nous maintenant aux distributions statistiques de la longueur et de la largeur des *nanochaînes* ainsi que de leur évolution en fonction du taux de couverture (Fig. 7.7). La croissance des nanochaînes résulte d'un processus aléatoire comme le montre le profil poissonnien de la distribution, alors que la largeur est beaucoup mieux définie : la distribution de largeurs est assez étroite et plus symétrique. Même si l'on tient compte d'un effet de résolution instrumentale, la distribution semble s'ajuster plus préférablement par une gaussienne pour de nombreux échantillons, ce qui confère à la largeur un caractère *déterministe*. De plus, si pour chaque objet, on représente son rapport longueur/largeur en fonction de sa longueur (Fig. 7.8), le graphe suit une droite dont l'inverse de la pente est la largeur moyenne. Ainsi pour un dépôt donné, toutes les chaînes ont en moyenne même largeur quelle que soit leur longueur. Cette caractéristique laisse supposer que la chaîne croît anisotropiquement de façon homogène puis «se fragmente», se structure dans la longueur en autant de fois qu'il y a de largeur. De plus l'aspect majoritairement linéaire de ces objets conforte cette hypothèse vis-à-vis de celle d'une croissance par juxtaposition de particules préformées. En effet dans le cas de collisions de particules animées d'un mouvement brownien, on doit obtenir plus de structures compactes (particules arrangées en carré, en triangle) ou de particules seules (n'ayant pas rencontrées de partenaires de collisions) que de structures linéaires. De plus la diffusion de particules oxydées composées de plus de 80 agrégats doit être nulle ou quasi-nulle, d'après ce qui précède.

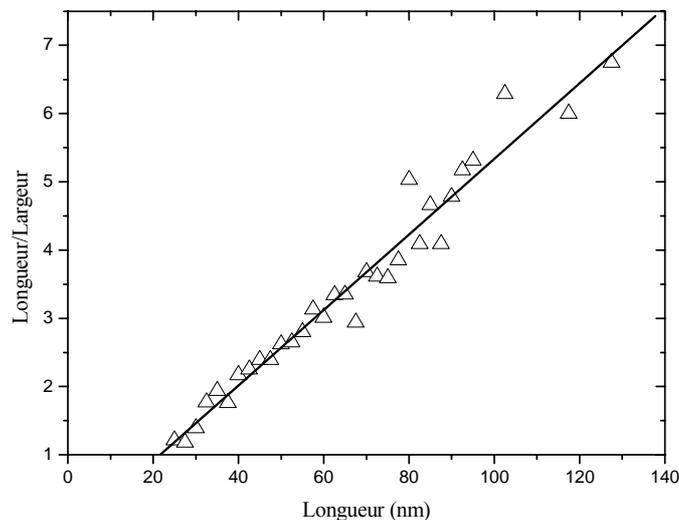


FIG. 7.8 – Rapport entre la longueur et la largeur pour chaque nanochaîne en fonction de sa longueur. La pente de la droite est  $\langle l_p \rangle^{-1}$ . Les nanochaînes pour un dépôt donné présentent donc en moyenne la même largeur quelle que soit leur longueur.

L'augmentation du taux de couverture de 1,1 à 3,8 MC s'accompagne à la

fois de l'élargissement des chaînes (la largeur moyenne des particules passant de  $16,0 \pm 2,0 \text{ nm}$  à  $19,6 \pm 2,0 \text{ nm}$ ) et d'une diminution de leur longueur moyenne (la longueur des chaînes décroît de  $68,7 \pm 2,0 \text{ nm}$  à  $56,0 \pm 2,0 \text{ nm}$ ). Ce paradoxe est en fait la conséquence du régime de nucléation-croissance : dans un tel régime en effet, l'ajout de matière,  $2,7 \text{ MC}$  sur les  $1,1 \text{ MC}$  déjà déposées, fait croître les nanochaînes existantes et crée de nouvelles îles qui contribuent à peupler la région inférieure de la distributions de tailles pour  $\theta = 1,1 \text{ MC}$ , d'où une diminution apparente de la longueur moyenne. Si la densité d'îles à saturation était atteinte, nous observerions un accroissement de la largeur et de la longueur moyenne des objets.

Nous venons de donner quelques propriétés d'ensembles des dépôts de nanochaînes. Mais cette caractérisation ne permet pas pour le moment de comprendre complètement le scénario du dépôt, en particulier la croissance de ces objets dans une direction privilégiée. Comment une hétérogénéité chimique des unités de construction, alors qu'elle conserve l'isotropie de diffusion sur le substrat, peut-elle induire un front de croissance anisotrope des îles ?

### 7.2.3 Proposition d'un mécanisme de croissance des nanochaînes

Un mécanisme de croissance acceptable pour les nanochaînes doit rendre compte de leur direction privilégiée de croissance avec une largeur bien définie et de leur structure périodique, à partir de la coalescence d'agrégats fortement hétérogènes. Les mécanismes de croissance anisotrope présentés en début de chapitre ne peuvent être transposés directement au cas des nanochaînes. Les deux différences principales dans le procédé d'élaboration sont les suivantes :

- la croissance des nanochaînes se déroule à température ambiante
- les nanochaînes ne croissent pas perpendiculairement au substrat par condensation directe. Elles résultent de la diffusion isotrope et de la nucléation des agrégats formant un gaz 2D sur la surface et sont donc supportées par la substrat.

Néanmoins il existe certaines caractéristiques communes dans les conditions de formation des différents systèmes. En particulier :

- la largeur uniforme des structures formées
- la présence d'oxydes possédant des eutectiques

Ces analogies permettent de s'inspirer des différents modèles afin de proposer le mécanisme suivant pour la croissance des nanochaînes.

Le faible coefficient de diffusion des agrégats d'argent enrichis en oxydes favorise la nucléation par collisions des espèces diffusantes. La coalescence des agrégats accompagne la croissance de l'île par collision. L'île en formation, de même

que les briques qui la composent, présente une hétérogénéité chimique. La recristallisation de l'argent avec séparation de phase minimisant l'énergie libre du système [Champetier72] accompagne le processus de coalescence et l'oxyde est progressivement chassé vers l'extérieur de l'édifice. Tant que le temps de coalescence  $\tau$  est plus court que  $\Delta t$ , durée séparant deux arrivées successives d'agrégats en un même lieu de l'île, cette dernière conserve une forme compacte. Dans le cas de la croissance fractale, la taille critique pour la transition morphologique compacte à dendritique est donnée par la largeur des ramifications. La largeur typique des nanochaînes est similaire à celle des bras fractals pour des conditions de dépôt semblables. Il semble donc que la compétition temporelle entre  $\tau$  et  $\Delta t$  est sensiblement la même pour les dépôts d'agrégats d'argent purs ou fortement hétérogènes. Une fois cette taille critique atteinte, pourquoi l'île se développe-t-elle selon un axe privilégié et non pas de façon isotrope, alors que les agrégats alimentent l'île en tout point ?

La synthèse des nanochaînes est clairement corrélée à la présence dominante d'au moins les deux premiers termes de la série stœchiométrique  $Ag^+(Ag_2MoO_4)_p$ , ( $p \geq 1$ ), dans le spectre de masse. Lorsque la taille critique est atteinte, même si la ségrégation de phase n'est pas terminée, l'île présente en sa surface une certaine densité de molécules d'oxydes. L'île, de même que les agrégats originels, est un système biphasé eutectoïde. Supposons alors qu'en une région, la surface présente une sursaturation *locale* en oxydes. Localement le point de fusion est abaissé et la mobilité accrue. Le système peut se trouver dans un état proche d'un des eutectiques associés à la phase  $Ag_2MoO_4$ . Ce qui permet une coalescence avec recristallisation et séparation de phase plus efficace et de ce fait un front de croissance favorisé. Le mécanisme de croissance pourrait alors être considéré comme une combinaison de croissance assistée par les oxydes et de VLS (en raison des propriétés eutectoïde du système considéré) auto-assisté puisque le catalyseur est la « vapeur d'agrégats » elle-même. Cette interprétation suppose au niveau de la zone d'instabilité, un fort abaissement de la température de l'eutectique par rapport au diagramme de phase macroscopique, puisque les dépôts sont réalisés à température ambiante. Les fluctuations statistiques de concentration en surface de l'île en formation expliquent le caractère globalement isotrope de l'orientation des nanochaînes sur le substrat.

La croissance des nanochaînes se déroule jusqu'à ce l'ensemble des agrégats déposés aient nucléé, ce qui détermine leur longueur. La coalescence des agrégats sur les parois latérales des chaînes n'étant pas interdite mais énergétiquement moins favorable, la largeur finale est uniforme et proche de la taille critique pour la transition morphologique. Contrairement au mode VLS (Fig. 7.2), la taille du catalyseur ne correspond pas à la largeur de la chaîne et nulle extrémité singulière, de nature chimique différente, n'est observable par microscopie : un germe de faible dimension est suffisant pour induire le front de croissance unidirectionnel. La dimension transverse est pilotée par la coalescence et la séparation de phase : ce n'est que lorsque suffisamment d'oxydes seront ségrégés en surface que celle-

ci pourra présenter localement les conditions de concentration et composition chimique nécessaire à l'eutectique.

Ce modèle permet de comprendre jusqu'ici l'obtention, à partir du dépôt d'agrégats fortement hétérogènes, de morphologies présentant un axe privilégié de croissance et une largeur uniforme, mais n'explique pas la structure périodique des nanochaînes. Cette organisation n'est pas rencontrée dans le cas de la croissance VLS ou assistée par oxydes. En revanche elle peut s'expliquer dans le cadre des systèmes biphasés eutectoïdes sursaturés. Lors de la précipitation d'une solution biphasée sursaturée, les grains croissent en fonction du gradient de concentration locale [Lifshitz61]. Lorsque la décomposition se déroule proche de l'eutectique, le système adopte une structure perlitique, succession de lamelles des deux phases disposées alternativement. La période de la perlite est fonction de la concentration du mélange initial et de la vitesse de refroidissement. Cette propriété des systèmes biphasés eutectoïdes pourrait expliquer la structure périodique des nanochaînes.

Dans ce modèle, l'évolution qualitative des caractéristiques des nanochaînes en fonction des paramètres de dépôt devrait être la suivante :

- pour un taux d'impuretés donné  $\varepsilon$  des agrégats d'argent, les nanochaînes sont d'autant plus minces que le flux du dépôt  $F$  est rapide, la coalescence étant défavorisée. Pour des dépôts à même taux de couverture, les nanochaînes en sont d'autant plus longues
- pour un flux de dépôt constant, les nanochaînes sont d'autant plus minces que le taux d'impuretés est élevé. La concentration critique en surface de l'île étant atteinte plus facilement, le front de croissance unidirectionnel se développe plus rapidement et efficacement

Cette description qualitative ne permet pas de prévoir quel paramètre, de  $F$  et  $\varepsilon$ , est le plus important pour les dimensions des nanochaînes. Nous verrons néanmoins dans la suite que le taux de pollution semble être le bras de levier le plus sensible pour piloter la largeur des chaînes (Fig. 7.12 et 7.13). Il n'est pas aisé de réaliser des expériences dans lesquelles un seul de ces paramètres est laissé variable. En effet, le taux d'impuretés dépend de plusieurs paramètres :

- la pression d'air injectée
- la quantité de  $MoO_3$  libérée par le creuset, déterminée par la température du four et son état d'oxydation donc de vieillissement
- la pression d'argent dans la source. Or la pression de vapeur métallique est liée à la température du four mais également à son vécu.

Par exemple, pour une expérience dédiée à vérifier la seconde description (flux constant, taux d'impuretés variable), l'augmentation de la quantité d'air introduite entraîne un accroissement du flux à cause de la nucléation réactive plus efficace. Afin de ralentir le flux à la valeur de consigne pour la comparaison des dépôts, la température du four est abaissée, provoquant en retour une diminution de la pression de vapeur d'argent. Néanmoins, l'analyse détaillée d'un grand nombre d'échantillons réalisés dans différentes conditions permet d'extraire le

comportement qualitatif des nanochaînes en fonction des paramètres de dépôt et de présenter l'analyse structurale des nanochaînes.

### 7.2.4 Evolution avec les paramètres de dépôt

#### Evolution avec la cinétique de croissance

Pour étudier le rôle du flux, nous avons déposé sur chaque moitié d'un même échantillon, une quantité de matière égale ( $2 MC$ ) d'agrégats enrichis en oxydes ( $P_{O_2} = 2\%$ ) en doublant le flux d'un dépôt à l'autre ( $F = 1$  et  $2 MC/min$ ) (Fig. 7.9). Tout d'abord, les deux zones présentent la même densité d'objets,  $103 \pm 30 \text{ nanochaînes} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ . Les nanochaînes comportent donc en moyenne la même quantité de matière. Le dépouillement des images de microscopie révèle que les nanochaînes formées avec un fort flux sont plus minces et plus longues (histogrammes de la Fig. 7.9), montrant que la coalescence des agrégats dans ce cas est défavorisée par rapport au temps d'arrivées successives d'agrégats sur l'île. L'instabilité de croissance se développe pour une taille critique plus petite que dans le cas d'un dépôt à flux plus lent. Ce résultat qui rejoint celui de l'évolution de la largeur des bras fractals en fonction du flux est également similaire à celui des whiskers ; ces derniers étant d'autant plus épais que leur taux de croissance est lent.

Si on considère que la phase de croissance a lieu dans la fenêtre de temps du dépôt, on peut estimer pour  $2 MC$  déposées avec un flux de  $2 MC/min$ , le taux de croissance des nanochaînes à  $0,9 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cet ordre de grandeur est tout à fait comparable à celui de la croissance des whiskers : le taux de croissance spontanée des whiskers d'étain à température ambiante peut varier d'un millimètre à un centimètre par an [Eshelby53]. Sur l'ensemble de nos expériences, nous observons un taux de croissance allant de  $0,2$  à  $10 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  en fonction de la couverture et du flux.

#### Relation entre largeur et longueur

Si pour un taux d'impuretés comparable, on considère les proportions moyennes des nanochaînes formées pour différentes expériences, quels que soit le taux de couverture et le flux des dépôts, on observe une décroissance régulière de la longueur en fonction de la largeur comme représentée à la figure 7.10. La courbe semble s'infléchir pour rejoindre la droite de pente 1. Il est encore difficile à ce stade d'interpréter une telle évolution. Mais ce comportement n'est pas sans rappeler celui de l'évolution de la largeur des bras fractals en fonction du flux ou de la taille des agrégats (Fig. 3.2). Il montre une relation universelle entre la largeur et la longueur des nanochaînes, qui évolue en sens inverse l'une de l'autre, pour une pollution donnée, en fonction du flux (Fig. 7.9), du taux de couverture (Fig. 7.7). Cette propriété se rencontre également en fonction du taux de pollution

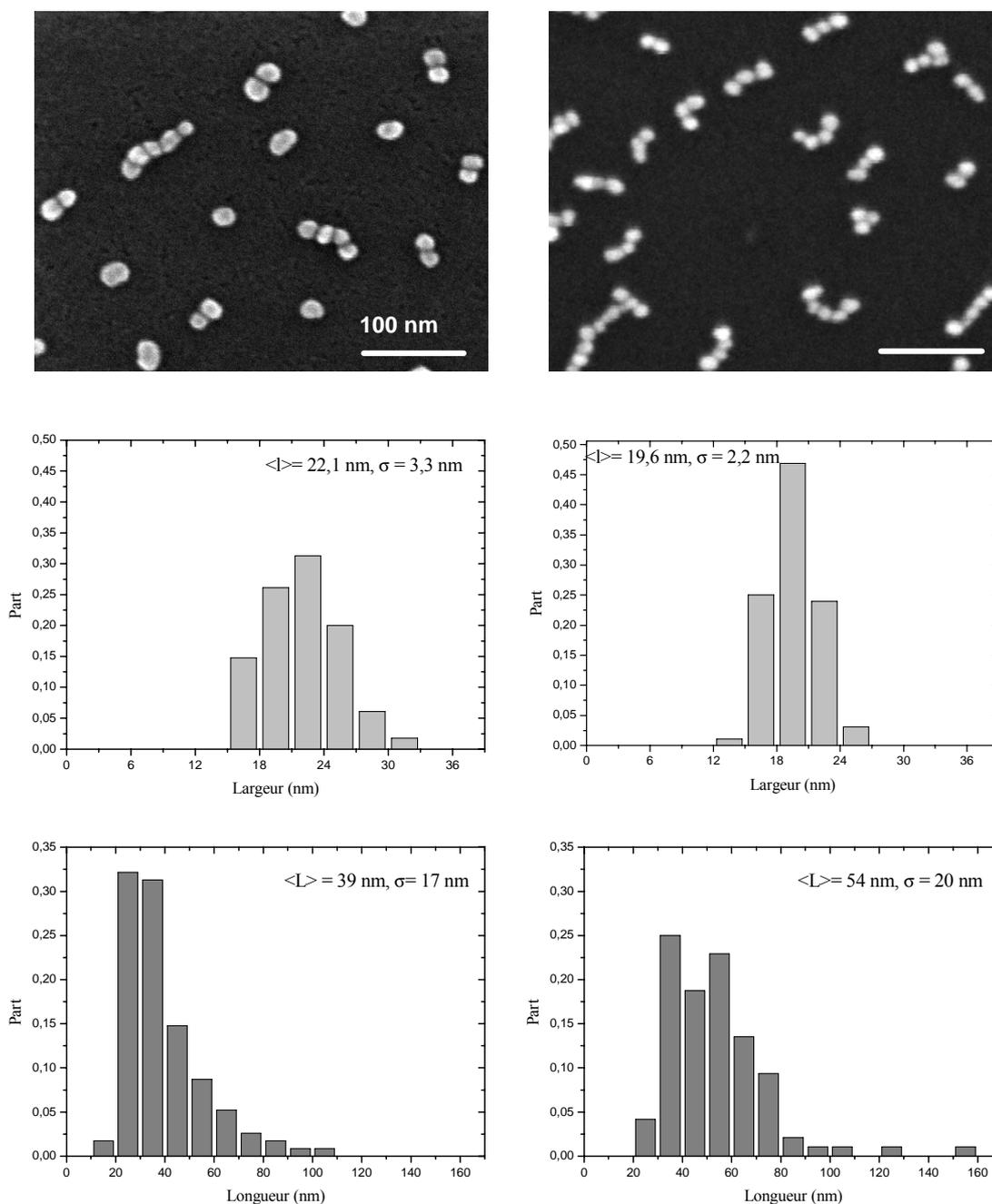


FIG. 7.9 – Images et distributions de tailles des nanochaînes formées par les dépôts sur graphite de 2 MC de  $\text{Ag}_{850}$  enrichis en oxydes binaires ( $P_{\text{O}_2} = 2\%$ ), avec un flux de 1 MC/min (à gauche) et 2 MC/min (à droite). Les chaînes ont en moyenne même volume mais celles formées avec  $F = 1 \text{ MC/min}$  sont plus larges que celles formées avec  $F = 2 \text{ MC/min}$ . L'anisotropie de croissance est donc d'autant plus marquée que le flux de dépôt est rapide.

(Fig. 7.13).

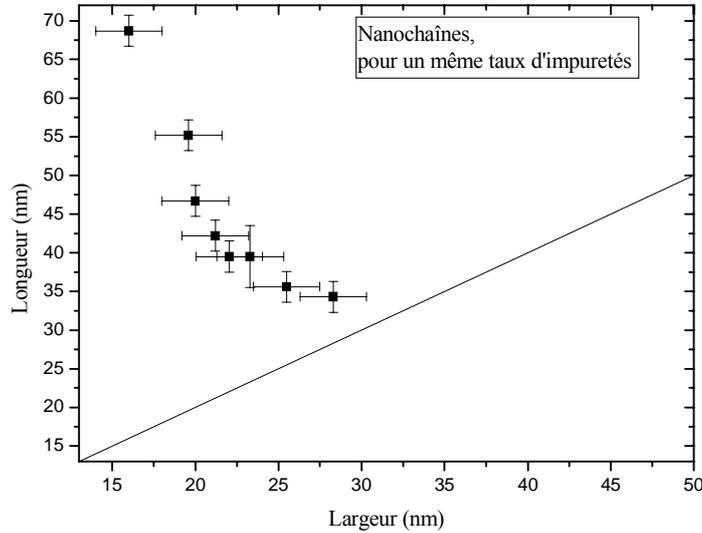


FIG. 7.10 – Evolution de la longueur moyenne des nanochaînes en fonction de leur largeur moyenne pour un taux d'impuretés fixé.

### Evolution avec le taux d'impuretés

Selon le modèle proposé pour la formation des nanochaînes, l'augmentation du taux d'impuretés doit accentuer l'anisotropie de croissance et ainsi donner lieu à des nanochaînes plus fines, pour une quantité de matière donnée. Une série d'expériences a été menée avec une pression d'air injectée plus élevée ( $P_{O_2} = 3\%$  de la pression en gaz porteurs). La première observation concerne alors la densité de nanochaînes sur la surface : la densité de nanochaînes croît avec le taux de pollution, tout autre paramètre de dépôt analogue par ailleurs (Fig. 7.11).

L'accroissement du taux d'impuretés induit une diminution du coefficient de diffusion de surface des agrégats ainsi que le suggère la figure 7.11. Ceci se traduit par une densité d'îles plus élevée pour une même quantité de matière déposée. Reprenons le raisonnement suivi pour l'étude de la nucléation afin d'analyser la situation avant saturation. L'évolution de la densité d'agrégats  $\rho$  en diffusion et d'îles sur la surface en fonction du temps peuvent s'écrire [Villain92] :

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &\sim F - D\rho N \\ \frac{dN}{dt} &\sim D\rho^2 \end{aligned}$$

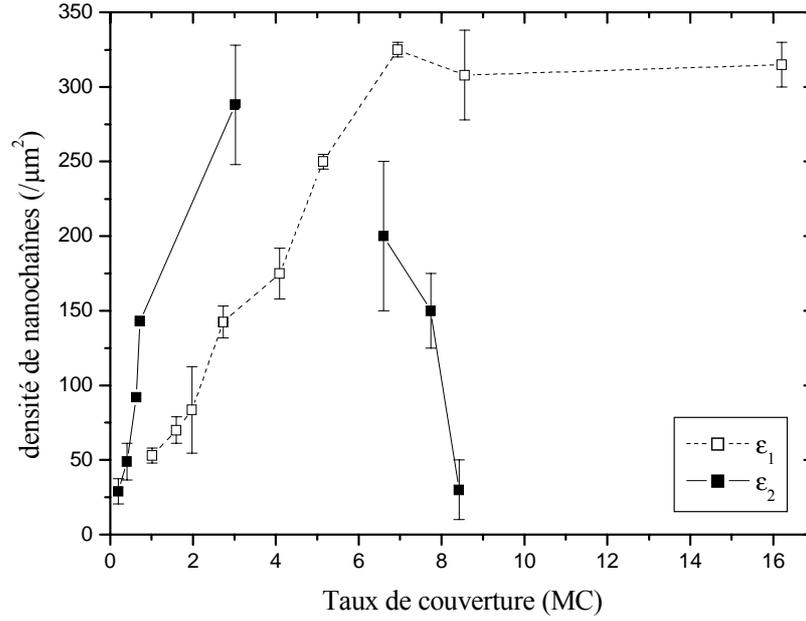


FIG. 7.11 – Densité de nanochaînes en fonction du taux de couverture et du taux d'impuretés, pour un flux constant ( $F = 1$  à  $2$  MC/min). Les taux d'impuretés  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ , avec  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ , sont associés respectivement à  $P_{O_2} = 2$  et  $3\%$ . Avant saturation, la densité de chaînes croît avec la pollution.

Dans le régime transitoire, la densité d'agrégats est constante, équilibrée par la compétition entre le dépôt et la nucléation. On peut alors écrire  $\frac{d\rho}{dt} = 0$ , d'où :

$$\rho \sim \frac{F}{DN} \quad (7.2)$$

$$N \sim \left( \frac{F^2 t}{D} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Ainsi, avant même d'atteindre la saturation (Fig. 7.11), pour les mêmes conditions de dépôt, la densité d'îles nucléées est d'autant plus importante que la diffusion est faible, ce qui confirme l'augmentation du taux d'impuretés contenu par les agrégats. De la relation (7.2) appliquée à la région 1-3 MC, on peut déduire que ces agrégats diffusent avec un coefficient  $D_{\varepsilon_2}$  5 à 50 fois plus faible que  $D_{\varepsilon_1}$ . De ce fait on peut prédire la densité d'îles à saturation pour le dépôt d'agrégats enrichis en oxydes avec un taux  $\varepsilon_2$  par rapport à ceux à  $\varepsilon_1$ , puisqu'en nucléation homogène :

$$N_{sat}(\varepsilon_2) \sim \left( \frac{D_{\varepsilon_1}}{D_{\varepsilon_2}} \right)^{\frac{2}{7}} N_{sat}(\varepsilon_1)$$

dans le cas du dimère comme germe critique. L'augmentation non observée de  $N_{sat}$  à la figure 7.11 est certainement dûe au manque de données expérimentales entre 3 et 6 MC.

Afin de pouvoir étudier le rôle du taux d'impuretés sur la croissance des nanochaînes, à savoir la présence d'oxydes favorise-t-elle la formation de nanochaînes minces, il est nécessaire de comparer des nanochaînes issues de taux d'impuretés différents mais présentant un *même volume*. La figure 7.11 nous apprend que pour cela, il est nécessaire de déposer d'autant plus de matière que  $\varepsilon$  est grand.

Considérons donc deux dépôts, à 2 et 3 MC, réalisés respectivement avec des taux d'impuretés  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$  et un même flux ( $F = 1 \text{ MC}/\text{min}$ ), aboutissant chacun à des distributions de nanochaînes contenant en moyenne la même quantité de matière. Cette expérience est illustrée en figure 7.12. Le dépôt de 2 MC d'agrégats enrichis en oxydes avec un taux  $\varepsilon_1$ , donne naissance à des nanochaînes, environ  $103. \mu\text{m}^{-2}$ , possédant une taille moyenne  $L = 38,9 \pm 16,5 \text{ nm}$  et  $l = 22,1 \pm 3,3 \text{ nm}$ . Celles formées par le dépôt de 3 MC d'agrégats contenant un taux  $\varepsilon_2$  d'oxydes, sont plus nombreuses,  $325. \mu\text{m}^{-2}$ , et en moyenne plus longues ( $L = 69,9 \pm 35,7 \text{ nm}$ ) et plus minces ( $l = 15,9 \pm 1,9 \text{ nm}$ ) (Fig. 7.13).

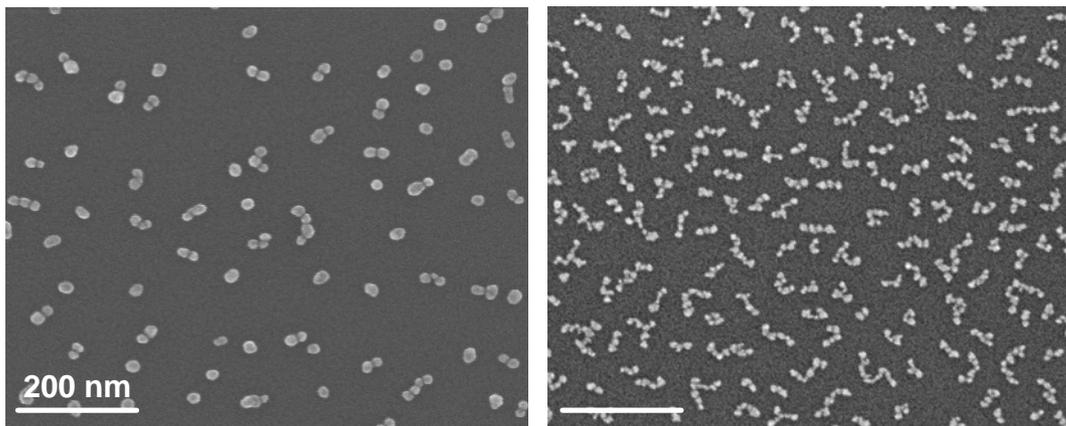


FIG. 7.12 – Dépôts d'agrégats d'argent enrichis en oxydes réalisés avec un flux de  $1 \text{ MC}/\text{min}$ . A gauche : 2 MC pour  $P_{O_2} = 2\%$ . A droite : 3 MC pour  $P_{O_2} = 3\%$ .

Ces expériences suggèrent donc que comme dans le cas des whiskers, pour des objets de même volume, l'oxydation favorise la croissance de chaînes minces et longues.

L'évolution des nanochaînes en fonction des paramètres de dépôt que sont le flux et le taux de pollution vérifie assez bien le modèle proposé pour le mécanisme de croissance de ces nanostructures.

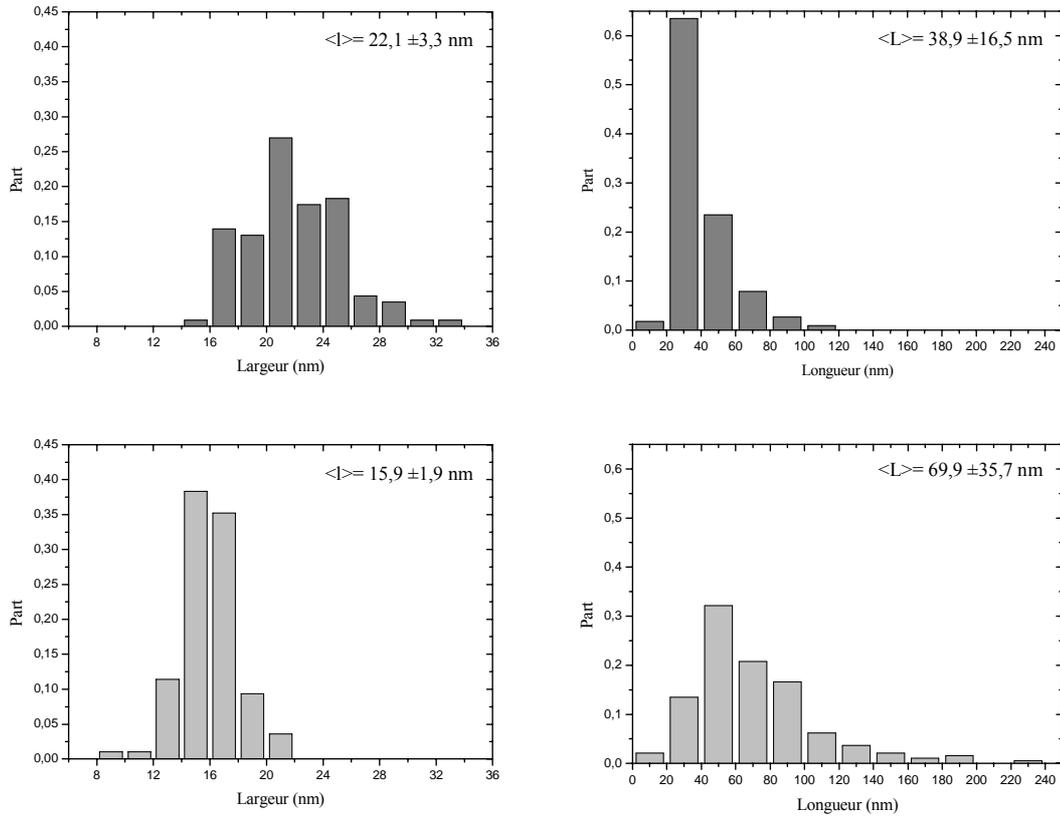


FIG. 7.13 – Distributions de longueurs et largeurs des nanochaînes de la Fig. 7.12, pour des taux d'impuretés  $\varepsilon_1$  pour  $P_{O_2} = 2\%$  (en haut) et  $\varepsilon_2$  pour  $P_{O_2} = 3\%$  (en bas).

### 7.2.5 Structure perlitique

L'analyse chimique et cristallographique des nanochaînes a été menée en collaboration avec le groupe de C. Colliex du Laboratoire de Physique des Solides à Orsay. La première est réalisée à l'aide du STEM associé au spectromètre de pertes d'énergie; la seconde, sur un microscope électronique en transmission et à haute résolution JEOL 2010.

#### Ségrégation métal-oxyde

Afin de valider l'hypothèse d'une ségrégation métal-oxyde des particules composant les chaînes, nous avons effectué une analyse en EELS des échantillons pour rechercher la trace d'oxygène. Bien qu'il soit plus lourd que l'oxygène, il est fort peu probable de détecter le signal du molybdène, d'une part présent en quantité moindre et d'autre part l'énergie associée au seuil  $M_{4,5}$  ( $\simeq 230 \text{ eV}$ ) se situe sur le

front de montée du carbone (Fig. 1.14). A ce jour, une signature de l'oxygène en périphérie des nanochaînes n'a pas été enregistrée de façon indiscutable, ce qui démontre la faible teneur en impuretés des agrégats d'argent. En effet, un calcul d'ordre de grandeur des sections efficaces basé sur le modèle de Hartree-Slater montre que le seuil de détection de l'oxygène en présence d'argent est d'environ 10% [EELS]. Le taux d'impureté  $\varepsilon$  des agrégats est donc inférieur à cette valeur.

### Structure cristallographique

La figure 7.14 représente une image de microscopie typique de nanochaînes en transmission et haute-résolution et son cliché de diffraction. Ils révèlent la structure polycristalline des nanochaînes.

L'étalonnage est effectué en utilisant les images présentant des franges d'interférences du graphite bien visibles. Du point de vue de la diffraction des électrons, le graphite est considéré comme un réseau de Bravais hexagonal simple : de même qu'en STM, seuls les atomes n'ayant pas de voisins directs dans le feuillet supérieur (c'est-à-dire les sites  $\beta$ ) participent au signal (Fig. 7.15). La distance interfrange du graphite  $d_{HOPG}$  est donc de 2,13 Å. Le réseau réciproque d'un réseau de Bravais hexagonal simple est un autre réseau de Bravais hexagonal simple. Les taches de diffraction du graphite dans l'espace réciproque se situe donc sur le cercle de rayon  $d_{HOPG}^{-1} = 4,69 \text{ nm}^{-1}$ , centré sur le pic de diffraction nulle. Cette valeur a été utilisée pour calibrer la transformée de Fourier de l'image haute-résolution de la nanochaîne et ainsi mesurer dans l'espace réciproque la distance des pics à identifier : soit environ  $4,25 \text{ nm}^{-1}$ , ce qui correspond à une distance interfrange dans le plan réel de  $d = 2,35 \text{ Å}$ . Les interférences observées dans les nanochaînes sont donc celles des plans (111) de l'argent. En effet, l'argent étant un cristal cubique à faces centrées de côtés  $a = 4,09 \text{ Å}$  et de vecteurs de maille  $\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\mathbf{y} + \mathbf{z})$ ,  $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\mathbf{x} + \mathbf{z})$ ,  $\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\mathbf{x} + \mathbf{y})$ , la distance interfrange pour les plans (111) est  $\frac{1}{3} \|\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3\|$  (Fig. 7.15). Nous rappelons que pour un cristal cubique à faces centrées, les franges des plans (100) ne sont pas observables en raison des règles de sélection [Ashcroft].

La distance interfrange pour les plans (200) est de 2,05 Å ce qui les rend plus difficiles à observer car plus serrées. Aucune tache de diffraction ne semble correspondre à ce cas. De plus les franges d'interférences visibles sur l'image haute-résolution ne se coupent pas à angle droit, ce qui confirme la présence de plans (111) et non (200).

Les pics de diffraction de l'argent ne sont pas ponctuels comme dans le cas d'un cristal infini, mais prennent l'apparence d'une tache du fait de la taille finie des grains. Les zones sombres sur l'image haute-résolution sont interprétées comme étant des contrastes de diffraction («diaphragme virtuel»), c'est-à-dire des franges bien définies mais très fines, (220) par exemple, et qui par conséquent ne peuvent être résolues.

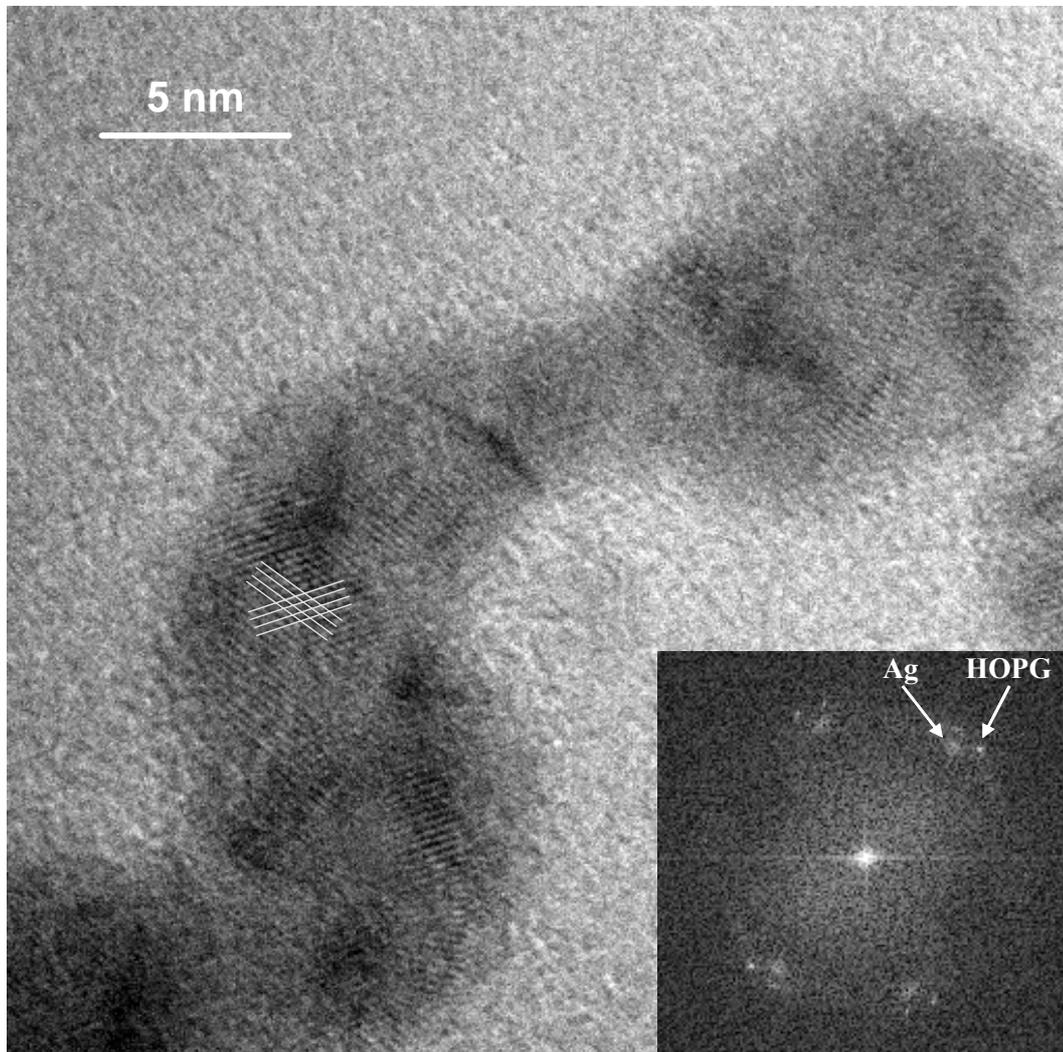


FIG. 7.14 – Image haute-résolution d'une nanochaîne. Certaines franges d'interférences sont surlignées pour plus de visibilité. Elles correspondent aux plans (111) de l'argent. En encart : transformée de Fourier de l'image. Les pics de diffraction de l'argent sont étendus en raison de la taille finie des grains. Les nanochaînes sont principalement composées de polycristaux d'argent.

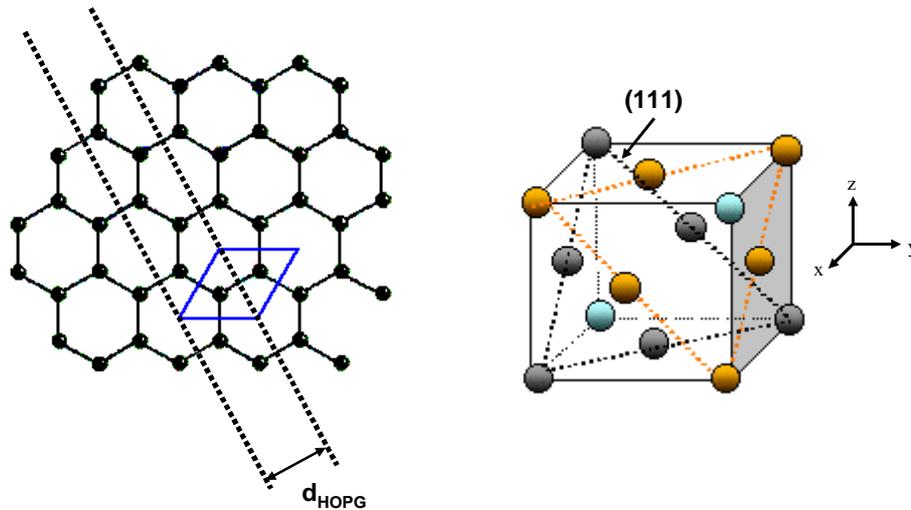


FIG. 7.15 – *A gauche : réseau 2D du graphite. A droite : réseau cubique faces centrées de l'argent.*

Les nanochaînes sont donc principalement composées de polycristaux d'argent.

## 7.3 Dépôt d'agrégats d'argent enrichis en oxydes sur les défauts du graphite

### 7.3.1 Le long des marches

La décoration des marches de graphite par les agrégats d'argent enrichis en oxydes est semblable à celle obtenue avec des agrégats d'argent pur pour de faible taux de couverture : les îles sont compactes et présentent une forte densité linéaire. La figure 7.16 représente le résultat du dépôt de 1,9 *MC* en 1 *min* 30 *s* de  $Ag_{420}$  enrichis en oxydes : le long des marches, les nanoparticules ont un diamètre moyen de  $13,4 \pm 2,5 \text{ nm}$  et sont séparées d'une distance moyenne  $\lambda = 17,0 \pm 2,5 \text{ nm}$  (Fig. 7.16 en bas), soit  $\lambda/R \simeq 2,5$ . Il est à noter que pour ce taux de couverture, la croissance est déjà perpendiculaire aux marches dans le cas d'agrégats purs (Fig. 7.17).

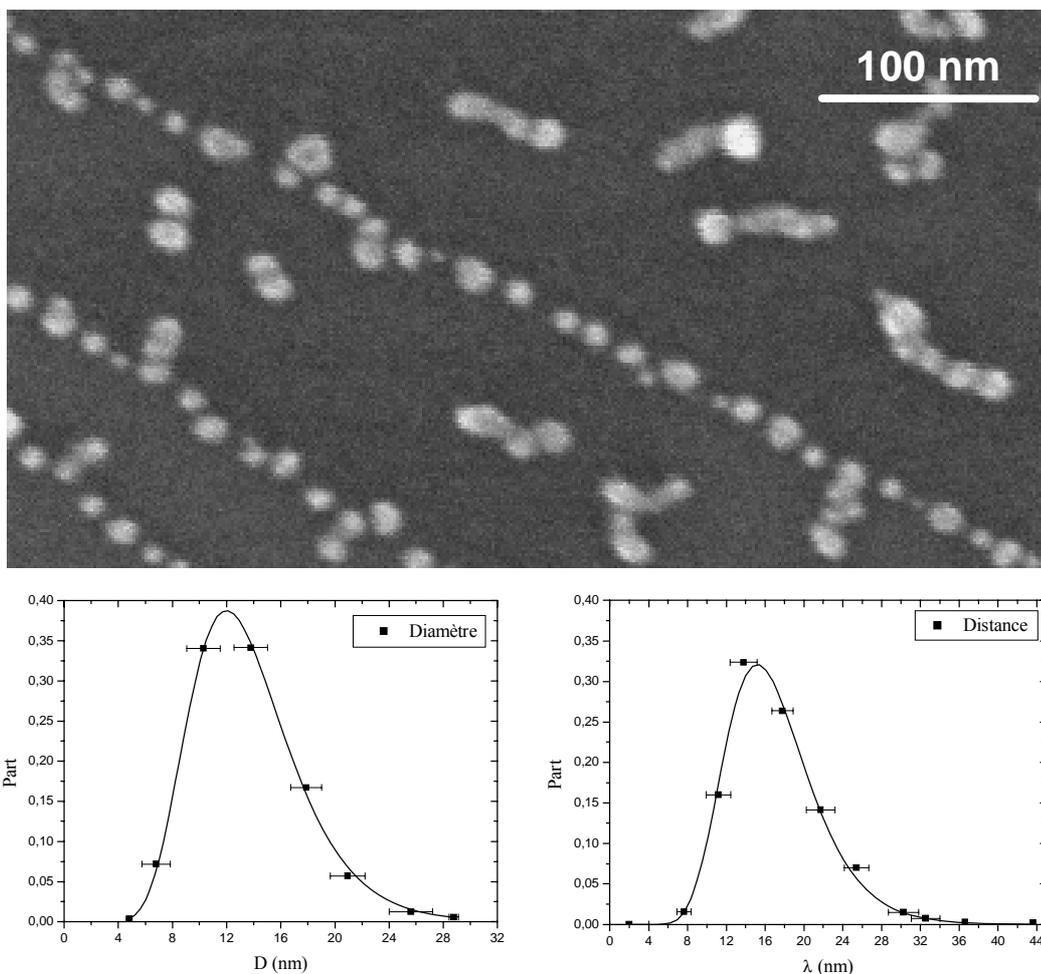


FIG. 7.16 – *En haut* : dépôt de 1,9 MC de  $Ag_{420}$  enrichis en oxydes en 1 min 30 s. *Le long des marches*, les îles ne présentent pas une morphologie en chaînes comme celles des terrasses. *En bas* : distributions de tailles et de distances inter-particules le long des marches.

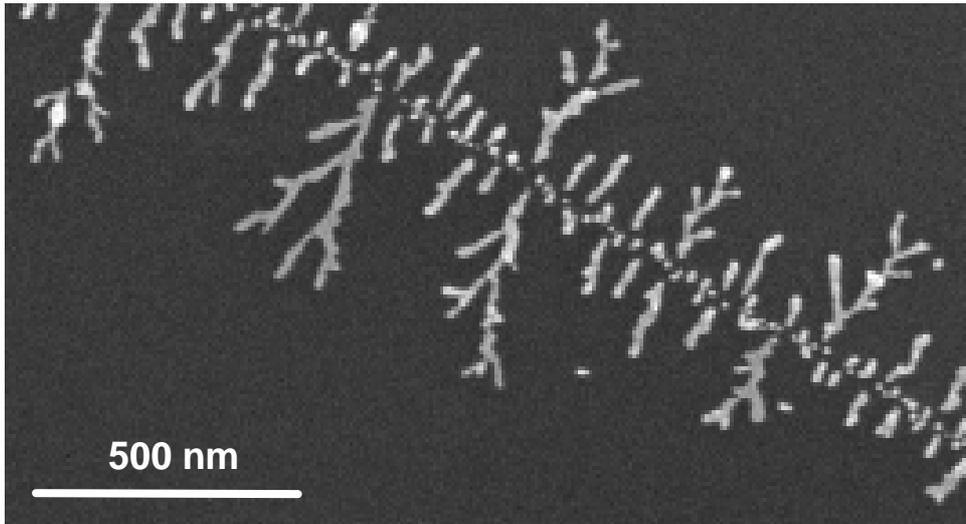


FIG. 7.17 – Dépôt de 2 MC en 7 min d'agrégats d'argent pur ( $\langle n \rangle \sim 120$  atomes) sur les marches du graphite. La croissance est perpendiculaire aux marches.

### 7.3.2 Le long des plis et des champs de contraintes périodiques

#### Les plis du graphite

Tout comme dans le cas du dépôt d'agrégats d'argent pur, la nucléation des agrégats enrichis en oxydes sur les plis du graphite donne lieu à la formation de nanochaînes alignées le long du défaut (Fig. 7.18). Aucun objet n'est observé sur les flancs du pli : le faible coefficient de diffusion des agrégats enrichis en oxydes ne permet pas plus la nucléation dans ces zones que dans le cas des agrégats d'argent pur. Ainsi que nous l'évoquions dans le chapitre 3, la nucléation sur ces défauts est avant tout une propriété structurelle. Il n'en est pas de même pour la croissance, pilotée à la fois par la zone de Voronoï du pli mais également par la composition chimique des agrégats. En effet, les nanochaînes étant naturellement anisotropes et de faible dimension, leur morphologie n'est pas perturbée par le défaut, contrairement au dépôt d'agrégats d'argent pur. Mais en raison de la largeur au sommet du pli, toutes les chaînes sont orientées dans la même direction.

#### Les champs de contraintes périodiques

La modulation du potentiel de la surface de graphite créée par les champs de contraintes est ressentie par les agrégats enrichis en oxydes comme par ceux d'argent pur. Leur dépôt aboutit ainsi à un réseau de nanochaînes alignées, avec une densité linéaire de  $10 - 11 \text{ nanochaînes} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  pour les conditions de dépôt de la figure 7.19. La distribution de longueurs des nanochaînes formées le long

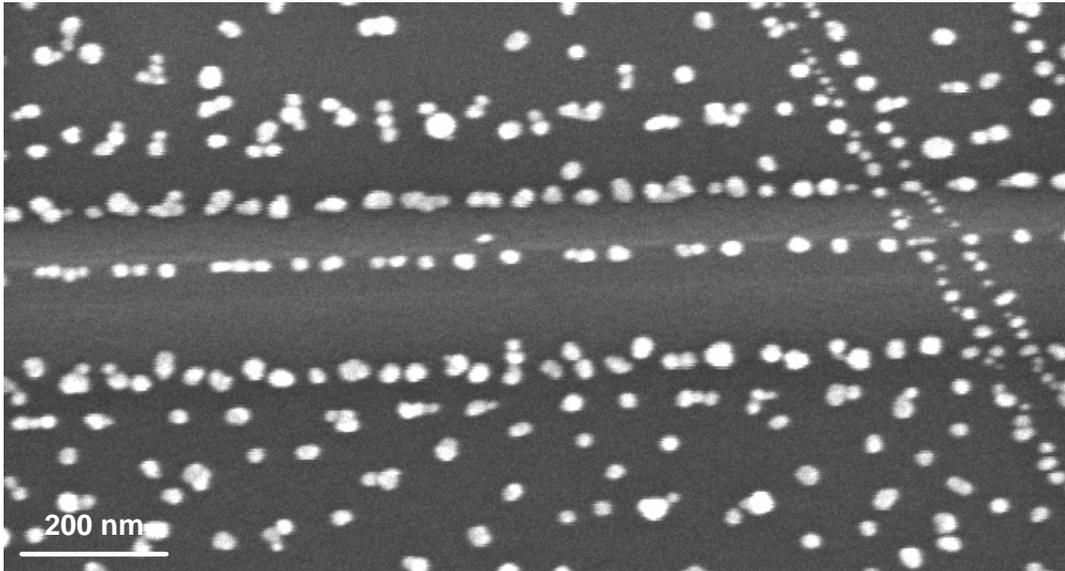


FIG. 7.18 – *Nanochaînes alignées le long d'un pli du graphite (la largeur au sommet est de 60 nm).*

des lignes de contraintes (Fig. 7.20) n'en suit pas moins un profil poissonnien, traduisant le caractère aléatoire de la diffusion et donc de la quantité de matière par îles. Sur cette surface, le champ de contraintes se présente plutôt sous la forme d'un faisceau divergent, la distance «interlignes» passant d'environ 50 à 110 nm pour les plus extrêmes. Cette caractéristique nous permet d'observer sur un même cliché la compétition entre la dimension perpendiculaire de la zone de capture du défaut ( $V_{\perp}$ ) et la surface de Voronoï associée à la diffusion ( $\pi R_b^2$ ), telle que nous le présentions pour les dépôts d'argent pur (Fig. 3.14) : au fur et à mesure que le pas du réseau s'élargit, des îles sont nucléées dans les interlignes. Cette situation se présente dès que  $V_{\perp} > 70$  nm. Or la densité de nanochaînes, toutes choses égales par ailleurs, sur les terrasses exemptes de contraintes est de l'ordre de  $(224 \pm 8) \mu m^{-2}$ , soit un libre parcours moyen  $R_b$  des agrégats d'argent enrichis en oxydes de  $\simeq 38$  nm. Ceci est bien en accord avec  $V_{\perp} > 2R_b$ , déduit des observations. Ainsi la nucléation sur ces lignes de contraintes est bien indépendante de la composition chimique des agrégats d'argent. Elle est pilotée par la compétition entre le Voronoï structural du défaut et celui de la diffusion : pour  $V_{\perp} < 2R_b$ , les nanochaînes ne sont formées que le long des lignes de contraintes et dès lors que  $V_{\perp} > 2R_b$ , la surface présente la superposition de la nucléation-croissance sur les terrasses et sur les défauts. Par ailleurs, si l'on considère la distance internanochaînes le long des lignes de contraintes (Fig. 7.20), la distance la plus fréquente correspond à  $2R_b$ .

En réalité, l'influence des contraintes n'est indépendante de la composition

### 7.3 Dépôt d'agrégats d'argent enrichis en oxydes sur les défauts du graphite 191

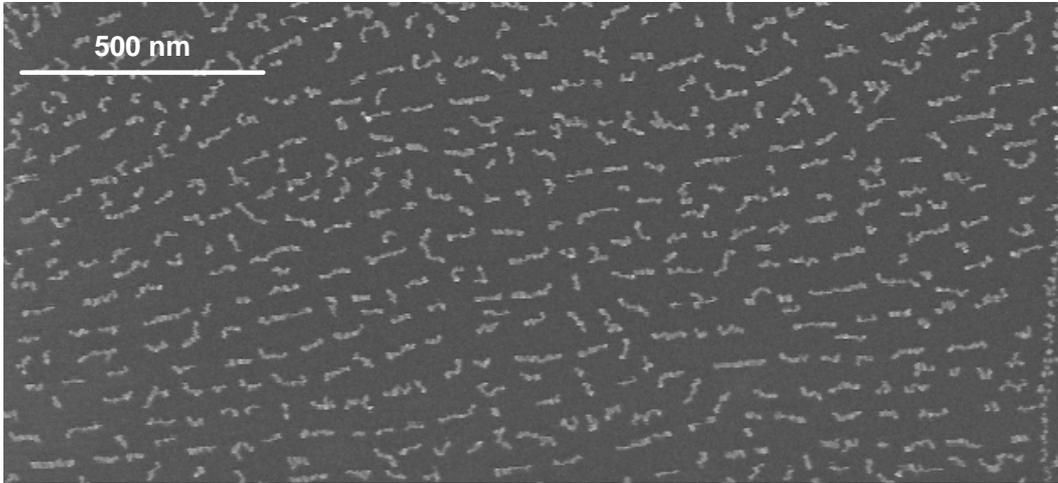


FIG. 7.19 – Nanochâînes formées par le dépôt de 2,1 MC en 2 min 30 s d'agrégats d'argent enrichis en oxydes et alignées le long d'un champ de contraintes linéaires et périodiques.

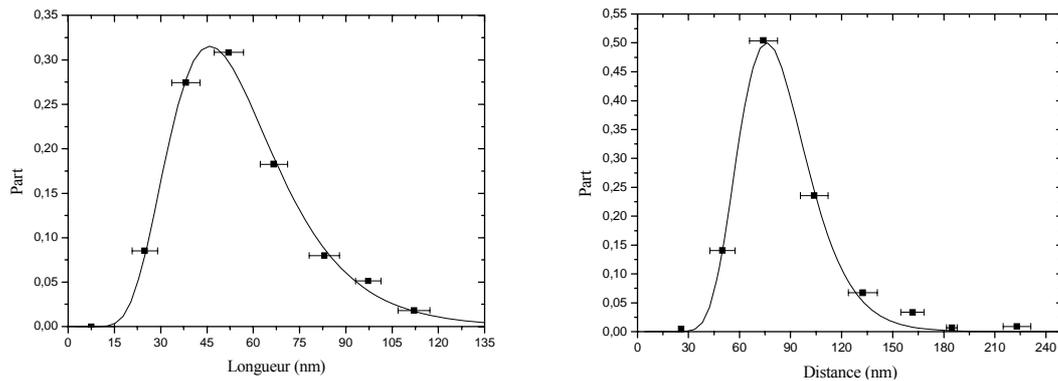


FIG. 7.20 – Distributions de longueurs des nanochâînes et des distances inter-nanochâînes le long des lignes de contraintes.

chimique que si le potentiel associé est ressenti de la même manière par les différentes espèces d'agrégats à base d'argent. Ainsi que nous le verrons ultérieurement (Fig. 7.30), on pourrait envisager des champs de contraintes piégeant uniquement les agrégats enrichis en oxydes, ces derniers devant être plus sensibles aux variations de potentiel de part leur diffusion plus lente. Cela n'est possible qu'avec la connaissance et la maîtrise de la source de contrainte.

## 7.4 Stabilité thermique des nanochaînes d'argent

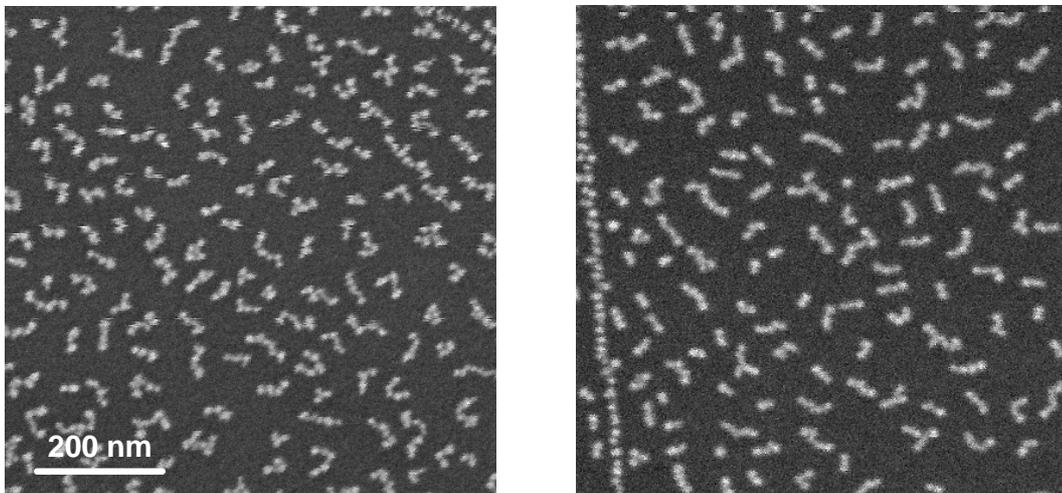


FIG. 7.21 – Dépôts de 2 MC de nanochaînes avec  $F \sim 0,5 \text{ MC/min}$  et  $P_{O_2} = 3\%$ . A gauche, le dépôt de référence. A droite, après 1h de recuit à 553 K. La différence de densité visible est associée à une légère différence de couverture entre les deux dépôts.

Les expériences de relaxation thermique des nanofractales d'argent montrent que la température critique de changement de forme pour ces objets est de l'ordre de 515 K. Nous nous sommes placés dans ce régime pour étudier la stabilité des nanochaînes. Le protocole expérimental est identique à celui décrit précédemment. Ainsi l'effet du recuit à  $280^\circ\text{C}$  pendant une heure d'un dépôt de nanochaînes peut être observé à la figure 7.21. Contrairement au cas des fractales, les nanochaînes ne sont pas affectées par le chauffage : leur structure et leur densité sur l'échantillon ne sont pas modifiées. Ce premier résultat, qui démontre que les nanochaînes sont thermodynamiquement plus stables que les fractales, peut paraître surprenant si on a à l'esprit que la présence d'oxydes a en général pour conséquence d'abaisser le point de fusion d'un élément. Ainsi, dans le cas de l'argent, la tem-

température de fusion du solide est de  $962^{\circ}\text{C}$  alors que celle de son oxyde le plus stable  $\text{Ag}_2\text{O}$  est de  $460^{\circ}\text{C}$  sous une atmosphère d'oxygène.

Afin de tester la robustesse de ces objets, nous avons augmenté la température de recuit à  $500^{\circ}\text{C}$  (Fig. 7.22), stade asymptotique pour le cas des fractales. A nouveau, les caractéristiques d'ensemble du dépôt ne sont pas altérées par l'apport d'énergie, l'intégrité des nanochaînes est conservée. En revanche si l'on regarde plus précisément la structure perlitique de ces objets, on observe qu'elle est bien plus marquée après recuit qu'avant, signature d'une restructuration des particules. Cette restructuration est vraisemblablement le facettage des polycristaux composant les nanochaînes, phénomène par lequel un cristal adopte la configuration géométrique qui minimise son énergie libre de surface pour un volume donné [Wulf01]. Il serait alors intéressant de disposer d'une analyse haute-résolution des nanochaînes après recuit, afin d'observer ou non une diminution de la polycristallinité des grains au sein des particules.

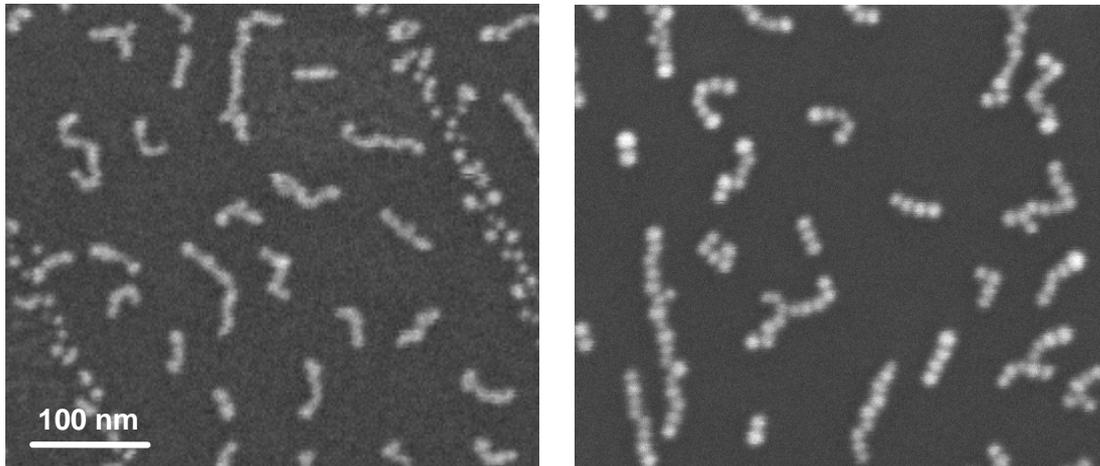


FIG. 7.22 – Dépôts de 2 MC de nanochaînes avec  $P_{\text{O}_2} = 3\%$  et  $F \simeq 0,5 \text{ MC/min}$ . A gauche, le dépôt de référence. A droite, après 1h de recuit à  $773 \text{ K}$ . Les nanochaînes présentent une structure perlitique plus marquée après le recuit.

## 7.5 Interactions nanochaînes-fractales

La connaissance à priori de la morphologie permet d'envisager l'élaboration de structures plus complexes, en pilotant au cours du dépôt le paramètre pertinent du changement de forme. L'utilisation de l'effet de taille des agrégats sur la structure, compacte ou ramifiée, des îles autorise par exemple la croissance d'objets polymorphes, succession de formes découlant des différentes valeurs du paramètre [Bréchnac01]. La seconde partie de ce manuscrit, consacrée à l'étude des dépôts

d'agrégats d'argent hétérogènes, a permis l'établissement d'une corrélation entre la composition chimique des agrégats et la morphologie des îles formées sur le substrat. Nous disposons ainsi d'un «morphodrome» des dépôts (Fig. 4.13). De la même façon que pour la taille, la variation de la stœchiométrie des agrégats au cours du dépôt doit amener à la croissance d'objets de formes complexes. C'est la problématique que nous nous proposons d'aborder maintenant. Nous verrons que contrairement à la formation d'objets dimorphes par modification de la taille, les nanostructures résultant de la variation successive de la composition chimique des agrégats déposés ne sont pas systématiquement la simple superposition des morphologies associées à chacune des stœchiométries du «morphodrome». Une restructuration des îles formées par le premier dépôt est possible en fonction des conditions expérimentales.

Dans un premier temps, nous nous intéressons à la stabilité chimique des nanochaînes lorsqu'un dépôt d'agrégats moins pollués est ajouté. Puis nous effectuons l'expérience inverse, à savoir former tout d'abord des fractales sur le substrat, puis déposer des agrégats fortement hétérogènes, responsables de la croissance en nanochaînes. Nous verrons dans ce cas que la morphologie finale n'est pas unique.

### 7.5.1 Dépôt séquentiel à pollution décroissante

#### Protocole expérimental

L'expérience suivante consiste à effectuer deux dépôts successifs sur le même échantillon, en diminuant la pollution d'un dépôt à l'autre. En utilisant à nouveau les caches amovibles des porte-échantillons pour déposer sur chaque moitié du substrat, nous obtenons trois zones distinctes sur la surface de graphite : les deux premières présentent les caractéristiques associées à chaque dépôt ; la troisième (zone centrale) est la combinaison des deux dépôts. Ce protocole permet de garder comme témoin les morphologies associées à chaque stœchiométrie.

Ainsi dans un premier temps, nous nous plaçons dans des conditions de fonctionnement de source assurant un spectre de masse à fort flux laser en régime saturé ( $P_{O_2} = 2\%$ ), ce qui doit engendrer une croissance en forme de nanochaînes. La distribution d'agrégats d'argent fortement hétérogènes est déposée sur une moitié de l'échantillon ( $2,8 MC$ ,  $F = 1,8 MC/min$ ). L'injection d'air dans la source est ensuite stoppée. La moitié de la surface encore vierge reçoit alors un dépôt d'agrégats d'argent faiblement hétérogènes<sup>2</sup> ( $3,9 MC$ ,  $F = 0,3 MC/min$ ). Le temps séparant les deux dépôts est de  $10 min$ , durée nécessaire à la régénération de la source après fermeture de la vanne d'air, contrôlée par spectrométrie de masse. Si la morphologie finale est la superposition des deux dépôts, alors nous devons observer des nanochaînes en périphérie desquelles sont greffés des bras fractals légèrement fragmentés.

<sup>2</sup>La nucléation des agrégats se fait alors en présence de vapeur d'argent et d'oxyde de molybdène.

## Résultats

Les images de microscopie de l'expérience décrite ci-dessus sont données à la figure 7.23. Les morphologies associées à chaque dépôt (a) et (b) sont bien conformes à celles données par le morphodrome. En revanche, la somme des dépôts (c) n'est pas la simple addition des morphologies. Une restructuration des nanochaînes est observable même si par endroits on peut reconnaître les objets d'une zone à l'autre (îles encadrées de la Fig. 7.23). Cette restructuration profonde est provoquée par le changement de stœchiométrie au sein des îles, induit par le second dépôt.

Les nanochaînes formées par le premier dépôt ont une densité élevée ( $135 \pm 33 \mu m^{-2}$ ) et constituent des centres de nucléation pour les agrégats faiblement hétérogènes du second dépôt. Dès lors, le libre parcours moyen de diffusion est faible. Les agrégats sont rapidement piégés sur les nanochaînes. Les défauts étant nombreux, l'intervalle de temps  $\Delta t$  séparant l'arrivée de deux agrégats en un même lieu d'une île est relativement long : la coalescence complète est favorisée et on assiste à une croissance de formes compactes plutôt que ramifiées. Il y a un net accroissement d'objets à particule unique comme le montre la figure 7.23. (zone (c)), corrélé à un accroissement de la densité d'objets d'un facteur deux ( $270 \pm 55 \mu m^{-2}$ ). Ces caractéristiques ne peuvent découler que de deux processus : la création de nouveaux centres de nucléation au cours du second dépôt ou la fragmentation des nanochaînes initiales. Dans le premier cas, la zone (c) doit présenter deux populations, l'une composée des îles de la zone (a) modifiées par le dépôt supplémentaire et l'autre, composée d'îles uniquement formées par les agrégats faiblement hétérogènes. On peut alors déduire la taille moyenne de cette seconde population. En supposant un dépôt homogène sur le substrat, le volume  $V$  de matière issu du dépôt (b) par îles de la zone (c) est :

$$V = \frac{\theta_{(b)}e}{N_{(c)}}$$

où  $\theta_{(b)}$  est le taux de couverture (en MC) du dépôt (b),  $e$ , l'épaisseur équivalente d'une monocouche et  $N_{(c)}$ , la densité d'îles en zone (c). Soit :

$$V = 3670 \pm 750 \text{ nm}^3$$

Si on suppose les îles hémisphériques, leur surface projetée  $S$  est alors telle que :

$$V = \frac{2}{3}\pi \left(\frac{S}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}$$

soit :

$$S = 457 \pm 32 \text{ nm}^2$$

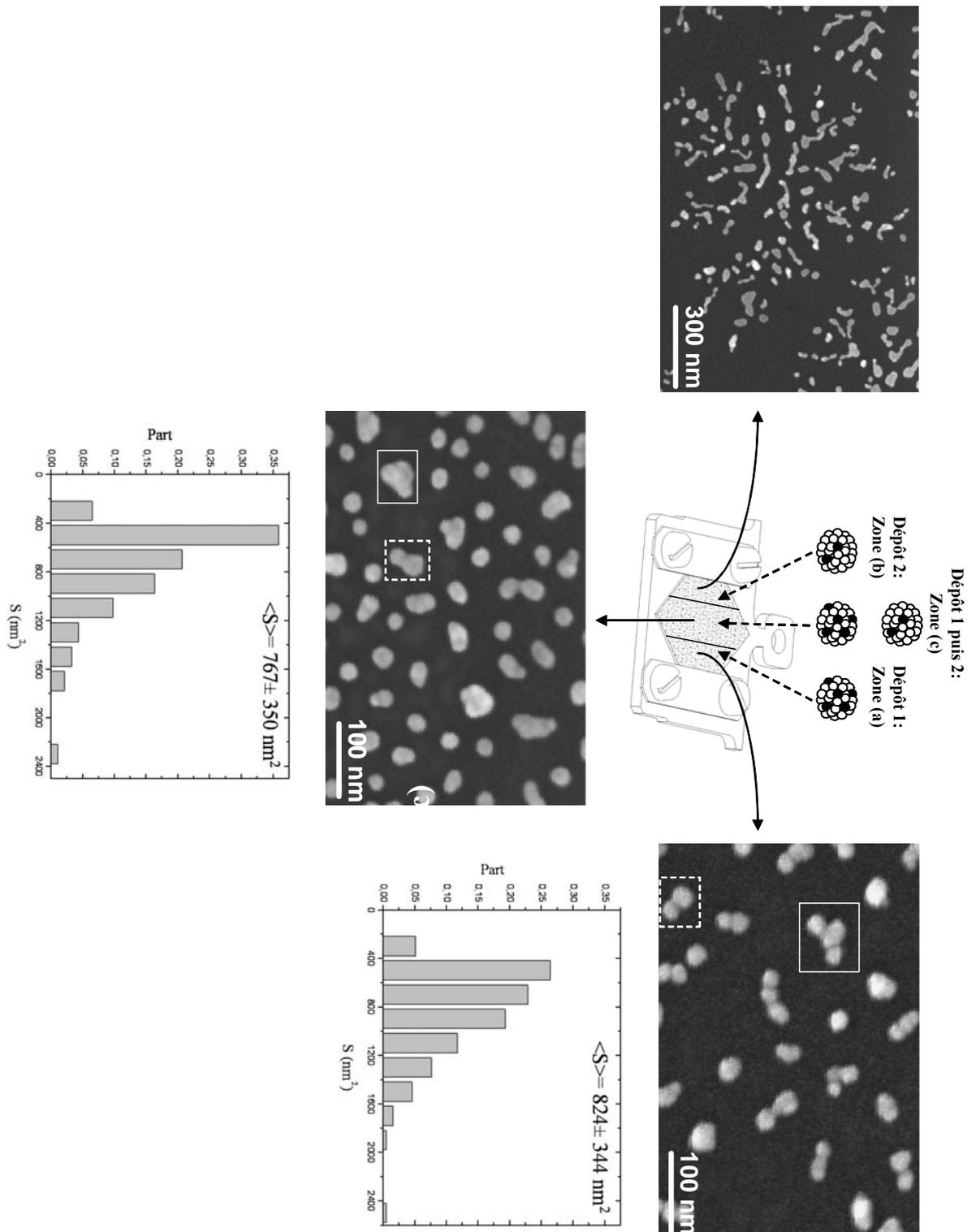


FIG. 7.23 – Restructuration des nanochaînes par dépôt séquentiel à pollution décroissante. (a) Dépôt d'agrégats fortement hétérogènes : formation de nanochaînes. (b) Dépôt d'agrégats faiblement hétérogènes : formation de fractales fragmentées. La zone (c) est la combinaison des dépôts (a) et (b) : la morphologie associée n'est pas la somme des formes précédentes. Les histogrammes de la surface projetée des nanostructures des zones (a) et (c) sont donnés.

Cette valeur entre dans la classe de tailles la plus représentée pour les îles de la zone (c) (histogrammes de la Fig. 7.23). S'il existe bien deux populations sur le substrat, la question se pose alors sur l'origine de ces nouveaux centres de nucléation. Il est peu probable que ce soit des défauts du graphite non décorés par le premier dépôt : en zone (b), la nucléation s'effectue sur les défauts et la densité de fractales  $y$  est de  $3.\mu m^{-2}$ . La nucléation sur défauts en zone (c) ne peut expliquer un tel accroissement du nombre d'îles. La nucléation homogène ne peut pas plus être une explication, les zones de Voronoï associées à la seconde population étant trop petits. Une possibilité, quoique peu envisageable, serait la présence d'agrégats fortement hétérogènes du premier dépôt qui n'auraient pas encore nucléé au moment du second.

L'autre hypothèse pour expliquer l'augmentation de densité est la fragmentation des nanochaînes. Un tel processus est suggéré par l'évolution du profil des histogrammes dans lesquels les valeurs élevées de  $S$  diminuent au profit des petites valeurs (Fig. 7.23). S'il y a bien un phénomène de fragmentation, toutes les nanochaînes ne l'encourent à la vue du phénomène de refonte observable. Cette fragmentation est assez surprenante si on a en mémoire la stabilité particulière de ces édifices lors des expériences de recuit thermique. La diminution du degré de pollution des nanochaînes, par dépôt séquentiel, et la refonte qui s'en suit pour ségréger à nouveau l'île et accommoder les caractéristiques de la perlite doivent nécessairement affaiblir la liaison inter-particules pour permettre leur division.

## 7.5.2 Dépôt séquentiel à pollution croissante

### Protocole expérimental

Le protocole expérimental est analogue à celui présenté précédemment mais l'ordre des dépôts est ici inversé. Dans un premier temps, les agrégats d'argent faiblement hétérogènes sont déposés sur une moitié de l'échantillon. L'air est ensuite ajouté aux gaz porteurs jusqu'à obtention du régime saturé sur le spectre de masse. Les agrégats fortement hétérogènes sont alors déposés dans un second temps (7 min 30 s après la fin du premier dépôt) sur l'autre moitié de la surface de graphite. L'échantillon final présente une première zone de fractales fragmentées, une seconde constituée de nanochaînes, la zone centrale ayant reçu les deux dépôts successivement.

### Résultats

Ces expériences conduisent à deux types de structures en fonction des conditions expérimentales. Les agrégats fortement hétérogènes nucléent principalement par collision. Mais contrairement à un dépôt sur du graphite nu, les fractales formées par le premier dépôt constituent des défauts non négligeables de part la surface qu'elles occupent. Ce taux d'occupation est essentiellement fixé par le

taux de couverture pour nos conditions de dépôt et peut être représenté par la distance  $D_{f-f}$  séparant les bras les plus proches de deux fractales voisines. Une partie des agrégats fortement hétérogènes est déposée directement sur les fractales, l'autre diffuse sur le substrat. Dès lors si leurs propriétés de diffusion et de nucléation, principalement dictées par le coefficient de diffusion et le flux de dépôt, les autorise à explorer par mouvement brownien (disque de rayon  $R_b$ ) une surface suffisante pour atteindre une fractale proche, ils y nucléent. Les deux effets observés peuvent ainsi être interprétés en terme de compétition entre  $2R_b$  et  $D_{f-f}$  :

- si  $2R_b > D_{f-f}$ , tous les agrégats fortement hétérogènes diffusent sur les fractales et aucune nanochaîne ne croît dans les espaces non occupés des Voronoïs fractals. De plus, on observe une relaxation des fragments fractals
- si  $2R_b < D_{f-f}$ , des nanochaînes se forment entre les fractales. Si la quantité de matière déposée est suffisamment grande, des nanochaînes croissent entre les fragments fractals ce qui permet une reconstruction partielle de l'édifice fractal et la formation d'îles dimorphes.

**La relaxation induite des fragments fractals** La figure 7.24 représente le dépôt de 4,3 MC ( $F = 0,5 \text{ MC/min}$ ) d'agrégats faiblement hétérogènes (zone (a)) suivi du dépôt de 2 MC ( $F = 1,1 \text{ MC/min}$ ,  $P_{O_2} = 3\%$ ) d'agrégats fortement hétérogènes (zone (b)).

La mesure de l'espace libre entre fractales de la zone (a) conduit à  $\langle D_{f-f} \rangle = 80 \pm 28 \text{ nm}$ . La densité de nanochaînes formées en zone (b), soit  $N \sim 138. \mu\text{m}^{-2}$ , permet d'estimer  $R_b \sim 48 \text{ nm}$ . Nous sommes donc dans le cas où  $2R_b > D_{f-f}$ . Ainsi que nous l'annoncions, aucune nanochaîne n'est observée dans la zone mixte (c), la densité et la morphologie globale des îles du dépôt original sont préservées ( $1 \text{ fractale} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ).

L'augmentation de la quantité d'impuretés dans les îles causée par la coalescence des agrégats fortement hétérogènes n'induit pas de fragmentation supplémentaire des bras fractals : le nombre de fragments par fractale est identique dans les deux régions (Fig. 7.25). Cette analyse est effectuée en comptant pour une fractale donnée, le nombre de fragments contenu dans des cercles concentriques de rayon  $r$ . Afin d'éviter que la légère anisotropie des fractales ne cause une sous-estimation des valeurs, le plus grand cercle utilisé pour le comptage est celui dont le rayon correspond à la longueur du plus petit bras primaire.

Si on raisonne en terme de fragments les deux surfaces (a) et (c) sont statistiquement identiques : elles possèdent des structures de densité et d'occupation identiques (la valeur moyenne de la surface projetée des fragments est la même pour les deux régions (Fig. 7.24, à droite)). Or les objets de la zone (c) contiennent plus de matière que les fragments de la zone (a), ce qui montre une compactification des structures induite par le dépôt fortement pollué. Cette relaxation de

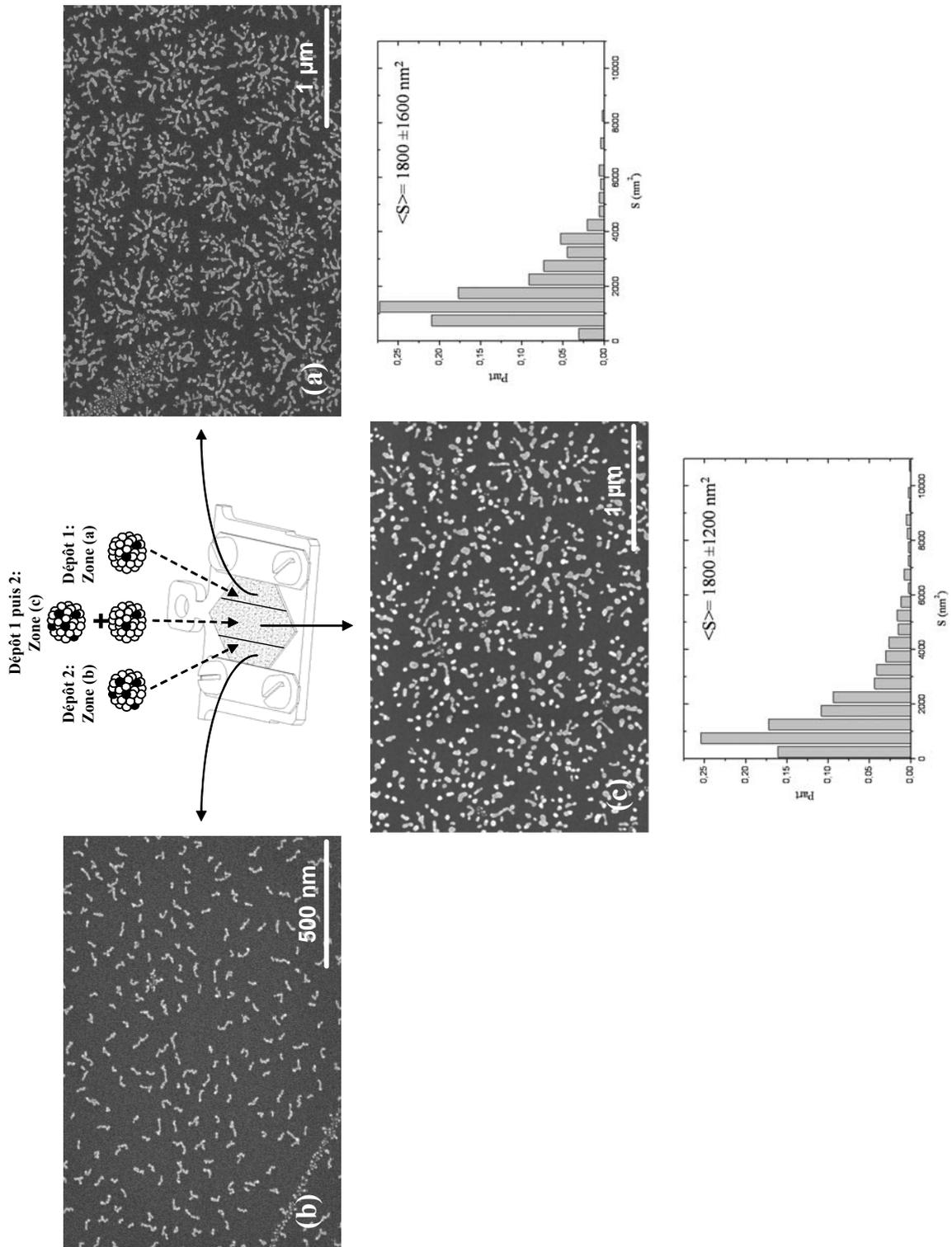


FIG. 7.24 – Relaxation des fragments fractals par dépôt séquentiel à pollution croissante. (a) Dépôt d'agrégats faiblement hétérogènes : formation de fractales fragmentées. (b) Dépôt d'agrégats fortement hétérogènes : formation de nanochaînes. En zone (c), combinaison des dépôts (a) et (b), les fragments des fractales initiales sont plus compacts et aucune nanochaîne n'est présente. Les histogrammes de la surface projetée des fragments fractals sont donnés.

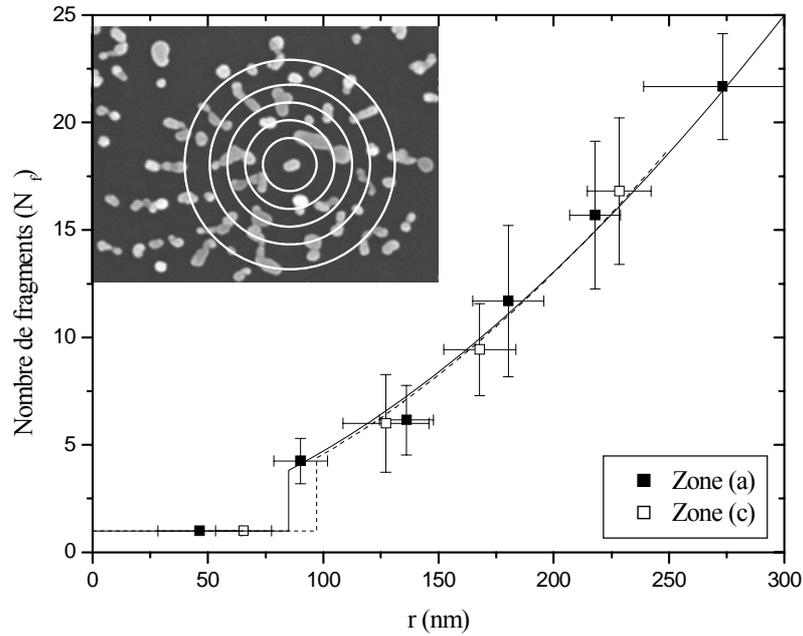


FIG. 7.25 – Evolution du nombre de fragments contenus dans des cercles concentriques de rayon  $r$  centré sur les fractales. Les fractales des zones (a) et (c) présentent le même état de fragmentation. Le nombre de fragments est proportionnel à la longueur dépliée de la fractale, c'est à dire :  $N_f \propto r^{D_f}$ .

forme peut être illustrée en comparant les rapports  $S/P$  des fragments de chaque zone (Fig. 7.26). Dans les deux régions, les plus petits fragments ont une forme circulaire d'équilibre. En revanche, pour les tailles plus grandes, si on compare deux objets de même surface projetée  $S$ , celui de la zone (c) possède un rapport  $S/P$  systématiquement plus élevé que son homologue de la zone (a). Autrement dit, pour une même surface couverte, le fragment (c) possède un périmètre plus petit (le rapport  $S/P$  maximal étant celui du disque (Fig. 2.10), il est donc plus compact. On assiste à une accélération de la relaxation des fragments, induite par l'ajout d'oxyde post-croissance ; la mobilité atomique étant accrue par la plus grande quantité d'impuretés. De plus cette relaxation se fait sans augmentation du rayon de giration des fractales.

**Les objets dimorphes** La figure 7.27 illustre le cas où  $2R_b < D_{f-f}$  : un premier dépôt de 2, 2 MC ( $F = 1, 5 \text{ MC/min}$ ) d'agrégats faiblement hétérogènes, donnant lieu à une collection de fractales (zone (a)) avec  $D_{f-f} = 133 \pm 48 \text{ nm}$ . Puis un second dépôt de 3 MC ( $F = 1 \text{ MC/min}$ ,  $P_{O_2} = 3\%$ ) d'agrégats fortement hétérogènes (zone (b)). La densité de nanochaînes formées est de l'ordre de  $325 \pm 25 \cdot \mu\text{m}^{-2}$ , soit  $R_b \sim 31 \text{ nm}$ . Cette fois-ci en zone mixte (c), la surface présente la superposition des dépôts individuels.

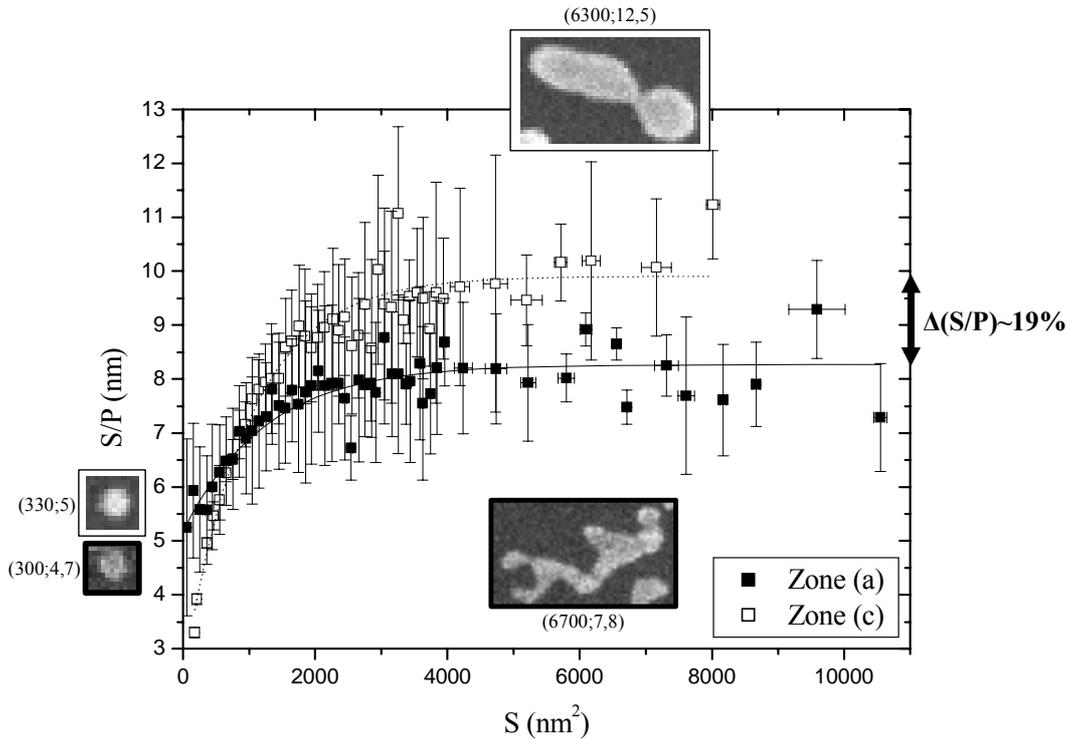


FIG. 7.26 – Rapport  $S/P$  des fragments fractals en fonction de leur surface projetée. Pour une même occupation  $S$ , les fragments de la zone (c) ont un rapport  $S/P$  plus élevé que ceux de la zone (a) : ils sont plus compacts.

Des nanochaînes sont formées dans les espaces vides entre fractales, avec une densité,  $N = 280 \pm 25 \mu\text{m}^{-2}$ , plus faible qu'en zone (b). Ceci montre qu'environ 14% des agrégats fortement hétérogènes ont été piégés par les fractales. Contrairement au cas précédent, l'ajout d'oxydes sur les fragments n'entraîne pas de relaxation de ces derniers mais reconstruit le squelette fractal par croissance des nanochaînes dans les interstices entre fragments et aux extrémités des bras. Cette superposition, bien visible par le contraste des images de microscopie, s'illustre dans la variation du rayon de giration moyen des fractales :

$$\langle R_g \rangle \sim 155 \text{ nm}, \text{ en zone (a)}$$

$$\langle R_g \rangle \sim 205 \text{ nm}, \text{ en zone (c)}$$

l'élongation étant typiquement la longueur d'une nanochaîne (Fig. 7.28).

L'ajout d'un dépôt d'agrégats fortement pollués en quantité suffisante semble donc pouvoir reconstruire et stabiliser les fractales initiales, de façon analogue à la couche d'oxydation et de sulfuration créée lorsque les échantillons sont sortis à l'air.

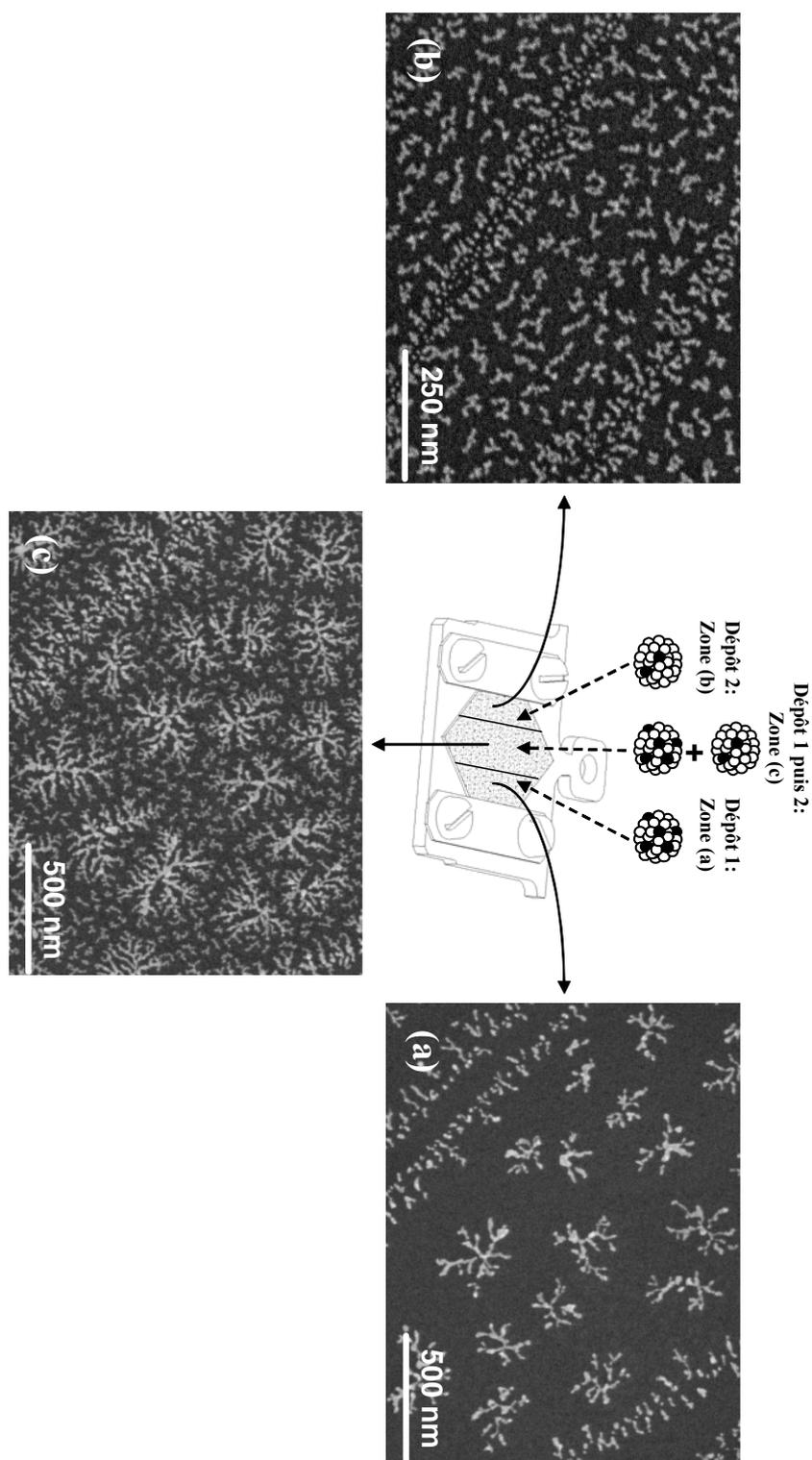


FIG. 7.27 – Croissance d'objets dimorphes par dépôt séquentiel à pollution croissante. (a) Dépôt d'agrégats faiblement hétérogènes : formation de fractales fragmentées. (b) Dépôt d'agrégats fortement hétérogènes : formation de nanochaînes. En zone (c), on observe la superposition des morphologies précédentes : les fractales sont reconstruites par les nanochaînes crûes dans les espaces libres et à l'extrémité des bras.

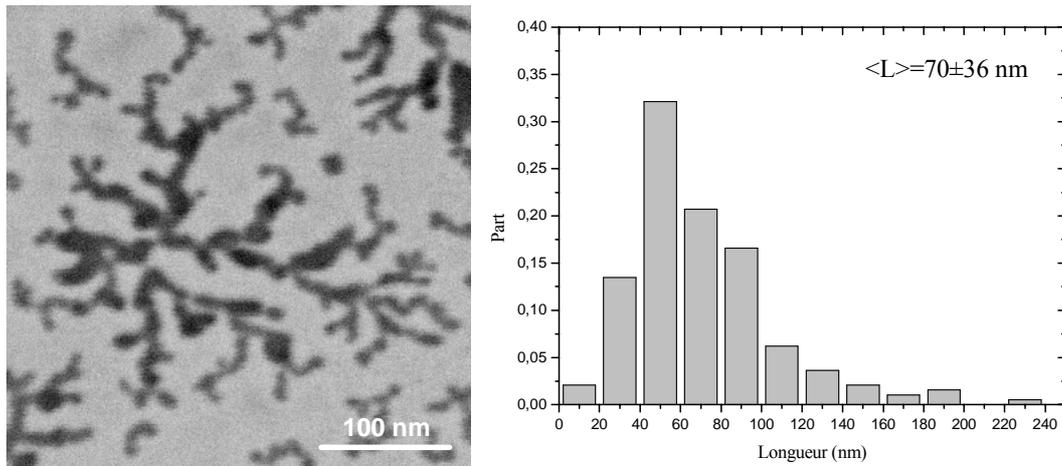


FIG. 7.28 – *A gauche : détail en contraste inversé d’une île de la zone (c). A droite : histogrammes de longueurs des nanochaînes de la zone (b).*

Les dépôts séquentiels à pollution variable permettent ainsi de modifier *à posteriori* les morphologies présentes et ainsi disposer sur un même substrat d’une variété de formes. Cette fonctionnalisation de la surface peut être pilotée très localement par l’utilisation de masques micro-usinés ainsi que le suggère la figure 7.29. Cette image a été enregistrée sur la frontière séparant les zones (a) et (c) d’un dépôt séquentiel à pollution croissante avec  $2R_b < D_{f-f}$ . En plus des nanostructures propres aux zones (a) et (c), un état intermédiaire est observé, disposé sur une bande étroite : les fractales y sont plus relaxées et aucune nanochaîne n’est visible. Cette région qui correspond à une situation où  $2R_b > D_{f-f}$ , résulte de l’effet de pénombre causé par l’épaisseur du cache. La délimitation physique du cache est représenté par les flèches continues ; la pénombre s’étend jusqu’aux flèches en pointillées. Ainsi en utilisant des caches nanolithographiés pour agir localement sur la composition chimique, il est possible de modifier la morphologie d’un objet en particulier, voir même uniquement une portion de cet objet.

**Sélectivité des contraintes de surface** En effectuant un dépôt séquentiel à pollution croissante sur une surface de graphite contrainte, nous mettons en évidence la différence de sensibilité aux contraintes des agrégats d’argent en fonction de leur stœchiométrie. Ainsi, pour un champ de contraintes périodiques donné, les agrégats d’argent fortement hétérogènes ressentent plus fortement la modulation de potentiel. Cet effet permet la croissance organisée des nanochaînes le long des défauts, alors que les fractales formées par le premier dépôt présentent un développement isotrope habituel (Fig 7.30). Il indique également une corrélation entre la cinétique de diffusion des agrégats et leur sensibilité aux contraintes. Rappelons que cette sélectivité cinétique vis à vis de défauts ponctuels s’est déjà

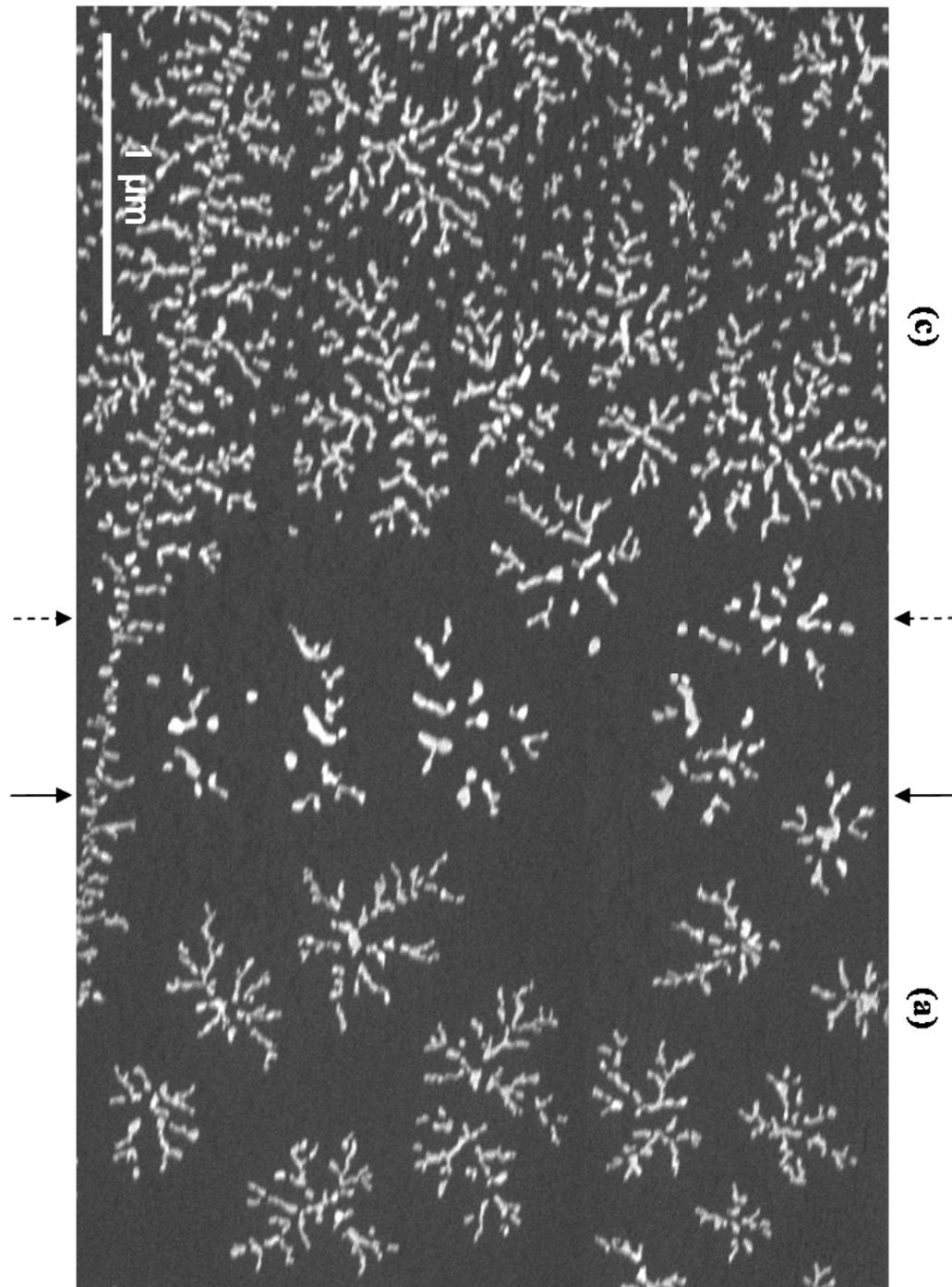


FIG. 7.29 – *Frontière entre les zones (a) et (c) d'un dépôt séquentiel à pollution croissante. L'épaisseur du cache crée une pénombre (délimitée par les flèches) et ainsi un gradient dans la quantité d'agrégats fortement hétérogènes déposés. Cet effet permet de modifier localement les morphologies.*

rencontrée avec les dépôts d'agrégats d'antimoine [Le Roux02], où suivant la taille on décore plus ou moins de défauts.

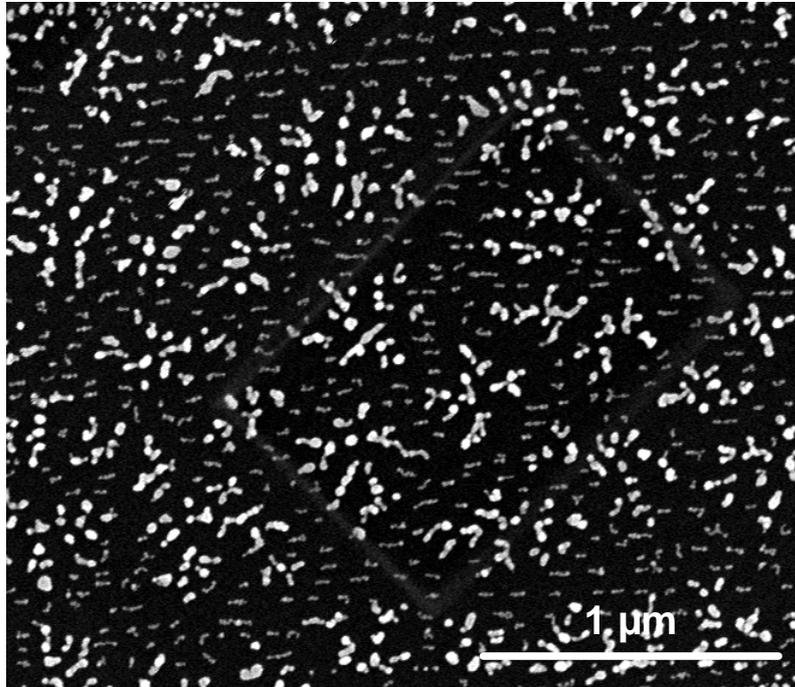


FIG. 7.30 – Dépôt séquentiel à pollution croissante pour  $2R_b < D_{f-f}$ . Zone (a) : 2,3 MC,  $F = 0,16$  MC/min; zone (b) : 1,9 MC,  $F = 0,18$  MC/min,  $P_{O_2} = 2\%$ . En zone (c), la surface présente un champ de contraintes périodiques, uniquement ressenti par les agrégats fortement hétérogènes : les nanochaînes sont alignées alors que les fractales ont crû de façon isotrope.

La variation de la composition chimique des agrégats d'argent au cours du dépôt permet ainsi la modulation de la morphologie des îles originelles ou encore la croissance d'objets dimorphes. Les caractéristiques morphologiques étant associées aux paramètres des dépôts séquentiels, elles peuvent être pilotées à priori. De plus, l'utilisation combinée du morphodrome et des défauts de surface ouvre tout un espace des formes et d'organisation de ces formes pour la croissance auto-organisée de nanostructures.



# Chapitre 8

## Conclusion générale

*"We shall not cease from exploration  
And the end of all our exploring  
Will be to arrive where we started  
And know the place for the first time."*  
T.S. Eliot, *Little Gliding*.

A travers le travail présenté dans ce mémoire, nous nous sommes efforcés de caractériser et de comprendre la réponse morphologique des nanostructures en fonction des perturbations du couple agrégat-surface imposées, à savoir les défauts de la surface de graphite et les hétérogénéités chimiques incluses dans les agrégats d'argent déposés.

Dans un premier temps, les défauts singuliers du graphite que sont les plis et les champs de contraintes périodiques influent sur le régime de nucléation-croissance. Ils contraignent l'organisation des îles, alignées le long du défaut. De plus en fonction de leur dimension transverse caractéristique (la largeur au sommet pour les plis et la distance interlignes pour le champ de contraintes), une transition morphologique des îles d'argent pur, allant du nanofil à la fractale DLA, est possible. Dans le cas particulier des champs de contraintes périodiques, nous avons montré que ces défauts sont sélectifs en fonction de la cinétique de diffusion des agrégats. Cette étude, consacrée à l'effet de ces défauts sur l'organisation et la morphologie du dépôt, nécessite maintenant l'analyse des propriétés propres aux défauts, en terme de structure topologique et électronique. La question se pose toujours quand à leur origine physique et ce n'est qu'en y répondant que nous pourrons fabriquer de façon contrôlée ces défauts et les utiliser par exemple pour fonctionnaliser les substrats.

Dans un second temps, nous avons vu que la présence d'une hétérogénéité chimique dans les agrégats d'argent déposés conduit à deux comportements principaux, en fonction de la nature et de la quantité d'impureté. L'effet d'une impureté en oxygène intervient principalement au stade des mécanismes de relaxation : la croissance est fractale mais localement la diminution de la tension de surface

et l'augmentation du coefficient d'auto-diffusion de surface des atomes d'argent, induites par l'oxygène, provoquent la courbure spontanée des bras fractals en onduloïde pour satisfaire la loi de pression de Laplace. Ceci conduit à la fragmentation des ramifications puis à la relaxation des fragments, monodisperses et équidistants, répartis le long du squelette fractal. Les rapports de forme gouvernant cette fragmentation sont analogues à ceux prédits pour la désintégration des structures à symétrie de révolution. En ce qui concerne le rapport de forme décrivant les fragments, nous avons montré comment sa valeur, lorsqu'elle diffère des prédictions théoriques, est une signature de l'interaction entre l'île et le substrat. Ce mode de relaxation aboutit ainsi à un motif prédictible et bien défini du film. Cette caractéristique diffère fortement de celle engendrée par la relaxation des fractales d'argent pur lors d'une activation thermique, bien qu'elle soit également pilotée par l'auto-diffusion de surface. Dans ce cas, le substrat présente une collection de nanocristaux de densité et de tailles arbitraires, sans corrélation spatiale. Cette comparaison nous a permis de renforcer à nouveau la richesse des formes fractales : leur complexité morphologique autorise différents modes de relaxation, contrairement aux structures ne possédant qu'un seul rayon de courbure telles que les nanofils. Des calculs et des simulations seraient à ce stade fort utiles pour apprécier la contribution des deux types d'excitation, chimique et thermique, sur l'évolution de la tension de surface et du coefficient d'auto-diffusion de surface et ainsi comprendre si le motif final de relaxation résulte d'une compétition dynamique entre les processus de fragmentation et de coarsening.

A plus fort taux de pollution, nous avons observé que les molécules d'oxydes incorporées aux agrégats d'argent modifient en premier lieu les processus de diffusion et de nucléation : le coefficient de diffusion sur la surface des agrégats d'argent étant fortement abaissé, ils nucléent principalement par collisions. En second lieu, les oxydes favorisent une croissance anisotrope des îles. Lorsque les différents éléments chimiques constituant les agrégats s'inscrivent dans un diagramme de phase à propriétés eutectoïdales, la décomposition chimique qui mène à la ségrégation de phase entre le corps métallique et l'oxyde, conduit en plus de la direction privilégiée de croissance à une structure périodique des nanochaînes. D'une façon générale, quelles que soient les conditions de dépôt, les nanochaînes sont d'autant plus longues qu'elles sont minces, la largeur étant principalement dictée par la concentration en impuretés. L'analyse cristallographique a révélé que les nanochaînes sont principalement composées de polycristaux d'argent. Enfin, ces nouvelles nanostructures sont morphologiquement très stables vis-à-vis d'une activation thermique. En ce qui concerne cette dernière expérience, une analyse cristallographique des échantillons recuits permettrait de mettre en évidence ou non la perte du caractère polycristallin, ainsi que le suggère l'aspect plus facetté des nanochaînes observable sur les images MEB. Beaucoup d'efforts sont encore à produire pour caractériser chimiquement (XPS, EELS) les nanochaînes, en particulier la ségrégation métal-oxyde. Ceci doit passer entre autre par une optimisation du protocole de manipulation des échantillons pour la microscopie

en transmission, qui en plus de devoir transférer les échantillons à l'air, contraint à ce jour au collage des grilles post-dépôt.

L'ensemble de cette étude a abouti à l'établissement d'un morphodrome des dépôts d'agrégats d'argent sur surface de graphite, en fonction des conditions de nucléation réactive des agrégats. Ce morphodrome offre la possibilité de piloter à priori les caractéristiques finales du film en terme de morphologie et de densité des îles. De plus, l'utilisation de dépôts séquentiels à stoechiométrie variable accroît encore la variété de formes accessibles, en synthétisant des objets dimorphes par exemple, ou de modifier les îles à posteriori par ajout post-croissance d'impuretés localisé.

A la question initiale « Peut-on piloter à priori l'élaboration de nanoarchitectures ? », les quelques pistes et la tentative de compréhension des mécanismes de bases présentées dans ce travail permettent de répondre par l'affirmative. Cette étude montre comment l'effet de composition chimique des agrégats déposés, en plus de l'effet de taille, est un outil intéressant pour la croissance contrôlée de couches minces nanostructurées. Ils peuvent de plus être combinés aux effets structurels de la surface. Néanmoins il s'agit ici d'auto-organisation spontanée des nanostructures. L'étape suivante est d'induire l'organisation par la fonctionnalisation des surfaces.

Nous ne pouvons conclure ce travail sans rappeler qu'il reste bien incomplet dans la caractérisation physico-chimique des films élaborés. D'autres propriétés (autres que les morphologies) sont à explorer, en particulier les propriétés optiques, électriques ou encore catalytiques.



# Bibliographie

- [Adams00] Determining ionic conductivity from structural models of fast ionic conductors,  
St. Adams and J. Swenson, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4144 (2000).
- [Ashcroft] Solid state physics,  
N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, HRW International Editions, Hong Kong (1988).
- [Arneodo91] Anisotropic Laplacian growths ; from Diffusion-Limited Aggregates to dendritic fractals,  
A. Arneodo, F. Argoul, Y. Couder, and M. Rabaud, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2332 (1991).
- [Bardotti95] Experimental observation of fast diffusion of large antimony clusters on graphite,  
L. Bardotti, P. Jensen, A. Hoareau, M. Treilleux, and B. Cabaud, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4694 (1995).
- [Bardotti96] Diffusion and aggregation of large antimony and gold clusters deposited on graphite,  
L. Bardotti, P. Jensen, A. Hoareau, M. Treilleux, B. Cabaud, A. Perez, F. Cadete Santos Aires, *Surf. Sc.* **367**, 276 (1996).
- [Bardotti98] High-resolution LEED profile analysis and diffusion barrier estimation for submonolayer homoepitaxy of Ag/Ag(100),  
L. Bardotti, C.R. Stoldt, C.J. Jenks, M.C. Bartelt, J.W. Evans, and P.A. Thiel, *Phys. Rev. B* **57**, 12544 (1998).
- [Bar-Ziv94] Instability and "Pearling" states produced in tubular membranes by competition of curvature and tension,  
R. Bar-Ziv and E. Moses, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1392 (1994).
- [Bauer77] Homogeneous nucleation in metal vapors. 5. A self-consistent kinetic model,  
S.H. Bauer and D.J. Frurip, *J. Phys. Chem.* **81**, 1015 (1977).
- [Bäumer99] Metal deposits on well-ordered oxide films,  
M. Bäumer, H.-J. Freund, *Progress in Surface Science* **61**, 127 (1999).

- [Begemann86] Sputtered metal cluster ions : Unimolecular decomposition and collision induced fragmentation,  
W. Begemann, S. Dreihöfer, K.H. Meiwes-Broer and H.O. Lutz, *Z. Phys. D* **3**, 183 (1986).
- [Bergmann89] High-resolution time-of-flight mass spectrometers : Part I. Effects of field distortions in the vicinity of wire meshes,  
T. Bergmann, T.P. Martin, and H. Schaber, *Rev. Sci. Instrum* **60**, 347 (1989).
- [Besenbacher93] Oxygen chemisorption on metal surfaces : general trends for Cu, Ni and Ag,  
F. Besenbacher, J.K. Nørskov, *Progress Surf. Sc.* **44**, 5 (1993).
- [Bethge65] Electron microscopic studies of surfaces structures and some relations to surface phenomena,  
H. Bethge, *Surf. Sc.* **3**, 33 (1965).
- [Borel81] Thermodynamical size effect and the structure of metallic clusters,  
J.P. Borel, *Surf. Sc.* **106**, 1 (1981).
- [Bouwen99] Characterization of granular Ag films grown by low-energy cluster beam deposition,  
W. Bouwen, E. Kunnen, K. Temst, P. Thoen, M.J. Van Bael, F. Vanhoutte, H. Weidele, P. Lievens, R.E. Silverans, *Thin Solid Films* **354**, 87 (1999).
- [Bréchnignac97] Mobility and aggregation of free clusters soft landed on amorphous and crystalline carbon substrates,  
C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, A. Masson, C. Colliex, C. Mory, B. Yoon, *Z. Phys. D* **40**, 516 (1997).
- [Bréchnignac01] Control of island morphology by dynamic coalescence of soft-landed clusters,  
C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, C. Colliex, M. de Frutos, N. Kébaïli, J. Le Roux, A. Masson, and B. Yoon, *Eur. Phys. J. D* **16**, 265 (2001).
- [Bréchnignac03] Thermal and chemical nanofractal relaxation,  
C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, C. Colliex, M. de Frutos, N. Kébaïli, J. Le Roux, A. Masson, and B. Yoon, *Eur. Phys. J. D* **24**, 265 (2003).
- [Bréchnignac04] Synthesis of silver molybdate clusters driven by laser-annealing,  
C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, N. Kébaïli, A. Lando, A. Masson, and M. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **121**, 9617 (2004).
- [Brune94] Mechanism of the transition from fractal to dendritic growth of surface aggregates,

- H. Brune, C. Romainczyk, H. Röder and K. Kern, *Nature* **369**, 469 (1994).
- [Brune98] Self-organized growth of nanostructure arrays on strain-relief patterns,  
H. Brune, M. Giovanni, K. Bromann and K. Kern, *Nature* **394**, 451 (1998).
- [Bukhtiyarov00] The combined application of XPS and TPD to study of oxygen adsorption on graphite-supported silver clusters,  
V.I. Bukhtiyarov, V.V. Kaichev, *J. Mol. Catal. A* **158**, 167 (2000).
- [Carroll98] Trapping of size-selected Ag clusters at surface steps,  
S. J. Carroll, K. Seeger, and R. E. Palmer, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 305 (1998).
- [Champetier72] Chimie macromoléculaire,  
G. Champetier, R. Buvet, J. Neel, P. Sigwalt, Hermann, Paris (1972).
- [Chudnovsky02] Degradation of power contacts in industrial atmosphere : silver corrosion and whiskers,  
B. H. Chudnovsky, 48th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts 2002.
- [CNRS04] Des fractales contre le bruit des voitures,  
Journal du CNRS n° **168**, janvier 2004.
- [Conti98] Breakdown of scale invariance in the phase ordering of fractal clusters,  
M. Conti, B. Meerson, P. V. Sasorov, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4693 (1998).
- [Conti00] Breakdown of dynamical scale invariance in the coarsening of fractal growth,  
M. Conti, B. Meerson, P. V. Sasorov, arXiv :cond-mat/9912426 v2 (2000).
- [Conti04] Scaling anomalies in the coarsening dynamics of fractal viscous finger patterns,  
M. Conti, A. Lipshtat and B. Meerson, *Phys. Rev. E* **69**, 031406 (2004).
- [CRC74] D.R. Lide (Ed), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 74th edn., CRC Press.
- [Cui04] Selective synthesis and characterization of single-crystal silver molybdate/tungstate nanowires by hydrothermal process,  
X. Cui, S.-H. Yu, L. Li, L. Biao, H. Li, M. Mo, and X.-M. Liu, *Chem. Eur. J.* **10**, 218 (2004).

- [Dannenber00] In-situ TEM observations of abnormal grain growth, coarsening, and substrate de-wetting in nanocrystalline Ag thin films, R. Dannenberg, E. A. Stach, J. R. Groza, B. J. Dresser, *Thin Solid Films* **370**, 54 (2000).
- [deHeer93] The physics of simple metal clusters : experimental aspects and simple models, W.A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
- [deHeer91] Large ion volume time-of-flight mass spectrometer with position- and velocity-sensitive detection capabilities for cluster beams, W.A. de Heer and P. Milani, *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 670 (1991).
- [Delaunay41] Sur la surface de révolution dont la courbure moyenne est constante, C. Delaunay, *J. Math. Pures Appl.* **6**, 309 (1841).
- [Deltour97] Fast diffusion of a Lennard-Jones cluster on a crystalline surface, P. Deltour, J-L. Barrat, and P. Jensen, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4597 (1997).
- [Diu89] Physique statistique, B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, éd. Hermann (1989).
- [Dresser00] TEM annealing study of normal grain growth in silver thin films, R. Dannenberg, E. A. Stach, J. R. Groza, B. J. Dresser, *Thin Solid Films* **379**, 133 (2000).
- [EELS] Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope, R.F. Egerton, Plenum Publ. Corp. 2° éd.(1996).
- [Eggers98] Coalescence of spheres by surface diffusion, J. Eggers, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2634 (1998).
- [Eshelby53] A tentative theory of metallic whisker growth, J. D. Eshelby, *Phys. Rev.* **91**, 755 (1953).
- [Even99] Localizations in fractal drums : an experimental study, C. Even, S. Russ, V. Repain, P Pieranski, and B. Sapoval, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 726 (1999).
- [Fick55] Uber diffusion, A. Fick, *Ann. Phys. Chem.* (1855).
- [Fishlock00] Observation of a nanoscale chessboard superstructure in the Br-Cu(100) adsorbate system, T. W. Fishlock, J. B. Pethica, R. G. Egdell, *Surf. Sc.* **445**, L47 (2000).
- [Frenken86] Observation of surface-initiated melting, J.W.M. Frenken, P.M.J. Marée, and J.F. van der Veen, *Phys. Rev. B* **34**, 7506 (1986).

- [Gambardella00] One-dimensional metal chains on Pt vicinal surfaces,  
P. Gambardella, M. Blanc, H. Brune, K. Kuhnke, and K. Kern, *Phys. Rev. B* **61**, 2254 (2000).
- [Ganteför90] Pure metal and metal-doped rare-gas clusters grown in a pulsed ARC cluster ion source ,  
G. Ganteför, H.R. Siekmann, H.O. Lutz, K.H. Meiwes-Broer, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 293 (1990).
- [Gates82] Heterogeneous nucleation on cleavage steps : I. Theory,  
A. D. Gates and J. L. Robins, *Surf. Sc.* **116**, 188 (1982).
- [Gulbiński03] Tribological properties of silver- and copper-doped transition metal oxide coatings,  
W. Gulbiński, T. Suszko, W. Sienicki, B. Warcholiński, *Wear* **254**, 129 (2003).
- [Haberland91] A new type of cluster and cluster ion source,  
H. Haberland, M. Karrais, and M. Mall, *Z. Phys. D* **20**, 413 (1991).
- [Hagena91] Formation of silver clusters in nozzle expansions,  
O.F. Hagena, *Z. Phys. D* **20**, 425 (1991).
- [Hamilton95] Dislocation mechanism for island diffusion on fcc (111) surfaces,  
J.C. Hamilton, M.S. Daw, and S.M. Foiles, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2760 (1995).
- [Harbich90] Deposition of mass-selected silver clusters in rare-gas matrices,  
W. Harbich, F. Meyer, D.M. Lindsay, J. Ligneres, J.C. Rivoal, and D. Kreisle, *J. Chem. Phys.* **93**, 8535 (1990).
- [Hautman91] Microscopic wetting phenomena,  
J. Hautman and M. L. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1763 (1991).
- [Hwang91] Fractal growth of two-dimensional islands : Au on Ru(0001),  
R. Q. Hwang, J. Schröder, C. Günther, and R. J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3279 (1991).
- [Irisawa95] Scaling laws in thermal relaxation of fractal aggregates,  
T. Irisawa, M. Uwaha and Y. Saito, *Europhys. Lett.* **30**, 139 (1995).
- [Jensen98] Growth of three-dimensional structures by atomic deposition on surfaces containing defects : simulations and theory,  
P. Jensen, H. Larralde, M. Meunier, A. Pimpinelli, *Surf. Sc.* **412/413**, 458 (1998).
- [Jensen99] Growth of nanostructures by cluster deposition : experiments and simple models,  
P. Jensen, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1695 (1999).

- [Johnson39] A note on the hole theory of diffusion,  
R.P. Johnson, *Phys. Rev.* **56**, 814 (1939).
- [Kellogg94] Oscillatory behaviour in the size dependence of cluster mobility on metal surfaces : Rh on Rh(100),  
G.L. Kellogg, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1833 (1994).
- [Khare95] Diffusion of monolayer adatom and vacancy clusters : Langevin analysis and Monte Carlo simulations of their brownian motion,  
S.V. Khare, N.C. Bartelt, and T.L. Einstein, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2148 (1995).
- [Kingery78] Introduction to ceramics,  
W.D. Kingery, H.K Bowen, and D.R. Uhlmann, éd. Wiley New York (1978).
- [Knacke91] Thermochemical properties of inorganic substances,  
O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, Springer-Verlag (1991).
- [Knight84] Electronic shell structure and abundances of sodium clusters,  
W.D. Knight, and K. Clemenger, W.A. de Heer and W.A. Saunders, and M.Y. Chou and M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2141 (1984).
- [Kofman89] Solid-liquid transition of metallic clusters. Occurences of surface melting,  
R. Kofman, P. Cheyssac and R. Garrigos, Y. Lereah and G. Deutscher, *Physica A* **157**, 630 (1989).
- [Kolb83] Scaling of kinetically growing clusters,  
M. Kolb, R. Botet, and R. Jullien, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1123 (1983).
- [Lai96] Size-dependent melting properties of small tin particles : nanocalorimetric measurements,  
S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, and L.H. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 99 (1996).
- [Lando05] Coarsening and pearling instabilities in silver nano-fractals,  
A. Lando, N. Kébaïli, Ph. Cahuzac, A. Masson, and C. Bréchnignac, submitted to *Phys. Rev. Lett.*.
- [Larsson03] Surface strain effects on adatom kinetics and self-assembly,  
M. I. Larsson, R. F. Sabiryanov, K. Cho, B. M. Clemens, *Surf. Sc.* **536**, L389 (2003).
- [Layson01] Testing realistic environments for metal film growth and aging : chemical insights into the effect of oxygen on Ag/Ag(100),  
A.R. Layson, P.A. Thiel, *Surf. Sc.* **472**, L151 (2001).

- [Layson02] Additive-enhanced coarsening and smoothing of metal films : complex mass-flow dynamics underlying nanostructure evolution, A.R. Layson, J.W. Evans, and P.A. Thiel, *Phys. Rev.* **65**, 193409 (2002).
- [Layson03] The effect of common gases on nucleation of metal islands : the role of oxygen in Ag(100) homoepitaxy, A.R. Layson, J.W. Evans, V. Fournée, and P.A. Thiel, *J. Chem. Phys.* **118**, 6467 (2003).
- [Lazarus54] Effect of screening on solute diffusion in metals, D. Lazarus, *Phys. Rev.* **93**, 973 (1954).
- [Le Roux02] Nanostructures formées par dépôt d'agrégats : croissance, morphologie et stabilité, J. Le Roux, Thèse de doctorat de l'université Paris XI Orsay (2002).
- [Lifshitz61] The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, *J. Chem. Phys. Solids* **19**, 35 (1961).
- [Lipshtat02] Anomalous dynamic scaling in locally conserved coarsening of fractal clusters, A. Lipshtat, B. Meerson, P. V. Sasorov, *Phys. Rev. E* **65**, 050501(R) (2002).
- [Liu03] Self-assembly in aqueous solution of wheel-shaped  $\text{Mo}_{154}$  oxide clusters into vesicles, T. Liu, E. Diemann, H. Li, A.W.M. Dress and A. Müller, *Nature* **426**, 59 (2003).
- [Luedtke99] Slip diffusion and Lévy flights of an adsorbed gold nanocluster, W.D. Luedtke and Uzi Landman, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3835 (1999).
- [Mamyrin73] The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution, B.A. Mamyrin, V.I. Karataev, D.V. Shmikk, and V.A. Zagulin, *Sov. Phys.-JETP* **37**, 45 (1973).
- [Masson71] Migration brownienne de cristallites sur une surface et relation avec l'épitaxie, A. Masson, J.J. Métois and R. Kern, *Surf. Sc.* **27**, 463 (1971).
- [Meakin83] Formation of fractal clusters and networks by irreversible Diffusion-Limited-Aggregation, P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1119 (1983).
- [Métois78] Experimental conditions to obtain clean graphite surfaces, J.J. Métois, J.C. Heyraud and Y. Takeda, *Thin Solid Films* **51**, 105 (1978).

- [Molares04] Fragmentation of nanowires driven by Rayleigh instability,  
M. E. Toimil Molares, A.G. Balogh, T.W. Cornelius, R. Neumann,  
C. Trautmann, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5337 (2004).
- [Morgenstern95] Brownian motion of vacancy islands on Ag(111),  
K. Morgenstern, G. Rosenfeld, B. Poelsema, and G. Comsa, *Phys.  
Rev. Lett.* **74**, 2058 (1995).
- [Mullins65] Surface-(interface-) and volume-diffusion contributions to morpho-  
logical changes driven by capillarity,  
F. A. Nichols and W. W. Mullins, *Trans. Metall. Soc. AIME* **233**,  
1840 (1965).
- [Nazzarro02] Influence of surface heterogeneities on the formation of diffusion-  
limited aggregates,  
M. Nazzarro, F. Nieto, A. J. Ramirez-Pastor, *Surf. Sc.* **497**, 275  
(2001).
- [Nesmeyanov63] Vapor pressure of the chemical elements,  
A.N. Nesmeyanov, *Elsevier Publishing Company* (1963).
- [Nichols65] Morphological changes of a surface of revolution due to capillarity-  
induced surface diffusion,  
F.A. Nichols and W.W. Mullins, *J. Appl. Phys.* **36**, 1826 (1965).
- [Nichols66] Coalescence of two spheres by surface diffusion,  
F.A. Nichols, *J. Appl. Phys.* **37**, 2805 (1966).
- [Noguera04] First principles studies of complex oxide surfaces and interfaces,  
C. Noguera, F. Finocchi and Jacek Goniakowski, *J. Phys. : Condens.  
Matter* **16**, S2509 (2004).
- [Olivi96] Sintering of mass fractals by surface diffusion or by viscous flow :  
numerical and scaling approaches in  $d = 2$ ,  
N. Olivi-Tran, R. Thouy and R. Jullien, *J. Phys. I France* **6**, 557  
(1996).
- [Olynick96] Trace oxygen effects on copper nanoparticle size and morphology,  
D.L. Olynick, J.M. Gibson, and R.S. Averbach, *Appl. Phys. Lett.*  
**68**, 343 (1996).
- [Overhauser53] Isothermal annealing effects in irradiated copper,  
A.W. Overhauser, *Phys. Rev.* **90**, 393 (1953).
- [Peleg01] Normal scaling in globally conserved interface-controlled coarsening  
of fractal clusters,  
A. Peleg, M. Conti, and B. Meerson, *Phys. Rev. E* **64**, 036127  
(2001).

- [Perez97] Cluster assembled materials : a novel class of nanostructured solids with original structures and properties,  
A. Perez, P. Mélinon, V. Dupuis, P. Jensen, B. Prevel, J. Tuillon, L. Bardotti, C. Martet, M. Treilleux, M. Broyer, M. Pellarin, J.L. Vaille, B. Palpant and J. Lermé, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **30**, 709 (1997).
- [Plateau73] Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires,  
J. Plateau, éd. Gauthier-Villars, Paris (1873).
- [Polop05] Oscillatory interaction between O impurities and Al adatoms on Al(111) and its effect on nucleation and growth,  
C. Polop, H. Hansen, W. Langenkamp, Z. Zhong, C. Busse, U. Linke, M. Kotrla, P.J. Feibelman, T. Michely, *Surf. Sc.* **575**, 89 (2005).
- [Rayleigh79] On the instability of jets,  
J.W.S. Rayleigh, *Proc. London Math. Soc.* **10**, 4 (1879).
- [Röder93] Building one- and two-dimensional nanostructures by diffusion-controlled aggregation at surfaces,  
H. Röder, E. Hahn, H. Brune, J.-P. Bucher and K. Klaus, *Nature* **366**, 141 (1993).
- [Sapoval91] Vibrations of fractal drums,  
B. Sapoval, Th. Gobron, and A. Margolina, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2974 (1991).
- [Satishkumar00] Synthesis of metal oxide nanorods using carbon nanotubes as templates,  
B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, Manashi Nath and C.N.R. Rao, *J. Mater. Chem.* **10**, 2115 (2000).
- [Sattler80] Generation of metal clusters containing from 2 to 500 atoms,  
K. Sattler, J. Mühlbach, and E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 821 (1980).
- [Savart33] Mémoires sur la constitution des veines liquides lancées par des orifices circulaires en mince paroi,  
F. Savart, *Ann. Chim. Phys.*, 1833.
- [Schmidt03-1] The stability of free and oxidized silver clusters,  
M. Schmidt, Ph. Cahuzac, and C. Bréchnignac, H.-P. Cheng, *J. Chem. Phys.* **118**, 10956 (2003).
- [Schmidt03-2] Oxygen and silver cluster : transition from chemisorption to oxidation,  
M. Schmidt, A. Masson, C. Bréchnignac, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 243401 (2003).

- [Scholl95] Diffusion of clusters of atoms and vacancies on surfaces and the dynamics of diffusion-driven coarsening,  
D.S. Scholl and R.T. Skodje, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3158 (1995).
- [Schulze80] Optical properties of silver microcrystals prepared by means of the gas aggregation technique,  
H. Abe, W. Schulze and B. Tesche, *Chem. Phys.* **47**, 95 (1980).
- [Seminarara04] Implantation of size-selected silver clusters into graphite,  
L. Seminarara, P. Convers, R. Monot, and W. Harbich, *Eur. Phys. J. D* **29**, 49 (2004).
- [Sempéré93] Scaling approach to sintering of fractal matter,  
R. Sempéré, D. Bourret, T. Woignier, J. Phalippou, and R. Jullien, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3307 (1993).
- [Sharon03] Coarsening of fractal viscous fingering patterns,  
E. Sharon, M. G. Moore, W. D. McCormick, and H. L. Swinney, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 205504 (2003).
- [Shchukin99] Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces,  
V. A. Shchukin and D. Bimberg, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1125 (1999).
- [Smalley83] Laser studies of metal cluster beams,  
R.E. Smalley, *Laser Chem.* **2**, 167 (1983).
- [Soler96] Cluster diffusion by evaporation-condensation,  
J.M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10540 (1996).
- [Sonder55] Effect of antimony impurity on self-diffusion of silver,  
E. Sonder, *Phys. Rev.* **100**, 1662 (1955).
- [Stegemann04] Crystallization of antimony nanoparticles : pattern formation and fractal growth,  
B. Stegemann, C. Ritter, B. Kaiser, and K. Rademann, *J. Phys. Chem. B* **108**, 14292 (2004).
- [Steigman39] The self-diffusion of copper,  
J. Steigman, W. Shockley and F.C. Nix, *Phys. Rev.* **56**, 13 (1939).
- [Sudraud79] Energy distribution of EHD emitted gold ions,  
P. Sudraud, C. Colliex and J. van de Walle, *J. Phys. Lett.* **40**, L207 (1979).
- [Thouy97] Fragmentation of two-dimensional mass fractals by surface-diffusion sintering,  
R. Thouy, N. Olivi-Tran, and R. Jullien, *Phys. Rev. B* **56**, 5321 (1997).

- [Tignères00] Nucléation réactive et transfert de charge comme sondes de la structure électronique des agrégats « métalliques »,  
I. Tignères, thèse de doctorat de l'Université de Cergy-Pontoise (2000).
- [Tomizuka56] Self-diffusion in silver,  
C.T. Tomizuka and E. Sonder, *Phys. Rev.* **103**, 1182 (1956).
- [Tsaafir01] Pearling instabilities of membrane tubes with anchored polymers,  
I. Tsaafir, D. Sagi, T. Arzi, M.-A. Guedeau-Boudeville, V. Frette, D. Kandel, and J. Stavans, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1138 (2001).
- [Valant00] Chemical compatibility between silver electrodes and low-firing binary-oxide compounds : conceptual study,  
M. Valant and D. Suvorov, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 2721 (2000).
- [Vandamme03] Scanning probe microscopy investigation of gold clusters deposited on atomically flat substrates,  
N. Vandamme, E. Janssens, F. Vanhoutte, P. Lievens, C. Van Haesendonck, *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, S2983 (2003).
- [Vicsek83] Fractal models for diffusion controlled aggregation,  
T. Vicsek, *J. Phys. A* **16**, L647 (1983).
- [Villain92] Terrace sizes in molecular beam epitaxy,  
J. Villain, A. Pimpinelli, L. Tang and D. Wolf, *J. Phys. I France* **2**, 2107 (1992).
- [Voter86] Classically exact overlayer dynamics : diffusion of rhodium clusters on Rh(100),  
A.F. Voter, *Phys. Rev. B* **34**, 6819 (1986).
- [Wagner64] Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth,  
R.S. Wagner, W.C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89 (1964).
- [Wang98] Nucleation and growth of Si nanowires from silicon oxide,  
N. Wang, Y.H. Tang, Y.F. Zhang, C.S. Lee, and S.T. Lee, *Phys. Rev. B* **58**, R16024 (1998).
- [Web] <http://perso.wanadoo.fr/rondi/techoueyre/gouttes/>
- [Wen94] Diffusion of large two-dimensional Ag clusters on Ag(100),  
J.-M. Wen, S.-L. Chang, J.W. Burnett, J.W. Evans, and P.A. Thiel, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2591 (1994).
- [Wenda90] Phase diagram of the  $V_2O_5 - MoO_3 - Ag_2O$  system. II. Phase diagram of  $MoO_3 - Ag_2O$  system,  
E. Wenda, *J. Thermal Anal.* **36**, 1417 (1990).
- [Wenda98] High temperature reactions in the  $MoO_3 - Ag_2O$  system,  
E. Wenda, *J. Thermal Anal.* **53**, 861 (1998).

- [Whiskers58] Growth and perfection of crystals.  
Proceedings of an international conference on crystal growth (New-York, 27-29 août 1958), édité par R. H. Doremus, B. W. Roberts, D. Turnbull, éd. Wiley (1958).
- [Wiley55] Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution,  
W.C. Wiley and I.H. Mac Laren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- [Witten81] Diffusion-Limited-Aggregation, a kinetic critical phenomenon,  
T.A. Witten and L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1400 (1981).
- [Wronski67] The size dependence of the melting point of small particles of tin,  
C.R.M. Wronski, *Br. J. Appl. Phys.* **18**, 1731 (1967).
- [Wulf01] G. Wulf, *Z. Kris.* **34**, 449 (1901).
- [Yoon97] Dépôt d'agrégats préformés : étude de la croissance de formes d'équilibre et hors équilibre, de leur fragmentation par microscopie, modélisation et simulation.  
B. Yoon, Thèse de doctorat de l'université Paris XI Orsay (1997).
- [Yoon99] Morphology control of the supported islands grown from soft-landed clusters,  
B. Yoon, V. M. Akulin, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, A. Masson, C. Mory, C. Colliex, C. Bréchnignac, *Surf. Sc.* **443**, 76 (1999).
- [Zhang99] One-dimensional growth mechanism of crystalline silicon nanowires,  
Y.F. Zhang, Y.H. Tang, N. Wang, C.S. Lee, I. Bello, S.T. Lee, *J. Cryst. Growth* **197**, 136 (1999).