



HAL
open science

Etude de matériaux nanostructurés préparés par faisceaux d'ions

David Babonneau

► **To cite this version:**

David Babonneau. Etude de matériaux nanostructurés préparés par faisceaux d'ions. Physique [physics]. Université de Poitiers, 2009. tel-00402251

HAL Id: tel-00402251

<https://theses.hal.science/tel-00402251>

Submitted on 7 Jul 2009

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.

MÉMOIRE

pour l'obtention de

L'Habilitation à Diriger des Recherches

Spécialité : Physique.

Secteur de Recherche : Milieux denses, matériaux et composants.

présenté par

David BABONNEAU

Etude de matériaux nanostructurés préparés par faisceaux d'ions

Soutenu le 3 juillet 2009

Composition du jury

<i>Président</i>	Michel Jaouen, Professeur – Université de Poitiers (PHYMAT, Poitiers)
<i>Rapporteurs</i>	Yves Borensztein, Directeur de Recherche – CNRS (INSP, Paris) Alain Claverie, Directeur de Recherche – CNRS (CEMES, Toulouse) Alain Gibaud, Professeur – Université du Maine (LPEC, Le Mans)
<i>Examineurs</i>	Philippe Goudeau, Directeur de Recherche – CNRS (PHYMAT, Poitiers) Christian Ricolleau, Professeur – Université Paris-Diderot (MPQ, Paris)

Table des matières

Préambule	v
Curriculum Vitæ	ix
Production scientifique	xiii

Partie I La diffusion centrale des rayons X en incidence rasante

Introduction	3
1 Aspects théoriques et concepts de base	5
1.1 Rayons X en incidence rasante	5
1.1.1 Cas d'un milieu semi-infini	5
1.1.2 Cas d'un milieu stratifié	7
1.2 Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante	9
1.2.1 Généralités	9
1.2.2 Approche cinématique de la diffusion centrale	10
1.2.3 Théorie DWBA pour un îlot supporté	10
1.2.4 Théorie DWBA pour des objets enterrés	12

2	Application à l'étude de nanostructures enterrées	17
2.1	Défauts induits par implantation d'hélium et de néon dans le silicium	17
2.1.1	Contexte de l'étude et approche expérimentale	17
2.1.2	Défauts induits par implantation d'hélium à basse température	18
2.1.3	Défauts induits par implantation d'hélium à haute température	20
2.1.4	Défauts induits par implantation de néon	22
2.2	Nanoparticules métalliques dispersées dans des matrices de carbone	22
2.2.1	Contexte de l'étude et approche expérimentale	22
2.2.2	Film nanocomposite Cu-C élaboré par co-pulvérisation	23
2.2.3	Film nanocomposite Au-C élaboré par pulvérisation alternée	24
	Conclusion et perspectives	29

Partie II Films minces et nanostructures magnétiques

	Introduction	35
3	Films minces nanocomposites Fe-BN	37
3.1	Approche expérimentale	37
3.2	Analyse structurale des films Fe-BN par GISAXS	38
3.3	Etude quantitative de l'organisation spatiale par TEM	40
3.3.1	Méthode de la fonction d'auto-corrélation locale	40
3.3.2	Résultats	41
3.4	Etude de l'ordre atomique local	43
3.5	Propriétés magnétiques	46

4 Multicouches granulaires FePt/C	49
4.1 Contexte de l'étude et approche expérimentale	49
4.2 Analyse structurale	51
4.2.1 Caractérisations <i>post-mortem</i> des multicouches FePt/C	51
4.2.2 Mesures <i>in situ</i> par diffusion des rayons X aux petits et grands angles	53
4.3 Propriétés magnétiques	56
4.3.1 Mesures par magnétomètre à SQUID	56
4.3.2 Mesures de dichroïsme circulaire magnétique des rayons X	57
Conclusion et perspectives	59

Partie III Croissance et réponse optique de nanoparticules d'argent

Introduction	63
5 Etude de la morphologie de nanoparticules d'argent enterrées	65
5.1 Films minces nanocomposites Ag-BN	65
5.1.1 Cadre de l'étude et approche expérimentale	65
5.1.2 Analyse structurale des films Ag-BN par GISAXS	66
5.1.3 Propriétés optiques des films Ag-BN	66
5.2 Etude de tricouches BN/Ag/BN et Si ₃ N ₄ /Ag/Si ₃ N ₄	68
5.2.1 Cadre de l'étude et approche expérimentale	68
5.2.2 Propriétés structurales	69
5.2.3 Propriétés optiques	71
5.3 Etude des effets de recouvrement	72
5.3.1 Cadre de l'étude et approche expérimentale	72
5.3.2 Etude structurale des bicouches Ag/BN, Ag/Al ₂ O ₃ et Ag/Y ₂ O ₃	72
5.3.3 Propriétés optiques des bicouches Ag/BN, Ag/Al ₂ O ₃ et Ag/Y ₂ O ₃	76
5.4 Etude de la rugosité corrélée par GISAXS	78
5.4.1 Position du problème	78
5.4.2 Résultats	78

6 Croissance auto-organisée de nanoparticules d'argent	81
6.1 Introduction	81
6.2 Organisation de nanoparticules d'argent sur des surfaces facettées	82
6.2.1 Description des substrats et séquence de dépôt	82
6.2.2 Géométrie mode « plan »	83
6.2.3 Géométrie mode « terrasses »	86
6.2.4 Géométrie mode « marches »	87
6.3 Organisation de nanoparticules d'argent sur des surfaces nanostructurées par gravure ionique	88
6.3.1 Contexte de l'étude	88
6.3.2 Préparation et analyse structurale des surfaces gravées	89
6.3.3 Dépôt d'argent sur une surface d' Al_2O_3 gravée aux ions Xe^+	91
Conclusion et perspectives	95

Annexes

A Calcul des amplitudes du champ électrique : le formalisme matriciel	101
B Facteur de forme et facteur de structure	105
B.1 Expression du facteur de forme	105
B.2 Expression du facteur de structure	108
C Sélection de publications	111
Bibliographie	187

Préambule

La rédaction de ce mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches intervient dix ans après la soutenance de ma thèse et sept ans après mon recrutement au CNRS en qualité de Chargé de Recherche. Dès lors, mon activité professionnelle s'est petit à petit enrichie de nouvelles responsabilités scientifiques ou administratives, toutes plus passionnantes les unes que les autres, et qui font tout l'attrait du métier de chercheur. Ce mémoire est donc l'occasion de mesurer le chemin parcouru et de faire le point sur ces activités.

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit s'étend sur une période comprise entre octobre 2001 et décembre 2008. Il m'a cependant paru nécessaire de profiter de ce préambule pour rappeler brièvement les principales étapes qui ont précédées cette période, puisque l'expérience acquise a servi de point de départ pour les recherches que j'ai pu effectuer pendant les années qui ont suivi.

Thèse au Laboratoire de Métallurgie Physique, Poitiers (1996–1999)

Mes premiers contacts avec la recherche académique ont eu lieu au cours de mon stage de DEA au Laboratoire de Métallurgie Physique (LMP) sous la direction du Dr. A. Naudon. Ce travail s'est poursuivi dans le cadre d'une thèse intitulée : « *Elaboration par copulvérisation de couches minces d'agrégats métalliques encapsulés dans des matrices de carbone. Etude microstructurale par microscopie et diffusion centrale des rayons X en incidence rasante* ». Ce long titre résume assez bien les deux points forts de ce travail centré d'une part sur la croissance et la caractérisation structurale de films minces nanocomposites (Cu-C, Ag-C, Pt-C et Fe-C) et d'autre part sur la diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS). Mon expérience de cette technique, alors émergente et qui connaît maintenant un essor considérable, est un point essentiel de ma formation doctorale car elle est à l'origine de nombreuses collaborations que j'ai pu développer jusqu'à ce jour et de mon implication auprès des grands instruments.

Post-doctorat à l'Unité Mixte de Physique CNRS/Thomson-CSF, Orsay (1999)

A la fin de ma thèse, ma recherche s'est nettement orientée vers l'étude des propriétés physiques de films minces nanocomposites. J'ai d'abord profité d'un séjour de neuf mois dans le groupe du Pr. A. Fert (Unité Mixte de Physique CNRS/Thomson-CSF) pour étudier les propriétés magnétiques de films minces Fe-C élaborés par pulvérisation ionique au cours de ma thèse. Ce travail a été encadré par le Dr. F. Petroff avec qui j'ai toujours gardé des liens étroits et enrichissants pour la suite de ma carrière.

Post-doctorats à l'Institut de Physique de Bâle et à l'Institut d'Optique de Madrid (2000–2001)

Après dix mois passés au Centre d'Analyse de Défense de la DGA (Arcueil) pour accomplir mon service militaire comme scientifique du contingent, j'ai effectué un cours séjour de deux mois dans le groupe du Pr. P. Oelhafen de l'Institut de Physique de Bâle. A cette occasion, j'ai mis à profit mes connaissances en GISAXS pour étudier la morphologie de nanoparticules d'or et d'argent noyées dans des matrices de carbone amorphe hydrogéné. A cette époque, j'ai aussi commencé à m'intéresser aux aspects « simulation et modélisation » de l'intensité diffusée qui ont pris par la suite une part importante dans mon activité de recherche.

A partir de novembre 2000, j'ai bénéficié d'une bourse européenne Marie Curie à l'Institut d'Optique de Madrid dans le cadre d'un projet portant sur l'étude des propriétés optiques linéaires et non-linéaires de films minces nanocomposites ($\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$) élaborés par ablation laser pulsée. Ce travail, encadré par le Dr. J. Gonzalo, m'a permis de me familiariser avec un nouveau domaine – la nanoplasmonique – et de nouvelles techniques d'élaboration et de caractérisation. J'ai ainsi pu revenir au LMP avec davantage de cordes à mon arc et une vision plus large de la communauté internationale des « nanosciences ».

Et depuis . . .

A l'issue de ce stage post-doctoral à Madrid, j'ai donc pris mes fonctions de Chargé de Recherche au LMP, devenu Laboratoire de Physique des Matériaux (PHYMAT) en janvier 2008. Actuellement, j'exerce mon activité de recherche au sein de l'équipe « Films Minces Nanostructurés » dont le fil conducteur est la synthèse par faisceaux d'ions de matériaux nanostructurés nouveaux et originaux, la caractérisation précise de leur structure à différentes échelles, et l'étude de leurs propriétés physiques. Plus précisément, mon activité de recherche s'inscrit dans le cadre de la thématique « Nanoparticules et nanostructures » qui regroupe actuellement quatre permanents (trois enseignants-chercheurs et moi-même) et qui vise à contrôler la croissance et les propriétés optiques ou magnétiques de nano-objets métalliques dispersés dans des films minces. Dans ce contexte, la démarche scientifique que nous privilégions va dans le sens d'une description fine de la « structure » des nanomatériaux car c'est le lien évident entre les aspects « croissance » et « propriétés physiques ». Un effort particulier est donc fait pour combiner les potentialités de nombreuses techniques de caractérisation et pour analyser voire modéliser les données obtenues.

En plus du noyau dur de quatre permanents, des doctorants et stagiaires, des ingénieurs et techniciens, ainsi que des collègues spécialistes de leur domaine ont largement contribué au développement de cette thématique. Les résultats présentés dans ce manuscrit résultent donc d'un travail d'équipe et, le plus souvent, j'ai choisi d'employer la première personne du pluriel pour rendre compte de ce travail d'équipe. Par ailleurs, même si je suis conscient que l'Habilitation à Diriger des Recherches ne doit pas être considérée comme un second doctorat, j'ai fait le choix de rendre compte de façon assez détaillée des différents sujets sur lesquels je me suis investi plutôt que de fournir une simple compilation de publications.

Après la présentation de mon Curriculum Vitæ et de ma production scientifique, ce mé-

moire s'articule donc autour de trois thèmes scientifiques qui sont présentés indépendamment mais qui sont néanmoins étroitement liés et complémentaires.

- La première partie est consacrée à la diffusion centrale des rayons X en incidence rasante dont l'utilisation et le développement ne correspondent pas à mon activité principale mais représentent, d'une certaine manière, le dénominateur commun de l'ensemble de mes travaux. Cette activité trouve d'une part un intérêt pour le développement des thèmes de recherche propres à notre groupe. Elle génère d'autre part de multiples collaborations, internes ou externes au PHYMAT, qui ont fait l'objet de 19 publications depuis 2002.
- La deuxième partie concerne l'étude des propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules de fer et d'alliage FePt dispersées dans des matrices de carbone et de nitrure de bore. Cette activité est le prolongement direct de mon travail de thèse et de mon séjour post-doctoral à Orsay. Elle s'appuie sur de fortes collaborations extérieures et les travaux ont donné lieu à 8 publications. Par ailleurs, à travers cette thématique, nous participons au GDR « Nanoalliages » animé par C. Ricolleau (Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, Paris) et C. Mottet (Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille).
- La troisième partie est centrée sur l'activité principale du groupe « Nanoparticules et nanostructures » du PHYMAT portant sur l'étude des propriétés structurales et optiques de nanoparticules d'argent dispersées dans des matrices diélectriques. Récemment, cette activité s'est enrichie d'un nouvel aspect : la nanostructuration de surfaces diélectriques pour réaliser la croissance auto-organisée de nanoparticules métalliques. L'ensemble de ces travaux a donné lieu à 14 publications et a fait l'objet des thèses de J. Toudert (2002–2005) et de D. Lantiat (2005–2008) que j'ai co-encadrées avec S. Camelio et T. Girardeau. Ils se poursuivent actuellement dans le cadre de la thèse de V. Antad que je co-encadre avec L. Simonot.

Des activités de recherche que j'ai pu développer ces dernières années découlent assez naturellement des perspectives qui sont présentées à la fin de chaque partie de ce mémoire. Enfin, une partie du formalisme nécessaire à l'interprétation des données de GISAXS ainsi qu'une sélection de publications postérieures à ma thèse figurent en Annexes.

Curriculum Vitæ

Dr. David BABONNEAU

Laboratoire de Physique des Matériaux (PHYMAT)
UMR 6630 CNRS, Université de Poitiers
SP2MI, Bvd Marie & Pierre Curie, BP 30179
86962 Futuroscope Chasseneuil Cedex, France
Tél : +33 5 49 49 67 25 / Fax : +33 5 49 49 66 92
E-mail : david.babonneau@univ-poitiers.fr

Né le 19 juillet 1974

Nationalité Française
Vie maritale
2 enfants

Formation et carrière

- > **Oct. 2005** Chargé de Recherche CNRS 1^{ère} classe au LMP (puis PHYMAT), Poitiers, France.

- 2001–2005** Chargé de Recherche CNRS 2^{ème} classe au LMP, Poitiers, France.

- 2000–2001** (11 mois) Post-doctorat à l'Institut d'Optique "Daza de Valdés" dans le groupe du Dr. C. N. Afonso, Madrid, Espagne.

- 2000** (2 mois) Post-doctorat à l'Institut de Physique dans le groupe du Pr. P. Oelhafen, Bâle, Suisse.

- 1999–2000** (10 mois) Scientifique du contingent au Centre d'Analyse de Défense de la DGA, Arcueil, France.

- 1999** (9 mois) Post-doctorat à l'UMR CNRS/Thomson-CSF dans le groupe du Pr. A. Fert, Orsay, France.

- 1996–1999** Doctorat en Sciences des Matériaux à l'Université de Poitiers sous la direction du Dr. A. Naudon; thèse soutenue le 20 janvier 1999 sur le thème : « *Elaboration par copulvérisation de couches minces d'agrégats métalliques encapsulés dans des matrices de carbone. Etude microstructurale par microscopie et diffusion centrale des rayons X en incidence rasante.* »

- 1995–1996** DEA de Sciences des Matériaux, Université de Poitiers.

- 1993–1995** Licence et Maîtrise de Physique, Université de Rennes I.

- 1991–1993** DEUG Sciences et Structures de la Matière, Université Paris-Sud XI.

Activités d'encadrement

- 2008–2011** THÈSE DE VIVEK ANTAD.
Co-encadrement (20 %) avec Lionel Simonot.
▷ « Etude de la croissance de nanoparticules métalliques par mesures optiques in-situ ».
- 2008**
(5 mois) STAGE DE MASTER 2^{ÈME} ANNÉE DE BAKARY DIABY.
Co-encadrement (50 %) avec Lionel Simonot.
▷ « Etude des résonances plasmons de surface de particules nanométriques par mesures optiques in-situ ».
- 2005–2008** THÈSE DE DAVID LANTIAT.
Co-encadrement (50 %) avec Sophie Camelio.
▷ « Morphologie et auto-organisation de nanoparticules d'argent dispersées dans des matrices diélectriques : influence sur les propriétés optiques ».
- 2005**
(6 mois) STAGE DE MASTER 2^{ÈME} ANNÉE DE DAVID LANTIAT.
Co-encadrement (50 %) avec Sophie Camelio.
▷ « Organisation d'agrégats d'argent sur des surfaces nanostructurées : influence sur les propriétés optiques ».
- 2004**
(4 mois) STAGE DE MAÎTRISE D'ALEXANDRE BERNAUDEAU.
▷ « La diffusion centrale des rayons X en incidence rasante : simulations et expériences ».
- 2002–2005** THÈSE DE JOHANN TOUDERT.
Co-encadrement (33 %) avec Thierry Girardeau et Sophie Camelio.
▷ « Croissance, nanostructure et réponse optique de films minces d'agrégats d'argent dans des matrices diélectriques ».
- 2002**
(6 mois) STAGE DE DEA DE JOHANN TOUDERT.
Co-encadrement (33 %) avec Thierry Girardeau et Sophie Camelio.
▷ « Agrégats d'argent dans une matrice diélectrique de Si_3N_4 : influence de la morphologie des agrégats sur les propriétés optiques ».

Participation à des Jurys de thèse

- 2008** THÈSE DE DAVID LANTIAT, PHYMAT, POITIERS.
▷ « Morphologie et auto-organisation de nanoparticules d'argent dispersées dans des matrices diélectriques : influence sur les propriétés optiques ».
- 2006** THÈSE DE ROMAIN BACHELET, SPCTS, LIMOGES.
▷ « Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt ».
- 2005** THÈSE DE JOHANN TOUDERT, LMP, POITIERS.
▷ « Croissance, nanostructure et réponse optique de films minces d'agrégats d'argent dans des matrices diélectriques ».

Activités d'enseignement

- 2008**
(10h30) FORMATION PERMANENTE CNRS (DÉLÉGATION ALPES).
▷ Cours et travaux dirigés « GISAXS et nanomatériaux inorganiques ».
- 2003–2004**
(28h) VACATIONS À L'UNIVERSITÉ DE POITIERS.
▷ Travaux pratiques de techniques de rayons X en 2^{ème} année d'IUP Génie des Matériaux.
- 1999–2000**
(12h) VACATIONS À L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD XI.
▷ Travaux dirigés de Projet Professionnel en 1^{ère} année de DEUG A.
- 1998–1999**
(36h) VACATIONS À L'UNIVERSITÉ DE POITIERS.
▷ Travaux pratiques de techniques de rayons X en 2^{ème} année d'IUP Génie des Matériaux.
- 1997–1998**
(78h) VACATIONS À L'UNIVERSITÉ DE POITIERS.
▷ Travaux pratiques de techniques de rayons X en 2^{ème} année d'IUP Génie des Matériaux.
▷ Travaux pratiques de vibrations en Licence de Physique.
▷ Travaux pratiques d'électromagnétisme en 2^{ème} de DEUG Sciences de la Matière.
- 1996–1997**
(96h) VACATIONS À L'UNIVERSITÉ DE POITIERS.
▷ Travaux pratiques de techniques de rayons X en 2^{ème} année d'IUP Génie des Matériaux.
▷ Travaux pratiques de vibrations en Licence de Physique.
▷ Travaux pratiques d'électromagnétisme en 2^{ème} de DEUG Sciences de la Matière.

Organisation de conférences

- Co-organisateur avec A. Schüler et M. Balden du symposium « Carbon-based nanostructured composite films » (European Materials Research Society Spring Meeting) en 2008.
- Membre du comité scientifique du symposium « Protective coatings and thin films » (European Materials Research Society Spring Meeting) en 2007 et 2009.

Activités éditoriales

- Rapporteur régulier dans une quinzaine de revues internationales de physique.
- Editeur invité du No. spécial de la revue Solid State Sciences consacré aux actes du symposium « Carbon-based nanostructured composite films » (European Materials Research Society Spring Meeting 2008).

Diffusion de la culture scientifique

- Participation à la manifestation « Place aux Sciences » organisée à Poitiers du 14 au 16 octobre 2005 à l’occasion de la 14^{ème} édition de la Fête de la Science.
- Participation aux XIII^{ème} Rencontres CNRS « Sciences et Citoyens » organisées au Futuroscope du 24 au 26 octobre 2003.
- Participation à une table ronde organisée à l’Espace Mendès France de Poitiers le 13 mars 2002 sur le thème : « Etre Physicien pour quoi faire ? »

Autres activités scientifiques ou administratives

- Membre élu de la section 5 du Comité National depuis septembre 2008 (webmaster).
- Membre du comité de programme des lignes CRG (synchrotron ESRF) depuis novembre 2007.
- Membre élu du conseil de laboratoire PHYMAT depuis octobre 2007.
- Membre du comité de la ligne SWING (synchrotron SOLEIL) (2004–2007).
- Membre de la commission de spécialistes de la 28^{ème} section de l’Université de Nantes (2004–2007).
- Membre de la commission de spécialistes des sections 28/30 de l’Université de Poitiers – ENSMA (2003–2008).
- « Personne Compétente en Radioprotection » au LMP (puis PHYMAT) depuis avril 2003.
- Participant à la formation HERCULES (Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems), Grenoble, février–avril 1998.
- Président de l’Association des Etudiants en Sciences des Matériaux de Poitiers (1997–1998).

Production scientifique

Statistiques de publication

Nombre total de publications	59
Publications dans des revues internationales à comité de lecture	36
Actes de colloques à comité de lecture	20
Publications dans des revues sans comité	2
Chapitres d'ouvrages	1

Nombre total de communications	94
Conférences invitées dans des congrès internationaux	6
Séminaires invités	3
Communications à des congrès, symposium, workshops (orales)	36
Communications à des congrès, symposium, workshops (affiches)	49

Publications dans des revues internationales à comité de lecture

1. *Substrate effect on the surface diffusion assisted phase separation during the growth of C :Ni nanocomposite films.*
G. Abrasonis, G. J. Kovacs, A. Mücklich, S. Zhou, **D. Babonneau**, A. Martinavičius, M. Berndt, F. Munnik, M. Vinnichenko, K. H. Heinig, J. Grenzer, A. Kolitsch et W. Möller
The Journal of Physical Chemistry (à paraître).
2. *Influence of the polymeric porogen on porosity and on mechanical properties of spin coated ultra low k dielectrics.*
V. Jousseau, G. Rolland, **D. Babonneau** et J. P. Simon
Thin Solid Films (à paraître).
3. *Anomalous grazing incidence small-angle X-ray scattering of carbon-encapsulated Au and Cu clusters.*
J. P. Simon, **D. Babonneau**, M. Drouet et O. Lyon
Journal of Applied Crystallography **42** (2009) 312–322.
4. *Quantitative modelling of the surface plasmon resonances of metal nanoclusters sandwiched between dielectric layers : the influence of nanocluster size, shape and organization.*
J. Toudert, **D. Babonneau**, L. Simonot, S. Camelio et T. Girardeau
Nanotechnology **19** (2008) 125709/1–10.

5. *Effects of thermal annealing on C/FePt granular multilayers : in situ and ex situ studies.*
D. Babonneau, G. Abadias, J. Toudert, T. Girardeau, E. Fonda, J. S. Micha et F. Petroff
Journal of Physics : Condensed Matter **20** (2008) 035218/1–10.
6. *Evidence for capping-layer effects on the morphology and plasmon excitation of Ag nanoparticles.*
D. Lantiat, **D. Babonneau**, S. Camelio, F. Pailloux et M. F. Denanot
Journal of Applied Physics **102** (2007) 113518/1–5.
7. *The effect of the substrate temperature on extended defects created by hydrogen implantation in germanium.*
M. L. David, F. Pailloux, **D. Babonneau**, M. Drouet, J. F. Barbot, E. Simoen et C. Claeys
Journal of Applied Physics **102** (2007) 096101/1–3.
8. *Structural study of nanoporous ultra low-k dielectrics using complementary techniques : ellipsometric porosimetry, X-ray reflectivity and grazing incidence small-angle X-ray scattering.*
V. Jousseau, G. Rolland, **D. Babonneau** et J. P. Simon
Applied Surface Science **254** (2007) 473–479.
9. *Spin and orbital magnetic moments in carbon-encapsulated Fe₅₀Pt₅₀ nanoparticles.*
N. Jaouen, **D. Babonneau**, J. M. Tonnerre, D. Carbone, F. Wilhelm, A. Rogalev, T. K. Johal et G. van der Laan
Physical Review B **76** (2007) 104421/1–5.
Publié dans Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology **16** (14).
10. *Self-organized growth and optical properties of silver nanoparticle chains and stripes.*
S. Camelio, **D. Babonneau**, D. Lantiat et L. Simonot
Europhysics Letters **79** (2007) 47002/1–6.
11. *Using ion beams to tune the nanostructure and optical response of co-deposited Ag :BN thin films.*
J. Toudert, **D. Babonneau**, S. Camelio, T. Girardeau, F. Yubero, J. P. Espinos et A. R. Gonzalez-Elipe
Journal of Physics D : Applied Physics **40** (2007) 4614–4620.
12. *Optical evidence for reactive processes when embedding Cu nanoparticles in Al₂O₃ by pulsed laser deposition.*
R. Serna, A. Suárez-García, C. N. Afonso et **D. Babonneau**
Nanotechnology **17** (2006) 4588–4593.
13. *Structural and magnetic properties of CoPt mixed clusters.*
L. Favre, V. Dupuis, E. Bernstein, P. Mélinon, A. Perez, S. Stanescu, T. Epicier, J. P. Simon, **D. Babonneau**, J. M. Tonnerre et J. L. Hodeau
Physical Review B **74** (2006) 014439/1–9.
14. *Grazing incidence small-angle x-ray scattering from defects induced by helium implantation in silicon.*
D. Babonneau, M. F. Beaufort, A. Declémy, J. F. Barbot et J. P. Simon
Journal of Applied Physics **99** (2006) 113507/1–6.
15. *Morphology and surface-plasmon resonance of silver nanoclusters sandwiched between Si₃N₄ and BN layers.*
J. Toudert, S. Camelio, **D. Babonneau**, M. F. Denanot, T. Girardeau, J. P. Espinos, F. Yubero et A. R. Gonzalez-Elipe
Journal of Applied Physics **98** (2005) 114316/1–10.

-
16. *Negative differential magnetization for Ni nanoparticles in Al.*
E. Fonda, S. R. Teixeira, J. Geshev, **D. Babonneau**, F. Pailloux et A. Traverse
Physical Review B **71** (2005) 184411/1–9.
Publié dans Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology **11** (22).
 17. *Competing processes during the production of metal nanoparticles by pulsed laser deposition.*
J. Gonzalo, A. Perea, **D. Babonneau**, C. N. Afonso, N. Beer, J. P. Barnes, A. K. Petford-Long,
D. E. Hole et P. D. Townsend
Physical Review B **71** (2005) 125420/1–8.
 18. *Spontaneous organization of columnar nanoparticles in Fe-BN nanocomposite films.*
D. Babonneau, F. Pailloux, J. P. Eymery, M. F. Denanot, P. Guérin, E. Fonda et O. Lyon
Physical Review B **71** (2005) 035430/1–13.
 19. *Tailoring of the optical properties of Ag :Si₃N₄ nanocermetes by changes of the cluster morphology.*
S. Camelio, J. Toudert, **D. Babonneau** et T. Girardeau
Applied Physics B **80** (2005) 89–96.
 20. *Optical response of mixed Ag-Cu nanocrystals produced by pulsed laser deposition.*
J. Gonzalo, **D. Babonneau**, C. N. Afonso et J. P. Barnes
Journal of Applied Physics **96** (2004) 5163–5168.
 21. *Structural characteristics of copper/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by microwave plasma-assisted deposition processes from methane-argon and acetylene argon gas mixtures.*
F. Thiéry, Y. Pauleau, J. J. Grob et **D. Babonneau**
Thin Solid Films **466** (2004) 10–15.
 22. *Morphological and interaction effects on the surface plasmon resonance of metal nanoparticles.*
J. Gonzalo, R. Serna, J. Solís, **D. Babonneau** et C. N. Afonso
Journal of Physics : Condensed Matter **15** (2003) S3001–S3010.
 23. *Nanostructure and magnetic properties of BN-encapsulated Fe(B) and Fe₂N nanoparticles prepared by dual ion-beam sputtering.*
D. Babonneau, M. Jaouen, M. F. Denanot, P. Guérin et F. Petroff
Applied Physics Letters **82** (2003) 3056–3058.
 24. *Optical and structural properties of Ag-Si₃N₄ nanocermetes prepared by means of ion-beam sputtering in alternate and codeposition modes.*
S. Camelio, **D. Babonneau**, T. Girardeau, J. Toudert, F. Lignou, M. F. Denanot, N. Maître,
A. Barranco et P. Guérin
Applied Optics **42** (2003) 674–681.
 25. *Effect of the oxygen pressure on the optical and structural properties of Cu :Al₂O₃ nanocomposite films.*
R. Serna, **D. Babonneau**, A. Suárez-García, C. N. Afonso, E. Fonda, A. Travesre, A. Naudon
et D. E. Hole
Physical Review B **66** (2002) 205402/1–10.
 26. *Morphology and size distribution of gold nanoclusters in a-C :H films studied by grazing incidence small-angle x-ray scattering.*
D. Babonneau, I. R. Videnović, M. G. Garnier et P. Oelhafen
Physical Review B **63** (2001) 195401/1–5.
Publié dans Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology **3** (20).

27. *Quantitative optical determination of the shape of Cu nanocrystals in a composite film.*
J. Gonzalo, R. Serna, C. N. Afonso, J. Bosbach, T. Wenzel, F. Stietz, F. Träger, **D. Babonneau**
et D. E. Hole
Journal of Applied Physics **89** (2001) 5734–5738.
Publié dans Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology 3 (20).
28. *Structural study of 3D-hexagonal mesoporous spin-coated sol-gel films.*
S. Besson, T. Gacoin, C. Jacquiod, C. Ricolleau, **D. Babonneau** et J. P. Boilot
Journal of Materials Chemistry **10** (2000) 1331–1336.
29. *Evidence for a self-organized growth in granular Co/Al₂O₃ multilayers.*
D. Babonneau, F. Petroff, J. L. Maurice, F. Fettar, A. Vaurès et A. Naudon
Applied Physics Letters **76** (2000) 2892–2894.
30. *Structural and magnetic properties of Fe_x-C_{1-x} nanocomposite thin films.*
D. Babonneau, J. Briatico, F. Petroff, T. Cabioc'h et A. Naudon
Journal of Applied Physics **87** (2000) 3432–3443.
Publié dans Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology 1 (11).
31. *Morphological characterization of ion-sputtered C-Ag, C/C-Ag and Ag/C films by GISAXS.*
D. Babonneau, A. Naudon, D. Thiaudière et S. Lequien
Journal of Applied Crystallography **32** (1999) 226–233.
32. *Co-sputtering C-Cu thin film synthesis : microstructural study of copper precipitates encapsulated into a carbon matrix.*
T. Cabioc'h, A. Naudon, M. Jaouen, D. Thiaudière et **D. Babonneau**
Philosophical Magazine B **79** (1999) 501–516.
33. *Microstructural study of a C-Fe alloy synthesized by ion-beam sputtering co-deposition.*
D. Babonneau, T. Cabioc'h, M. F. Denanot et A. Naudon
Applied Physics Letters **74** (1999) 800–802.
34. *Silver nanoparticles encapsulated in carbon cages obtained by co-sputtering of the metal and graphite.*
D. Babonneau, T. Cabioc'h, A. Naudon, J. C. Girard et M. F. Denanot
Surface Science **409** (1998) 358–371.
35. *Chemical and morphological characterization of Pd aggregates grown by plasma sputter deposition.*
A. L. Thomann, P. Brault, J. P. Rozenbaum, C. Andreazza-Vignole, P. Andreazza, H. Estrade-Szwarcopf, B. Rousseau, **D. Babonneau** et G. Blondiaux
Journal of Physics D : Applied Physics **30** (1997) 3197–3202.
36. *Characterization of aggregates in very thin layers by small-angle X-ray scattering using grazing incidence.*
A. Naudon et **D. Babonneau**
Zeitschrift für Metallkunde **88** (1997) 596–600.

Chapitres d'ouvrages

1. *Dispersion dans les solides.*
D. Babonneau dans « Les nanosciences (tome 2) : Nanomatériaux et nanochimie », sous la direction de M. Lahmani, C. Bréchnignac et P. Houdy (Editions Belin, 2006).
Lauréat du Prix ROBERVAL « Enseignement Supérieur » 2008.

Actes de colloques à comité de lecture

1. *Gold and silver nanoparticles embedded in dielectric-capping layers studied by HAADF-STEM.*
D. Babonneau, D. Lantiat, S. Camelio, J. Toudert, L. Simonot, F. Pailloux, M. F. Denanot et T. Girardeau
X^{ème} Colloque de la Société Française des Microscopies, Grenoble, 5–8 juin 2007.
European Physical Journal – Applied Physics **44** (2008) 3–9.
2. *Extended defects created by light ion implantation in Ge.*
M. L. David, J. F. Barbot, S. Rousselet, F. Pailloux, **D. Babonneau**, M. F. Beaufort, L. Pizzagalli, M. Drouet, E. R. Simoen et C. Claeys
214th Meeting of The Electrochemical Society, Honolulu (USA), 12–17 octobre 2008.
ECS Transactions **16** (2008) 163–175.
3. *Structure and magnetic properties of C/FePt granular multilayers prepared by ion-beam sputtering.*
D. Babonneau, F. Pailloux, G. Abadias, F. Petroff, N. P. Barradas et E. Alves
European Materials Research Society Fall Meeting, Varsovie (Pologne), 4–8 septembre 2006.
Reviews on Advanced Materials Science **15** (2007) 198–207.
4. *Self-organization and optical response of silver nanoparticles dispersed in a dielectric matrix.*
D. Lantiat, J. Toudert, **D. Babonneau**, S. Camelio, C. Tromas et L. Simonot
European Materials Research Society Fall Meeting, Varsovie (Pologne), 4–8 septembre 2006.
Reviews on Advanced Materials Science **15** (2007) 150–157.
5. *GISAXS study of cavities and {113} defects induced by neon and helium implantation in silicon.*
D. Babonneau, S. Peripolli, M. F. Beaufort, J. F. Barbot et J. P. Simon
XIIIth International Conference on Small-Angle Scattering, Kyoto (Japon), 9–13 juillet 2006.
Journal of Applied Crystallography **40** (2007) s350–s354.
6. *Relations between the optical properties of Cu-Ag :Si₃N₄ nanocermetes and the microstructure of the metallic nanoclusters.*
S. Camelio, **D. Babonneau**, A. Declémy, E. Fonda, A. Traverse et T. Girardeau
1st Conference on Advances in Optical Materials, Tucson (USA), 12–15 octobre 2005.
Journal of Non-Crystalline Solids **352** (2006) 2501–2505.
7. *Encapsulation of metallic nanoclusters in carbon and boron nitride thin films prepared by ion-beam sputtering.*
D. Babonneau, J. Toudert, S. Camelio, F. Pailloux, T. Cabioc'h et T. Girardeau
European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, 31 mai–3 juin 2005.
Surface and Coatings Technology **200** (2006) 6251–6257.
8. *X-ray reflectivity, diffraction and grazing incidence small-angle X-ray scattering as complementary methods in the microstructural study of sol-gel zirconia thin films.*
P. Lenormand, A. Lecomte, **D. Babonneau** et A. Dauger
European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, 31 mai–3 juin 2005.
Thin Solid Films **495** (2006) 224–231.
9. *Structure and magnetism of Ni clusters in AlO_x : importance of XAS in the synthesis optimization.*
E. Fonda, **D. Babonneau**, F. Pailloux, S. R. Teixeira et A. Traverse
12th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, Malmö (Suède), 22–27 juin 2003.
Physica Scripta **T115** (2005) 837–840.

10. *Characterization of FePt nanoparticles in FePt/C multilayers.*
N. P. Barradas, E. Alves et **D. Babonneau**
16th International Conference on Ion Beam Analysis, Albuquerque (USA), 29 juin–4 juillet 2003.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **219–220** (2004) 919–922.
11. *Correlations between the microstructure of Ag-Si₃N₄ multilayers and their optical properties.*
T. Girardeau, S. Camelio, **D. Babonneau**, J. Toudert et A. Barranco
3rd International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, Vienne (Autriche), 6–11 juillet 2003.
Thin Solid Films **455–456** (2004) 313–317.
12. *Nanometer-scale multilayer coatings combining a soft metallic phase and a hard nitride phase : study of the interface structure and morphology.*
Y. Y. Tse, **D. Babonneau**, A. Michel et G. Abadias
European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, 10–13 juin 2003.
Surface and Coatings Technology **180–181** (2004) 470–477.
13. *Anomalous magnetization process in exchange-biased MnPd/Co bilayers.*
N. N. Phuoc, N. A. Tuan, N. P. Thuy, **D. Babonneau** et J. Rabier
International Symposium on Advanced Magnetic Materials, Halong Bay (Vietnam), 2–4 octobre 2002.
Physica B : Condensed Matter **327** (2003) 385–388.
14. *GISAXS study of BN-Fe and BN-Ag nanocomposite films obtained by cosputtering and multilayer deposition techniques.*
D. Babonneau, S. Camelio, T. Girardeau, M. Jaouen et O. Lyon
XIIIth International Conference on Small-Angle Scattering, Venise (Italie), 25–29 août 2002.
Journal of Applied Crystallography **36** (2003) 430–434.
15. *Grazing incidence small-angle x-ray scattering applied to the characterization of nanocomposite thin films.*
D. Babonneau, A. Suárez-García, J. Gonzalo, I. R. Videnović, M. G. Garnier, P. Oelhafen, M. Jaouen et A. Naudon
Materials Research Society’s 2001 Spring Meeting, San Francisco (USA), 16–20 avril 2001.
Materials Research Society Symposium Proceedings **678** (2001) EE5–6/1–6.
16. *Grazing-incidence small-angle X-ray scattering applied to the characterization of aggregates in surface regions.*
A. Naudon, **D. Babonneau**, D. Thiaudière et S. Lequien
6th International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering, Noordwijkerhout (Pays-Bas), 12–17 septembre 1999.
Physica B : Condensed Matter **283** (2000) 69–74.
17. *Morphology of encapsulated iron nanoparticles obtained by co-sputtering and implantation : a GISAXS study.*
D. Babonneau, A. Naudon, T. Cabioc’h et O. Lyon
XIth International Conference on Small-Angle Scattering, Brookhaven National Laboratory (USA), 17–20 mai 1999.
Journal of Applied Crystallography **33** (2000) 437–441.
18. *Size, shape anisotropy, and distribution of Cu nanocrystals prepared by pulsed laser deposition.*
R. Serna, C. N. Afonso, J. M. Ballesteros, A. Naudon, **D. Babonneau** et A. K. Petford-Long
European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, 16–19 juin 1998.
Applied Surface Science **138–139** (1999) 1–5.

19. *Etude morphologique d'agrégats inclus dans des couches minces superficielles par diffusion centrale des rayons X en incidence rasante.*
D. Babonneau, A. Naudon, T. Cabioch, D. Thiaudière, O. Lyon et F. Petroff
 Colloque Rayons X et Matière, Strasbourg, 14–16 octobre 1997.
 Journal de Physique IV France **8** (1998) 295–302.
20. *Morphological study of cobalt aggregates in magnetic multilayers by grazing-incidence small-angle X-ray scattering.*
 A. Naudon, **D. Babonneau**, F. Petroff et A. Vaurès
 European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, 16–20 juin 1997.
 Thin Solid Films **319** (1998) 81–83.

Publications dans des revues sans comité

1. *A new approach to study the damage induced by inert gases implantation in silicon.*
 S. Peripolli, M. F. Beaufort, **D. Babonneau**, S. Rousselet, P. F. P. Fichtner, L. Amaral, E. Oliviero, J. F. Barbot et S. E. Donnelly
 Solid State Phenomena **108–109** (2005) 357–361.
2. *Structure and optical properties of $Si_3N_4/Ag/Si_3N_4$ and $BN/Ag/BN$ trilayers : a comparative study.*
 J. Toudert, S. Camelio, **D. Babonneau** et T. Girardeau
 Reviews on Advanced Materials Science **10** (2005) 123–127.

Séminaires et conférences invitées dans des congrès

Dans les listes suivantes, concernant les contributions à des communications, le nom du conférencier est souligné.

1. *Low energy ion-beam sputtering to produce nanocomposite thin films.*
D. Babonneau, S. Camelio, D. Lantiat, J. Toudert, L. Simonot et T. Girardeau
 IndoFrench conference on « Nanostructuring by ion beams », Bhubaneswar (Inde), 26 février–1er mars 2009.
2. *Hydrogen and helium implantation in silicon and germanium.*
M. L. David, J. F. Barbot, F. Pailloux, **D. Babonneau**, S. Rousselet, L. Pizzagalli, M. F. Beaufort, M. Drouet, E. R. Simoen et C. Claeys
 214th Meeting of The Electrochemical Society, Honolulu (USA), 12–17 octobre 2008.
3. *Structure and magnetic properties of $C/FePt$ granular multilayers prepared by ion-beam sputtering.*
D. Babonneau, F. Pailloux, G. Abadias, F. Petroff, N. Barradas et E. Alves
 European Materials Research Society Fall Meeting, Varsovie (Pologne), 4–8 septembre 2006.
4. *Keynote : Structural characterization of metallic nanoclusters in carbon-based nanocomposite films.*
D. Babonneau
 ESF PESC Exploratory Workshop : Carbon-Based Nanostructured Composite Films, Gdansk (Pologne), 29 août–2 septembre 2006.

5. *Encapsulation of metallic nanoclusters in carbon and boron nitride thin films prepared by ion-beam sputtering.*
D. Babonneau, J. Toudert, S. Camelio, F. Pailloux, T. Cabioch et T. Girardeau
European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, 31 mai–3 juin 2005.
6. *Analysis of buried nanostructures by GISAXS.*
D. Babonneau
2005 Users Meeting for the Advanced Photon Source, Argonne (USA), 2–6 mai 2005.
7. *Croissance et nanostructure d'agrégats de métaux nobles ou magnétiques en matrice non métallique.*
D. Babonneau
Séminaire au Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie Métallurgiques, Grenoble, 6 février 2003.
8. *La diffusion centrale des rayons X en incidence rasante : application à l'étude de films minces nanostructurés.*
D. Babonneau
Séminaire au Département de Physique des Matériaux, Lyon, 27 septembre 2002.
9. *Etude par microscopie et diffusion centrale des rayons X en incidence rasante de nanoparticules métalliques encapsulées dans une matrice de carbone.*
D. Babonneau
Séminaire au Centre de Recherche sur la Matière Divisée, Orléans, 18 juin 1999.

Communications à des congrès, symposium, workshops

Communications orales

1. *Distribution d'aimantation au sein de nanoparticules FePt dans une multicouche granulaire C/FePt par réflectivité magnétique résonante des X mous polarisés.*
J. M. Tonnerre, D. Carbone, **D. Babonneau** et N. Jaouen
Réunion thématique du GDR « Nanoalliages : nanoalliages & magnétisme », Lyon, 19–20 janvier 2009.
2. *Croissance et propriétés optiques de nanoparticules métalliques anisotropes dispersées dans une matrice diélectrique.*
S. Camelio, **D. Babonneau**, D. Lantiat, J. Toudert, L. Simonot et T. Girardeau
Ecole thématique « Croissance de nano-objets métalliques et semi-conducteurs dans des matrices diélectriques destinées aux applications optiques », Villeneuve d'Ascq, 3–6 novembre 2008.
3. *Control of the morphology, organization and optical response of silver nanoparticles by using capping-layer effects and nanostructured surfaces.*
D. Lantiat, **D. Babonneau**, S. Camelio, L. Simonot, F. Pailloux et M. F. Denanot
22nd General Conference of the Condenser Matter Division of the European Physical Society, Rome (Italie), 25–29 août 2008.
4. *Etudes in situ et ex situ de multicouches C/FePt : influence de la température sur la structure et les propriétés magnétiques.*
D. Babonneau, G. Abadias, F. Pailloux, N. Jaouen, E. Fonda et F. Petroff
Réunion annuelle du GDR « Nanoalliages : synthèse, structure et propriétés », St-Pierre-d'Oléron, 9–11 juin 2008.

5. *Structure and magnetic moments of Fe₅₀Pt₅₀ nanoparticles encapsulated in carbon.*
N. Jaouen, **D. Babonneau**, J. M. Tonnerre, D. Carbone, F. Wilhelm, A. Rogalev, T. K. Johal, G. van der Laan, G. Abadias et F. Petroff
European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, 26–30 mai 2008.
6. *GISAXS et HRXRD de nanostructures auto-organisées sur des surfaces oxydes facettées.*
D. Babonneau
Journées Oxydes Epitaxiés, Grenoble, 29–30 octobre 2007.
7. *Analyse quantitative par HAADF-STEM de la morphologie de nanoparticules d'or et d'argent encapsulées dans des matrices diélectriques.*
D. Babonneau, D. Lantiat, S. Camelio, L. Simonot, F. Pailloux, M. F. Denanot et T. Girardeau
X^{ème} Colloque de la Société Française des Microscopies, Grenoble, 5–8 juin 2007.
8. *Self-organized embedded silver nanocolumns produced by pulsed laser deposition for plasmonics.*
J. Margueritat, J. Gonzalo, C. N. Afonso et **D. Babonneau**
SPIE Photonics West, San Jose (USA), 20–25 janvier 2007.
9. *Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante : application à l'étude des défauts induits par implantation dans le silicium.*
M. F. Beaufort, S. Peripolli, E. Oliviero, A. Declémy, J. F. Barbot, **D. Babonneau** et J. P. Simon
6^{ème} Colloque Rayons X et Matière, Limoges, 20–23 février 2006.
10. *Relations between the optical properties of Cu-Ag-Si₃N₄ nanocomposite and the microstructure of the metallic nanoclusters.*
S. Camelio, **D. Babonneau**, A. Declémy, E. Fonda, A. Traverse et T. Girardeau
1st Conference on Advances in Optical Materials, Tucson (USA), 12–15 octobre 2005.
11. *Structural and optical properties of BN/Ag/BN and Si₃N₄/Ag/Si₃N₄ nanocermet thin films : a comparative study.*
J. Toudert, S. Camelio, **D. Babonneau** et T. Girardeau
2nd International Conference Nanomaterials and Nanotechnologies, Héraklion (Grèce), 14–18 juin 2005.
12. *Negative differential magnetization in Ni discontinuous layers embedded in an Al matrix.*
E. Fonda, S. R. Teixeira, J. Geshev, **D. Babonneau**, F. Pailloux et A. Traverse
International Workshop on Spintronics and Nanomagnetism, Curitiba (Brésil), 3–5 novembre 2004.
13. *Films minces nanocomposites Ag-diélectrique : relations conditions d'élaboration-morphologie des agrégats-propriétés optiques.*
J. Toudert, S. Camelio, **D. Babonneau**, M. F. Denanot et T. Girardeau
9^{èmes} Journées de la Matière Condensée, Nancy, 30 août–3 septembre 2004.
14. *Structural and magnetic properties of self-organized Co clusters embedded in Al₂O₃.*
F. Luis, F. Petroff, F. Bartolome, J. Bartolome, J. L. Maurice, L. M. Garcia, V. Cros, **D. Babonneau**, H. Jaffrès et A. Vaurès
4th Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science, Grenoble, 23–25 août 2004.
15. *Magnetization distribution in FePt nanoparticles in granular FePt/C multilayer from soft x-ray resonant magnetic reflectivity.*
G. Carbone, J. M. Tonnerre, V. Scagnoli, U. Staub, **D. Babonneau**, N. Jaouen, L. Ortega, C. Quitmann
9^{ème} Colloque Louis Néel, Autrans, 17–19 mars 2004.
16. *Bimetallic nanoparticles produced by pulsed laser deposition.*
J. Gonzalo, **D. Babonneau**, C. N. Afonso, J. P. Barnes et D. Hole
7th International Conference on Laser Ablation, Hersonissos (Grèce), 5–10 octobre 2003.

17. *Correlations between the microstructure of Ag-Si₃N₄ multilayers and their optical properties.*
T. Girardeau, S. Camelio, **D. Babonneau**, J. Toudert et A. Barranco
3rd International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, Vienne (Autriche), 6–11 juillet 2003.
18. *Nanometer-scale multilayer coatings combining a soft metallic phase and a hard nitride phase.*
Y. Y. Tse, A. Michel, C. Tromas, **D. Babonneau** et G. Abadias
European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, 10–13 juin 2003.
19. *Structural and magnetic properties of self-organized Co clusters.*
F. Luis, L. M. Garcia, J. M. Torres, F. Bartolome, J. Bartolome, F. Petroff, J. L. Maurice,
A. Vaurès et **D. Babonneau**
Materials Research Society's 2003 Spring Meeting, San Francisco (USA), 21–25 avril 2003.
20. *Surface arrangement of silver nanocluster-containing amorphous hydrogenated carbon (a-C:H/Ag).*
I. R. Videnović, **D. Babonneau**, V. Thommen., D. Mathys et P. Oelhafen
Annual Meeting of the Swiss Physical Society, Basel (Suisse), 20–21 mars 2003.
21. *Elaboration, caractérisation et propriétés d'agrégats métalliques de forme anisotrope en matrice.*
D. Babonneau, S. Camelio, T. Girardeau, J. Toudert et F. Petroff
Réunion annuelle du GDR « Assemblage d'agrégats sur surfaces : propriétés reliées à l'organisa-
tion », Lyon, 28–29 octobre 2002.
22. *Relations entre les propriétés optiques d'agrégats d'argent dispersés dans une matrice de Si₃N₄ et leur morphologie.*
J. Toudert, T. Girardeau, **D. Babonneau** et S. Camelio
8^{èmes} Journées de la Matière Condensée, Marseille, 27–30 août 2002.
23. *GISAXS study of BN-Fe and BN-Ag nanocomposite films obtained by cosputtering and multilayer deposition techniques.*
D. Babonneau, S. Camelio, T. Girardeau, M. Jaouen et O. Lyon
XIIth International Conference on Small-Angle Scattering, Venise (Italie), 25–29 août 2002.
24. *Cluster arrangement on the surface of gold containing amorphous hydrogenated carbon (a-C:H/Au) nanocomposites.*
I. R. Videnović, V. Thommen, D. Mathys, R. Guggenheim, P. Oelhafen, **D. Babonneau** et
A. Naudon
Materials Research Society's 2002 Spring Meeting, San Francisco (USA), 1–5 avril 2002.
25. *Grazing incidence small-angle x-ray scattering applied to the characterization of nanocomposite thin films.*
D. Babonneau, A. Suárez-García, J. Gonzalo, I. R. Videnović, M. G. Garnier, P. Oelhafen,
M. Jaouen et A. Naudon
Materials Research Society's 2001 Spring Meeting, San Francisco (USA), 16–20 avril 2001.
26. *Synthèse de nanostructures de carbone par implantation ionique et de nanoparticules métalliques encapsulées par copulvérisation ionique.*
D. Babonneau, T. Cabioc'h, A. Naudon, M. Jaouen, J. C. Girard, M. F. Denanot, C. Fayoux
et P. Guérin
Journées Scientifiques du Groupe Français d'Etude du Carbone, Saint-Avit de Vialard, 13–17 sep-
tembre 1999.
27. *Grazing-incidence small-angle X-ray scattering applied to the characterization of aggregates in surface regions.*
A. Naudon, **D. Babonneau**, D. Thiaudière et S. Lequien
6th International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering, Noordwijkerhout (Pays-
Bas), 12–17 septembre 1999.

28. *Nanoparticules métalliques encapsulées dans des nanocages de carbone obtenues par copulvérisation et implantation ionique.*
D. Babonneau, T. Cabioc'h, J. Briatico, M. F. Denanot, C. Fayoux, F. Petroff et A. Naudon
 3^{ème} Colloque de la Société Française des Microscopies, Palaiseau, 28 juin–2 juillet 1999.
29. *Elaboration par copulvérisation de nanoparticules métalliques encapsulées dans une matrice de carbone.*
D. Babonneau
 Journées Scientifiques : Nouveaux Matériaux Carbonés & Nanostructures Magnétiques, Nantes, 15–16 juin 1999.
30. *Morphology of encapsulated iron nanoparticles obtained by co-sputtering and implantation : a GISAXS study.*
D. Babonneau, A. Naudon, T. Cabioc'h et O. Lyon
 XIth International Conference on Small-Angle Scattering, Brookhaven National Laboratory (USA), 17–20 mai 1999.
31. *Etude par GISAXS de nanoparticules métalliques encapsulées.*
D. Babonneau
 Journée Diffusion-Diffraction du LURE, Orsay, 18 février 1999.
32. *Thin films of metallic clusters encapsulated in carbon nanocages.*
D. Babonneau, A. Naudon, T. Cabioc'h et C. Fayoux
 17th General Conference of the Condenser Matter Division of the European Physical Society & 6^{èmes} Journées de la Matière Condensée, Grenoble, 25–29 août 1998.
33. *Size, shape anisotropy, and distribution of Cu nanocrystals prepared by pulsed laser deposition.*
 R. Serna, C. N. Afonso, J. M. Ballesteros, A. Naudon, **D. Babonneau** et A. K. Petford-Long
 European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, 16–19 juin 1998.
34. *Etude morphologique d'agrégats inclus dans des couches minces superficielles par diffusion centrale des rayons X en incidence rasante.*
D. Babonneau, A. Naudon, T. Cabioc'h, D. Thiaudière, O. Lyon et F. Petroff
 Colloque Rayons X et Matière, Strasbourg, 14–16 octobre 1997.
35. *Morphological study of cobalt aggregates in magnetic multilayers by grazing-incidence small-angle X-ray scattering.*
 A. Naudon, **D. Babonneau**, F. Petroff et A. Vaurès
 European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, 16–20 juin 1997.
36. *Diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante, application à l'étude morphologique d'agrégats.*
 A. Naudon, **D. Babonneau**, D. Thiaudière
 5^{èmes} Journées de la Matière Condensée, Orléans, 28–30 août 1996.

Communications par affiche

37. *Effets de forme et de d'organisation sur la réponse optique de nanoparticules d'argent déposées sur des surfaces diélectriques.*
D. Lantiat, **D. Babonneau**, S. Camelio et L. Simonot
 Journées Nanomicrotechnologies, Paris, 5–6 février 2009.
38. *Characterization of Au nanoparticles embedded in Si₃N₄.*
 E. Cespedes, **D. Babonneau**, O. Lyon, S. Rouzières, C. Prieto et A. Traverse
 Réunion annuelle du GDR « Or-nano », Bordeaux, 1er–3 décembre 2008.

39. *GISAXS study of porous SiOCH dielectrics used in advanced microelectronic interconnections.*
J. P. Simon, V. Jousseau, A. Zenasni et **D. Babonneau**
10th International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering, Gif-sur-Yvette, 2–5 juillet 2008.
40. *AGISAXS study of carbon-encapsulated Au & Cu clusters : a methodology to separate different scattering contributions.*
J. P. Simon, **D. Babonneau**, M. Maret et O. Lyon
10th International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering, Gif-sur-Yvette, 2–5 juillet 2008.
41. *Correlated roughness in Ag/Si₃N₄ bilayers characterized by GISAXS.*
D. Babonneau, D. Lantiat et S. Camelio
10th International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering, Gif-sur-Yvette, 2–5 juillet 2008.
42. *Modification de la réponse optique de nanocermets d'argent par le contrôle de la morphologie et de l'organisation des nanoparticules.*
D. Lantiat, **D. Babonneau**, S. Camelio et L. Simonot
2^{èmes} Journées Nanosciences de Bretagne, Nantes, 5–6 juin 2008.
43. *Quantitative study of Au nanoparticles sandwiched between carbon layers using HAADF-STEM and GISAXS.*
D. Lantiat, S. Camelio, A. Michel, M. Drouet, J. P. Simon et **D. Babonneau**
European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, 26–30 mai 2008.
44. *Effet de morphologie et d'organisation spatiale sur la résonance plasmon de surface de nanoparticules d'argent noyées dans des matrices diélectriques.*
D. Lantiat, S. Camelio, **D. Babonneau**, F. Pailloux, L. Simonot et V. Mauchamp
6^{èmes} Journées de Spectroscopie de Pertes d'énergie des Electrons, Poitiers, 14–16 mai 2008.
45. *Contrôle de la morphologie, de l'organisation et de la réponse optique de nanoparticules d'argent dans des matrices diélectriques.*
D. Lantiat, **D. Babonneau**, S. Camelio, L. Simonot, F. Pailloux et M. F. Denanot
Journée d'étude thématique SF2M Ouest 2008, Poitiers, 27 mars 2008.
46. *Morphologie et auto-organisation d'agrégats d'Ag dispersés dans des matrices diélectriques : influence sur les propriétés optiques.*
T. Girardeau, D. Lantiat, **D. Babonneau**, S. Camelio et L. Simonot
NanoSoft – Nanomatériaux, Surfaces et Objets Fonctionnalisés – Ecole thématique en Nanosciences, Roscoff, 21–25 mai 2007.
47. *GISAXS studies of nanocavities and defects induced by He and Ne implantation in Si.*
D. Babonneau, S. Peripolli, M. F. Beaufort, J. F. Barbot et J. P. Simon
2nd Workshop « GISAXS - An Advanced Scattering Method », Hambourg (Allemagne), 9–11 mai 2007.
48. *Microstructural study of ferromagnetic Fe-implanted SiC : new results towards Diluted Magnetic Semiconductor.*
C. Dupeyrat, A. Declémy, M. Drouet, **D. Babonneau**, J. Mimault, T. Girardeau, D. Eyidi, J. P. Eymery, A. Fnidiki, F. Ott et M. Viret
5^{èmes} Rencontres LLB–SOLEIL, Saint-Aubin, 15–16 mars 2007.

-
49. *Morphologie et auto-organisation d'agrégats d'Ag dispersés dans des matrices diélectriques : influence sur les propriétés optiques.*
D. Lantiat, **D. Babonneau**, S. Camelio, L. Simonot, F. Pailloux, M. F. Denanot et T. Girardeau
21^{èmes} Journées Surfaces & Interfaces, Paris, 29–31 janvier 2007.
50. *Morphology, self-organization, and optical response of Ag nanoislands dispersed in a dielectric host.*
D. Lantiat, **D. Babonneau**, S. Camelio, L. Simonot, F. Pailloux, M. F. Denanot et T. Girardeau
Workshop « Surfaces, nano-objects & synchrotron radiation », Saint-Aubin, 16 janvier 2007.
51. *Ferromagnetic Fe-implanted 6H-SiC : new results towards Diluted Magnetic Semiconductor.*
A. Declémy, M. Drouet, C. Dupeyrat, **D. Babonneau**, J. Mimault, D. Eyidi, M. F. Beaufort, J. P. Eymery, A. Fnidiki, F. Ott et M. Viret
European Materials Research Society Fall Meeting, Varsovie (Pologne), 4–8 septembre 2006.
52. *Self-organization and optical response of silver nanoparticles dispersed in a dielectric matrix.*
D. Lantiat, J. Toudert, **D. Babonneau**, S. Camelio, C. Tromas, L. Simonot et T. Girardeau
European Materials Research Society Fall Meeting, Varsovie (Pologne), 4–8 septembre 2006.
53. *Auto-organisation et réponse optique d'agrégats d'argent dispersés dans des matrices diélectriques.*
D. Lantiat, J. Toudert, **D. Babonneau**, S. Camelio, C. Tromas, L. Simonot et T. Girardeau
10^{èmes} Journées de la Matière Condensée, Toulouse, 28 août–1er septembre 2006.
54. *GISAXS study of cavities and {113} defects induced by neon and helium implantation in silicon.*
D. Babonneau, S. Peripolli, M. F. Beaufort, J. F. Barbot et J. P. Simon
XIIIth International Conference on Small-Angle Scattering, Kyoto (Japon), 9–13 juillet 2006.
55. *Microstructural study of ferromagnetic Fe-implanted 6H-SiC.*
A. Declémy, M. Drouet, J. P. Eymery, C. Dupeyrat, T. Girardeau, **D. Babonneau**, F. Ott et M. Viret
8th EXMATEC Conference, Cadix (Espagne), 14–17 mai 2006.
56. *A new approach to study the damage induced by inert gases implantation in silicon.*
S. Peripolli, M. F. Beaufort, D. Babonneau, S. Rousselet, P. F. P. Fichtner, L. Amaral, E. Oliviero, J. F. Barbot et S. E. Donnelly
XIth GADEST Conference, Giens, 25–30 septembre 2005.
57. *Local self-organization of metallic nanoclusters in BN-Fe, C-FePt, and Si₃N₄-Ag nanocomposite films.*
D. Babonneau, S. Camelio, J. Toudert, D. Lantiat, F. Pailloux, C. Tromas, T. Girardeau et F. Petroff
Self-Organized Nanostructures Summer School, Cargèse, 17–23 juillet 2005.
58. *Negative differential magnetization in Ni discontinuous layers embedded in an Al matrix.*
E. Fonda, S. R. Teixeira, J. Geshev, **D. Babonneau**, F. Pailloux et A. Traverse
European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, 31 mai–3 juin 2005.
59. *Microstructural study of sol-gel zirconia thin films using X-ray reflectivity, diffraction and grazing incidence small-angle X-ray scattering.*
P. Lenormand, A. Lecomte, **D. Babonneau** et A. Dauger
European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, 31 mai–3 juin 2005.

60. *GISAXS study of defects induced by helium implantation in silicon.*
D. Babonneau, M. F. Beaufort, S. Rousselet, A. Declémy, J. F. Barbot, P. Guérin et J. P. Simon
1st Workshop « GISAXS - An Advanced Scattering Method », Hambourg (Allemagne), 10–12 mai 2005.
61. *Piloter la forme, l'organisation et l'ordre atomique d'agrégats métalliques noyés dans des films minces nanocomposites.*
D. Babonneau, J. Toudert, S. Camelio, L. Simonot et T. Girardeau
19^{èmes} Journées Surfaces & Interfaces, Lyon, 26–28 janvier 2005.
62. *TEM study of the local ordering of Fe-BN nanostructures.*
F. Pailloux, M. F. Denanot et **D. Babonneau**
13th European Microscopy Congress, Anvers (Belgique), 22–27 août 2004.
63. *Tailoring the spectral position of the surface plasmon resonance of Ag :Si₃N₄ nanocermet.*
S. Camelio, J. Toudert, **D. Babonneau** et T. Girardeau
7th International Conference on Nanostructured Materials, Wiesbaden (Allemagne), 20–24 juin 2004.
64. *Nanostructure and magnetism of C/FePt granular multilayers.*
D. Babonneau, S. Camelio, T. Girardeau, M. F. Denanot, P. Guérin et F. Petroff
EuroConference on Cluster Systems and Nanotubes, Giens, 8–13 mai 2004.
65. *Negative differential magnetization in Ni nanocluster films on AlO_x.*
E. Fonda, A. Traverse, S. R. Teixeira, J. Geshev, **D. Babonneau** et F. Pailloux
LURE-SOLEIL Users Meeting 2004, Orsay, 5–6 février 2004.
66. *Etude de films minces nanocomposites Fe-BN par TEM, GISAXS et EXAFS.*
D. Babonneau, F. Pailloux, S. Camelio, T. Girardeau, M. F. Denanot, P. Guérin, E. Fonda, O. Lyon et A. Traverse
LURE-SOLEIL Users Meeting 2004, Orsay, 5–6 février 2004.
67. *Fonctionnalisation de couches minces SiO₂ :NiO obtenues par voie sol-gel.*
B. Canut, G. A. Roger, M. G. Blanchin, C. S. Sandu, K. Daoudi, A. Benyagoub, **D. Babonneau** et A. Traverse
Congrès Général de la Société Française de Physique, Lyon, 7–10 juillet 2003.
68. *Characterization of FePt nanoparticles in FePt/C multilayers.*
N. P. Barradas, E. Alves et **D. Babonneau**
16th International Conference on Ion Beam Analysis, Albuquerque (USA), 29 juin–4 juillet 2003.
69. *Structure and magnetism of Ni clusters in AlO_x : importance of XAS in the synthesis optimization.*
E. Fonda, **D. Babonneau**, F. Pailloux, S. R. Teixeira et A. Traverse
12th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, Malmö (Suède), 22–27 juin 2003.
70. *Control of the optical response of Cu :Al₂O₃ nanocomposite thin films.*
A. Suárez-García, R. Serna, J. Gonzalo, C. N. Afonso, **D. Babonneau** et D. Hole
Materials Research Society's 2003 Spring Meeting, San Francisco (USA), 21–25 avril 2003.
71. *Anomalous magnetization process in exchange-biased MnPd/Co bilayers.*
N. N. Phuoc, N. A. Tuan, N. P. Thuy, **D. Babonneau** et J. Rabier
International Symposium on Advanced Magnetic Materials, Halong Bay (Vietnam), 2–4 octobre 2002.

-
72. *Optical study of Ag-Si₃N₄ nanocermet thin films prepared by ion-beam sputtering : difference between multilayer and co-sputtered films.*
S. Camelio, T. Girardeau, **D. Babonneau**, J. Toudert, F. Lignou, M. F. Denanot et P. Guérin
EuroConference on Functional Clusters, Grenade (Espagne), 1–6 juin 2002.
73. *GISAXS study of BN-Fe and BN-Ag nanocomposite films obtained by cosputtering and multilayer deposition techniques.*
D. Babonneau, S. Camelio, T. Girardeau, P. Guérin, M. F. Denanot et M. Jaouen
EuroConference on Functional Clusters, Grenade (Espagne), 1–6 juin 2002.
74. *TEM characterization of the structure and thermal stability of embedded metal nanocrystals.*
J. P. Barnes, N. Beer, G. T. Fei, R. C. Doole, A. K. Petford-Long, R. Serna, J. Gonzalo, A. Suárez-García, **D. Babonneau**, C. N. Afonso et D. Hole
Materials Congress 2002, Londres (UK), 9–12 avril 2002.
75. *Preparation and characterization of nanocomposite films.*
T. De Los Arcos, I. R. Videnović, M. G. Garnier, **D. Babonneau**, V. Thommen et P. Oelhafen
1st Annual Meeting TOP NANO 21, Berne (Suisse), 24 octobre 2000.
76. *Analyse d'échelle de la morphologie de films d'or déposés par pulvérisation ionique sur du carbone amorphe.*
S. Muzard, C. Templier, J. C. Girard, L. Pranevicius, A. Galdikas, **D. Babonneau** et J. C. Desoyer
7^{èmes} Journées de la Matière Condensée, Poitiers, 29 août–1er septembre 2000.
77. *Croissance de couches minces nanocomposites par pulvérisation et implantation ionique. Caractérisation et propriétés.*
D. Babonneau, J. Allain, T. Cabioc'h, M. F. Denanot, C. Fayoux, M. Jaouen et A. Naudon
7^{èmes} Journées de la Matière Condensée, Poitiers, 29 août–1er septembre 2000.
78. *Structural and magnetic properties of Fe-C granular thin films.*
D. Babonneau, T. Cabioc'h, A. Naudon, J. Briatico et F. Petroff
HERCULES X Euroconference, Grenoble, 6–9 avril 2000.
79. *Propriétés structurales et magnétiques de films minces granulaires carbone-fer.*
D. Babonneau, T. Cabioc'h, C. Fayoux, A. Naudon, J. Briatico et F. Petroff
6^{ème} Colloque Louis Néel, Dieppe, 3–5 juin 1999.
80. *Study of metallic clusters encapsulated in a carbon matrix by small-angle scattering of X-rays under grazing incidence.*
D. Babonneau, T. Cabioc'h et A. Naudon
Highlights in X-ray Synchrotron Radiation Research, Grenoble, 17–20 novembre 1997.
81. *La réflectivité des rayons X en mode angulaire dispersif : mesures locales.*
J. Allain, **D. Babonneau** et A. Naudon
Ecole Française de Réflectivité, Marseille, 9–13 juin 1997.
82. *Propriétés structurales et magnétiques de multicouches granulaires Co/Al₂O₃.*
F. Fettar, F. Petroff, J. L. Maurice, A. Vaurès, L. F. Schelp, A. Fert, **D. Babonneau** et A. Naudon
5^{ème} Colloque Louis Néel, Banyuls-sur-Mer, 5–7 juin 1997.
83. *Formation et caractérisation de nanostructures nouvelles par démixtion à l'état solide dans les systèmes C-Cu et C-Ag.*
T. Cabioc'h, **D. Babonneau**, A. Naudon et J. Delafond
5^{ème} Colloque Louis Néel, Banyuls-sur-Mer, 5–7 juin 1997.

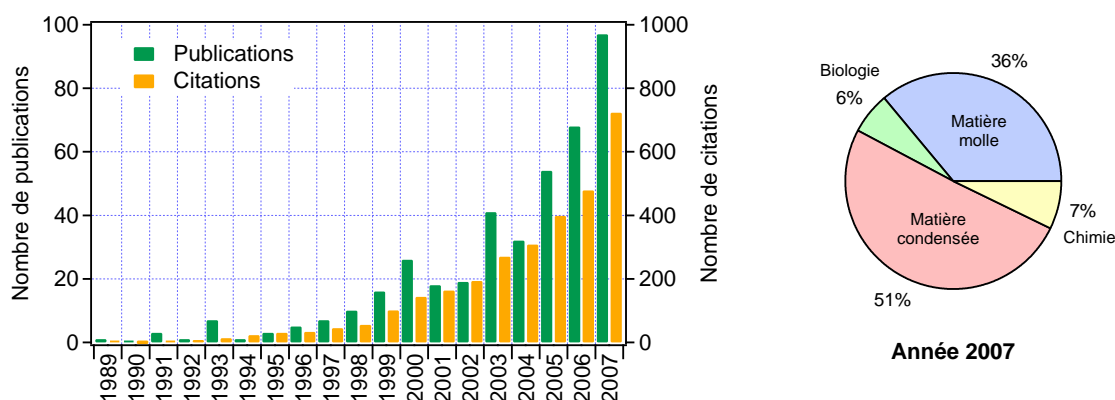
-
84. *Etude morphologique d'agrégats inclus dans des couches minces superficielles par diffusion centrale des rayons X en incidence rasante.*
D. Babonneau, T. Cabioch, D. Thiaudière et A. Naudon
Réunion annuelle du GDR « Agrégats », Toulouse, 6–8 novembre 1996.
85. *Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante. Faisabilité et application à l'étude morphologique de couches d'or assistées par implantation ionique.*
D. Thiaudière, **D. Babonneau**, J. C. Girard et A. Naudon
5^{èmes} Journées de la Matière Condensée, Orléans, 28–30 août 1996.

Première partie

La diffusion centrale des rayons X en incidence rasante

Introduction

Les nouvelles propriétés offertes par les nano-objets, qu'elles soient électroniques, magnétiques, photoniques ou catalytiques, sont intimement liées à leur structure interne (échelle atomique) et à leur morphologie (échelle nanométrique). L'engouement actuel pour l'étude de ces nano-objets nécessite donc le développement de techniques dédiées permettant notamment de caractériser leur forme, leur taille ainsi que leur organisation spatiale. Outil complémentaire des techniques de microscopie électronique en transmission (TEM) et de microscopie en champ proche – microscopie à force atomique (AFM) et microscopie à effet tunnel (STM) –, la méthode de diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (acronyme anglais GISAXS pour *Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering*) connaît dans ce contexte un essor considérable (voir figure ci-dessous). Elle permet en effet d'obtenir, de façon non destructive, une information statistique moyenne sur l'ensemble de l'échantillon et de faire un parallèle pertinent avec les propriétés physiques étudiées à l'échelle macroscopique. De plus, grâce à la modulation de la pénétration des rayons X dans la matière avec l'angle d'incidence, il est possible de caractériser des îlots déposés sur un substrat aussi bien que des nanostructures enterrées. Enfin, la technique permet de réaliser des mesures *in situ* et en temps réel dans de nombreux environnements. Elle nécessite cependant l'utilisation de sources synchrotrons extrêmement brillantes, l'emploi de détecteurs bidimensionnels d'excellente qualité, ainsi que le développement d'approches théoriques adaptées pour l'analyse quantitative des données expérimentales dans l'espace réciproque.



Nombre de publications et nombre de citations associées aux mots clés « GISAXS » et « Grazing incidence small-angle x-ray scattering ». Répartition des publications par domaine pour l'année 2007 (d'après ISI WEB OF KNOWLEDGE).

La technique de diffusion aux petits angles en transmission est relativement ancienne [1] et son emploi est courant dans des domaines très différents allant de la biologie à la métallurgie en passant par la matière molle. Les premières expériences en incidence rasante furent réalisées aux Etats-Unis à la fin des années 1980 sur un montage de laboratoire à anode tournante pour l'étude des premiers stades de croissance de films minces d'or [2, 3]. Au cours des années 1990, des expériences pionnières utilisant une source de rayonnement synchrotron et un détecteur bidimensionnel ont été développées par le groupe de A. Naudon au LURE pour l'étude de nanoparticules métalliques supportées ou noyées dans des matrices [4, 5]. A partir de la fin des années 1990, un certain nombre de montages expérimentaux dédiés à l'analyse par GISAXS de nanostructures semi-conductrices épitaxiées sont apparus sur des lignes de lumières européennes (ESRF, HASYLAB) [6–10]. Dès lors, l'engouement pour la méthode GISAXS n'a cessé de croître et celle-ci s'est très largement répandue aussi bien sur le plan géographique – synchrotrons APS et NSLS aux Etats-Unis, SPring-8 et PAL en Asie, LNLS au Brésil, ELETTRA et SOLEIL en Europe, etc. – que thématique puisque son application s'étend maintenant aux domaines de la matière molle [11–16], de la chimie [17–19] et de la biologie [20–22]. Ces dernières années ont vu l'émergence de mesures *in situ* et en temps réel pendant la croissance de nanostructures sur des surfaces cristallines [23–25] ou au cours de traitements en température [26–28] ou en atmosphère contrôlée [29–31]. Enfin, notons le développement récent d'expériences de μ -GISAXS [32, 33] et de GISAXS cohérent [34] qui ouvrent la voie à la réalisation de mesures locales avec des tailles de sonde inférieures au micron et à la caractérisation d'objets uniques.

De par la forte implication de A. Naudon, le LMP est historiquement à l'origine du développement de la technique GISAXS en France. Dès mon stage de DEA puis au cours de ma thèse, j'ai ainsi pu profiter de la dynamique créée dans la continuité de la thèse de D. Thiaudière en 1996. Aussi, suite à mon recrutement au CNRS, j'ai poursuivi cette activité qui m'a permis de générer de nombreuses collaborations centrées essentiellement sur l'étude de nanostructures enterrées. Pour réaliser des mesures de GISAXS, j'ai donc effectué de multiples séjours sur des lignes de lumière du LURE et de l'ESRF. D'autre part, j'ai fait partie du comité de la ligne SWING (synchrotron SOLEIL) pendant la phase de développement et de construction jusqu'à l'ouverture de la ligne aux utilisateurs en 2007. Enfin, pour l'interprétation des nombreuses données expérimentales, j'ai été amené à développer le programme d'analyse FITGISAXS que j'ai présenté lors d'une formation organisée en 2008. Ce programme est particulièrement adapté pour l'étude de nano-objets enterrés (répartition 3D) et complémentaire du programme ISGISAXS développé par R. Lazzari pour l'étude de nano-objets supportés (répartition 2D) [35].

Le premier chapitre de ce mémoire traite donc du formalisme et des outils théoriques intégrés dans le programme FITGISAXS. Les concepts de base utilisés en incidence rasante d'une part et en diffusion centrale d'autre part sont définis et l'approximation de Born de l'onde distordue (en anglais DWBA pour *Distorted-Wave Born Approximation*) permettant d'interpréter les effets dus à l'incidence rasante sur le signal de GISAXS est introduite. Les potentialités de la méthode GISAXS sont illustrées dans le deuxième chapitre par deux exemples à vocation pédagogique choisis parmi mes travaux expérimentaux portant sur la caractérisation de nanostructures enterrées : (i) cavités et défauts étendus induits par implantation dans le silicium et (ii) nanoparticules métalliques dans des matrices de carbone obtenues par pulvérisation ionique.

Chapitre 1

Aspects théoriques et concepts de base

1.1 Rayons X en incidence rasante

1.1.1 Cas d'un milieu semi-infini

Indice de réfraction et angle critique

Considérons un milieu semi-infini et une onde plane électromagnétique incidente polarisée dans la direction perpendiculaire au plan d'incidence se propageant dans l'air (FIG. 1.1). Dans le domaine de longueur d'onde λ des rayons X, l'indice de réfraction des matériaux s'écrit généralement sous la forme suivante :

$$n = 1 - \delta - i\beta, \quad (1.1)$$

où δ ($\sim 10^{-5} - 10^{-6}$) est un terme de dispersion et β ($\sim 10^{-6} - 10^{-8}$) est un terme d'absorption (valeurs répertoriées sur le site http://henke.lbl.gov/optical_constants/). L'indice de réfraction du substrat n_1 est donc légèrement inférieur à l'indice de l'air ($n_0 = 1$), impliquant ainsi l'existence d'un angle critique $\theta_c = \sqrt{2\delta}$ au dessous duquel une onde évanescente se propage parallèlement à la surface sur une profondeur de quelques nanomètres.

Coefficient de réflexion et coefficient de transmission

Les relations de Fresnel permettent d'exprimer les coefficients de réflexion en amplitude $r_{0,1}$ et de transmission en amplitude $t_{0,1}$ du champ électrique en fonction des vecteurs d'onde

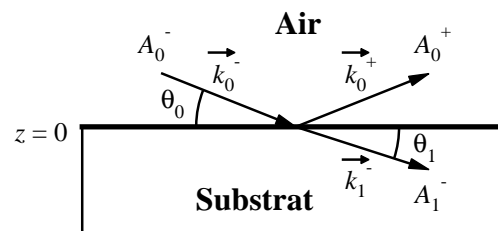


FIGURE 1.1 – Réflexion et réfraction d'une onde électromagnétique sur une interface plane entre deux milieux semi-infinis.

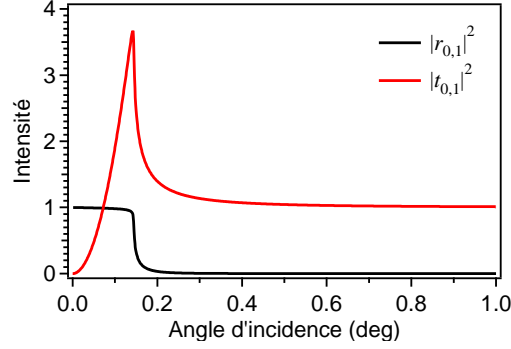


FIGURE 1.2 – Variations d'intensités réfléchie $|r_{0,1}|^2$ et transmise $|t_{0,1}|^2$ en fonction de l'angle d'incidence calculées pour le silicium à 12,4 keV.

des faisceaux incident \vec{k}_0^- , réfléchi \vec{k}_0^+ et transmis \vec{k}_1^- :

$$r_{0,1} = \frac{A_0^+(z=0)}{A_0^-(z=0)} = \frac{k_{z,0}^- - k_{z,1}^-}{k_{z,0}^- + k_{z,1}^-}, \quad (1.2)$$

et

$$t_{0,1} = \frac{A_1^-(z=0)}{A_0^-(z=0)} = \frac{2k_{z,0}^-}{k_{z,0}^- + k_{z,1}^-}, \quad (1.3)$$

avec

$$k_{z,j}^- = -\frac{2\pi}{\lambda} n_j \sin \theta_j = -\frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{n_j^2 - \cos^2 \theta_0}. \quad (1.4)$$

La FIG. 1.2 montre les variations d'intensités réfléchie $|r_{0,1}|^2$ et transmise $|t_{0,1}|^2$ en fonction de l'angle d'incidence θ_0 calculées pour le silicium à 12,4 keV ($\lambda = 0,1$ nm). Pour des angles d'incidence proches de zéro, l'intensité incidente est totalement réfléchie et l'intensité transmise est quasiment nulle. Au contraire, pour des angles d'incidence $\theta_0 > 3\theta_c$, l'intensité incidente est intégralement transmise alors que l'intensité réfléchie tend vers zéro. Enfin, pour des angles d'incidence proches de $\theta_c = 0,144^\circ$, on observe une décroissance très rapide de l'intensité réfléchie tandis que l'intensité transmise présente un maximum, communément rencontré dans la littérature sous le terme de « pic de Yoneda » [36].

Profondeur de pénétration et distribution d'intensité transmise

L'absorption de l'onde se propageant dans le matériau conduit à une décroissance exponentielle de l'intensité suivant l'expression :

$$I(z) = I_0 \exp\left(-\frac{z}{z_{1/e}}\right), \quad (1.5)$$

où $z_{1/e}$ est la profondeur de pénétration des rayons X dans le milieu, définie comme étant la profondeur à laquelle l'intensité est atténuée d'un facteur $1/e$, et qui s'exprime de la façon suivante :

$$z_{1/e}(\theta_0) = \frac{1}{2\mathcal{I}m k_{z,1}^-} = \frac{\lambda\sqrt{2}}{4\pi} \left[\sqrt{(\theta_0^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - \theta_0^2 + 2\delta \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (1.6)$$

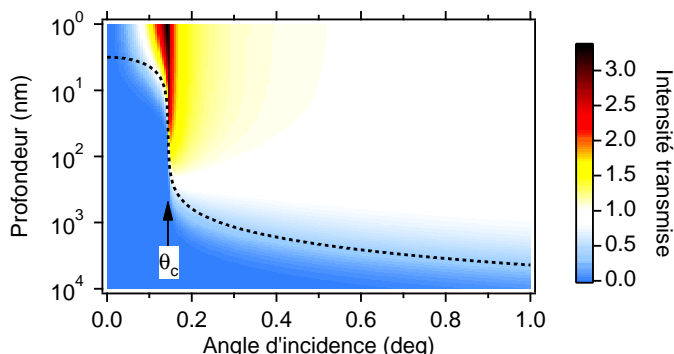


FIGURE 1.3 – Distribution d'intensité transmise $I_t(z, \theta_0)$ et profondeur de pénétration $z_{1/e}(\theta_0)$ (ligne pointillée) calculées pour le silicium à 12,4 keV.

Comme le montre la FIG. 1.3, $z_{1/e}$ est très faible (quelques nm) pour des angles d'incidence inférieurs à θ_c et augmente fortement au-delà. Comme nous le verrons par la suite (§ 2.1.2), cette propriété peut être exploitée en GISAXS pour contrôler la profondeur d'analyse de matériaux nanostructurés [37, 38].

A partir des EQS. 1.3–1.6, il est aussi possible de calculer l'intensité transmise en fonction de la profondeur z dans le matériau et de l'angle d'incidence θ_0 :

$$I_t(z, \theta_0) = |t_{0,1}|^2 \exp\left(-\frac{z}{z_{1/e}}\right). \quad (1.7)$$

La combinaison des effets décrits ci-dessus engendre une forte augmentation du signal transmis à proximité de la surface du matériau pour des angles d'incidence proches de θ_c (FIG. 1.3). Dès lors, la possibilité d'utiliser le faisceau transmis comme faisceau sonde pour caractériser la proche surface de matériaux par des techniques de diffusion aux petits angles ou aux grands angles apparaît évidente.

1.1.2 Cas d'un milieu stratifié

Comme le montre la FIG. 1.4, l'onde transmise dans un milieu stratifié constitué d'un empilement de couches j déposées sur un substrat semi-infini est partiellement réfractée et réfléchiée à chaque interface z_{j+1} . En conséquence, l'amplitude du champ électrique à l'altitude z est la somme des amplitudes d'un champ descendant $A^-(z)$ et d'un champ ascendant $A^+(z)$, qui peuvent être calculées en utilisant le formalisme matriciel décrit en ANNEXE A.

A titre d'illustration, la FIG. 1.5(a) montre les variations d'intensité réfléchiée $I_r(\theta_0) = |A_0^+(z_1)|^2$ calculées pour l'empilement Si 70 nm/Au 50 nm/Si schématisé sur la FIG. 1.5(b) à 12,4 keV. Les oscillations observées (franges de Kiessig) résultent d'interférences constructives entre les ondes réfléchiées aux interfaces air/silicium (z_1), silicium/or (z_2) et or/silicium (z_3). La distribution d'intensité transmise $I_t(z, \theta_0) = |A^-(z) + A^+(z)|^2$ au sein d'un tel milieu, présentée sur la FIG. 1.5(c), est également fortement perturbée par la présence de la couche d'or qui agit comme un miroir pour les rayons X et permet de confiner le champ électrique dans la couche superficielle de silicium. Ainsi, pour des angles légèrement supérieurs à l'angle critique

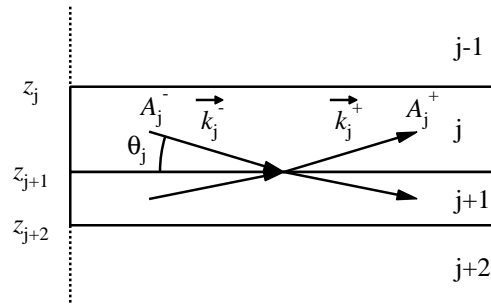


FIGURE 1.4 – Réflexions et réfractions d’une onde électromagnétique dans un milieu stratifié.

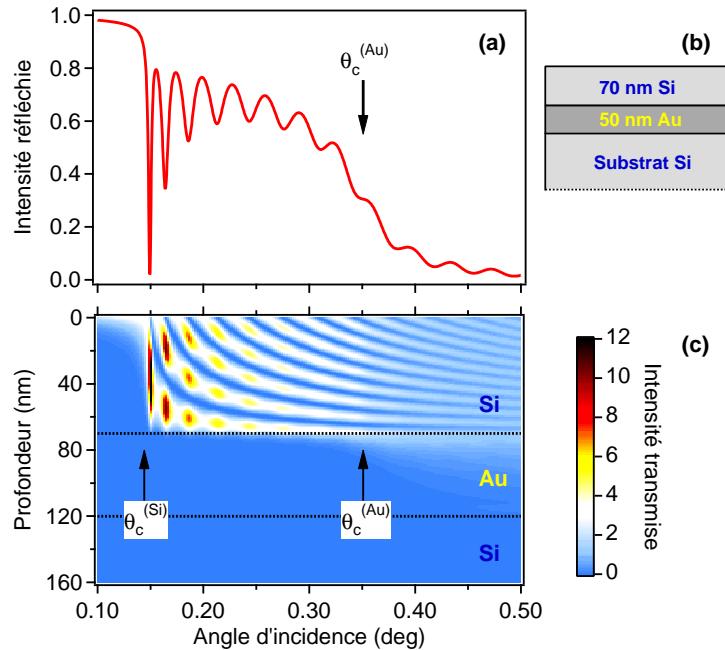


FIGURE 1.5 – (a) Variations d’intensité réfléchie $I_r(\theta_0)$ à 12,4 keV calculées pour l’empilement Si/Au/Si schématisé en (b). (c) Distribution d’intensité du champ incident transmis $I_t(z, \theta_0)$ correspondante.

du silicium, on observe une très forte augmentation de l’intensité du champ transmis atteignant localement des valeurs plus de 10 fois supérieures à celles du champ électrique incident. En GISAXS, cet effet – dénommé REX pour *Resonance-Enhanced X-rays* [39] – couplé à l’utilisation de sources de rayonnement synchrotron à faible divergence angulaire et très brillantes permet d’exacerber le signal diffusé par des nanostructures situées à une profondeur donnée et ainsi de caractériser en temps réel la cinétique de systèmes peu diffusants [27].

1.2 Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante

1.2.1 Généralités

Comme nous venons de le mentionner, l'utilisation de rayons X en incidence rasante permet d'augmenter considérablement la sensibilité à la proche surface d'un matériau. Dans ces conditions, la présence éventuelle d'hétérogénéités de composition (fluctuations de densité électronique dont la taille peut varier de quelques angströms à quelques dizaines de nanomètres) dans cette zone de l'échantillon engendre un signal de diffusion autour des faisceaux incident, réfléchi ou transmis. Les informations recueillies aux grands angles permettent d'accéder aux contraintes d'épitaxie avec le substrat et aux gradients de composition chimique de ces hétérogénéités [40, 41]. Dans le domaine des petits angles qui s'étend de quelques dixièmes de degré jusqu'à quelques degrés autour du faisceau sonde, le signal diffus – GISAXS – contient des informations sur leur taille, leur forme et leur organisation spatiale.

La FIG. 1.6 représente de façon schématique la géométrie utilisée en GISAXS. Les ondes incidente et diffusée sont monochromatiques et planes de vecteurs d'onde \vec{k}_i et \vec{k}_f . Les coordonnées de l'espace réciproque (q_x, q_y, q_z) s'expriment en fonction de l'angle d'incidence α_i et des angles de diffusion α_f et $2\theta_f$, respectivement hors et dans le plan de surface de l'échantillon, de la façon suivante :

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{bmatrix} \cos(\alpha_f) \cos(2\theta_f) - \cos(\alpha_i) \\ \cos(\alpha_f) \sin(2\theta_f) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{bmatrix}. \quad (1.8)$$

D'un point de vue expérimental, l'intensité diffusée $I(\vec{q})$ est collectée sur un détecteur bidimensionnel placé perpendiculairement à la surface de l'échantillon à une distance pouvant varier de quelques dizaines de centimètres à quelques mètres de celui-ci. L'acquisition de l'ensemble du signal peut donc être effectuée en une seule mesure, à condition de masquer les faisceaux réfléchi et transmis à l'aide d'un piège placé le long de l'axe q_z pour ne pas saturer le détecteur.

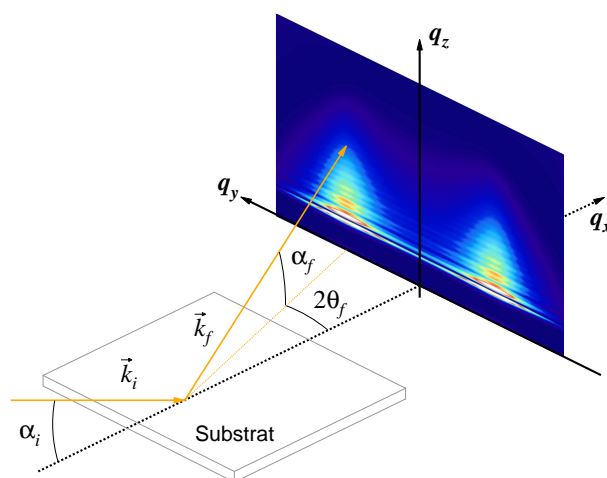


FIGURE 1.6 – Représentation schématique de la géométrie utilisée en GISAXS.

1.2.2 Approche cinématique de la diffusion centrale

Facteur de forme et facteur de structure

Dans le cadre de l'approximation de Born de diffusion simple, l'intensité diffusée par une assemblée de N particules identiques d'indice n_p dans un milieu d'indice n_m peut s'écrire de la façon suivante [1] :

$$I(\vec{q}) = \frac{Nk_0^4}{16\pi^2} |n_p^2 - n_m^2|^2 |F(\vec{q})|^2 S(\vec{q}), \quad (1.9)$$

où $F(\vec{q})$ est le facteur de forme des particules qui contient toutes les informations sur leur taille, leur forme et leur orientation et $S(\vec{q})$ est le facteur de structure de l'assemblée qui caractérise l'organisation spatiale des particules (cf. ANNEXE B).

Approximation de monodispersité locale

Dans le cas général d'une assemblée polydisperse de particules, le calcul de l'intensité diffusée est plus compliqué car il faut tenir compte des couplages entre la taille, la forme, l'orientation et la position des particules voisines. Des simplifications doivent donc être faites pour calculer la diffusion [42]. En pratique, l'approximation de monodispersité locale (en anglais LMA pour *Local Monodisperse Approximation* [43]) est souvent utilisée [24, 44, 45]. Cette approximation s'appuie sur l'hypothèse que les tailles et les séparations des particules voisines sont corrélées et qu'autour de chaque particule, les particules voisines sont de taille similaire. L'intensité diffusée est alors la somme, pondérée par la distribution de taille $N(D)$, des intensités diffusées par des domaines de particules de tailles homogènes :

$$I_{\text{LMA}}(\vec{q}) = \frac{k_0^4}{16\pi^2} |n_p^2 - n_m^2|^2 \int_0^\infty N(D) |F(\vec{q})|^2 S(\vec{q}) dD. \quad (1.10)$$

Cette approche cinématique est discutable mais, dans de nombreux cas, elle est suffisante pour interpréter au moins qualitativement les données de GISAXS [4, 5, 46, 47]. Cependant, elle ne prend pas en compte les effets de réflexion/réfraction évoqués au § 1.1. La théorie basée sur l'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA) permet alors de traiter la diffusion avec un formalisme approprié. Cette approximation est une méthode de perturbation au premier ordre avec un état de référence qui peut être calculé de façon exacte à partir des coefficients de Fresnel et où les fluctuations de densité électronique agissent comme un potentiel perturbateur [48].

1.2.3 Théorie DWBA pour un îlot supporté

Dans le cadre de la DWBA, l'amplitude diffusée par un îlot nanométrique déposé sur un substrat plan semi-infini est la somme cohérente de quatre termes qui s'écrit explicitement [7, 35] :

$$\begin{aligned} F(q_y, k_{i,z}, k_{f,z}) &= F(q_y, k_{f,z} - k_{i,z}) \\ &+ r_{0,1}(\alpha_i) F(q_y, k_{f,z} + k_{i,z}) \\ &+ r_{0,1}(\alpha_f) F(q_y, -k_{f,z} - k_{i,z}) \\ &+ r_{0,1}(\alpha_i) r_{0,1}(\alpha_f) F(q_y, -k_{f,z} + k_{i,z}), \end{aligned} \quad (1.11)$$

où $r_{0,1}(\alpha_i)$ et $r_{0,1}(\alpha_f)$ sont respectivement les coefficients de réflexion aux angles d'incidence α_i et d'émergence α_f (EQ. 1.2). Le premier terme de l'EQ. 1.11 est le terme de Born correspondant à la diffusion de l'onde incidente avec un transfert de moment $\vec{q}_1 = (q_y, k_{f,z} - k_{i,z})$. Le deuxième terme correspond à la diffusion par l'îlot de l'onde réfléchi par le substrat avec un transfert de moment $\vec{q}_2 = (q_y, k_{f,z} + k_{i,z})$. Pour le troisième terme, l'onde diffusée est réfléchi par le substrat avec un transfert de moment $\vec{q}_3 = (q_y, -k_{f,z} - k_{i,z})$. Enfin, le quatrième terme correspond à une diffusion de l'onde réfléchi par le substrat, onde diffusée elle-même réfléchi par le substrat avec un transfert de moment $\vec{q}_4 = (q_y, -k_{f,z} + k_{i,z})$. Il en résulte que l'intensité diffusée dans le cadre de la DWBA diffère notablement de celle obtenue dans le cadre de l'approximation de Born. En effet, comme illustré sur la FIG. 1.7 qui représente l'intensité diffusée par une sphère de diamètre $D = 5$ nm déposée sur un substrat plan de silicium, des effets d'interférences constructives entre les quatre processus de diffusion engendrent l'apparition d'un maximum piqué autour de $q_z = k_0[\sin(\alpha_c) + \sin(\alpha_i)]$, c.-à-d. lorsque $\alpha_f = \alpha_c$. D'autre part, en DWBA, les minima de diffusion sont beaucoup moins marqués et sont caractérisés par un décalage angulaire qui dépend fortement de la valeur de l'angle d'incidence α_i .

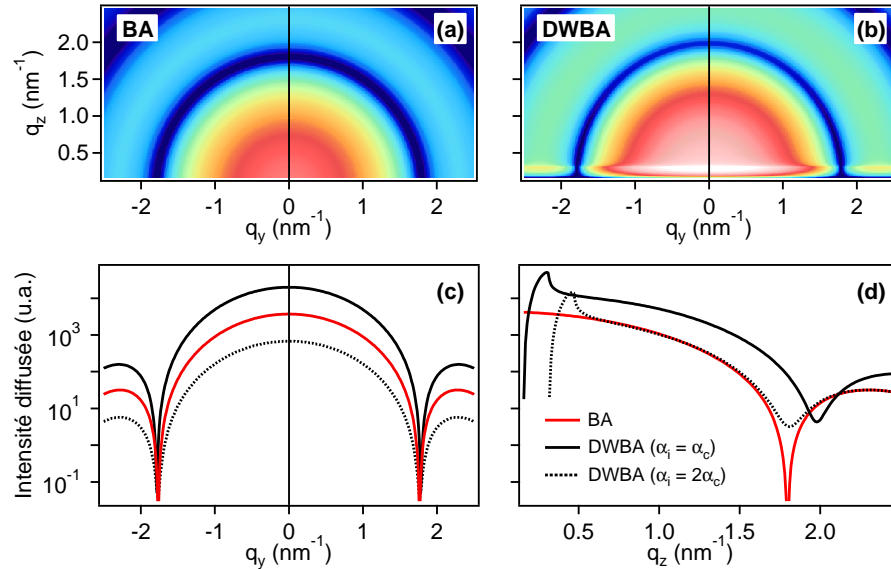


FIGURE 1.7 – Intensité diffusée (échelle logarithmique) par une sphère de diamètre $D = 5$ nm déposée sur un substrat plan de silicium à 12,4 keV. (a) $I(q_y, q_z)$ calculée dans le cadre de l'approximation de Born. (b) $I(q_y, q_z)$ calculée dans le cadre de la DWBA avec $\alpha_i = \alpha_c$. (c) $I(q_y)$ à $q_z = 0,34 \text{ nm}^{-1}$ et (d) $I(q_z)$ à $q_y = 0$ calculées dans le cadre de l'approximation de Born et dans le cadre de la DWBA avec $\alpha_i = \alpha_c$ et avec $\alpha_i = 2\alpha_c$.

Notons que pour traiter le cas d'un îlot déposé sur un milieu stratifié, il suffit de remplacer les coefficients $r_{0,1}(\alpha_i)$ et $r_{0,1}(\alpha_f)$ dans l'EQ. 1.11 par $A_0^+(\alpha_i)$ et $A_0^+(\alpha_f)$ donnés en ANNEXE A (EQ. A.11). L'intensité diffusée est alors modulée par des franges de Kiessig caractéristiques de l'empilement sous-jacent.

1.2.4 Théorie DWBA pour des objets enterrés

Milieu semi-infini

Pour un objet diffusant noyé dans un substrat semi-infini d'indice n_s , la composante \tilde{q}_z du transfert de moment corrigée des effets de réfraction est complexe,

$$\tilde{q}_z = \frac{2\pi}{\lambda} \left[\sqrt{n_s^2 - \cos^2(\alpha_f)} + \sqrt{n_s^2 - \cos^2(\alpha_i)} \right], \quad (1.12)$$

et l'état non perturbé est l'onde transmise [9, 49]. Ainsi, en utilisant l'EQ. 1.7, l'intensité diffusée par un objet enterré à une profondeur z de la surface s'écrit dans le cadre de la DWBA :

$$I(q_y, q_z) = |t_{0,1}(\alpha_i)|^2 |t_{0,1}(\alpha_f)|^2 \exp\left(-\frac{z}{z_0}\right) |F(\tilde{q}_y, \tilde{q}_z)|^2, \quad (1.13)$$

avec

$$\frac{1}{z_0} = \frac{1}{z_{1/e}(\alpha_i)} + \frac{1}{z_{1/e}(\alpha_f)}. \quad (1.14)$$

Dans l'EQ. 1.13, les effets liés au terme de transmission $|t_{0,1}(\alpha_f)|^2$ et au terme d'absorption e^{-z/z_0} sur l'intensité diffusée s'opposent. Le premier, lié au pic de Yoneda, entraîne une augmentation locale de l'intensité lorsque l'angle d'émergence $\alpha_f \approx \alpha_c$; le second engendre au contraire une forte diminution de l'intensité, en particulier lorsque le parcours du faisceau diffusé dans le substrat est grand, c.-à-d. lorsque α_f est petit. Comme illustré sur la Fig. 1.8 qui représente l'intensité diffusée par une sphère de diamètre $D = 5$ nm enterrée dans un substrat de silicium, le poids de l'un par rapport à l'autre de ces effets dépend fortement de la profondeur z . Ainsi, l'effet lié à la transmission est d'autant moins important que la profondeur z est grande. D'autre part, contrairement au cas précédent de l'îlot supporté, la Fig. 1.8 montre clairement que l'intensité diffusée est cette fois quasi-nulle dans la zone de l'espace réciproque correspondant à des angles d'émergence $\alpha_f < \alpha_c$, ce qui peut s'interpréter comme résultant des effets de réfraction à l'interface air/substrat.

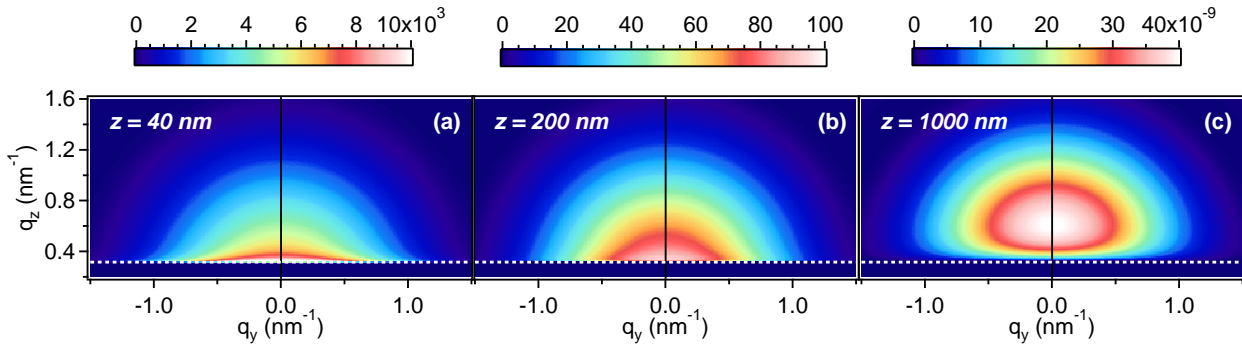


FIGURE 1.8 – Intensité diffusée $I(q_y, q_z)$ calculée dans le cadre de la DWBA avec $\alpha_i = \alpha_c$ pour une sphère de diamètre $D = 5$ nm enterrée à une profondeur z dans un substrat plan de silicium à 12,4 keV. (a) $z = 40$ nm, (b) $z = 200$ nm et (c) $z = 1000$ nm. La ligne pointillée blanche représente la valeur de q_z pour laquelle $\alpha_f = \alpha_c$.

Enfin, en intégrant l'EQ. 1.13 entre z_1 et z_2 , on peut montrer que l'intensité diffusée par une assemblée de N objets identiques répartis de façon aléatoire dans un substrat entre $z = z_1$ et $z = z_2$ s'exprime dans le cadre de la DWBA de la façon suivante [50, 51] :

$$I(q_y, q_z) = N |t_{0,1}(\alpha_i)|^2 |t_{0,1}(\alpha_f)|^2 \frac{z_0}{z_2 - z_1} \left[\exp\left(-\frac{z_1}{z_0}\right) - \exp\left(-\frac{z_2}{z_0}\right) \right] |F(\tilde{q}_y, \tilde{q}_z)|^2. \quad (1.15)$$

Milieu stratifié

Pour un objet diffusant situé à l'interface z_{j+1} d'un milieu stratifié (FIG. 1.9), il faut calculer les amplitudes du champ descendant $A_j^-(z_{j+1})$ et du champ ascendant $A_j^+(z_{j+1})$ (voir § 1.1.2) pour obtenir l'état de référence. Par analogie avec l'EQ. 1.11, l'amplitude diffusée par un tel objet s'écrit dans le cadre de la DWBA [25, 27, 52] :

$$\begin{aligned} F(q_y, \tilde{k}_{i,z}, \tilde{k}_{f,z}) &= A_j^-(\alpha_i) A_j^-(\alpha_f) F(q_y, \tilde{k}_{f,z} - \tilde{k}_{i,z}) \\ &\quad + A_j^+(\alpha_i) A_j^-(\alpha_f) F(q_y, \tilde{k}_{f,z} + \tilde{k}_{i,z}) \\ &\quad + A_j^-(\alpha_i) A_j^+(\alpha_f) F(q_y, -\tilde{k}_{f,z} - \tilde{k}_{i,z}) \\ &\quad + A_j^+(\alpha_i) A_j^+(\alpha_f) F(q_y, -\tilde{k}_{f,z} + \tilde{k}_{i,z}). \end{aligned} \quad (1.16)$$

Considérons l'empilement Si 70 nm/Au 50 nm/Si schématisé sur la FIG. 1.5(b) et une inclusion sphérique de diamètre $D = 5$ nm située à une profondeur $z = 40$ nm de la surface. La FIG. 1.10(a) montre l'intensité diffusée $I(q_z)$ par un tel objet calculée dans le cadre de la

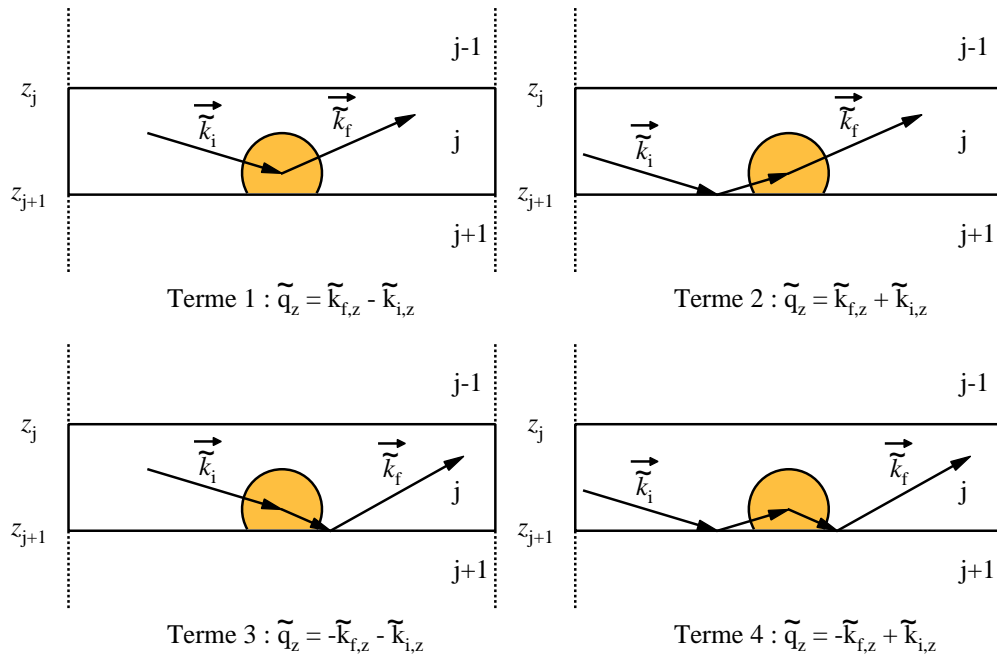


FIGURE 1.9 – Processus de diffusion possibles pour un objet enterré dans un milieu stratifié.

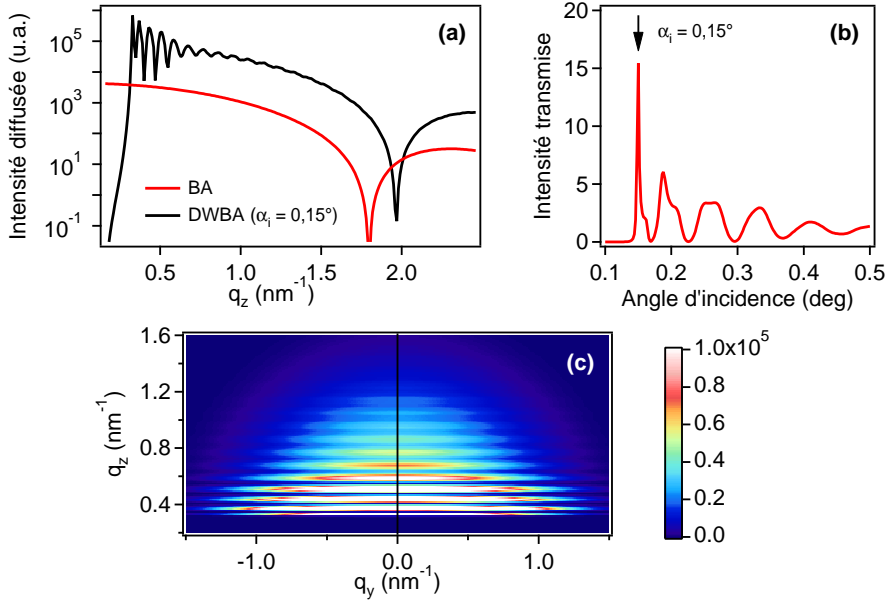


FIGURE 1.10 – GISAXS pour une sphère de diamètre $D = 5$ nm enterrée à une profondeur $z = 40$ nm de la surface de l’empilement Si 70 nm/Au 50 nm/Si schématisé sur la FIG. 1.5(b) à 12,4 keV. (a) Intensité diffusée $I(q_z)$ à $q_y = 0$ calculée dans le cadre de l’approximation de Born et dans le cadre de la DWBA avec $\alpha_i = 0, 15^\circ$. (b) Intensité du champ incident transmis à la profondeur $z = 40$ nm en fonction de l’angle d’incidence. (c) Intensité diffusée $I(q_y, q_z)$ calculée dans le cadre de la DWBA avec $\alpha_i = 0, 15^\circ$.

DWBA avec un angle d’incidence $\alpha_i = 0, 15^\circ$ correspondant à un maximum d’intensité transmise [FIG. 1.10(b)]. D’une part, celle-ci est nettement supérieure à celle obtenue dans le cadre de l’approximation de Born. D’autre part, elle présente des oscillations qui résultent d’interférences entre les quatre termes de l’EQ. 1.16 et dont la période dépend principalement de la distance entre l’inclusion et la couche d’or miroir. Sur le cliché GISAXS, il s’ensuit l’apparition de franges parallèles à l’axe q_y et dont l’amplitude diminue lorsque q_z augmente [FIG. 1.10(c)].

De la même manière, l’intensité diffusée $I(q_y, q_z) \propto N|F(q_y, q_z)|^2$ par une assemblée de N objets identiques répartis de façon aléatoire dans la couche j d’un milieu stratifié est donc l’intégrale entre $z = z_j$ et $z = z_{j+1}$ de la somme de 16 termes (4 termes indépendants et 12 termes croisés) [53]. Il est donc difficile d’obtenir une expression analytique simple de l’intensité diffusée dans un tel cas. Cependant, on considère en pratique que les termes croisés sont négligeables et que seuls les termes indépendants participent à la diffusion [28] :

$$\begin{aligned}
|F(q_y, q_z)|^2 &= |A_j^-(\alpha_i)|^2 |A_j^-(\alpha_f)|^2 \left| F\left(q_y, \tilde{k}_{f,z} - \tilde{k}_{i,z}\right) \right|^2 \frac{z_0}{t_j} \left[\exp\left(\frac{t_j}{z_0}\right) - 1 \right] \\
&+ |A_j^+(\alpha_i)|^2 |A_j^-(\alpha_f)|^2 \left| F\left(q_y, \tilde{k}_{f,z} + \tilde{k}_{i,z}\right) \right|^2 \frac{y_0}{t_j} \left[1 - \exp\left(-\frac{t_j}{y_0}\right) \right] \\
&+ |A_j^-(\alpha_i)|^2 |A_j^+(\alpha_f)|^2 \left| F\left(q_y, -\tilde{k}_{f,z} - \tilde{k}_{i,z}\right) \right|^2 \frac{y_0}{t_j} \left[\exp\left(\frac{t_j}{y_0}\right) - 1 \right] \\
&+ |A_j^+(\alpha_i)|^2 |A_j^+(\alpha_f)|^2 \left| F\left(q_y, -\tilde{k}_{f,z} + \tilde{k}_{i,z}\right) \right|^2 \frac{z_0}{t_j} \left[1 - \exp\left(-\frac{t_j}{z_0}\right) \right], \quad (1.17)
\end{aligned}$$

où $t_j = z_{j+1} - z_j$ est l'épaisseur de la couche j , z_0 est donné par l'Eq. 1.14 et

$$\frac{1}{y_0} = \frac{1}{z_{1/e}(\alpha_i)} - \frac{1}{z_{1/e}(\alpha_f)}. \quad (1.18)$$

La FIG. 1.11 montre l'intensité diffusée par une assemblée d'inclusions sphériques de diamètre $D = 5$ nm réparties de façon aléatoire dans la couche superficielle de l'empilement Si 70 nm/Au 50 nm/Si schématisé sur la FIG. 1.5(b). En comparaison avec l'exemple précédent d'une seule inclusion située à une profondeur $z = 40$ nm de la surface (FIG. 1.10), les effets d'interférence sont ici beaucoup moins prononcés et ne subsistent que pour des angles d'émergence α_f proches de α_c .

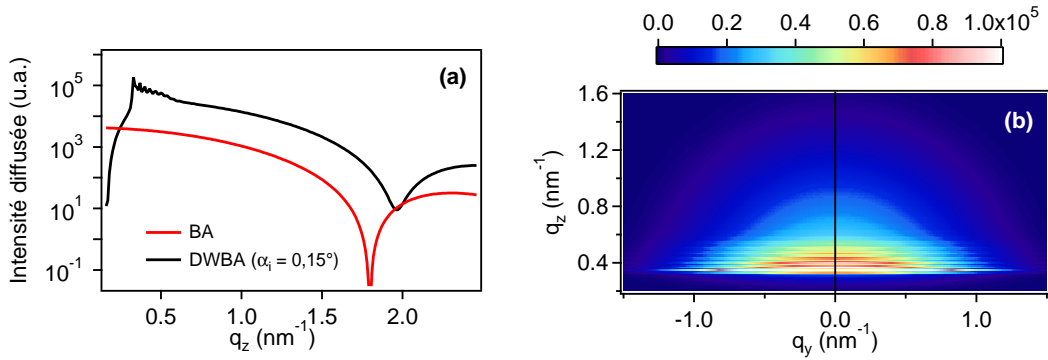


FIGURE 1.11 – GISAXS pour une assemblée de sphères de diamètre $D = 5$ nm réparties de façon aléatoire dans la couche superficielle de l'empilement Si 70 nm/Au 50 nm/Si schématisé sur la FIG. 1.5(b) à 12,4 keV. (a) Intensité diffusée $I(q_z)$ à $q_y = 0$ calculée dans le cadre de l'approximation de Born et dans le cadre de la DWBA avec $\alpha_i = 0, 15^\circ$. (b) Intensité diffusée $I(q_y, q_z)$ calculée dans le cadre de la DWBA avec $\alpha_i = 0, 15^\circ$.

Enfin, il convient de noter que dans le cas d'une couche mince nanocomposite déposée sur un substrat plan, si le contraste de densité électronique entre la couche et le substrat est faible, les amplitudes des champs ascendants $A_j^+(\alpha_i)$ et $A_j^+(\alpha_f)$ sont négligeables et l'Eq. 1.17 est alors équivalente à l'Eq. 1.15.

Chapitre 2

Application à l'étude de nanostructures enterrées

2.1 Défauts induits par implantation d'hélium et de néon dans le silicium

2.1.1 Contexte de l'étude et approche expérimentale

L'implantation ionique est un procédé couramment utilisé pour modifier localement les propriétés des matériaux dans les dispositifs à base de semi-conducteurs : modification locale du dopage, fabrication de structures SOI (Silicon On Insulator) ou GOI (Germanium On Insulator) par Smart-CutTM [54, 55], piégeage des impuretés métalliques [56], etc. Cependant, les performances des dispositifs ainsi traités peuvent être considérablement affectés par les défauts (bulles/cavités nanométriques, défauts étendus de type interstitiel) créés au cours de l'implantation. Aussi, la compréhension des mécanismes de formation de ces défauts est absolument nécessaire. Depuis une vingtaine d'années, de nombreuses études ont été consacrées à la caractérisation structurale des défauts induits par implantation d'hélium dans le silicium [56–62]. Il a ainsi été montré, notamment par TEM, que des implantations à température ambiante conduisent à la formation de bulles nanométriques (c.-à-d. des cavités remplies de gaz) dans une zone située autour de la profondeur moyenne de pénétration des ions, alors qu'à plus haute température ($> 300^\circ\text{C}$) la mobilité de l'hélium est suffisante pour que celui-ci désorbe et pour laisser place à des cavités vides. De plus, parallèlement à la formation des cavités, on observe à haute température la formation de nombreux défauts $\{113\}$ de type interstitiel [63]. Par ailleurs, pour des raisons liées à la fois aux aspects fondamentaux et aux applications (minimisation des coûts de production), la formation de cavités et de défauts étendus par implantation de néon dans le silicium est actuellement étudiée [64].

Si la TEM permet d'obtenir une image directe des cavités et des défauts en fonction des conditions d'implantation, cette image locale résulte de la projection d'un système tridimensionnel (3D) sur un plan (2D) ; de plus elle nécessite la préparation de lames minces par des méthodes plus ou moins complexes et destructives. Pour compléter les études réalisées au PHYMAT par M.-F. Beaufort et J.-F. Barbot (équipe « Physique des Défauts et de la Plasticité »), nous avons donc réalisé des mesures non-destructives de GISAXS sur la ligne CRG-D2AM de

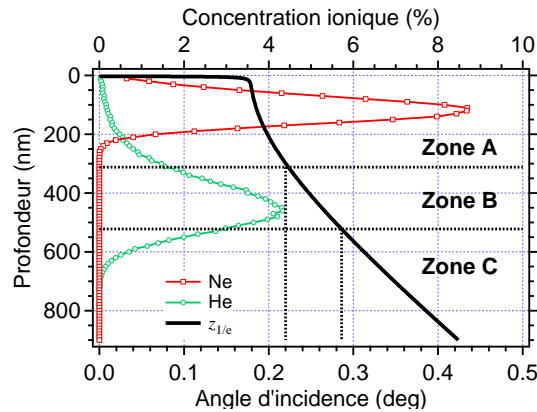


FIGURE 2.1 – Profils de concentration ionique d’He et de Ne dans Si calculés avec le code SRIM implantés à une fluence de 5×10^{16} ions.cm $^{-2}$ et une énergie de 50 keV et profondeur de pénétration $z_{1/e}$ des rayons X en fonction de l’angle d’incidence calculée à une énergie de 10 keV (Eq. 1.6).

l’ESRF sur des échantillons de Si implantés à différentes températures avec de l’hélium et avec du néon [38, 51].

Les ions He $^{+}$ et Ne $^{+}$ ont été implantés à une énergie de 50 keV dans des substrats de silicium (001). La FIG. 2.1 montre les profils de concentration en hélium et en néon calculés avec le code SRIM [65] pour une fluence de 5×10^{16} ions.cm $^{-2}$. Ces calculs prédisent une concentration maximale d’He de 4,3 % et une profondeur moyenne de pénétration $R_p = 417$ nm avec un écart-type $\Delta R_p = 105$ nm. De la même manière, on obtient une concentration maximale de Ne de 8,7 % avec $R_p = 110$ nm et $\Delta R_p = 43$ nm. Sur la FIG. 2.1 est également représentée la profondeur de pénétration $z_{1/e}$ des rayons X en fonction de l’angle d’incidence pour des photons incidents de 10 keV. Pour des angles d’incidence inférieurs à l’angle critique du silicium ($\alpha_c = 0,18^\circ$), le faisceau transmis est confiné dans une zone proche de la surface du Si qui est en principe vierge de cavités et de défauts étendus. Néanmoins, dans le cas du Ne, un angle d’incidence $\alpha_i = 0,19^\circ$ très légèrement supérieur à α_c permet d’obtenir une profondeur de pénétration suffisante pour sonder l’ensemble des défauts créés au cours de l’implantation ($z_{1/e} > R_p + \Delta R_p$). En revanche dans le cas de l’He, comme la zone attendue de production maximale des défauts – comprise entre $R_p - \Delta R_p$ et $R_p + \Delta R_p$ (zone B) – est relativement large et éloignée de la surface, un contrôle précis de l’angle d’incidence (au centième de degré) permet d’envisager la détermination par GISAXS de la morphologie des défauts en fonction de la profondeur. Ainsi, pour des angles d’incidence $\alpha_i < 0,22^\circ$, le faisceau transmis pénètre essentiellement la zone située en amont de la zone de production maximale de défauts (zone A). Pour des angles $0,22^\circ < \alpha_i < 0,29^\circ$, la zone sondée de l’échantillon s’étend de la surface à $R_p + \Delta R_p$ (zones A+B). Enfin, pour des angles $\alpha_i > 0,29^\circ$, l’ensemble des défauts créés au cours de l’implantation est susceptible d’être sondé (zones A+B+C).

2.1.2 Défauts induits par implantation d’hélium à basse température

Les FIGS. 2.2(a) et 2.2(b) montrent les clichés GISAXS expérimentaux obtenus pour des implantations de $7,5 \times 10^{15}$ He $^{+}$.cm $^{-2}$ dans Si(001) à 100°C et 200°C. Dans les deux cas, l’énergie des photons incidents est fixée à 10 keV et le faisceau incident est orienté selon la direction [110]

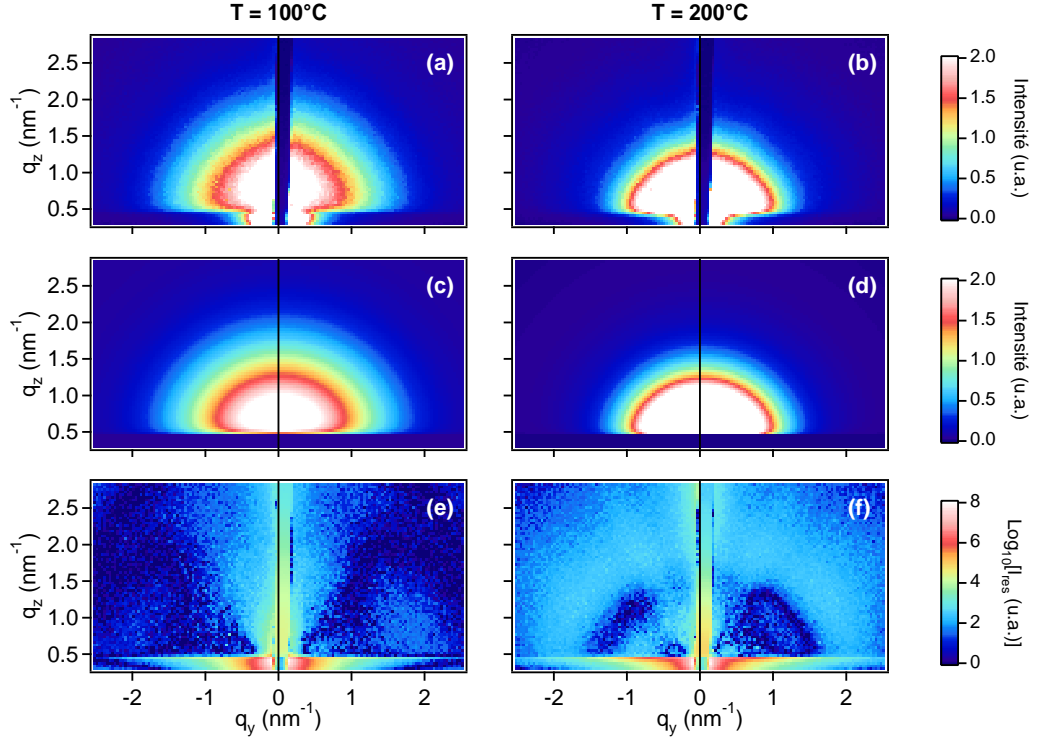


FIGURE 2.2 – (a) Clichés GISAXS expérimentaux obtenus pour des implantations de $7,5 \times 10^{15}$ $\text{He}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ dans Si(001) à 100°C et (b) 200°C avec $\alpha_i = 0,3^\circ$ et le faisceau incident orienté selon la direction Si[1 $\bar{1}$ 0]. (c) Clichés GISAXS simulés en supposant une distribution log-normale de cavités sphériques avec $\bar{D} = 2,5$ nm et $w = 1,3$ nm et (d) avec $\bar{D} = 3,6$ nm et $w = 2,4$ nm. (e),(f) Signaux résiduels définis par $I_{\text{res}} = (I_{\text{exp}} - I_{\text{sim}})^2 / I_{\text{sim}}$.

du silicium avec un angle d'incidence $\alpha_i = 0,3^\circ$ ($z_{1/e} = 563$ nm). Ces clichés sont caractéristiques de l'intensité diffusée par une assemblée d'inclusions sphériques réparties de façon aléatoire dans un substrat semi-infini [cf. FIG. 1.8(c)]. Il est donc tout à fait raisonnable d'attribuer ce signal de diffusion à la présence de cavités sphériques dans la zone B de l'échantillon implanté. L'analyse quantitative de ces données peut alors être réalisée en utilisant les EQS. 1.10 et 1.15 :

$$I(q_y, q_z) = k |t_{0,1}(\alpha_i)|^2 |t_{0,1}(\alpha_f)|^2 \int_0^\infty N(D) |F(\tilde{q}_y, \tilde{q}_z)|^2 dD \times \frac{z_0}{2\Delta R_p} \left[\exp\left(-\frac{R_p - \Delta R_p}{z_0}\right) - \exp\left(-\frac{R_p + \Delta R_p}{z_0}\right) \right], \quad (2.1)$$

où k est une constante, $F(\tilde{q}_y, \tilde{q}_z)$ est le facteur de forme d'une sphère de diamètre D (EQ. B.2) corrigé de la réfraction et $N(D)$ est une fonction de distribution log-normale définie par un diamètre le plus probable, \bar{D} , et une largeur à mi-hauteur, w .

Le formalisme décrit ci-dessus a été appliqué pour ajuster les clichés expérimentaux 2D des FIGS. 2.2(a) et 2.2(b) en utilisant k , \bar{D} et w comme paramètres d'ajustement. Les FIGS. 2.2(c) et 2.2(d) montrent les clichés simulés avec $\bar{D} = 2,5$ nm et $w = 1,3$ nm et avec $\bar{D} = 3,6$ nm et $w = 2,4$ nm. Les signaux résiduels correspondants, définis par $I_{\text{res}} = (I_{\text{exp}} - I_{\text{sim}})^2 / I_{\text{sim}}$, sont présentés sur les FIGS. 2.2(e) et 2.2(f). En dehors de la zone de l'espace réciproque correspondant

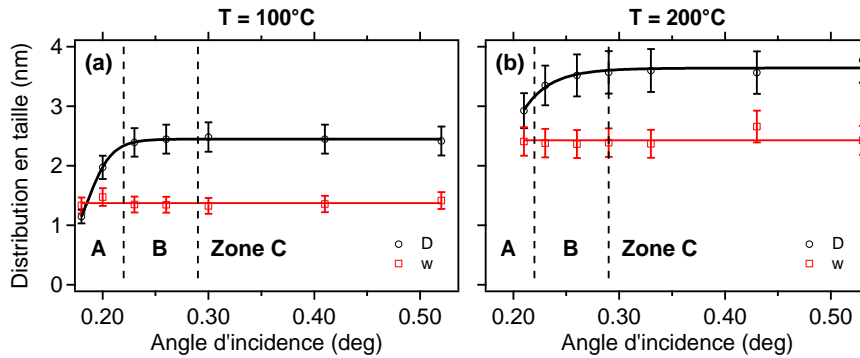


FIGURE 2.3 – Paramètres de distribution de taille \bar{D} et w en fonction de l'angle d'incidence obtenus pour des implantations de $7,5 \times 10^{15} \text{ He}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ dans Si(001) à 100°C (a) et 200°C (b).

à des angles d'émergence $\alpha_f < \alpha_c$ (trace du faisceau direct) et de celle proche du piège vertical (qui contient des informations sur la rugosité de surface et sur des objets diffusants de grande dimension), l'accord entre les données expérimentales et simulées est excellent. Ces résultats font apparaître une augmentation de la taille et de la dispersion en taille des cavités avec la température d'implantation, confirmant ainsi des observations précédentes effectuées par TEM [66].

L'évolution de \bar{D} et w en fonction de l'angle d'incidence α_i (et donc de la profondeur de pénétration des rayons X) et de la température d'implantation est présentée sur la FIG. 2.3. La présence de cavités dans la zone A, plus petites que celles situées autour de la profondeur moyenne d'implantation (zone B), est ainsi mise en évidence pour les deux échantillons. Enfin, le plateau observé pour des angles d'incidence supérieurs à $0,3^\circ$ suggère d'une part que la zone C est exempte de cavités et montre d'autre part que cet angle est suffisant pour obtenir un maximum de sensibilité à la zone B riche en cavités.

2.1.3 Défauts induits par implantation d'hélium à haute température

Les FIGS. 2.4(a)–2.4(c) montrent les clichés GISAXS expérimentaux obtenus dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment pour des implantations de $7,5 \times 10^{15} \text{ He}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ dans Si(001) à 300°C, 400°C et 550°C. Au fur et à mesure que la température d'implantation augmente, le signal de diffusion se concentre vers l'origine de l'espace réciproque révélant ainsi une augmentation de la taille des cavités. Cependant, le point le plus intéressant est l'apparition progressive de tiges diffuses orientées à $\pm 54,7^\circ$ de la direction $[001]^*$ (correspondant à des directions $\langle 111 \rangle^*$) et de tiges intenses orientées à $\pm 25,2^\circ$ de la direction $[001]^*$ (correspondant à des directions $\langle 113 \rangle^*$). Il est également intéressant de signaler que ces tiges n'apparaissent que lorsque le faisceau incident est orienté selon la direction Si[110] ou Si[1 $\bar{1}$ 0] [51]. Ces résultats révèlent donc la présence de cavités exposant des facettes $\{111\}$ et de défauts bidimensionnels orientés dans des plans $\{113\}$.

L'allure du signal diffusé est sensible aussi bien à la distribution de taille des objets diffusants qu'à leur distribution de forme. S'il est souvent nécessaire d'en tenir compte dans le modèle utilisé pour ajuster correctement les données expérimentales, il convient de veiller à ce que ce modèle ait une réalité physique et à ce que le nombre de paramètres d'ajustement reste

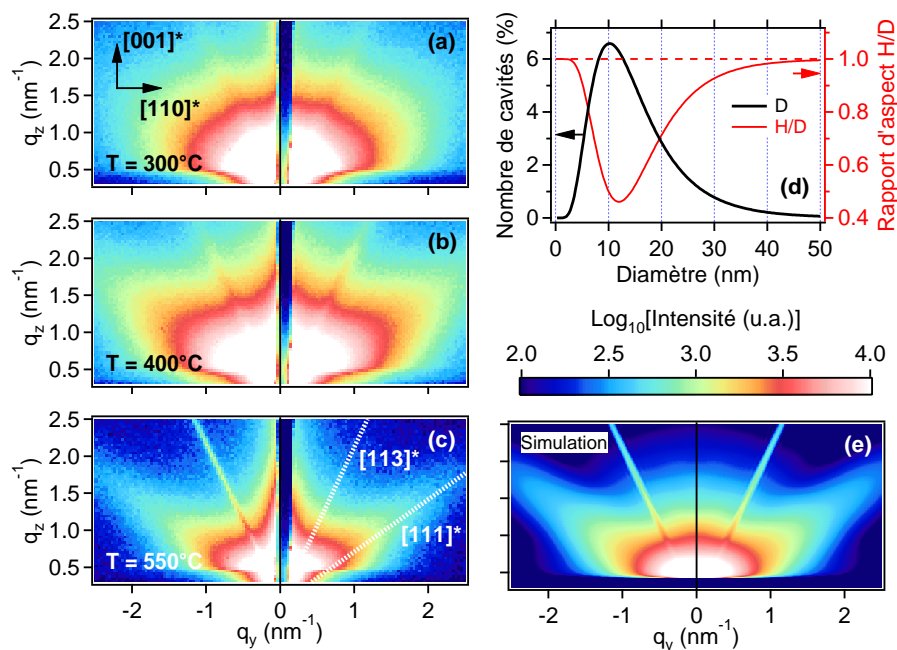


FIGURE 2.4 – Clichés GISAXS expérimentaux obtenus pour des implantations de $7,5 \times 10^{15} \text{ He}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ dans Si(001) à 300°C (a), 400°C (b), et 550°C (c) avec $\alpha_i = 0,3^\circ$ et le faisceau incident orienté selon la direction Si[1 $\bar{1}$ 0]. (e) Cliché GISAXS simulé avec les fonctions de dispersion en taille et en forme présentées en (d), en supposant une distribution de cavités sphériques exposant des facettes $\{111\}$.

raisonnable ! Aussi, l'analyse quantitative du signal provenant des cavités a été effectuée en s'appuyant sur des observations préalables de TEM [38] : la distribution de taille des cavités suit une loi log-normale définie par $\bar{D} = 10,2 \text{ nm}$ et $w = 13,3 \text{ nm}$ [FIG. 2.4(d)], leur forme s'apparente des sphères facettées de diamètre D (EQ. B.6 en prenant en compte de façon équiprobable les quatre orientations $\{111\}$ possibles), et elles sont caractérisées par une dispersion en forme dépendant de leur taille (c.-à-d. leur rapport d'aspect $H/D = f(D)$). Les FIGS. 2.4(d) et 2.4(e) présentent respectivement la fonction de dispersion en forme obtenue et l'intensité simulée après ajustement des données expérimentales en fixant la fonction de distribution de taille. L'allure de la courbe $H/D = f(D)$ peut être interprétée qualitativement en considérant les énergies de surface des plans cristallographiques du silicium. En effet, le facettage préférentiel des cavités les plus petites selon les plans $\{111\}$ de plus faible énergie de surface ($\gamma_{111} \approx 1,23 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ [67]) se traduit par une diminution progressive de H/D qui atteint une valeur minimale de 0,46 pour $D = 12 \text{ nm}$. Pour les cavités de taille plus grande, la probabilité de facettage selon des plans de plus forte énergie (e.g., $\gamma_{100} \approx 1,36 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$) augmente sensiblement, conduisant ainsi à une réduction de l'anisotropie de forme moyenne des cavités et à une augmentation de H/D . Par ailleurs, la taille moyenne des défauts de type $\{113\}$ (largeur l et épaisseur h) peut être estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des tiges de diffusion $\langle 113 \rangle^*$, $w_l = 2\pi/l$, et de leur extension longitudinale, $w_h = 2\pi/h$ [68]. Les dimensions ainsi obtenues ($l = 100 \text{ nm}$ et $h = 0,6 \text{ nm}$) sont caractéristiques de défauts planaires de type interstitiel et sont en accord avec des observations de TEM [38]. Le signal de diffusion correspondant peut ensuite être reproduit correctement en considérant des disques de diamètre l et de hauteur h (EQ. B.3) orientés dans les plans $\{113\}$ du silicium [FIG. 2.4(e)].

2.1.4 Défauts induits par implantation de néon

Comme dans le cas de l'hélium, l'implantation de néon dans Si(001) conduit à la formation de cavités dont la taille moyenne et la dispersion en taille augmentent avec la température d'implantation [FIG. 2.5(a)]. Toutefois, les clichés GISAXS expérimentaux montrent que, contrairement aux cavités facettées produites par implantation d'hélium, celles produites par implantation de néon conservent en moyenne une forme sphérique même à haute température [FIG. 2.5(b)]. Il apparaît aussi sur ces clichés que la formation des défauts {113} n'est pas mise en évidence et est donc fortement dépendante de la nature des ions implantés. Ces résultats confirment d'une part que la mobilité des ions, plus faible dans le cas du néon que de l'hélium, joue un rôle essentiel dans la formation des défauts produits en cours d'implantation [51]. Ils montrent d'autre part que la technique GISAXS est parfaitement adaptée à l'étude structurale de tels défauts et de leur évolution en fonction de la température.

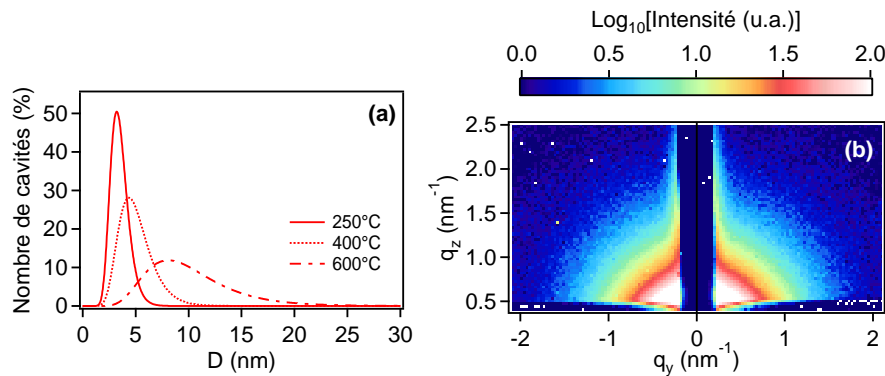


FIGURE 2.5 – (a) Distributions de taille des cavités produites par implantation de néon à 250°C, 400°C et 600°C déduites de l'analyse des clichés GISAXS. (b) Cliché GISAXS expérimental obtenu pour une implantation de $5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ dans Si(001) à 600°C.

2.2 Nanoparticules métalliques dispersées dans des matrices de carbone

2.2.1 Contexte de l'étude et approche expérimentale

Les matériaux nanocomposites à base de carbone, constitués de particules nanométriques enrobées dans des matrices de carbone, sont une classe de matériaux susceptibles de jouer un rôle important dans l'industrie et les technologies modernes dans des domaines aussi variés que la micro- et nano-électronique, l'industrie spatiale, le nucléaire, l'aéronautique, le stockage magnétique de données, la photonique, le génie biomédical, la pharmacologie, la catalyse, etc. En effet, l'architecture particulière et les propriétés tribologiques du carbone sous ses différentes formes – amorphe, graphite, diamant, fullerènes, nanotubes, oignons – permettent de disposer d'un « emballage » à l'échelle du nanomètre et de protéger les nanoparticules contre les attaques extérieures, qu'elles soient de nature mécanique (frottements) ou chimique (oxydation, corrosion, immersion acide), tout en préservant leurs propriétés physiques originales (optiques,

magnétiques, électrique, catalytique, etc.). Comme nous le verrons dans la deuxième partie de ce mémoire, les recherches menées depuis le milieu des années 1990 au LMP ont permis de déterminer les conditions nécessaires à l'obtention par pulvérisation ionique de films minces constitués de nanoparticules métalliques (Cu, Ag, Pt, Fe) encapsulées dans des nanocages de graphite [46,69,70]. L'un des principaux atouts de cette méthode est qu'il est possible de contrôler non seulement la taille mais aussi la forme des nanoparticules métalliques en jouant sur les conditions de dépôt (co-dépôt ou dépôts alternés, concentration en carbone, température, etc.) et des conditions de post-traitement (irradiation aux ions, recuits). Au cours de ces travaux, la méthode GISAXS est apparue au même titre que la microscopie électronique comme un outil de caractérisation structurale indispensable à la compréhension des mécanismes de croissance de ces films minces nanocomposites.

Pour illustrer ceci, j'ai choisi de cibler deux films nanocomposites déposés par pulvérisation ionique à température ambiante sur des substrats de silicium et caractérisés par GISAXS sur la ligne CRG-D2AM de l'ESRF avec des rayons X incidents de 7 keV. Le premier est une couche mince Cu-C de 19 nm d'épaisseur avec une concentration volumique de cuivre de 18 % élaborée par co-pulvérisation de carbone et de cuivre. La démixtion qui intervient par diffusion à l'état solide quand on mélange ces deux éléments immiscibles conduit à la formation de nanoparticules de cuivre dispersées de façon homogène au sein d'une matrice de carbone (arrangement 3D). Le deuxième film nanocomposite a été obtenu par dépôts successifs d'une couche de nickel (épaisseur ~ 18 nm) et de deux couches de carbone (épaisseur ~ 13 nm) séparées par une fine couche d'or (épaisseur nominale $\sim 0,8$ nm). Dans ce cas, la formation de nanoparticules d'or s'effectue par diffusion sur la surface de la première couche de carbone selon un mécanisme de croissance de type Volmer-Weber (arrangement 2D).

2.2.2 Film nanocomposite Cu-C élaboré par co-pulvérisation

La FIG. 2.6(a) montre le cliché GISAXS expérimental de la couche mince nanocomposite Cu-C élaborée par co-pulvérisation ($\alpha_i = 0,5^\circ$). Le signal diffusé en forme d'anneau elliptique permet de mettre en évidence l'existence de corrélations spatiales (3D) anisotropes entre nanoparticules de cuivre qui révèlent une croissance colonnaire également observée par TEM en section transverse [69]. L'analyse quantitative de ce signal a donc été réalisée dans le cadre de la LMA (EQ. 1.10) en considérant une distribution log-normale de nanoparticules sphéroïdales de diamètre D et de hauteur H (EQ. B.4) réparties de façon homogène entre la surface du film et le substrat. Le facteur de forme a été calculé dans le cadre de la DWBA (EQ. 1.17) et le facteur de structure a été modélisé par un potentiel d'interaction de sphères dures anisotropes de diamètre D_{hs} , hauteur H_{hs} et compacité η_{hs} (EQ. B.12). Pour simplifier le problème et afin de limiter le nombre de paramètres d'ajustement, deux approximations ont été effectuées : toutes les particules ont le même rapport d'aspect quelle que soit leur taille et les corrélations spatiales dans le plan et hors du plan sont décrites par les mêmes paramètres ($D_{\text{hs}}/D = H_{\text{hs}}/H = C_{\text{hs}}$ et $\eta_{\text{hs}}^{\parallel} = \eta_{\text{hs}}^{\perp}$). Les courbes présentées sur les FIGS. 2.6(b) et 2.6(c) montrent que ce modèle simple permet d'ajuster correctement les données expérimentales 1D avec $\bar{D} = 1,6$ nm, $w = 0,8$ nm, $\bar{H} = 2,8$ nm, $C_{\text{hs}} = 1,74$ et $\eta_{\text{hs}} = 0,47$. Ces résultats confirment que les nanoparticules présentes au sein de la matrice de carbone sont allongées dans la direction de croissance des films. Néanmoins, il convient de remarquer qu'en raison de la simplicité du modèle employé, le cli-

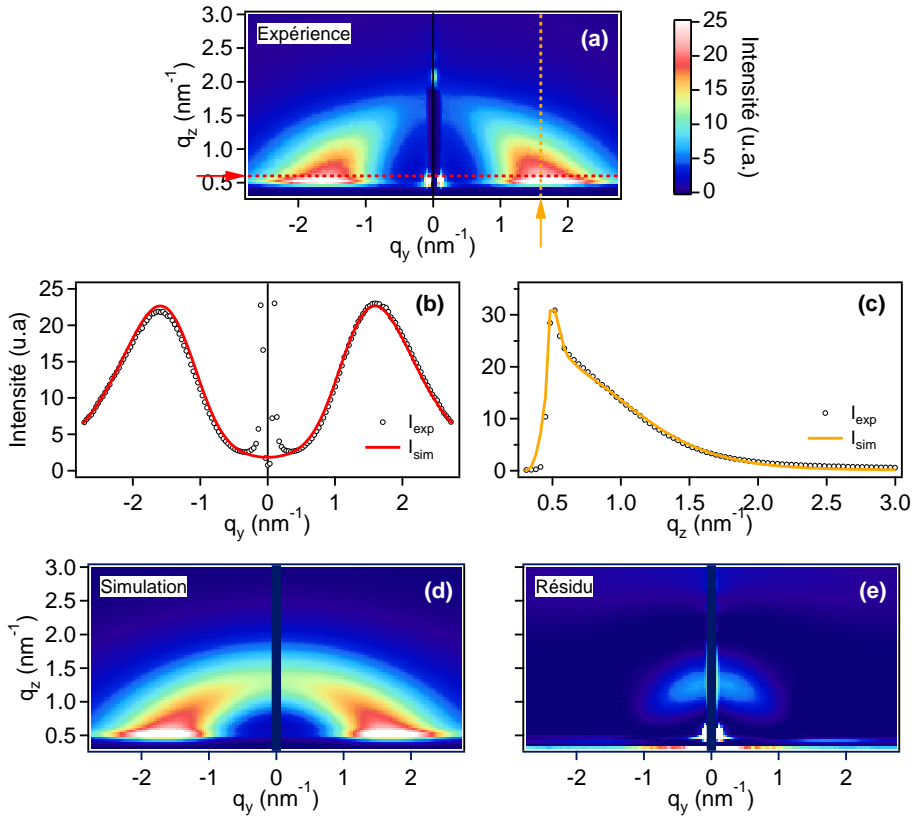


FIGURE 2.6 – (a) Cliché GISAXS expérimental d’une couche mince Cu-C élaborée par co-pulvérisation. Ajustements de coupes parallèle à l’axe q_y autour de $q_z = 0,6 \text{ nm}^{-1}$ (b) et parallèle à l’axe q_z autour de $q_y = 1,6 \text{ nm}^{-1}$ (c). (d) Cliché GISAXS simulé en utilisant les paramètres déduits de l’analyse 1D. (e) Signal résiduel défini par $I_{\text{res}} = (I_{\text{exp}} - I_{\text{sim}})^2 / I_{\text{sim}}$.

ché 2D simulé avec les paramètres déduits de l’analyse 1D ne reproduit pas convenablement l’intensité diffusée sur l’ensemble du domaine angulaire étudié [FIGS. 2.6(d) et 2.6(e)]. En particulier, l’atténuation observée expérimentalement dans la zone de l’espace réciproque autour de $q_z = 1,5 \text{ nm}^{-1}$ et $q_y \rightarrow 0$ traduit des effets d’épaisseur finie du film qui tendent à diminuer l’influence du facteur de structure dans la direction verticale et à élargir la distribution de hauteur des nanoparticules de cuivre.

2.2.3 Film nanocomposite Au-C élaboré par pulvérisation alternée

La FIG. 2.7(a) montre la courbe de réflectivité de la couche mince Ni/C/Au/C élaborée par pulvérisation alternée. Celle-ci peut être simulée en considérant un empilement de cinq couches de densités, d’épaisseurs et de rugosités différentes schématisé sur la FIG. 2.7(b). L’intensité du champ incident transmis calculée en fonction de l’angle d’incidence à l’interface C/C-Au située à une profondeur $z_3 = 15,6 \text{ nm}$ présente des oscillations prononcées en raison des interférences entre les ondes ascendantes et descendantes à l’intérieur du film [FIG. 2.7(c)]. Il en résulte que l’intensité du signal diffusé est fortement dépendante de l’angle d’incidence. Ainsi, comme le montre la FIG. 2.7(d), un faible décalage de quelques centièmes de degré peut engendrer une

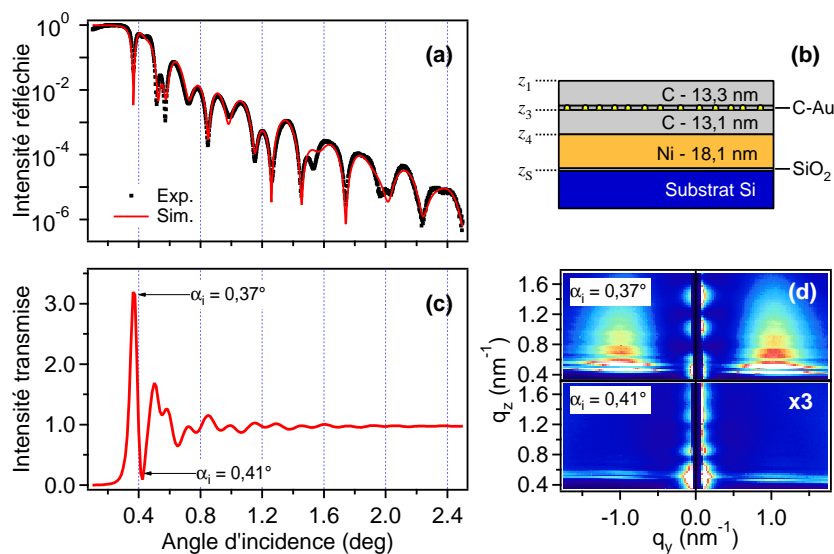


FIGURE 2.7 – (a) Courbes de réflectivité expérimentale et simulée d’une couche mince Ni/C/Au/C élaborée par pulvérisation alternée. (b) Représentation schématique de l’empilement déduite de l’analyse quantitative de la courbe de réflectivité. (c) Intensité du champ incident transmis en fonction de l’angle d’incidence calculée à l’interface C/C-Au (profondeur $z_3 = 15,6$ nm). (d) Clichés GISAXS expérimentaux obtenus avec $\alpha_i = 0,37^\circ$ et $\alpha_i = 0,41^\circ$ (l’échelle de couleur est la même pour les deux images mais l’intensité de l’image du bas a été multipliée par un facteur 3.)

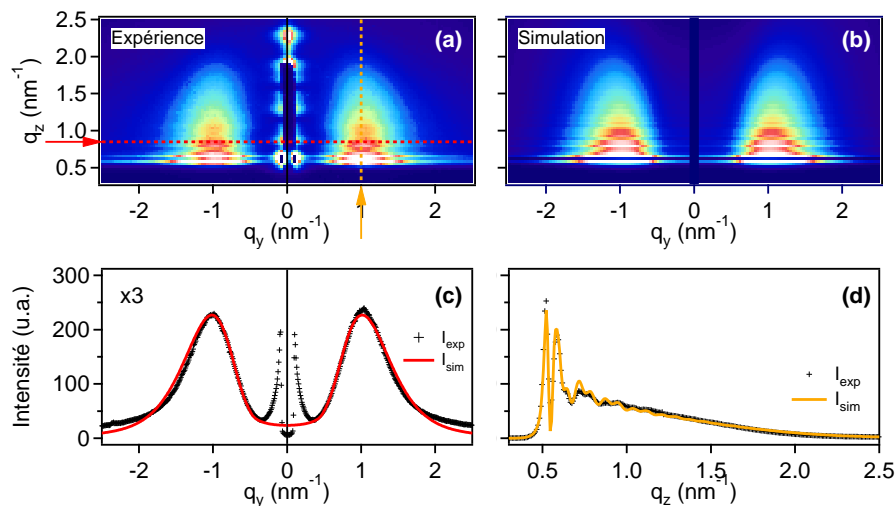


FIGURE 2.8 – (a) Cliché GISAXS expérimental d’une couche mince Ni/C/Au/C élaborée par pulvérisation alternée ($\alpha_i = 0,55^\circ$). (b) Cliché GISAXS simulé en supposant une distribution log-normale de nanoparticules sphéroïdales avec $\bar{D} = 3,4$ nm, $w_D = 2,4$ nm, $D_{hs} = 4,1$ nm, $\eta_{hs} = 0,52$, $H = b'(0,131D+1)$ et $b' = 1,424$ nm. (c) Ajustements de coupes parallèle à l’axe q_y autour de $q_z = 0,85$ nm $^{-1}$ et (d) parallèle à l’axe q_z autour de $q_y = 1,0$ nm $^{-1}$.

atténuation considérable de l'intensité diffusée. En raison de cet effet REX (voir § 1.1.2), il convient de régler l'échantillon en incidence rasante avec la plus grande précision.

La FIG. 2.8(a) montre le cliché GISAXS expérimental de l'échantillon obtenu avec un angle d'incidence $\alpha_i = 0,55^\circ$. L'existence de corrélations latérales (2D) entre nanoparticules d'or se traduit par l'apparition de deux lobes de diffusion symétriques par rapport à l'axe $q_y = 0$ [4]. Par ailleurs, l'intensité du champ diffusé parallèlement à cet axe (c.-à-d. en fonction de l'angle d'émergence α_f) présente des oscillations similaires à celles observées en incidence [FIG. 2.7(c)]. Comme pour le cas précédent, l'analyse quantitative de ce signal a été réalisée dans le cadre de la LMA (EQ. 1.10) en considérant une distribution de nanoparticules sphéroïdales de diamètre D et de hauteur H (EQ. B.4). Cependant, la répartition bidimensionnelle des nanoparticules impose que le facteur de structure est indépendant de la composante verticale du vecteur de diffusion, c.-à-d. $S(q_z) = 1$. Quant au facteur de forme, il a été modélisé dans le cadre de la DWBA en utilisant l'EQ. 1.16 et en calculant les amplitudes des champs descendants, $A_2^-(\alpha_i)$ et $A_2^-(\alpha_f)$, et ascendants, $A_2^+(\alpha_i)$ et $A_2^+(\alpha_f)$, à l'interface z_3 à partir des paramètres déduits de l'analyse de la courbe de réflectivité de la FIG. 2.7(a) (cf. ANNEXE A). Comme dans le cas de l'analyse des défauts induits par implantation d'hélium à haute température (§ 2.1.3), des images de microscopie électronique d'une couche mince C/Au/C ont été utilisées pour définir un modèle adapté [FIG. 2.9(a)]. Ainsi, les FIGS. 2.9(b) et 2.9(c) montrent que la distribution de diamètre D des nanoparticules d'or suit une loi log-normale ($\overline{D} = 3,4$ nm et $w_D = 2,4$ nm) et que la hauteur H varie de façon linéaire avec D ($\kappa H = aD + b$ avec $a = 8,22$ et $b = 62,69$ nm)¹. On en déduit que

$$H = \frac{b}{\kappa} \left(\frac{a}{b} D + 1 \right) = b' (0,131D + 1), \quad (2.2)$$

où $b' = b/\kappa$ est une constante. La fonction de distribution de diamètre des objets diffusants étant connue, l'ajustement des données expérimentales 2D [FIG. 2.8(b)] et 1D [FIGS. 2.8(c) et 2.8(d)] permet de déterminer (i) les paramètres qui décrivent l'organisation de ces objets, c.-à-d. $D_{\text{hs}} = 4,1$ nm et $\eta_{\text{hs}} = 0,52$, et (ii) $b' = 1,424$ nm qui donne ainsi accès à la distribution de hauteur des nanoparticules d'or présentée sur la 2.9(d). De toute évidence, en comparaison avec la distribution de diamètre de la FIG. 2.9(b), celle-ci est très étroite ($w_H = 0,5$ nm) et décalée vers les petites tailles ($\overline{H} = 2,1$ nm). Contrairement au dépôt par co-pulvérisation, le dépôt par pulvérisation alternée conduit donc à l'obtention de nanoparticules avec un rapport d'aspect inférieur à 1. Un tel phénomène, fréquemment observé dans le cas de dépôts métalliques sur des surfaces diélectriques [71], peut être interprété de la manière suivante : la croissance latérale des particules est gouvernée par des processus complexes comme la diffusion d'atomes sur le substrat et la coalescence, tandis que le sommet des particules croît essentiellement par le dépôt direct d'atomes depuis la phase vapeur [24, 72]. Ceci implique que les nanoparticules d'or n'atteignent pas leur forme d'équilibre car, à cette température, la mobilité des atomes n'est pas suffisante pour qu'elles se ré-ordonnent avant d'être complètement recouvertes par la dernière couche de carbone.

1. Comme nous le verrons dans la suite de ce mémoire (§ 5.3.2), la méthode HAADF-STEM pour *High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy* permet en effet de déterminer le diamètre D de chaque particule individuelle mais aussi leur hauteur H à un facteur multiplicatif κ près.

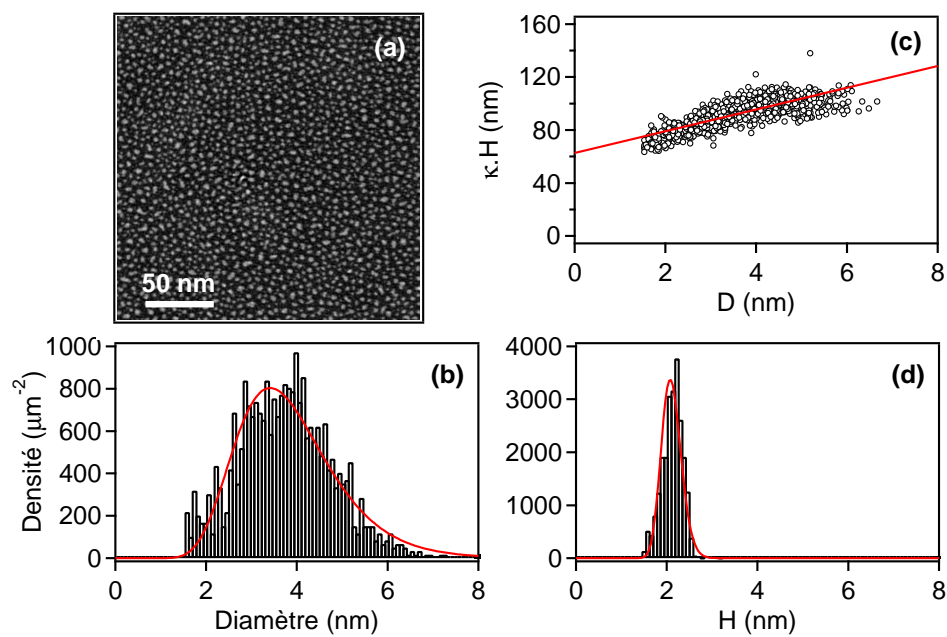


FIGURE 2.9 – (a) Vue plane en mode HAADF-STEM d’une couche mince C/Au/C élaborée par pulvérisation alternée. (b) Distribution de diamètre et (c) corrélation entre la hauteur et le diamètre des nanoparticules d’or déduites de l’analyse quantitative de l’image (a). (d) Distribution de hauteur déduite de l’analyse quantitative du cliché GISAXS de la FIG. 2.8(a).

Conclusion et perspectives

La technique GISAXS est sensible à la taille, la forme, l'orientation et l'organisation spatiale d'hétérogénéités de densité électronique à l'échelle nanométrique. Sa grande sensibilité à la surface en fait une technique adaptée à l'étude des mécanismes de croissance d'îlots sur un substrat ou de nanostructures enterrées jusqu'à des profondeurs de quelques centaines de nanomètres. La théorie DWBA permet de rendre compte des effets d'absorption et de diffusion multiple en conditions d'incidence et d'émergence rasantes qui, selon la nature du milieu supportant ou enrobant les objets diffusants, sont susceptibles de modifier de façon significative l'allure de l'intensité diffusée. Les résultats présentés dans le CHAP. 2 illustrent par l'expérience les phénomènes décrits théoriquement dans le CHAP. 1. Nous montrerons dans les deux parties suivantes que ce type d'analyse peut ainsi aider à comprendre les mécanismes de croissance et à interpréter les propriétés physiques de matériaux nanostructurés. La principale difficulté provient de la modélisation des distributions de taille et de forme des objets diffusants ainsi que de leur arrangement spatial. Dans le cas général de systèmes désordonnés et polydisperses, il est nécessaire d'avoir recours à des approximations dont la validité conditionne la pertinence de l'analyse et donc l'incertitude sur les paramètres dimensionnels qui en découlent. En conséquence, la technique GISAXS n'est en aucun cas universelle et doit le plus souvent être couplée à l'utilisation en parallèle de techniques complémentaires (TEM et réflectivité X par exemple) pour se faire une idée précise de la structure d'un nanomatériau.

Développement de FITGISAXS

L'ensemble des points illustrés dans cette partie est à l'origine du programme de simulation et d'ajustement de données FITGISAXS que j'ai développé ces dernières années sous Igor Pro (www.wavemetrics.com), notamment pour analyser le signal diffusé par des nanostructures enterrées. De plus, ce programme permet de calculer les amplitudes des champs électriques descendant et ascendant au sein d'un matériau stratifié en utilisant le formalisme matriciel décrit en ANNEXE A. Il offre donc une alternative au programme ISGISAXS de R. Lazzari adapté principalement à l'étude de nano-objets supportés ou répartis de façon bidimensionnelle [35]. Il existe actuellement une version de FITGISAXS, utilisable par tous, que j'ai commencé à distribuer à quelques collaborateurs proches. A court terme, je souhaite publier ce travail puis mettre ce programme à disposition de l'ensemble de la communauté. L'objectif est d'en faire un programme de type *Open Source* avec libre distribution et accès au code source. Ainsi, chaque utilisateur pourra faire évoluer le programme en fonction de ses propres besoins.

Pour ma part, j'envisage deux évolutions possibles qui concernent la modélisation de l'arrangement spatial des objets diffusants. Dans la version actuelle, l'analyse est fondée soit sur un découplage entre la forme et la position des particules (*Decoupling Approximation*), soit sur des

domaines incohérents d'objets diffusants de tailles homogènes (*Local Monodisperse Approximation*). Récemment, R. Lazzari et ses collaborateurs ont développé un modèle de corrélations Taille-Distance entre objets diffusants (*Size-Spacing Correlation Approximation*) qui met en évidence le rôle prépondérant du facteur de corrélation sur l'intensité diffusée près de l'origine du réseau réciproque [42]. Ce modèle semble bien adapté pour prendre en compte les effets de déplétion autour des objets diffusants lorsque la croissance est gouvernée par des processus de diffusion de surface ou de volume.

La deuxième évolution vise à modéliser l'intensité diffusée dans le cas de multicouches granulaires où les objets diffusants sont répartis sous la forme de couches bidimensionnelles régulièrement espacées verticalement. Dans le cas général, il existe une corrélation partielle d'une couche à l'autre de sorte que l'intensité diffusée ne peut pas être considérée comme la simple somme incohérente de la diffusion engendrée par chacune des couches. En conséquence, la diffusion dépend non seulement des fluctuations latérales de densité électronique mais aussi des corrélations verticales. La prise en compte de ces corrélations, à l'aide d'un modèle dérivé des multicouches avec des interfaces rugueuses [73, 74], devrait permettre d'accéder à une mesure du degré de corrélation dans ce type de systèmes.

Projets en cours

Parce qu'elle est incontournable pour le développement des thématiques propres au groupe « Nanoparticules et nanostructures » du PHYMAT et parce qu'elle permet d'entretenir des collaborations enrichissantes, j'ai l'intention de poursuivre mes activités autour de la technique GISAXS. En dehors des projets portant sur l'analyse des systèmes présentés dans la suite de ce mémoire, j'envisage notamment de poursuivre ma collaboration interne avec M.-F. Beaufort, J.-F. Barbot et M.-L. David pour l'étude de nanocavités et de défauts étendus créés par implantation d'ions légers et de gaz rares dans des semiconducteurs (Si, SiC, Ge, GaN). D'autre part, nous avons commencé une collaboration avec le groupe de R. Guinebretière (SPCTS, Limoges) qui porte sur l'étude de la nanostructuration de surfaces vicinales d'alumine sous l'effet de traitements thermiques. Les premières mesures de GISAXS ont eu lieu en novembre 2008 sur la ligne CRG-D2AM de l'ESRF et doivent être confrontées prochainement à des caractérisations d'AFM réalisées par E. Thune (SPCTS, Limoges). Par ailleurs, dans le cadre d'une collaboration avec J.-P. Simon (SIMAP, Grenoble) et O. Lyon (synchrotron SOLEIL), nous tentons de mettre en œuvre une méthodologie pour réaliser et interpréter des mesures de GISAXS anomal (AGISAXS). En jouant sur la variation du facteur de diffusion atomique au voisinage du seuil d'un élément présent dans l'échantillon, ce type de mesure permet théoriquement de séparer différentes contributions au signal de diffusion [75–77]. Toutefois, la mise en œuvre de ces expériences nécessite d'avoir recours à des mesures « absolues » de l'intensité diffusée. Or, une des difficultés liée à la géométrie en incidence rasante, est que dans la plupart des cas la projection du faisceau incident est plus grande que la taille de l'échantillon de sorte que l'intensité incidente n'est pas connue. Ce problème peut être résolu en travaillant avec des échantillons relativement longs (typiquement de longueur supérieure à 30 mm pour un faisceau de 100 μm de hauteur et un angle d'incidence de $0,3^\circ$) ou avec un faisceau incident collimaté en hauteur ($\sim 30 \mu\text{m}$ pour un échantillon de 10 mm de longueur). L'autre difficulté vient du fait que non seulement le facteur de diffusion atomique varie de façon anormale au voisinage du seuil mais également les effets d'absorption et de diffusion multiple en incidence et en émer-

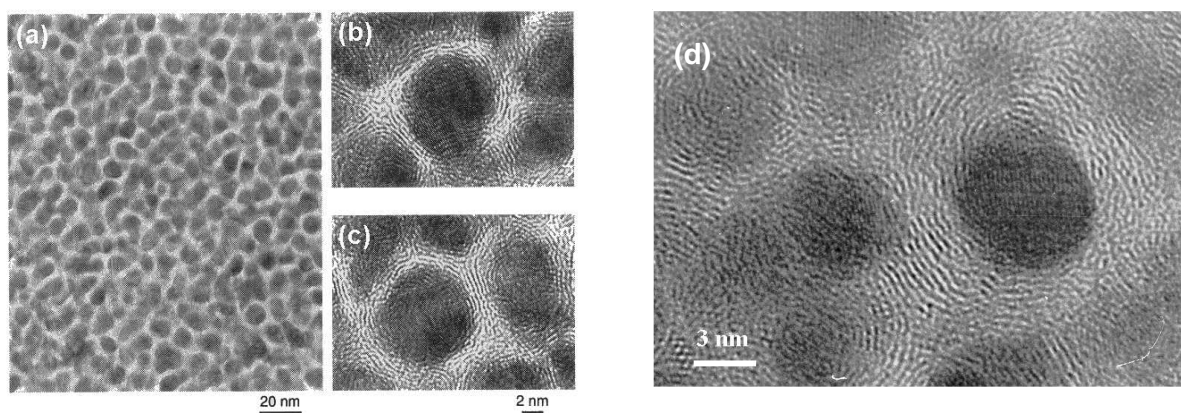
gence. Nous avons donc utilisé les échantillons décrits au § 2.2 ainsi qu'une hétérostructure C/Au/C/Cu-C pour réaliser des expériences préliminaires sur la ligne CRG-D2AM de l'ESRF aux seuils K du Cu et L_3 de l'Au [78]. Nos résultats montrent que l'effet anomal conduit bien à des variations d'intensité dans le cas des films minces biphasés et permet de séparer les contributions du cuivre et de l'or dans le cas de l'hétérostructure C/Au/C/Cu-C. Ainsi, la méthode AGISAXS ouvre des perspectives intéressantes pour l'étude de nano-objets déposés sur des substrats rugueux ou dispersés dans des matrices nanostructurées, ou encore pour caractériser des nanomatériaux multiphasés ou des structures de type cœur-coquille. Finalement, à l'image de ce qui a été récemment réalisé avec des neutrons [79], on pourrait même envisager d'utiliser cette méthode sous champ magnétique pour étudier la distribution d'aimantation dans des nano-objets magnétiques inhomogènes.

Deuxième partie

Films minces et nanostructures
magnétiques

Introduction

Le « nanomagnétisme » est un domaine extrêmement fécond actuellement, poussé d'une part par la recherche fondamentale qui s'intéresse à l'étude des processus magnétiques de base à l'échelle du nanomètre, et d'autre part par la technologie de l'information et la course à la miniaturisation. Les nanoparticules magnétiques suscitent donc un grand intérêt et motivent actuellement de nombreuses études. L'élaboration de telles nanoparticules présente néanmoins des difficultés, en particulier dans la mise en œuvre d'une méthode qui permette à la fois de maîtriser la taille, la forme, la composition et l'organisation spatiale des nanoparticules, et d'obtenir un matériau de bonne tenue mécanique et de bonne stabilité chimique et thermique qui puisse être manipulé dans l'air ambiant. Par ailleurs, depuis 1985 et la découverte du fullerène C_{60} , les études concernant les nouvelles formes du carbone et de ses dérivés ont pris un essor considérable. De nombreuses équipes ont mis en évidence l'existence des molécules fermées et concentriques, en forme de cylindres (nanotubes), de sphères (oignons), ou dépourvues de symétrie particulière (nanoparticules). L'un des principaux attraits de ces architectures est qu'elles possèdent une structure creuse et sont donc en mesure de jouer le rôle de cage étanche et robuste à l'échelle du nanomètre. La nature protectrice de ces « nanocontainers » vis-à-vis d'une attaque chimique ou physique extérieure est à l'origine de l'engouement d'une partie de la communauté scientifique internationale pour l'encapsulation de nanoparticules magnétiques dans des cages de carbone et de nitrure de bore. Il existe de nombreuses méthodes physiques ou chimiques pour insérer des éléments étrangers, sous forme cristalline, à l'intérieur de telles nano-



Micrographies de TEM en vue plane de films minces nanocomposites élaborés par co-pulvérisation de carbone et de (a-c) cobalt [80] ou (d) fer [70].

structures [80–87]. La plus connue consiste à vaporiser simultanément les différents éléments en produisant un arc électrique entre deux électrodes dans une atmosphère de gaz inerte [88–93]. Cependant, les produits ainsi obtenus se présentent généralement sous forme d’un mélange hétérogène et on a peu ou pas de contrôle sur la taille et la distribution en taille des nanoparticules. Une autre approche pour insérer des nanoparticules magnétiques dans une matrice hôte consiste à déposer par co-pulvérisation ou par pulvérisation alternée les deux matériaux qui forment d’une part les particules et d’autre part la matrice (voir § 2.2). Un atout majeur de cette méthode est qu’elle permet d’obtenir des films minces homogènes avec des distributions en taille de particules relativement étroites. Largement utilisée depuis une vingtaine d’années pour la synthèse de nanoparticules magnétiques dispersées dans des matrices diélectriques amorphes (Al_2O_3 , SiO_2 [94, 95], BN [96–98]), cette méthode a plus récemment permis d’encapsuler de telles nanoparticules dans des nanocages de carbone par co-pulvérisation de cibles Fe-C [70] et Co-C [80, 81] (voir figure ci-avant).

Dans la continuité de nos travaux antérieurs sur le système magnétique Fe-C (réalisés dans le cadre de ma thèse au LMP et de mon stage post-doctoral à l’Unité Mixte de Physique CNRS/Thomson-CSF [70]), nous nous sommes intéressés aux systèmes Fe-BN [99, 100] et FePt-C [101, 102]. L’intérêt du nitrure de bore est qu’il possède à l’état massif une structure en feuillet analogue à celle du graphite. Il est donc, comme le carbone, susceptible d’encapsuler des nanoparticules magnétiques dans des cages protectrices avec toutefois l’avantage d’être isolant [103–106]. Quant à l’alliage FePt, il suscite actuellement un grand intérêt car il présente une anisotropie magnétocristalline élevée dans sa phase ordonnée $L1_0$. L’une des originalités de nos travaux réside dans l’emploi d’une technique de dépôt par pulvérisation à double faisceau d’ions (DIBS pour *Dual Ion-Beam Sputtering*) pour assurer la croissance des films minces nanocomposites Fe-BN et FePt-C à basse température ($\leq 200^\circ\text{C}$). De nombreuses caractérisations *ex situ* et *in situ* ont été effectuées au PHYMAT par TEM et sur rayonnement synchrotron (diffusion des rayons X aux petits angles et aux grands angles, spectroscopie d’absorption X). Elles nous ont permis d’appréhender les mécanismes de croissance des nanoparticules en fonction des conditions de dépôt (co-dépôt ou dépôts alternés, conditions d’assistance, etc.) et des conditions de post-traitement (traitements thermiques en particulier). D’autre part, des mesures magnétiques réalisées dans le cadre de collaborations nous ont permis d’étudier les relations entre les propriétés structurales et les propriétés magnétiques des films minces.

La deuxième partie de ce mémoire est donc organisée de la façon suivante :

- les principaux résultats obtenus dans le cadre de l’étude de films minces nanocomposites Fe-BN préparés par co-dépôt sont présentés dans le CHAP. 3 qui montre que la technique DIBS permet d’encapsuler des nanoparticules dans des cages de BN et de contrôler leur morphologie, leur organisation et leur composition.
- Le CHAP. 4 présente les résultats obtenus dans le cadre de l’étude de multicouches granulaires FePt/C préparées par dépôts alternés. Un intérêt particulier est porté à l’influence de traitements thermiques sur la structure (c.-à-d. l’ordre atomique local, la morphologie et l’organisation spatiale des particules) et les propriétés magnétiques des films minces nanocomposites.

Chapitre 3

Films minces nanocomposites Fe-BN

3.1 Approche expérimentale

Les films minces nanocomposites Fe-BN étudiés au cours de ce travail ont été obtenus par co-dépôt de Fe et de BN avec une concentration atomique en fer voisine de 26 %. Ils ont été élaborés par DIBS en utilisant une enceinte de dépôt NORDIKOTM 3000 fonctionnant sous ultravide avec une pression de base de l'ordre de 4×10^{-8} mbar. Le principe général de cette technique (FIG. 3.1) est de réaliser la croissance de couches minces par bombardement d'une cible de composition connue avec des ions Ar^+ délivrés par un premier canon radiofréquence (dit canon principal ou « de pulvérisation »). Notons que, contrairement aux techniques d'épitaxie par jet moléculaire ou d'évaporation thermique, l'énergie cinétique des atomes pulvérisés est relativement grande, de l'ordre de quelques eV à quelques dizaines d'eV. Un deuxième canon (canon secondaire ou « d'assistance ») dirigé vers les films en croissance peut délivrer des ions d'espèces réactives (azote, oxygène...) ou non réactives (gaz rares), pures ou sous forme de mélanges qui permettent, par exemple, de contrôler la stœchiométrie des couches déposées. Durant toute cette étude, la tension et l'intensité du canon de pulvérisation ont été fixées à 1,2 keV et 80 mA, respectivement, les substrats (silicium monocristallin recouvert d'une couche d'oxyde natif ou grilles de cuivre recouvertes d'une membrane de carbone) étant maintenus à 200°C pendant la croissance. De même, la tension et l'intensité du canon d'assistance ont été fixées à 50 eV et 40 mA mais une attention particulière a été portée à l'influence de la nature de ces ions (N^+ , Ne^+ , Ar^+ ou Kr^+) sur les propriétés structurales et magnétiques des films nanocomposites Fe-BN ainsi élaborés [100]. Des mesures préliminaires de réflectivité permettent de fournir une première illustration de l'influence des conditions d'assistance sur l'épaisseur et l'angle critique des films ainsi préparés (voir TAB. 3.1). En effet, pour une même durée de dépôt, l'épaisseur du film est diminuée de 20 % lorsque l'assistance est réalisée avec du krypton (effets de pulvérisation), alors qu'elle est augmentée de 25 % lorsque celle-ci est réalisée avec de l'azote (effets réactifs). De la même façon, les effets réactifs avec les ions azote conduisent à une diminution de l'angle critique car la densité moyenne du film est affectée.

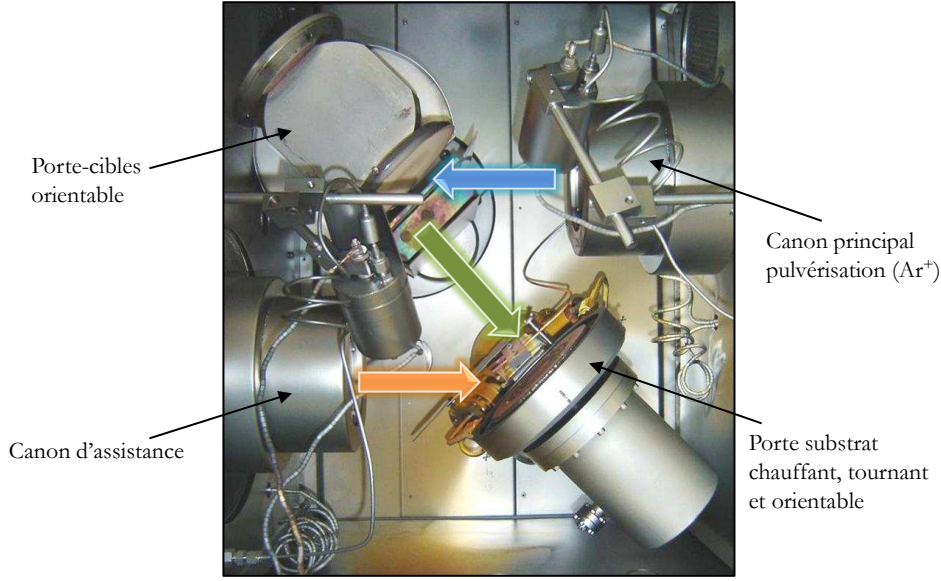


FIGURE 3.1 – Vue générale de l'enceinte de dépôt NORDIKO™ 3000.

3.2 Analyse structurale des films Fe-BN par GISAXS

Cinq échantillons soumis à des conditions d'assistance différentes ont été étudiés par GISAXS sur la ligne DW31B du LURE en utilisant des photons incidents de 7 keV. La FIG. 3.2 montre les clichés GISAXS expérimentaux de ces cinq échantillons ($\alpha_i = 0, 35^\circ$). Les signaux de diffusion observés sur chacun des clichés attestent de la présence de précipités nanométriques au sein de la matrice de nitrure de bore. Cependant, alors que la diffusion engendrée par les échantillons non assisté et assisté à l'azote est de forme plus ou moins elliptique – semblable à celle observée pour une couche mince nanocomposite Cu-C élaborée par co-pulvérisation (voir § 2.2.2) –, le signal obtenu pour les échantillons assistés avec des gaz rares (Ne^+ , Ar^+ et Kr^+) est très anisotrope et concentré au niveau du pic de Yoneda. Ces premières observations suggèrent

Assistance	t (nm)	θ_c	$F(\tilde{q})$	\overline{D} (nm)	w (nm)	\overline{H} (nm)	C_{hs}	$\eta_{\text{hs}}^{\parallel}$	η_{hs}^{\perp}
–	38,0	0,33°	Sphéroïde	1,7	0,8	2,0	1,32	0,40	0,40
Azote	47,7	0,31°	Sphéroïde	2,5	1,2	3,3	1,35	0,39	0,39
Néon	36,6	0,34°	Gélule	2,7	0,8	9,1	1,42	0,51	0
Argon	37,1	0,34°	Gélule	3,5	1,6	9,2	1,24	0,54	0
Krypton	30,8	0,33°	Gélule	2,6	0,6	8,6	1,72	0,42	0

TABLE 3.1 – Données quantitatives issues de l'analyse des courbes de réflectivité et des clichés GISAXS des films minces nanocomposites Fe-BN élaborés par co-pulvérisation avec différentes conditions d'assistance et une même durée de dépôt de 25 minutes. t : épaisseur ; θ_c : angle critique ; $F(\tilde{q})$: facteur de forme des nanoparticules (les expressions analytiques sont données en ANNEXE B) ; \overline{D} : diamètre moyen dans le plan ; w : largeur de la distribution de taille ; \overline{H} : hauteur moyenne ; $D_{\text{hs}} = C_{\text{hs}}D$: diamètre des sphères dures dans le plan ; $\eta_{\text{hs}}^{\parallel}$ et η_{hs}^{\perp} : fraction volumique de sphères dures dans et hors du plan.

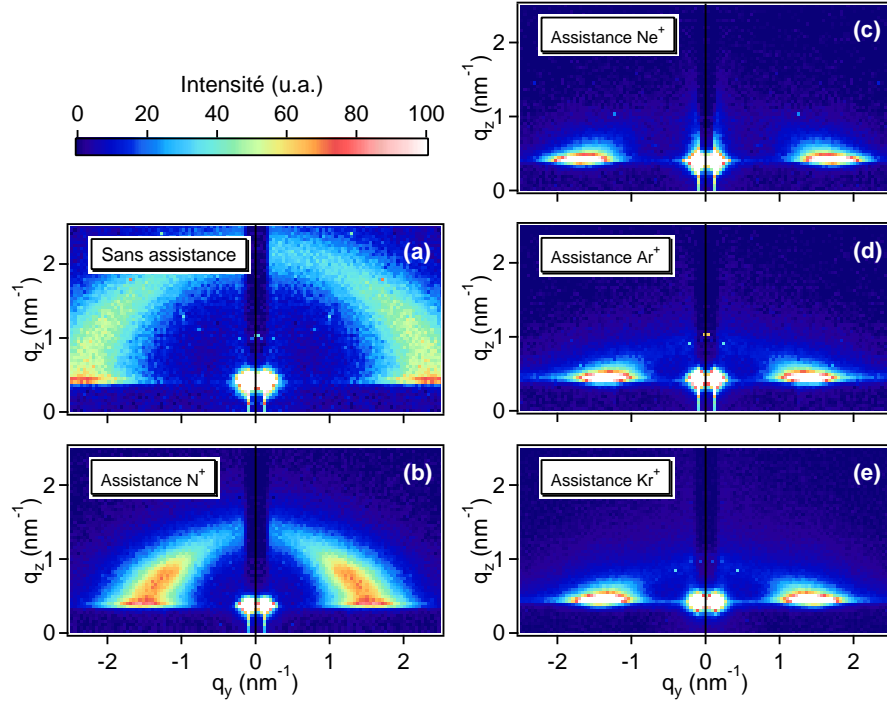


FIGURE 3.2 – Clichés GISAXS expérimentaux de films minces Fe-BN élaborés par co-pulvérisation avec différentes conditions d’assistance. (a) Sans assistance, (b) Assistance N^+ (50 eV, 40 mA), (c) Assistance Ne^+ (50 eV, 40 mA), (d) Assistance Ar^+ (50 eV, 40 mA) et (e) Assistance Kr^+ (50 eV, 40 mA).

que l’assistance avec des gaz rares favorise une répartition 2D de nanoparticules colonnaires au détriment d’une répartition 3D de nanoparticules légèrement allongées selon la direction de croissance des films. La méthodologie utilisée pour extraire des informations quantitatives de ces clichés est la même que celle adoptée pour l’analyse des co-dépôts Cu-C présentée au § 2.2.2. Néanmoins, on suppose que $\eta_{hs}^\perp = 0$ pour rendre compte de la répartition 2D des nanoparticules formées sous assistance avec des gaz rares¹; d’autre part, diverses expressions analytiques du facteur de forme des nanoparticules ont été testées. La FIG. 3.3 montre par exemple qu’un bon accord entre les données expérimentales et simulées est obtenu en considérant des nanoparticules de forme sphéroïdale (EQ. B.4) pour l’échantillon non assisté et des nanoparticules en forme de « gélule » (EQ. B.8) pour l’échantillon assisté à l’argon. Les résultats issus de ces analyses sont regroupés dans la TAB. 3.1 qui montre que l’assistance entraîne une augmentation de la taille moyenne des nanoparticules et de leur rapport d’aspect quelle que soit la nature des ions. Néanmoins, il convient de noter que ces effets sont accentués dans le cas des gaz rares, et en particulier pour l’argon. De plus, ces modifications morphologiques s’accompagnent d’une augmentation notable du paramètre η_{hs}^\parallel qui caractérise la compacité du système, c’est-à-dire le degré d’organisation spatiale des nanoparticules dans le plan.

1. On rappelle que dans le cas d’une répartition 3D, on fait l’hypothèse que les corrélations spatiales dans le plan et hors du plan sont décrites par les mêmes paramètres (c.-à-d. $D_{hs}/D = H_{hs}/H = C_{hs}$ et $\eta_{hs}^\parallel = \eta_{hs}^\perp$).

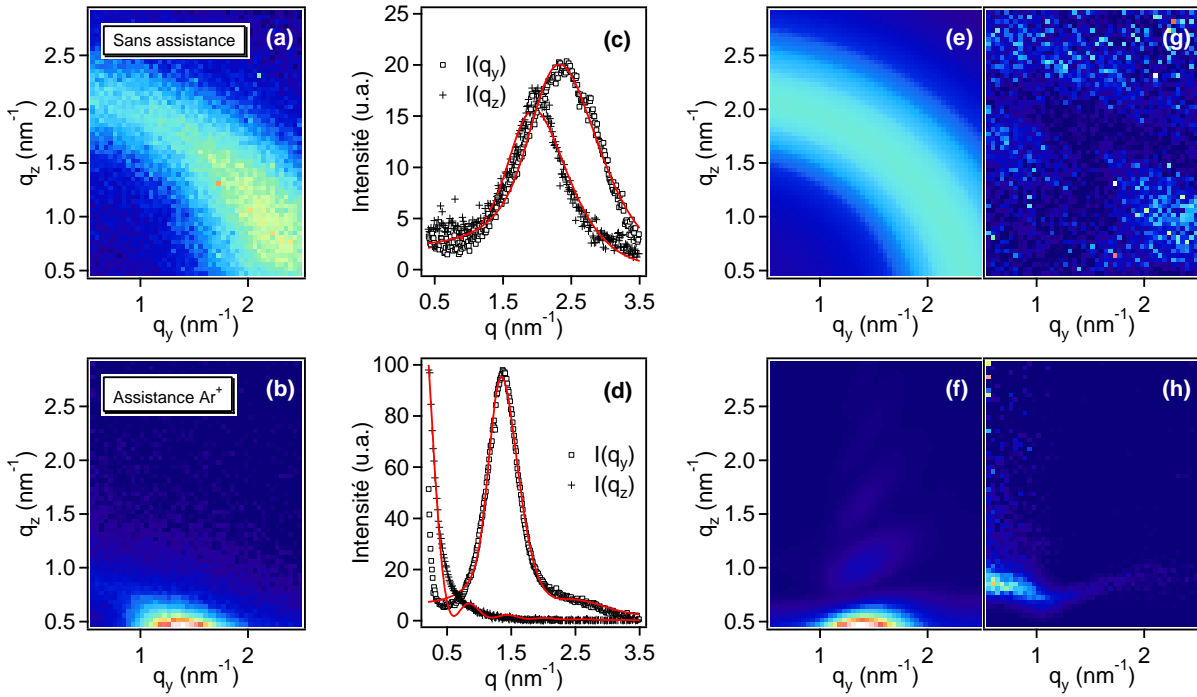


FIGURE 3.3 – (a,b) Clichés GISAXS expérimentaux de films minces Fe-BN élaborés par co-pulvérisation sans assistance et avec une assistance à l’argon. (c,d) Ajustements de coupes parallèle à l’axe q_y et à l’axe q_z . (e,f) Clichés GISAXS simulés en utilisant les paramètres regroupés dans la TAB. 3.1. (g,h) Signaux résiduels définis par $I_{\text{res}} = (I_{\text{exp}} - I_{\text{sim}})^2 / I_{\text{sim}}$.

3.3 Etude quantitative de l’organisation spatiale par TEM

3.3.1 Méthode de la fonction d’auto-corrélation locale

Pour étudier en détail l’influence des conditions d’assistance sur l’organisation spatiale des nanoparticules, une analyse quantitative de vues planes obtenues par microscopie électronique en transmission en mode conventionnel et en champ clair (BF-TEM pour *Bright-Field* TEM) a été réalisée avec un microscope JEOL 200CX utilisé avec une tension d’accélération de 200 kV. La FIG. 3.4(a) montre une image caractéristique de BF-TEM de l’échantillon assisté à l’argon. Des précipités nanométriques sombres sont observés au sein d’une matrice de contraste clair. La fonction d’auto-corrélation (ACF pour *Auto-Correlation Function*)² de cette image [FIG. 3.4(b)], calculée sur une zone d’environ $600 \times 600 \text{ nm}^2$ ($1024 \times 1024 \text{ pixels}^2$), se présente sous la forme d’un anneau correspondant à une organisation isotrope dans le plan, à cette échelle. En revanche, la fonction d’auto-corrélation locale (LACF) calculée sur une zone beaucoup plus petite de $37,5 \times 37,5 \text{ nm}^2$ ($64 \times 64 \text{ px}^2$) montre qu’un ordre de symétrie hexagonale existe à courte distance [FIG. 3.4(c)]. Il convient toutefois de noter que si les 256 LACF de l’image $1024 \times 1024 \text{ px}^2$ présentent un motif hexagonal récurrent caractéristique de l’organisation locale des nanoparticules, l’orientation des différents domaines de cohérence est aléatoire. La

2. Pour une image donnée $f(\vec{a})$, l’autocorrélation $\text{ACF}(\vec{r})$ est la corrélation croisée de $f(\vec{a})$ avec elle-même et est définie comme : $\text{ACF}(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{a})f(\vec{a} - \vec{r})d\vec{a}$ [107]. Elle permet de détecter la présence de motifs périodiques dans l’image et donc d’obtenir des informations sur le degré d’ordre spatial.

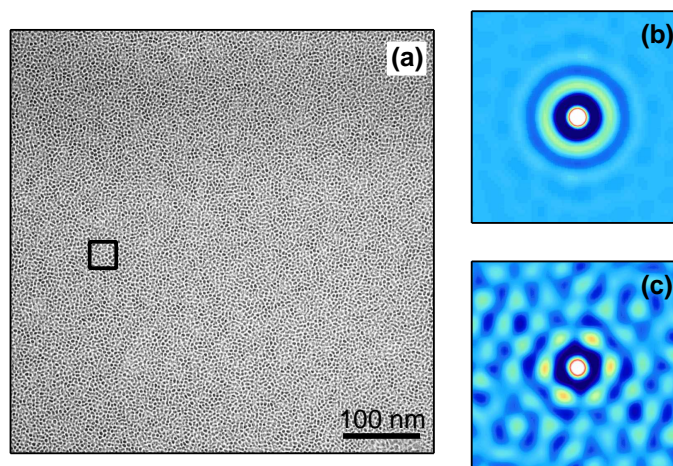


FIGURE 3.4 – (a) Vue plane en mode BF-TEM d'un film mince Fe-BN élaboré par co-pulvérisation assistée à l'argon. (b) Fonction d'autocorrélation de l'image (a). (c) Fonction d'autocorrélation de la zone de l'image (a) délimitée par le carré noir.

méthode statistique d'analyse proposée par Fan et Cowley pour étudier l'ordre atomique local dans des matériaux amorphes [108] a donc été appliquée à l'étude de l'organisation spatiale des nanoparticules formées dans nos films minces Fe-BN [100]. L'idée principale consiste, pour une image caractéristique de chaque échantillon, à sélectionner une zone carrée de côté égal à environ 100 fois la distance moyenne entre particules voisines (correspondant au rayon de l'anneau observé sur l'ACF de l'image), à redimensionner cette zone en une image de 1024×1024 px², elle-même décomposée en une matrice de $n \times n$ cellules plus petites de $1024/n \times 1024/n$ px² afin de calculer la fonction d'auto-corrélation (locale) de chacune d'elles. La dernière étape consiste à choisir un motif de référence arbitraire et à effectuer une rotation de toutes les LACF afin qu'elles se superposent au mieux avec l'ACF du motif de référence, en choisissant comme critère d'orientation optimale l'obtention d'une valeur maximale du coefficient de corrélation de Pearson [109] entre la fonction de référence et de la fonction traitée. Une fois toutes les LACF correctement alignées, la moyenne des LACF fait apparaître le motif majoritairement présent sur l'ensemble des fonctions. Enfin, l'étude statistique des coefficients de corrélation obtenus pour chacune des cellules permet de quantifier le degré d'ordre local entre particules en comparaison avec le motif de référence.

3.3.2 Résultats

Les FIGS. 3.5(a) et 3.5(b) montrent les LACF moyennes des films minces Fe-BN assistés à l'azote et à l'argon obtenues après alignement des cellules par rapport à un motif de référence hexagonal 128×128 px². Tandis que la LACF moyenne de l'échantillon assisté à l'azote présente une figure de symétrie circulaire indiquant l'absence d'organisation préférentielle entre nanoparticules voisines à cette échelle, un motif hexagonal est toujours présent sur la LACF moyenne de l'échantillon assisté à l'argon. Cette tendance à l'auto-organisation est confirmée par une analyse similaire en utilisant un motif de référence hexagonal 64×64 px² qui montre que l'histogramme de coefficients de corrélation de Pearson est plus proche de 1 lorsque l'assistance

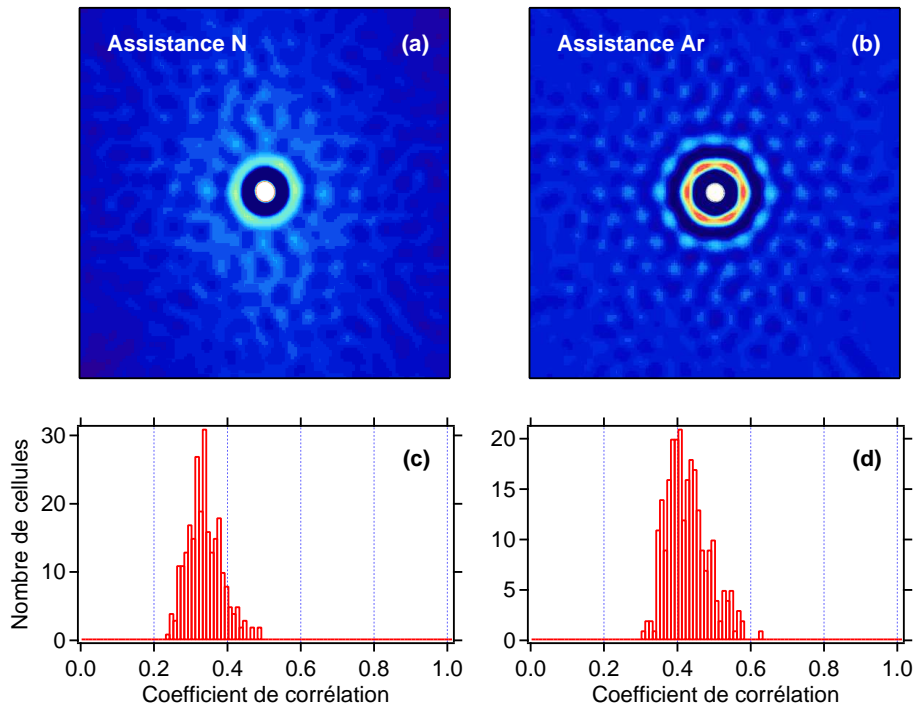


FIGURE 3.5 – LACF moyennes après alignement par rapport à l’ACF d’un motif de référence hexagonal $128 \times 128 \text{ px}^2$: (a) assistance à l’azote et (b) assistance à l’argon. Histogrammes de coefficients de corrélation de Pearson en utilisant un motif de référence hexagonal $64 \times 64 \text{ px}^2$: (c) assistance N^+ et (d) Ar^+ .

est réalisée avec des ions Ar^+ [FIGS. 3.5(c) et 3.5(d)].

Les données quantitatives issues de l’analyse des vues planes des cinq échantillons sont regroupées dans la TAB. 3.2. Quel que soit le critère considéré (contrastes radiaux et circulaires, valeurs moyennes et écarts-types des distributions de coefficient de corrélation), on obtient les mêmes tendances que celles dérivées de l’analyse des clichés GISAXS des mêmes échantillons. Ainsi, le degré d’ordre local est nettement amélioré par une assistance aux gaz rares et il est maximum lorsque des ions Ar^+ sont utilisés. En fait, plus qu’un réel effet d’auto-organisation difficilement interprétable, on peut penser que cette augmentation du degré d’ordre spatial dans le plan constitue une signature supplémentaire de la croissance colonnaire des nanoparticules qui se traduit par une diminution des effets de projection inhérents à ce type d’analyse par TEM. Autrement dit, ces résultats confirment que l’ordre 3D entre nanoparticules disparaît au profit d’une organisation de type 2D lorsque le dépôt est assisté avec des ions non réactifs.

Une telle morphologie colonnaire des nanoparticules résulte d’un mécanisme propre au co-dépôt [70,110]. En fait, il est généralement admis que la croissance est gouvernée par la diffusion superficielle qui dépend elle-même de la température du substrat et de l’énergie cinétique des atomes incidents qui est, rappelons-le, relativement élevée dans notre cas. Par transfert d’énergie aux atomes proches de la surface, l’assistance peut favoriser cette diffusion superficielle et donc la capture des atomes métalliques incidents par les colonnes en cours de croissance au détriment de la formation de nouveaux germes. Ceci induit une augmentation du rapport d’aspect des nanoparticules d’autant plus grande que les effets réactifs ainsi que les effets de rétrodiffusion et de pulvérisation sont faibles, comme c’est le cas pour l’argon [100].

Assistance	Contraste		Coefficient de corrélation	
	Radial	Circulaire	Moyenne	Ecart-type
–	0,40	0,075	0,350	0,055
Azote	0,26	0,057	0,336	0,048
Néon	0,46	0,115	0,411	0,062
Argon	0,52	0,115	0,425	0,057
Krypton	0,42	0,113	0,402	0,064
Référence	2,83	1,294	1,000	0,000

TABLE 3.2 – Données quantitatives issues de l'analyse des images de BF-TEM par la méthode de la fonction d'auto-corrélation locale en utilisant un motif de référence hexagonal 64×64 px². Les contrastes C radiaux et circulaires sont calculés à partir des LACF moyennes après alignement des cellules par rapport au motif de référence. Il sont définis comme étant l'amplitude A du signal normalisé par rapport au bruit de fond B : $C = A/B - 1$. Les valeurs moyennes et les écarts-types sont calculés à partir des distributions de coefficient de corrélation de Pearson.

3.4 Etude de l'ordre atomique local

Les résultats de GISAXS et de BF-TEM mettent en évidence une réelle influence des conditions d'assistance sur la morphologie et l'organisation spatiale des nanoparticules formées à l'issue des co-dépôts de Fe et de BN. Toutefois, ces techniques ne renseignent pas sur l'ordre atomique local des nanoparticules et de la matrice environnante. Les vues planes de HRTEM (*High-Resolution TEM*) présentées sur la FIG. 3.6 permettent de recueillir les premiers éléments d'information à ce sujet³. On observe notamment que pour l'échantillon non assisté [FIG. 3.6(a)], les nanoparticules sont uniformément dispersées au sein d'une matrice de structure globalement amorphe. Au contraire, pour les films minces dont la croissance est assistée avec des ions réactifs ou non [FIGS. 3.6(b)–(d)], on observe des franges de réseau caractéristiques de la structure hexagonale du BN (*h*-BN), avec les plans (0002) ($d \approx 0,35$ nm) alignés parallèlement à la surface des nanoparticules. La coupe transverse de l'échantillon assisté à l'argon présentée sur la FIG. 3.7 confirme non seulement que la morphologie des nanoparticules est colonnaire, mais aussi que les plans (0002) du *h*-BN sont orientés selon une direction perpendiculaire au substrat (c.-à-d. parallèle à la surface latérale des nanoparticules). L'organisation de couches « graphitiques » autour des nanoparticules, qui avait déjà été observée dans le cas de co-dépôts Fe-C réalisés à plus haute température ($> 300^\circ\text{C}$) [70, 111], est un fait remarquable qui suggère que le rapport B/N au sein de la matrice est proche de 1 quelle que soit la nature des ions du faisceau d'assistance. Ce résultat est d'autant plus inattendu que d'après des mesures de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X [99], la concentration en azote est nettement plus grande dans les films assistés à l'azote que dans les films non assistés ou assistés avec des gaz rares. D'autre part, il est intéressant de noter que des franges de réseau caractéristiques de particules cristallisées ne sont observées que sur l'image de HRTEM de l'échantillon assisté à l'azote [FIG. 3.6(b)]. L'ensemble de ces observations suggère donc que les conditions d'assistance affectent également la composition et la structure cristalline des nanoparticules.

3. Les expériences ont été réalisées avec un microscope JEOL 3010 équipé d'un canon à pointe LaB₆ et utilisé avec une tension d'accélération de 300 kV.

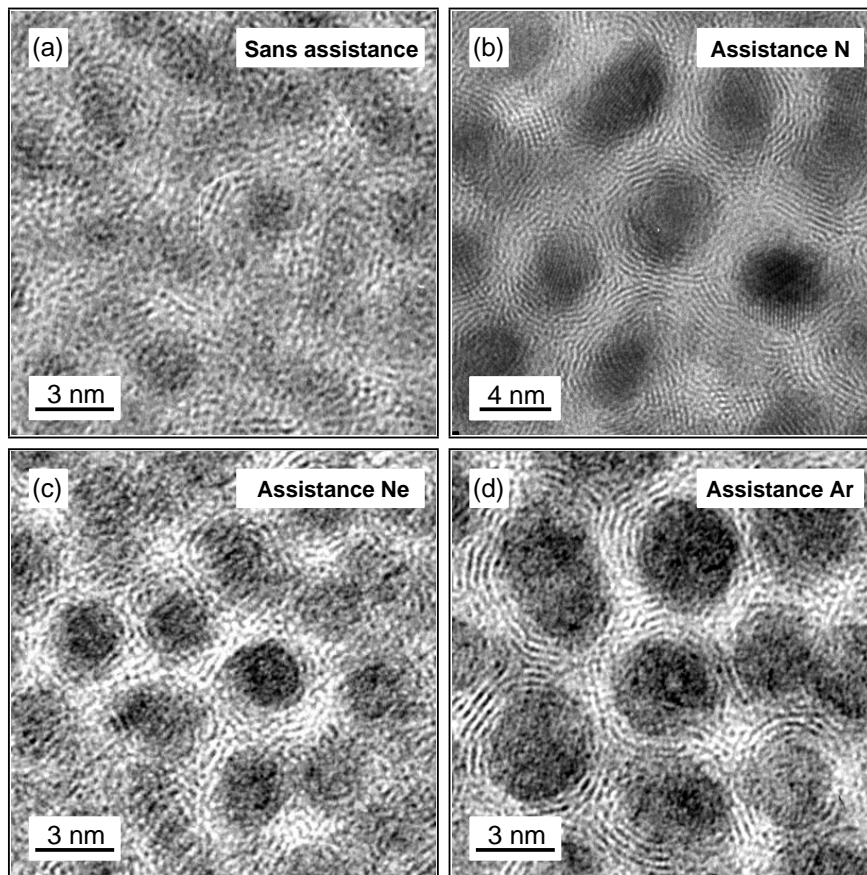


FIGURE 3.6 – Vues planes de HRTEM de films minces Fe-BN élaborés par co-pulvérisation avec différentes conditions d'assistance. (a) Sans assistance, (b) Assistance N^+ , (c) Ne^+ et (d) Ar^+ .

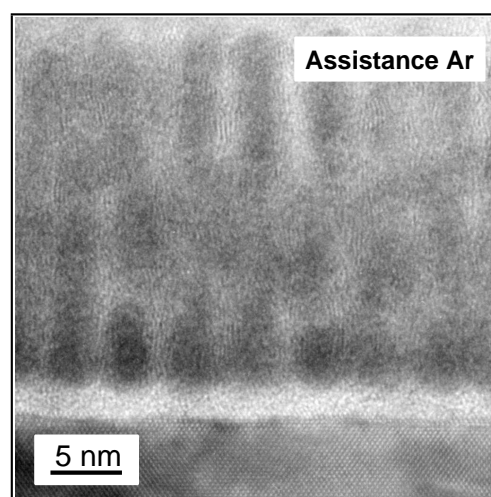


FIGURE 3.7 – Coupe transverse de HRTEM d'un film mince Fe-BN élaboré par co-pulvérisation sous assistance à l'argon.

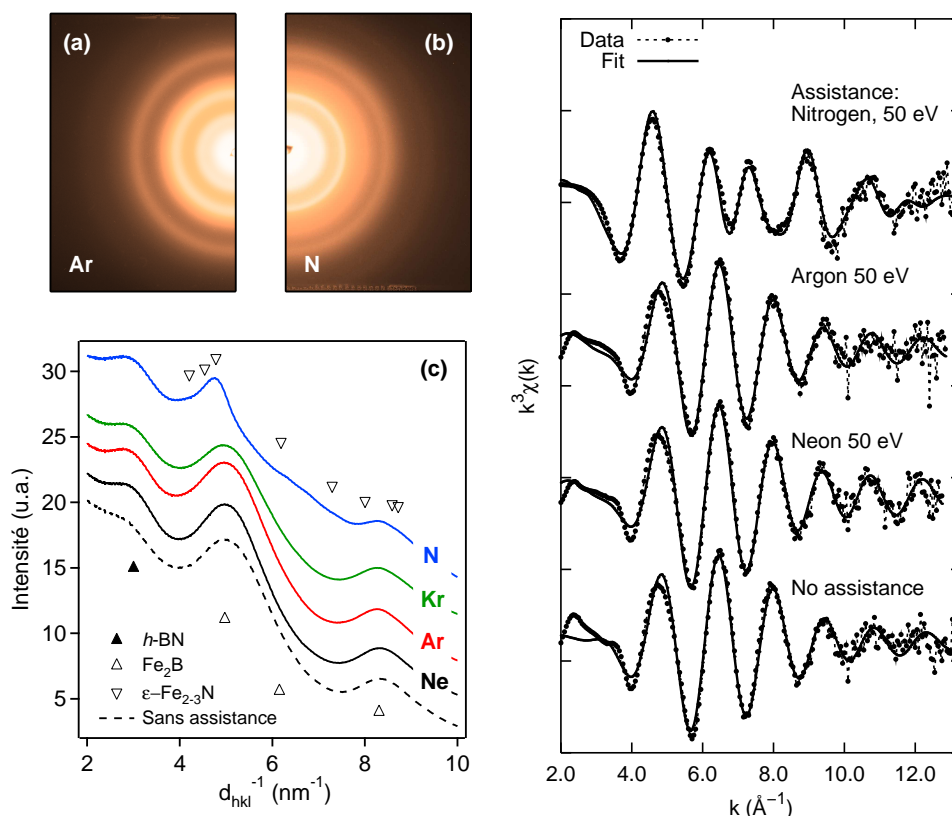


FIGURE 3.8 – (a) Clichés SAED de films minces Fe-BN élaborés par co-pulvérisation sous assistance à l'argon et (b) à l'azote. (c) Profils SAED des films minces Fe-BN élaborés avec différentes conditions d'assistance. Les positions des principales réflexions des structures h -BN, Fe_2B et ϵ - $Fe_{2-3}N$ sont également représentées. (d) Spectres XAS des échantillons.

Les résultats de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED pour *Selected Area Electron Diffraction*) et de spectroscopie d'absorption X (XAS pour *X-ray Absorption Spectroscopy*) présentés sur la FIG. 3.8 confirment de manière claire ces hypothèses. En effet, l'échantillon assisté à l'azote se distingue nettement des autres échantillons par un profil SAED et un signal XAS très différents. L'analyse de l'ensemble de ces données permet de se faire une idée plus précise de l'influence des conditions d'assistance sur la structure cristalline et la composition des nanoparticules présentes au sein de la matrice de BN [100] :

- La structure des nanoparticules dont la croissance a été réalisée sous assistance avec des ions non réactifs (Ne^+ , Ar^+ et Kr^+) est similaire à celle des nanoparticules formées sans assistance. Cette structure, cubique ou quadratique centrée, se caractérise par un fort désordre induit par la présence d'atomes de bore en quantité importante dans les nanoparticules dont la composition est proche de Fe_2B .
- L'utilisation d'ions réactifs N^+ pour assister la croissance des films se traduit par une augmentation du degré d'ordre atomique et par la formation de nanoparticules de nitrure de fer ϵ - $Fe_{2-3}N$ de structure hexagonale.

3.5 Propriétés magnétiques

Le superparamagnétisme est un des principaux phénomènes qui apparaît lorsque les dimensions de particules ferromagnétiques sont réduites à quelques nanomètres [112]. Il a pour origine physique le fait que de telles nanoparticules sont définies par un seul domaine dont le retournement d'aimantation peut être activé thermiquement lorsque l'énergie d'agitation thermique $k_B T$ est voisine ou supérieure à l'énergie d'anisotropie magnétique ΔE . Le retournement d'aimantation se fait alors de manière cohérente entre les directions de facile aimantation avec une fréquence d'essai $f = 1/\tau$. Le temps de relaxation τ d'une particule de volume V dépend de la température T et vérifie une loi d'activation de type Arrhénius :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \approx \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (3.1)$$

où τ_0 est une constante de l'ordre de 10^{-10} s, K est l'énergie d'anisotropie magnétique par unité de volume et k_B est la constante de Boltzmann. Ainsi, le comportement superparamagnétique d'une particule de volume V s'observe dès que le temps de relaxation τ est inférieur au temps de mesure τ_m , c'est-à-dire dès que la température T est supérieure à la température de blocage T_B définie par :

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)}. \quad (3.2)$$

Pour étudier l'influence des conditions d'assistance sur les propriétés magnétiques de nos films minces Fe-BN, des expériences de spectroscopie Mössbauer de ^{57}Fe à température ambiante ont dans un premier temps été réalisées. Cette technique est caractérisée par un temps de mesure relativement court ($\tau_m \sim 2 \times 10^{-8}$ s) qui favorise la possibilité d'observer le système dans un état ferromagnétique. A titre d'exemple, les FIGS. 3.9(a) et 3.9(b) montrent les spectres Mössbauer obtenus par électrons de conversion caractéristiques des films assistés avec des ions réactifs (N^+) et non réactifs (Ne^+). Malgré le temps de mesure relativement court, nous avons obtenu dans tous les cas des spectres constitués d'un doublet à raies élargies qui traduit l'état superparamagnétique (ou paramagnétique) des films. Il est toutefois intéressant de noter que

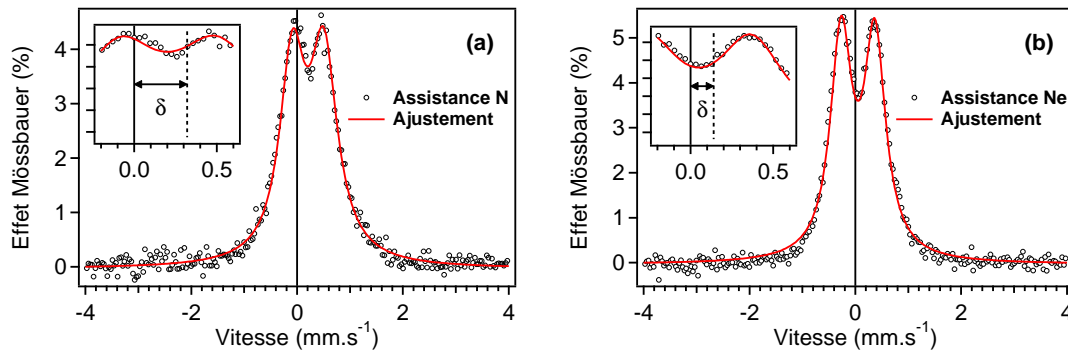


FIGURE 3.9 – Spectres Mössbauer de ^{57}Fe à température ambiante de films minces Fe-BN élaborés par co-pulvérisation sous assistance à l'azote (a) et au néon (b). La nitruration des nanoparticules assistées à l'azote se traduit par une augmentation du déplacement isomérique δ .

le déplacement isomérique δ , qui est lié à l'environnement chimique du noyau absorbeur, est deux fois plus élevé pour l'échantillon assisté à l'azote ($\delta = 0,32 \text{ mm.s}^{-1}$) que pour les autres échantillons ($\delta = 0,14 \text{ mm.s}^{-1}$). En outre, les valeurs obtenues sont en accord avec celles attendues pour les composés $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ et Fe_2B , confirmant ainsi l'influence des conditions d'assistance sur la composition des nanoparticules et les résultats obtenus précédemment par SAED et XAS.

Compte-tenu du comportement de type paramagnétique des films à température ambiante, des mesures complémentaires à basse température ont été effectuées avec un magnétomètre à SQUID commercial QUANTUM DESIGNTM ($\tau_m \approx 10 \text{ s}$) dans le cadre d'une collaboration avec F. Petroff (Unité Mixte de Physique CNRS/THALES). Toutes les mesures ont été réalisées en appliquant le champ magnétique parallèlement à la surface des films. La procédure classique pour étudier le comportement magnétique de petites particules consiste à mesurer d'une part l'aimantation M en fonction du champ magnétique H et d'autre part l'aimantation en fonction de la température T suivant le protocole ZFC-FC (Zero Field Cooled-Field Cooled)⁴. Pour l'échantillon non assisté, par exemple, le cycle d'hysteresis mesuré à 7 K est typique d'une assemblée de particules superparamagnétiques avec un champ coercitif nul [FIG. 3.10(a)]. Dans l'hypothèse d'interactions faibles et d'une distribution de taille uniforme, l'aimantation est alors décrite par une fonction de Langevin [113] :

$$M(H) = M_s \left[\coth \left(\frac{M_s \langle V \rangle H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{M_s \langle V \rangle H} \right], \quad (3.3)$$

où M_s est l'aimantation à saturation par unité de volume et $\langle V \rangle$ est le volume moyen des particules magnétiques. L'ajustement des données expérimentales de la FIG. 3.10(a) permet d'obtenir $\langle D \rangle = \sqrt[3]{6\langle V \rangle/\pi} = 2,4 \text{ nm}$ et $M_s = 640 \text{ emu/cm}^3$, soit un moment magnétique par atome de fer $\mu_{\text{at}} = 0,96\mu_B$ en supposant des nanoparticules de structure quadratique centrée Fe_2B . Il est intéressant de noter que la taille magnétique $\langle D \rangle$ des particules est relativement proche de la taille structurale déterminée par GISAXS ($\bar{D} = 1,7 \text{ nm}$ et $\bar{H} = 2,0 \text{ nm}$ d'après la TAB. 3.1). En revanche, le moment magnétique par atome de fer est nettement plus faible que celui du Fe_2B massif, cristallisé ou amorphe ($\mu_{\text{at}} = 1,9\mu_B$) [114, 115]. Il apparaît donc qu'une grande partie des atomes de fer n'est plus magnétique ($\approx 50 \%$). La réduction du moment magnétique des atomes de fer situés à la surface des particules de Fe_2B par effet de proximité avec la matrice de BN est une explication possible à ce phénomène. Dans la limite où $k_B T > M_s \langle V \rangle H$, l'EQ. 3.3 permet aussi d'exprimer la susceptibilité magnétique $\chi = M/H$ sous la forme d'une loi de type Curie-Weiss [116] :

$$\chi(T) = \frac{M_s^2 \langle V \rangle}{3k_B (T - T_0)}, \quad (3.4)$$

où T_0 est la température de Curie-Weiss qui traduit les effets d'interaction magnétique entre les nanoparticules⁵. La FIG. 3.10(b) montre que la variation en $(T - T_0)^{-1}$ prévue par la loi

4. L'étape ZFC consiste à refroidir l'échantillon dans un champ magnétique nul, puis à appliquer un champ magnétique faible (typiquement 1 à 100 Oe), et enfin à mesurer l'aimantation lors de la remontée en température. L'étape FC consiste à réaliser la même opération mais en appliquant le champ magnétique faible pendant le refroidissement.

5. Dans l'hypothèse d'interactions faibles, T_0 est proche de 0 K et l'EQ. 3.4 est équivalente à la loi de Curie classique en T^{-1} .

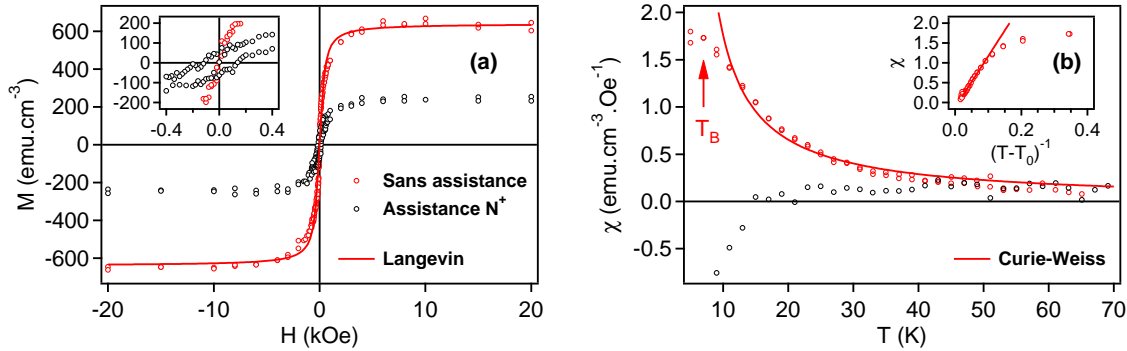


FIGURE 3.10 – (a) Cycles d’aimantation à $T = 7$ K de films minces Fe-BN élaborés par co-pulvérisation sans assistance et sous assistance à l’azote. (b) Courbes d’aimantation en fonction de la température obtenues selon le protocole ZFC-FC sous un champ magnétique de 100 Oe.

de Curie-Weiss se vérifie bien pour l’échantillon non assisté dans la gamme de température 12–70 K. L’ajustement des données expérimentales en posant $M_s = 640 \text{ emu}/\text{cm}^3$ conduit à $T_0 = 4,1$ K et $\langle D \rangle = 2,7$ nm, valeurs qui sont cohérentes avec l’hypothèse d’interactions faibles et avec les dimensions de particule déterminées antérieurement. Enfin, la détermination de la température de blocage ($T_B = 7$ K), qui peut être assimilée au maximum de la courbe ZFC, permet d’estimer l’énergie moyenne d’anisotropie magnétique par unité de volume $\langle K \rangle$ en utilisant la relation dérivée de l’EQ. 3.2 :

$$\langle K \rangle = \frac{25k_B T_B}{\langle V \rangle}. \quad (3.5)$$

En utilisant le volume déterminé à partir de l’ajustement de Langevin du cycle d’aimantation à 7 K [FIG. 3.10(a)], on trouve une valeur $\langle K \rangle = 3,2 \times 10^6 \text{ erg}/\text{cm}^3$ du même ordre de grandeur que celle obtenue pour des films minces nanocomposites Fe-C élaborés dans des conditions similaires [70]. Il convient cependant de noter que l’anisotropie magnétique de nanoparticules dans une matrice est la somme de plusieurs contributions, telles que l’anisotropie de forme, de surface (ou d’interface), magnétocristalline et magnéto-élastique [117, 118], qu’il est *a priori* difficile de séparer. La détermination de l’origine de l’anisotropie magnétique des nanoparticules de Fe_2B élaborées par co-pulvérisation de Fe et de BN est donc un problème complexe qui dépasse le cadre de cette étude.

Enfin, la FIG. 3.10 montre clairement que les films minces Fe-BN élaborés sans assistance et sous assistance à l’azote ont des comportements magnétiques très différents. En effet, pour l’échantillon assisté avec des ions réactifs, le cycle d’aimantation mesuré à 7 K présente un champ coercitif non nul ($H_c \approx 140$ Oe) qui prouve qu’une partie des nanoparticules de $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ présente un comportement ferromagnétique à cette température. Cependant, l’aimantation à saturation ($M_s \approx 240$ Oe) ainsi que l’aimantation rémanente ($M_r/M_s \approx 0,2$) sont relativement faibles. De plus, la susceptibilité magnétique mesurée sous un champ magnétique de 100 Oe est quasi-nulle et indépendante de la température. Ces résultats suggèrent donc que la majorité des nanoparticules est non magnétique.

Chapitre 4

Multicouches granulaires FePt/C

4.1 Contexte de l'étude et approche expérimentale

Un des enjeux importants de la technologie de l'information et de la communication est de pouvoir stocker des données sur des objets les plus petits possibles [119]. Aujourd'hui, la principale limitation à l'utilisation de couches minces formées de nanoparticules magnétiques pour le stockage d'information à très haute densité vient du superparamagnétisme. En effet, comme nous l'avons rappelé au cours du chapitre précédent, dans le domaine de taille 1 – 10 nm, l'énergie d'anisotropie magnétique $\langle K \rangle V$ à température ambiante est généralement plus petite que l'énergie d'agitation thermique $k_B T$ de sorte que la direction de l'aimantation d'une nanoparticule fluctue au cours du temps. Pour surmonter cette difficulté, une solution consiste à augmenter l'anisotropie magnétique des particules en jouant sur leur forme (nanofils, nanocolonnes, etc.) ou grâce à leurs propriétés cristallographiques. Par exemple, certaines phases d'alliages bimétalliques comme Fe-Pt possèdent une forte anisotropie magnétocristalline ($\langle K \rangle \approx 7 \times 10^7$ erg/cm³) liée à l'existence de phases ordonnées quadratiques et au fort couplage spin-orbite du platine. En fait, les alliages dont les concentrations en fer et platine sont proches, peuvent cristalliser dans deux phases différentes représentées sur la FIG. 4.1 : une phase désordonnée (les atomes de Fe et ceux de Pt sont repartis de façon aléatoire sur le même site cristallographique), dénommée $A1$, et une phase ordonnée $L1_0$, qui peut être vue comme une succession alternée de plans atomiques de Fe et de Pt. De façon générale, les films minces et les nanoparticules de Fe₅₀Pt₅₀ obtenus par voie chimique [120, 121] ou par voie physique à température ambiante [122] cristallisent dans la phase $A1$, et un traitement thermique à température plus ou moins élevée est nécessaire pour obtenir la phase $L1_0$. Ce phénomène est

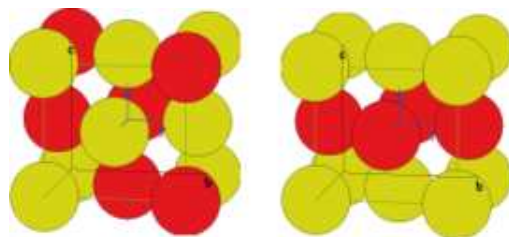


FIGURE 4.1 – Arrangement atomique des alliages Fe-Pt dans l'état désordonné $A1$ (à gauche) et ordonné $L1_0$ (à droite). Les couleurs indiquent la nature différente Fe ou Pt des atomes dessinés.

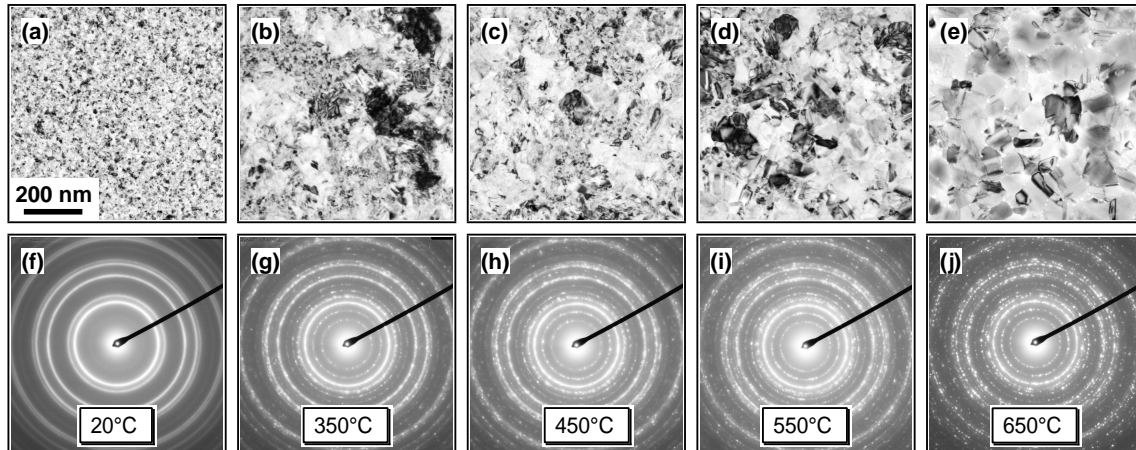


FIGURE 4.2 – Micrographies de BF-TEM en vue plane et clichés SAED obtenus au cours du traitement thermique *in situ* d'un film mince $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ de 41 nm d'épaisseur. La formation de la phase $L1_0$ ordonnée dès 350°C se caractérise par l'apparition d'anneaux supplémentaires sur le cliché SAED.

illustré sur la FIG. 4.2 qui présente des micrographies de BF-TEM en vue plane et des clichés SAED obtenus au cours du traitement thermique *in situ* d'un film mince $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ préparé par co-pulvérisation à température ambiante. En outre, la FIG. 4.2 montre que cette transformation de phase s'accompagne d'une augmentation très importante de la taille des grains.

Dans ce contexte, de nombreux travaux de recherche actuels portent sur l'étude de nanoparticules d'alliages (FePt ou CoPt) noyées dans des matrices non magnétiques. Parmi ces systèmes, les films minces nanocomposites FePt-C [123–125] et CoPt-C [126, 127] suscitent un grand intérêt car le carbone est susceptible de jouer un triple rôle : (i) protéger les nanoparticules de leur environnement extérieur (oxydation, frottements...), (ii) réduire le couplage d'échange entre particules, et (iii) limiter la croissance des particules par diffusion pendant le traitement thermique. Dans la continuité de nos travaux sur le système Fe-C [70], nous nous sommes donc intéressés au système FePt-C [101, 102] dans le but d'étudier quelles sont les relations entre l'ordre chimique et les propriétés magnétiques des particules. Des multicouches $(\text{FePt/C})_N$ ($N = 20$ ou 40) ont ainsi été préparées par dépôts alternés de couches nanométriques de $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ (épaisseur effective $t_{\text{FePt}} = 1,1$ nm) et de carbone (épaisseur effective $t_{\text{C}} = 4,3$ nm) en utilisant la même enceinte de pulvérisation ionique que précédemment¹. Ces films minces nanocomposites FePt-C ont été déposés à température ambiante sur des substrats de $\text{Si}(001)$ recouverts d'une couche d'oxyde natif ($t_{\text{SiO}_2} \approx 2 - 3$ nm) et d'une couche tampon de C ($t_{\text{C}} = 4,3$ nm), puis ont été traités thermiquement sous vide ($\sim 10^{-6}$ mbar) dans la gamme 500°C–800°C. Par ailleurs, une campagne de mesures *in situ* couplant diffusion des rayons X aux petits angles (GISAXS) et aux grands angles (GIXRD) a été menée sur la ligne CRG-BM32 de l'ESRF pour étudier en temps réel la cinétique de croissance et de mise en ordre chimique des particules de FePt sous traitement thermique.

1. Au cours de ces expériences, la tension et l'intensité du canon de pulvérisation ont été fixées à 1,2 keV et 80 mA, respectivement. D'autre part, signalons qu'on appelle « épaisseur effective » l'épaisseur qu'aurait la couche si elle se déposait de manière homogène avec une épaisseur constante sur le substrat. Dans le cas d'une croissance de type Volmer-Weber, l'épaisseur effective ne correspond donc pas à la hauteur des îlots formés et ne constitue qu'une donnée caractérisant la quantité de métal déposé.

4.2 Analyse structurale

4.2.1 Caractérisations *post-mortem* des multicouches FePt/C

Microscopie électronique en transmission

La FIG. 4.3 montre les micrographies de HRTEM en vue transverse des multicouches (FePt/C)₂₀ après dépôt à température ambiante (a) et après traitement thermique à 800°C pendant 1 h (b). Il apparaît que le dépôt alterné de couches nanométriques de Fe₅₀Pt₅₀ et de carbone à température ambiante conduit à l'obtention d'un empilement périodique de couches plus ou moins discontinues de nanoparticules (de taille homogène $\sim 2 - 3$ nm) séparées par des couches de carbone amorphe. Après traitement thermique, les nanoparticules sont plus clairement isolées les unes des autres mais aussi désorganisées spatialement, leurs tailles latérale et verticale augmentant de manière significative et la distribution de taille devenant bimodale. De plus, le traitement thermique cause une graphitisation partielle de la matrice de carbone qui a été confirmée par des mesures XAS au seuil *K* du carbone [102]. Le mécanisme de *dissolution-diffusion-précipitation* [128–130], qui repose sur l'interdiffusion des atomes de carbone et des atomes métalliques, est souvent évoqué pour expliquer ce phénomène de graphitisation partielle

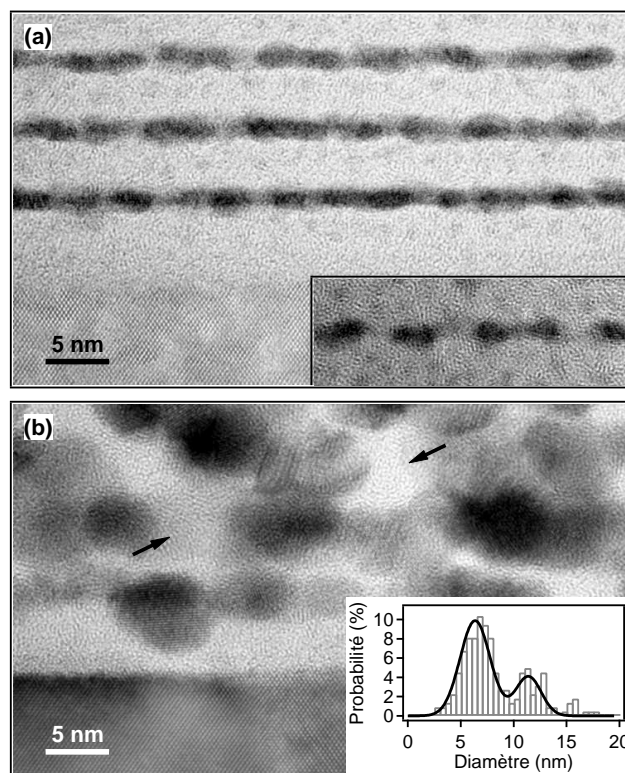


FIGURE 4.3 – Micrographies de HRTEM en vue transverse des multicouches (FePt/C)₂₀ déposées à température ambiante. (a) Echantillon brut de dépôt (insert : zone ultra-mince proche de la surface) et (b) échantillon traité thermiquement à 800°C pendant 1 h (insert : distribution de taille). Les flèches indiquent la présence de zones graphitisées dans la matrice de carbone.

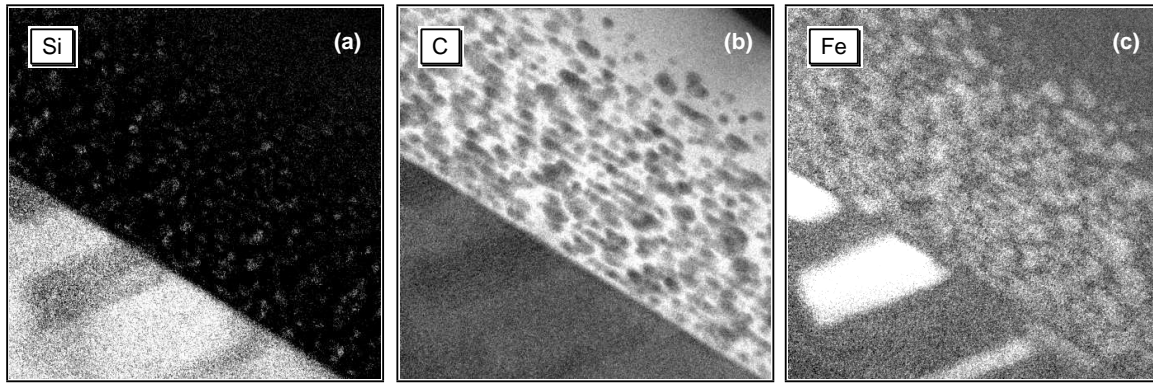


FIGURE 4.4 – Micrographies de EFTEM en vue transverse de la multicouche $(\text{FePt}/\text{C})_{20}$ traitée thermiquement à 800°C pendant 1 h. Cartographies aux seuils (a) $L_{2,3}$ du Si (99 eV), (b) K du C (285 eV), et (c) $L_{2,3}$ du Fe (710 eV). Les zones brillantes indiquent la présence de l'élément considéré.

à température relativement basse². Enfin, alors que le carbone et le silicium restent localisés respectivement dans la couche et dans le substrat, les cartographies chimiques obtenues par EFTEM³ (*Energy-Filtered TEM*) montrent qu'après traitement thermique à 800°C , une partie des atomes de Fe a diffusé à travers la couche tampon de carbone pour former des précipités de siliciure de fer dans le substrat de Si(001) orientés dans des directions $\langle 111 \rangle$ (FIG. 4.4).

Diffraction des rayons X en incidence rasante

Les multicouches $(\text{FePt}/\text{C})_{40}$ – déposée à température ambiante d'une part et traitée thermiquement à 600°C pendant 1 h d'autre part – ont été caractérisées par GIXRD sur la ligne CRG-BM32 de l'ESRF avec des photons incidents de 11,3 keV et un angle d'incidence $\omega = 1^\circ$ [FIG. 4.5]. Le diffractogramme de l'échantillon brut de dépôt est caractéristique d'une structure cubique à faces centrées avec un paramètre de maille $a = 0,3790$ nm légèrement inférieur au paramètre de maille de la phase $A1$ désordonnée du FePt massif ($a = 0,3816$ nm). Cependant, la largeur des pics de diffraction indique que la taille latérale des domaines cohérents est très petite et que les nanoparticules observées par HRTEM sont mal cristallisées. Le diffractogramme obtenu après traitement thermique à 600°C présente des pics de diffraction de largeur plus faible et met clairement en évidence la formation de la phase $L1_0$ ordonnée qui se caractérise par l'apparition des pics de surstructure (001) et (110). Il est intéressant de noter que les paramètres de maille estimés à partir de la position de ces pics ($a = 0,3952$ nm, $c = 0,3610$ nm, $c/a = 0,91$) révèlent une distorsion plus grande que celle de la phase $L1_0$ du FePt massif ($a = 0,3853$ nm, $c = 0,3713$ nm, $c/a = 0,96$). Le paramètre d'ordre a été estimé à partir des rapports d'intensité intégrée des pics (001)/(002) d'une part et (110)/(220) d'autre part [101]. La valeur obtenue, $S = 0,54$, montre que malgré la forte distorsion de la maille quadratique, la mise en ordre chimique est en fait partielle à cette température. Enfin, alors

2. En l'absence de métaux, la conversion du carbone amorphe en graphite s'effectue dans la gamme 700°C – 3000°C [131].

3. Les expériences ont été réalisées à 200 kV avec un microscope JEOL 2200FS équipé d'un canon à émission de champ et d'un filtre en énergie intégré dans la colonne de type Ω .

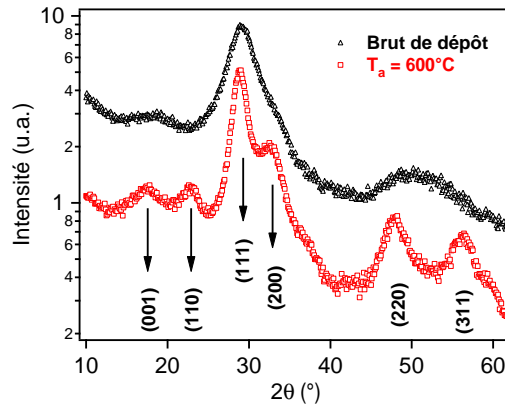


FIGURE 4.5 – Caractérisations *post mortem* par GIXRD des multicouches $(\text{FePt}/\text{C})_{40}$ déposées à température ambiante, avant et après traitement thermique à 600°C pendant 1 h.

que le pic fondamental (200) présente une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 2° , la largeur du pic de surstructure (001) est d'environ 4° . Ces résultats suggèrent donc que la mise en ordre est un processus progressif et inhomogène, de petits grains ordonnés coexistants avec des grains désordonnés de plus grande taille.

4.2.2 Mesures *in situ* par diffusion des rayons X aux petits et grands angles

Afin d'étudier en temps réel la cinétique d'évolution structurale des nanoparticules de FePt pendant le traitement thermique sous vide, des expériences *in situ* ont été réalisées sur la ligne CRG-BM32 de l'ESRF en couplant mesures de diffusion aux petits angles et aux grands angles, le domaine angulaire étant limité à $26^\circ - 36^\circ$, c.-à-d. autour des pics (111), (200) et (002). Le cliché GISAXS de l'échantillon brut de dépôt [FIG. 4.6(a)] révèle 3 pics de Bragg positionnés autour de l'axe $q_y = 0$, dont la présence est caractéristique d'un empilement stratifié périodique. D'autre part, un signal de diffusion associé aux nanoparticules de FePt apparaît sous la forme de tâches périodiques dans la direction q_z centrées autour de $q_y \approx \pm 1,16 \text{ nm}^{-1}$. Ce signal témoigne d'une organisation spontanée des particules qui adoptent, dans la direction verticale, une répartition plus ou moins hexagonale [132]. La FIG. 4.6 montre l'évolution de l'intensité diffusée en fonction de la température jusqu'à $T_a = 740^\circ\text{C}$. La croissance des particules associée à une désorganisation spatiale se caractérise par la disparition progressive des pics de Bragg autour de l'axe $q_y = 0$ et des tâches diffuses autour de $q_y \approx 1,16 \text{ nm}^{-1}$, laissant place à un signal intense et concentré vers l'origine de l'espace réciproque. Par ailleurs, les résultats de GIXRD confirment que le traitement thermique provoque une transition progressive de la phase $A1$ désordonnée vers la phase $L1_0$ ordonnée caractérisée par l'éclatement des pics (200) et (002) [FIG. 4.7(a)].

Pour analyser les données de GISAXS, des coupes parallèles à l'axe q_y autour de $q_z = \frac{1}{2}q_b$ (où q_b désigne la position du premier pic de Bragg de la multicouche) ont été réalisées et ajustées sur la base d'un modèle simplifié [101]. Ce modèle, qui s'appuie sur les observations de HRTEM, suppose d'une part que les nanoparticules sont sphéroïdales et réparties de façon isotrope au sein d'un film de carbone. D'autre part, l'intensité diffusée est la somme de deux

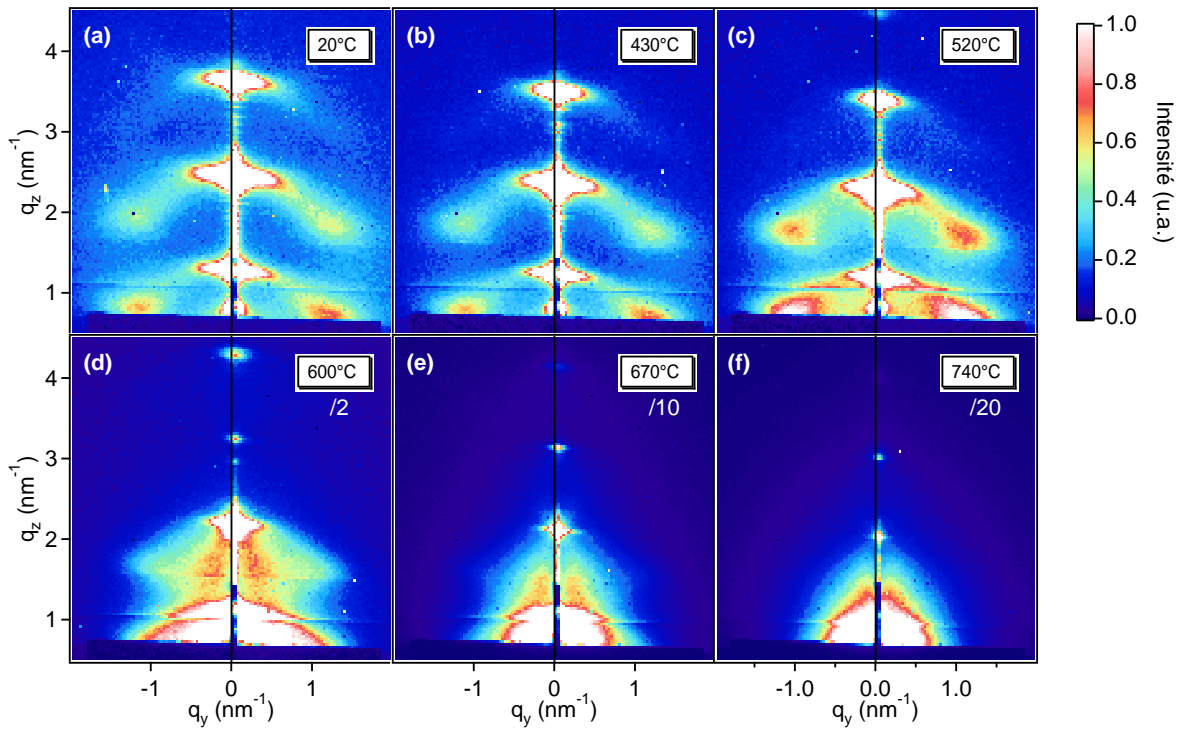


FIGURE 4.6 – Evolution du signal de GISAXS de la multicouche $(\text{FePt}/\text{C})_{40}$ déposée à température ambiante au cours d'un traitement thermique sous vide jusqu'à $T_a = 740^\circ\text{C}$.

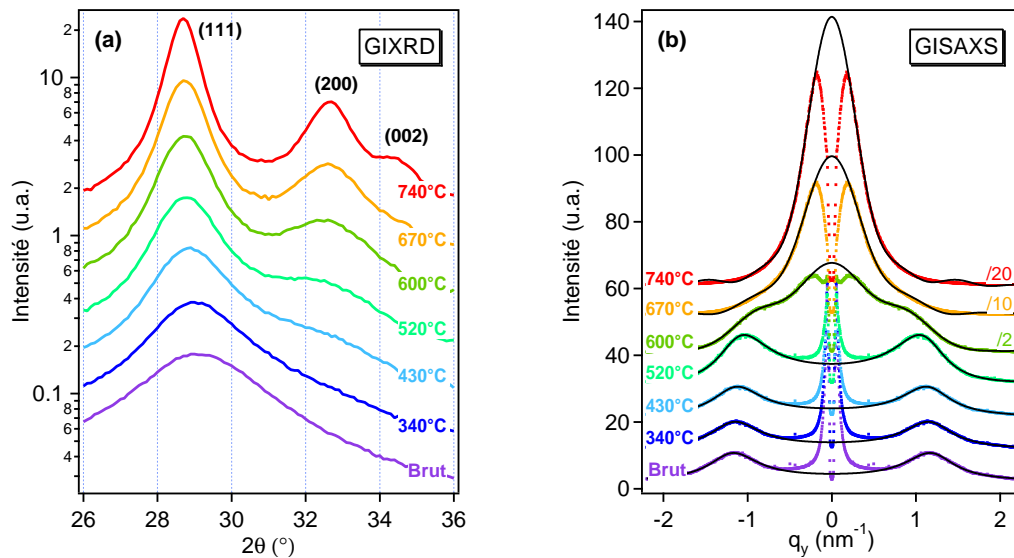


FIGURE 4.7 – Caractérisations *in situ* de la multicouche $(\text{FePt}/\text{C})_{40}$ au cours d'un traitement thermique sous vide de l'ambiante jusqu'à $T_a = 740^\circ\text{C}$. (a) GIXRD : évolution des pics (111), (200) et (002). (b) GISAXS : ajustement (lignes continues noires) de coupes parallèles à l'axe q_y autour de $\frac{1}{2}q_z = q_b$.

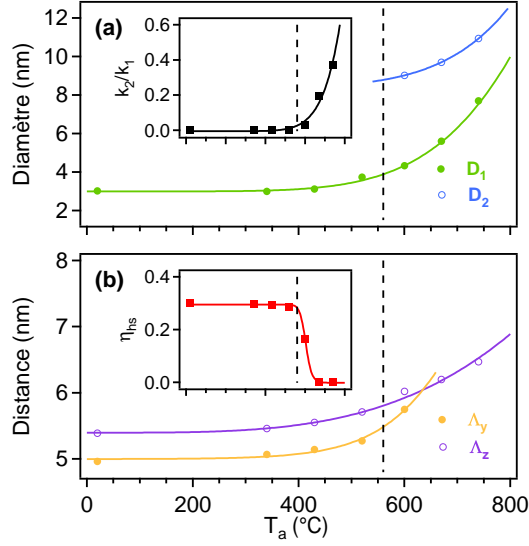


FIGURE 4.8 – Evolution de la taille des particules corrélées (D_1) et non corrélées (D_2), de leur nombre (k_2/k_1), de la distance latérale entre particules corrélées (Λ_y), de la période verticale (Λ_z), et du degré d’organisation spatiale (η_{hs}) en fonction de la température.

contributions indépendantes provenant d’une famille de k_1 particules de diamètre D_1 corrélées spatialement et d’une famille de k_2 particules de diamètre D_2 non corrélées :

$$I(\vec{q}) \propto k_1 |F(\vec{q}, D_1)|^2 S(\vec{q}, D_1, C_{hs}, \eta_{hs}) + k_2 |F(\vec{q}, D_2)|^2, \quad (4.1)$$

où $|F(\vec{q}, D_1)|^2$ et $|F(\vec{q}, D_2)|^2$ sont calculés dans le cadre de la DWBA à partir de l’EQ. 1.15, et $S(\vec{q}, D_1, C_{hs}, \eta_{hs})$ est exprimé dans l’approximation de Percus-Yevick à partir de l’EQ. B.12. Les résultats sont présentés sur la FIG. 4.8 qui regroupe l’évolution de la taille des particules corrélées (D_1) et non corrélées (D_2), de leur nombre (k_2/k_1), de la distance latérale entre particules corrélées (Λ_y), de la période verticale (Λ_z), et du degré d’organisation spatiale (η_{hs}) en fonction de la température, T_a . On peut en fait distinguer deux régimes avec une température de transition située entre 520°C et 600°C. Pour $T_a \leq 520^\circ\text{C}$, la distribution de taille est plutôt monodisperse ($k_2/k_1 = 0$) et l’organisation spatiale des particules est peu influencée par les effets thermiques, les variations de Λ_y , Λ_z et η_{hs} n’excédant pas 5 %. Toutefois, dans le même temps, l’augmentation significative de D_1 (de 3,0 à 3,7 nm) indique que la fraction volumique de nanoparticules augmente. Par conséquent, dans ce régime, la croissance des particules de FePt semble être gouvernée essentiellement par des processus de diffusion atomique, les atomes de Fe et de Pt isolés dans la matrice de carbone migrant vers les particules préalablement formées. Pour $T_a \geq 600^\circ\text{C}$, l’apparition progressive de la distribution bimodale ($k_2/k_1 \neq 0$) s’accompagne d’une chute brutale du degré d’organisation spatiale à partir de $T_a = 670^\circ\text{C}$ ($\eta_{hs} = 0$). Ces résultats suggèrent que la croissance est alors dominée par des processus de coalescence (mûrissement d’Ostwald et/ou migration-coalescence) qui bouleversent l’ordre à courte distance entre particules, non seulement au sein d’une même couche mais aussi de couche à couche. Enfin, il est intéressant de noter que la graphitisation de la matrice de carbone conduit à une augmentation de 20 % de la période Λ_z de la multicouche.

4.3 Propriétés magnétiques

4.3.1 Mesures par magnétomètre à SQUID

Comme dans le cas des films Fe-BN (§ 3.5), les propriétés magnétiques des multicouches (FePt/C)₂₀ ont été caractérisées avec un magnétomètre à SQUID en collaboration avec F. Petroff. Les résultats sont regroupés sur la FIG. 4.9 qui illustre l'influence du traitement thermique sur les courbes d'aimantation en fonction de la température et en fonction du champ appliqué (parallèlement à la surface des films).

La courbe ZFC de l'échantillon brut de dépôt présente un maximum autour de $T = 50$ K, de l'ordre de grandeur de la température de blocage attendue pour des particules sphériques de FePt de 3 nm dans la phase A1 désordonnée ($T_B \approx 40$ K d'après l'EQ. 3.5 avec $\langle K \rangle = 3,6 \times 10^5$ erg/cm³ [133]). Cependant, contrairement à l'échantillon Fe-BN non assisté, bien que les courbes ZFC et FC se superposent au-delà de cette température, la variation en $(T - T_0)^{-1}$ prévue par la loi de Curie-Weiss pour des particules superparamagnétiques en interaction faible n'est pas vérifiée. De plus, le cycle d'aimantation de cet échantillon mesuré à $T = 30$ K présente un faible champ coercitif ($H_c \approx 120$ Oe) et une forte aimantation rémanente ($M_r/M_s \approx 0,7$) qui traduisent l'existence d'interactions dipolaires entre particules magnétiques⁴. D'autre part, à saturation, le moment magnétique total par atome de Fe et de Pt ($\mu_{\text{at}} = 1,24\mu_B$) est inférieur au moment attendu pour la phase A1 du FePt massif ($\mu_{\text{at}} = 1,54\mu_B$ [135]). Cette diminution pourrait être attribuée à la présence d'atomes de Fe et de Pt isolés dans la matrice de carbone, ainsi que les analyses par GISAXS l'ont suggéré.

Après traitement thermique, la température au-dessous de laquelle les courbes ZFC et FC sont séparées est de l'ordre de 250 K pour $T_a = 500^\circ\text{C}$ et est supérieure à 350 K pour $T_a = 800^\circ\text{C}$. De plus, l'aimantation rémanente mesurée à $T = 30$ K s'approche de la valeur $M_r/M_s = 0,5$ attendue pour une assemblée de particules ferromagnétiques sans interaction avec une distribution aléatoire des axes d'anisotropie. Dans cette hypothèse, le champ coercitif en fonction de la température varie de la façon suivante [136] :

$$H_c(T) = H_0 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_B}} \right), \quad (4.2)$$

où H_0 est la coercitivité intrinsèque et T_B est la température de blocage du système. L'ajustement des données présentées sur la FIG. 4.9(c) permet d'obtenir $H_0 = 2,2$ kOe et $T_B = 250$ K pour $T_a = 500^\circ\text{C}$, et $H_0 = 4,3$ kOe et $T_B = 568$ K pour $T_a = 800^\circ\text{C}$. Comme attendu, la transition progressive de la phase A1 désordonnée vers la phase $L1_0$ ordonnée entraîne une augmentation importante de ces deux paramètres, l'échantillon traité à 800°C présentant même un comportement ferromagnétique à température ambiante avec un champ coercitif $H_c \approx 1,3$ kOe. Enfin, la FIG. 4.9(d) montre que le traitement thermique à 500°C induit une augmentation du moment magnétique total par atome de Fe et de Pt ($\mu_{\text{at}} = 1,65\mu_B$) qui s'approche du moment attendu pour la phase $L1_0$ du FePt massif ($\mu_{\text{at}} = 1,71\mu_B$ [137]) à $T = 30$ K. Ce résultat confirme d'une part la mise en ordre partielle des atomes de Fe et de Pt au sein des nanoparticules et

4. D'après le modèle de Stoner-Wohlfarth [134], pour une assemblée de particules ferromagnétiques sans interaction avec une distribution aléatoire des axes d'anisotropie, l'aimantation rémanente vaut $M_r/M_s = 0,5$.

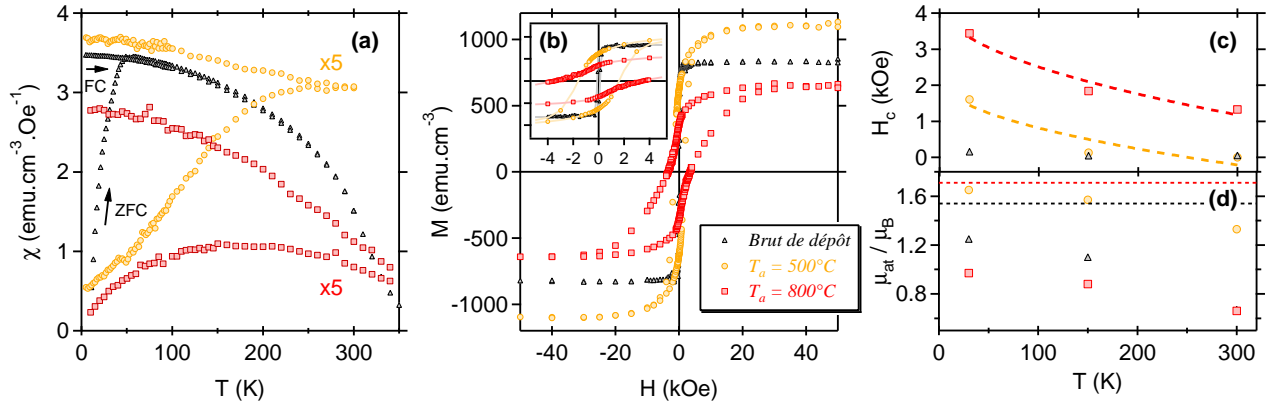


FIGURE 4.9 – Mesures magnétiques des multicouches $(\text{FePt}/\text{C})_{20}$ déposées à température ambiante. (a) Courbes d’aimantation en fonction de la température obtenues selon le protocole ZFC-FC sous un champ magnétique de 200 Oe (échantillon brut de dépôt) et de 100 Oe (échantillons traités thermiquement à 500°C pendant 2 h et à 800°C pendant 1 h). (b) Cycles d’aimantation mesurés à $T = 30\text{ K}$. (c) Evolution du champ coercitif en fonction de la température (symboles) et ajustement en utilisant l’Eq. 4.2 (lignes pointillées). (d) Evolution du moment magnétique total par atome de Fe et de Pt en fonction de la température. Les lignes pointillées représentent le moment magnétique total par atome de la phase $A1$ désordonnée (ligne noire) et de la phase $L1_0$ ordonnée (ligne rouge) du FePt massif.

d’autre part la précipitation des atomes isolés dans la matrice de carbone à l’issue du dépôt. En revanche, malgré l’augmentation de H_0 et T_B , le traitement thermique à 800°C provoque une forte diminution du moment magnétique total d’environ 45 %. Cette diminution pourrait être attribuée à la formation de précipités de siliciure de fer dans le substrat, qui a été mise en évidence par EFTEM.

4.3.2 Mesures de dichroïsme circulaire magnétique des rayons X

Alors que les mesures par magnétomètre à SQUID permettent de mesurer le moment magnétique total par atome, le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD pour *X-ray Magnetic Circular Dichroism*) permet d’accéder sélectivement – d’un point de vue chimique – aux moments magnétiques de spin et orbital, séparément. Cette technique consiste à mesurer la différence d’absorption près d’un seuil pour une polarisation circulaire gauche ou droite, un champ magnétique étant appliqué dans la direction des photons incidents pour saturer l’aimantation de l’échantillon. Nos expériences ont été réalisées à température ambiante aux seuils $L_{2,3}$ du Fe et du Pt, respectivement sur les lignes 5U.1 du SRS (Daresbury Laboratory) et ID12 de l’ESRF, en collaboration avec N. Jaouen (Synchrotron SOLEIL) [102]. Les spectres XAS et XMCD des multicouches $(\text{FePt}/\text{C})_{20}$ sont présentés sur la FIG. 4.10 et les résultats obtenus en utilisant les règles de somme [138, 139] sont regroupés dans la TAB. 4.1.

Dans un premier temps, il est intéressant de noter que l’analyse de la structure fine des seuils de XAS confirme que (i) les nanoparticules de FePt ne sont pas oxydées et (ii) elles sont mieux cristallisées après traitement thermique. Ceci met en évidence la nature protectrice de la matrice de carbone vis-à-vis de l’oxydation. De plus, en accord avec les mesures de SQUID, les résultats confirment que la transition de la phase $A1$ désordonnée vers la phase $L1_0$ ordonnée se manifeste par une augmentation du moment magnétique total. Plus précisément, comparé à l’état brut de

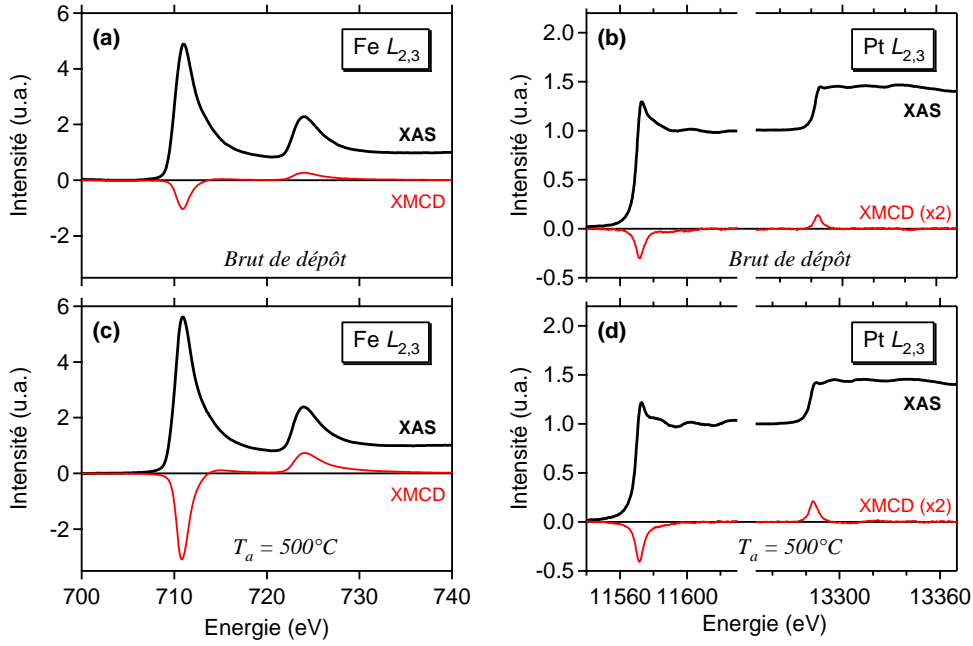


FIGURE 4.10 – Spectres XAS et XMCD des multicouches $(\text{FePt}/\text{C})_{20}$ déposées et mesurées à température ambiante. Echantillon brut de dépôt aux seuils $L_{2,3}$ du Fe (a) et du Pt (b). Echantillon traité thermiquement à 500°C pendant 2 h aux seuils $L_{2,3}$ du Fe (c) et du Pt (d).

Echantillon	Fe		Pt		Total	
	$\mu_{\text{spin}}^{\text{eff}}$	μ_{orb}	$\mu_{\text{spin}}^{\text{eff}}$	μ_{orb}	XMCD	SQUID
Brut de dépôt	0,69	0,033	0,23	0,070	0,51	0,66
Traité à 500°C	2,05	0,14	0,38	0,082	1,33	1,33
Ref. [121]	2,59	0,240	0,41	0,042	1,64	–
Ref. [140]	2,50	0,064	0,41	0,020	1,50	–

TABLE 4.1 – Données quantitatives issues de l’analyse des spectres XMCD des multicouches $(\text{FePt}/\text{C})_{20}$, avant et après traitement thermique à 500°C pendant 2 h. Les données expérimentales obtenues avec des nanoparticules préparées par voie chimique [121] et les données théoriques obtenues à partir de spectres XMCD calculés [140] sont également reportées.

dépôt, le traitement thermique à 500°C pendant 2 h conduit à une augmentation du moment effectif de spin et du moment orbital des atomes de Fe (200 % et 325 %, respectivement), ainsi que des atomes de platine (65 % et 15 %, respectivement), en accord qualitatif avec les données expérimentales obtenues avec des nanoparticules préparées par voie chimique [121] ou les données théoriques obtenues à partir de spectres XMCD calculés [140].

Conclusion et perspectives

Contrairement aux techniques telles que l'implantation ionique ou le dépôt d'agrégats à faible énergie conduisant à l'obtention de nanoparticules sphériques [47,141], la technique DIBS permet d'obtenir des assemblées de nanoparticules de forme allongée selon la direction de croissance (co-déposition) ou plus ou moins aplatie (déposition alternée). De plus, nos résultats montrent que le faisceau d'assistance peut être utilisé comme « outil » pour modifier *in situ* la morphologie, l'organisation et la composition des nanoparticules. En particulier, une organisation spécifique des nanoparticules colonnaires formées par co-dépôt survient par transfert d'énergie aux atomes proches de la surface. Par ailleurs, le traitement thermique de nanoparticules de $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ permet une transition progressive de la phase désordonnée $A1$ vers la phase ordonnée $L1_0$. Cette mise en ordre chimique s'accompagne d'une croissance modérée des particules sans modification notable de l'organisation spatiale jusqu'à des températures de l'ordre de 600°C . Au-delà de cette température, les particules ont tendance à coalescer et l'organisation spatiale est détruite. De plus, les mesures XAS montrent que la matrice de carbone graphitise sous l'effet de la température et que, de fait, les particules restent parfaitement protégées de l'oxydation.

Cependant, à l'issue de ces expériences, alors que l'encapsulation de nanoparticules dans des cages de BN a été mise en évidence, la formation de nanoparticules de fer pur au sein de ces cages n'a jamais été observée. Au contraire, nos travaux montrent que l'organisation spontanée, la croissance colonnaire, et l'encapsulation des nanoparticules s'accompagnent, selon la nature du faisceau d'assistance, de la formation de nitrures ou de borures qui présentent peu d'intérêt du point de vue magnétique. Néanmoins, en jouant sur la composition du faisceau d'assistance, on peut imaginer que soit possible le contrôle de la composition des nanoparticules pour stabiliser des phases intéressantes d'un point de vue magnétique (comme par exemple Fe_{16}N_2 qui possède une forte aimantation à saturation [142]).

Au contraire, l'étude des propriétés magnétiques des multicouches granulaires FePt/C montre que la transformation de phase se manifeste par une augmentation de la température de blocage, de la coercitivité, et des moments de spin et orbitaux des atomes de Fe et de Pt. Signalements que des mesures complémentaires de réflectivité magnétique résonante des rayons X mous ont été réalisées à la Swiss Light Source en collaboration avec J.-M. Tonnerre (Institut Néel) et sont en cours d'analyse. Les premiers résultats semblent indiquer que la distribution d'aimantation au sein des nanoparticules magnétiques est asymétrique à l'issue du dépôt et s'homogénéise avec le traitement thermique. Si tous ces résultats semblent cohérents, il convient toutefois de noter que le paramètre d'ordre ne dépasse pas 0,54 après traitement thermique à 600°C et que

l'axe c est orienté de façon aléatoire. Dans ce contexte, le but principal de nos futurs travaux sera de réaliser la mise en ordre chimique des nanoparticules de FePt à température modérée ($< 400^\circ\text{C}$) de façon à conserver la taille et l'organisation spatiale induite par notre méthode de dépôt. D'autre part pour diminuer le couplage dipolaire entre domaines magnétiques, il serait intéressant d'obtenir des matériaux dont l'aimantation est perpendiculaire au plan.

Pour parvenir à ces objectifs, un certain nombre de voies prometteuses que nous souhaitons explorer ont été récemment proposées. Dans la plupart des cas, elles consistent à créer des lacunes mobiles à température modérée soit par irradiation avec des ions légers [143, 144], soit par dopage des nanoparticules avec des métaux nobles [145, 146] ou des atomes de bore [147] ou d'azote [148]. Une autre solution consiste à réaliser une croissance épitaxiale des nanoparticules sur des substrats monocristallins de MgO [149] ou de TiN [150] qui ont un paramètre de maille proche de celui de l'alliage FePt. Enfin, pour des raisons évoquées dans le CHAP. 6, un effort considérable est fourni afin d'obtenir des réseaux auto-organisés de nanoparticules magnétiques. Dans le cas de nanoparticules de FePt, de tels réseaux ont récemment été obtenus par dépôt sur des substrats facettés de MgO [151] et de NaCl [152]. Dorénavant, comme nous le verrons dans la troisième partie de ce mémoire, nous possédons une certaine expertise pour réaliser ce type de dépôt sur des surfaces nanostructurées. Il est donc parfaitement envisageable d'obtenir des chaînes de nanoparticules de FePt de taille et de forme régulières avec un contrôle des interactions.

Troisième partie

Croissance et réponse optique de nanoparticules d'argent

Introduction

Les matériaux nanocomposites constitués de nanoparticules de métaux nobles dispersées dans une matrice diélectrique – nanocermet – se distinguent par un comportement optique remarquable caractérisé par le phénomène de résonance plasmon de surface localisée. Ce phénomène consiste en l’oscillation collective des électrons de conduction à la surface des particules sous l’effet d’une onde électromagnétique et se manifeste sous la forme d’une bande d’absorption située dans le visible dont la position spectrale, la largeur et l’amplitude dépendent de la morphologie (taille et forme), de l’organisation des particules et de leur environnement local [153]. Cet effet a été exploité dès l’antiquité, notamment pour la fabrication d’objets d’art, mais étudié seulement au XIX^e siècle par Faraday et décrit théoriquement par Mie au début du XX^e siècle. Aujourd’hui, de nombreux domaines de recherche comme la nanophotonique ou la biophysique s’intéressent à ce phénomène car il est aussi responsable d’une forte amplification du champ électromagnétique au voisinage des particules et permet d’envisager, par exemple, la détection d’une molécule unique par diffusion Raman exaltée de surface [154] ou la production de matériaux à très forte susceptibilité non linéaire [155].

En 1998, l’acquisition par le LMP d’une station pour mesures optiques permettant des expériences de réflexion, transmission et ellipsométrie spectroscopique sur une large gamme spectrale a permis à T. Girardeau et S. Camelio de débiter une activité visant à comprendre et contrôler la croissance et les propriétés optiques de nanocermet élaborés par DIBS. A la suite de mon post-doctorat à l’Institut d’Optique de Madrid, j’ai naturellement rejoint ce groupe pour développer cette thématique au sein du LMP. Dans un premiers temps, dans le cadre de la thèse de J. Toudert (2002–2005), un intérêt particulier a été porté au **contrôle de la forme** des nanoparticules et à son influence sur la réponse optique de films minces nanocomposites Ag-BN et Ag-Si₃N₄ préparés par co-pulvérisation et par pulvérisation alternée. L’objectif principal était la mise en évidence expérimentale de cette dépendance de la réponse optique des nanocermet à la forme des nanoparticules et son interprétation sur la base de modèles optiques de milieu effectif du type Maxwell-Garnett [156]. Dans la continuité de ces travaux, la thèse de D. Lantiat (2005–2008) a été l’occasion de nous intéresser aux **effets de recouvrement** sur la morphologie et la réponse optique de nanoparticules d’Ag formées par un mécanisme de croissance tridimensionnelle de type Volmer-Weber puis recouvertes par un matériau diélectrique (BN, Al₂O₃ ou Y₂O₃). Depuis une dizaine d’année, de nombreuses équipes s’attachent à étudier ces « effets de recouvrement » sur des boîtes quantiques semi-conductrices [157–161] ou des nanoparticules magnétiques [162, 163] car ces nano-objets sont souvent très réactifs et instables ce qui limite fortement la possibilité de les analyser par des méthodes *ex situ* ou de les inclure dans des dispositifs. Leur recouvrement par une couche semi-conductrice, métallique ou

diélectrique peut alors permettre de les protéger de leur environnement extérieur et d'assurer leur stabilité sur le long terme, tout en contrôlant les propriétés électroniques de leur milieu hôte. Toutefois, le processus de recouvrement est aussi susceptible d'entraîner des modifications irréversibles de structure et de composition de sorte que les propriétés des particules peuvent être fortement affectées. Enfin, nous avons cherché à étudier les **effets d'organisation** sur la réponse optique de bicouches Ag/Al₂O₃ en réalisant la croissance des nanoparticules sur des surfaces structurées périodiquement à l'échelle nanométrique et ordonnées à longue distance. En effet, pour l'étude des propriétés fondamentales ou pour des applications technologiques, la croissance auto-organisée sur des surfaces nanostructurées ouvre une nouvelle voie pour la fabrication de nano-objets de taille et de forme régulières avec un contrôle de leurs interactions [119]. Ce contrôle des interactions revêt une importance particulière en optique car, dans le cas de chaînes linéaires de nanoparticules, la réponse optique présente une dépendance à l'orientation de la polarisation de la lumière [164–167].

Choix des matériaux

Nos travaux se sont orientés vers l'étude de nanoparticules d'argent car le phénomène de résonance plasmon de surface localisée est beaucoup plus marqué pour ce métal que pour les autres métaux nobles (cuivre et or). Le choix des matrices – avec des indices de réfraction variant de 1,6 à 2,1⁵ – s'est porté sur l'Al₂O₃ (amorphe), le BN (nanocristallin), l'Y₂O₃ (nanocristallin) et le Si₃N₄ (amorphe) pour les exigences auxquelles doit satisfaire le milieu hôte : transparence optique dans le domaine visible, croissance à température modérée, bon comportement mécanique et résistance à l'oxydation. Enfin, pour réaliser une croissance auto-organisée des particules, nous avons utilisé des surfaces nanostructurées d'Al₂O₃ – obtenues soit par traitement thermique de substrats vicinaux (surfaces à marches) soit par gravure ionique de films minces (surfaces à rides) – qui ont la propriété d'être isolantes, transparentes et stables au cours du dépôt métallique. Par ailleurs, elles présentent des distances caractéristiques ($\sim 10-100$ nm) compatibles avec la taille et les distances moyennes entre particules.

La troisième partie de ce mémoire est organisée de la façon suivante :

- les principaux résultats obtenus dans le cadre des thèses de J. Toudert (effets de forme) et de D. Lantiat (effets de recouvrement) sont présentés dans le CHAP. 5.
- Le CHAP. 6 traite des effets d'organisation sur des surfaces présentant une structure périodique unidimensionnelle. Nous présenterons dans un premier temps le cas de surfaces facettées – abordé au cours du travail de thèse de D. Lantiat – puis le cas de surfaces gravées que nous étudions depuis quelques mois.

5. Pour une longueur d'onde de la lumière incidente de $\lambda = 600$ nm et selon les conditions de croissance, $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,6 - 1,7$, $n_{\text{BN}} = 1,6 - 1,8$, $n_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 1,8 - 1,9$ et $n_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 2,0 - 2,1$.

Chapitre 5

Etude de la morphologie de nanoparticules d'argent enterrées

5.1 Films minces nanocomposites Ag-BN

5.1.1 Cadre de l'étude et approche expérimentale

Comme nous l'avons montré dans le CHAP. 3, la technique DIBS en mode co-dépôt permet d'obtenir des assemblées de nanoparticules allongées selon la direction de croissance. La structure des films, et donc les propriétés physiques, sont influencées tant par les aspects thermodynamiques que cinétiques de leur croissance. La possibilité de contrôler les propriétés optiques de films minces nanocomposites Ag-BN en jouant sur divers paramètres tel que la nature du faisceau d'assistance a donc été envisagée. Par ailleurs, l'influence d'une post-irradiation sur la structure et les propriétés optiques de tels films Ag-BN a été étudiée [168].

Les films minces nanocomposites Ag-BN d'épaisseur 30 nm et de concentration volumique en argent voisine de 9 % ont été obtenus par co-dépôt d'Ag et de BN, dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'élaboration des films Fe-BN (voir § 3.1). Toutefois, les co-dépôts ont été précédés et suivis de dépôts de BN seul (d'épaisseurs respectives 2 et 12 nm) dans le but de s'assurer que la croissance a lieu sur la même surface, quel que soit le type de substrat (Si ou SiO₂), et d'éviter la formation d'îlots d'Ag en surface [46]. De plus, la croissance a été assistée dans des conditions « standards » avec un faisceau d'ions d'énergie 50 eV et d'intensité 80 mA, soit avec de l'azote pur, soit avec un mélange argon-azote. Enfin, un film assisté N⁺ a subi une post-irradiation par un faisceau d'ions Ar⁺ d'énergie 120 keV à une fluence de 5×10^{15} ions.cm⁻². Dans ces conditions, les calculs effectués avec le code SRIM [65] montrent que le maximum du profil d'ions implantés est localisé à l'intérieur du substrat. La morphologie et l'organisation des nanoparticules ont été étudiées par GISAXS sur la ligne CRG-D2AM de l'ESRF avec des photons incidents de 7,6 keV. Les propriétés optiques ont été caractérisées par des mesures de transmission spectrale (250–900 nm) en incidence normale et en incidence oblique (70°, polarisation *P* contenue dans le plan d'incidence).

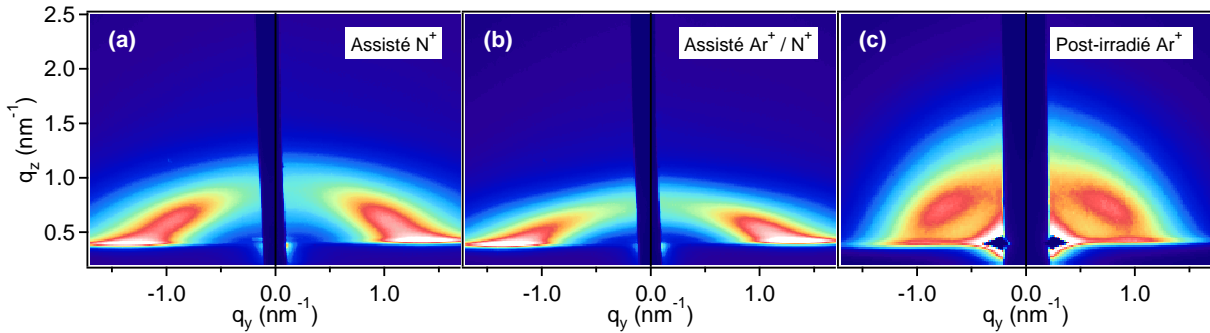


FIGURE 5.1 – Clichés GISAXS des films minces nanocomposites Ag-BN élaborés par co-pulvérisation : (a) assisté N^+ , (b) assisté Ar^+ / N^+ et (c) post-irradié Ar^+ .

5.1.2 Analyse structurale des films Ag-BN par GISAXS

La FIG. 5.1 montre les clichés GISAXS expérimentaux des trois films Ag-BN déposés sur Si. L'allure des clichés est analogue à celle observée dans le cas des films Fe-BN (voir § 3.2) et caractéristique de précipités nanométriques allongés selon la direction de croissance des films. Cependant, la forme de l'anneau de diffusion évolue en fonction des conditions d'assistance et devient nettement plus isotrope après irradiation. Les résultats issus de l'analyse quantitative de ces clichés GISAXS selon la procédure décrite § 2.2.2 sont regroupés dans la TAB. 5.1. Ils confirment que l'adjonction d'argon au cours de l'assistance provoque une augmentation du rapport d'aspect des nanoparticules sans toutefois modifier leur diamètre moyen dans le plan. En revanche, la post-irradiation tend à diminuer fortement l'anisotropie de forme des nanoparticules et à augmenter leur diamètre dans le plan ainsi que la distance interparticule. En effet, l'interaction d'ions énergétiques avec les atomes constituant un matériau provoque des cascades de collision ainsi qu'une élévation locale de la température. Ces phénomènes activent la diffusion atomique en volume, ce qui peut permettre au matériau initialement piégé dans un état hors-équilibre thermodynamique d'évoluer vers un état d'équilibre.

5.1.3 Propriétés optiques des films Ag-BN

Les spectres de transmission en incidence normale présentés sur la FIG. 5.2(a) montrent pour chacun des trois films déposés sur SiO_2 une unique bande d'absorption, associée au mode (1,1), qui correspond à l'oscillation résonante des électrons dans le plan du film sous l'effet de l'onde électromagnétique incidente. La position de cette bande varie très faiblement en fonction des conditions d'assistance ($\lambda_{1,1} \approx 420$ nm) mais se décale de façon importante après irradiation ($\lambda_{1,1} \approx 470$ nm). Sur les spectres de transmission mesurés en incidence oblique et présentés sur la FIG. 5.2(b), la bande de résonance plasmon caractéristique du mode (1,1) est toujours présente, mais il apparaît également une deuxième bande d'absorption dont l'amplitude est moins marquée et la position plus ou moins décalée vers le rouge. Cette dernière est associée au mode (1,0) et correspond à l'oscillation résonante des électrons dans la direction de croissance du film. L'écart en position entre les deux modes est faible dans le cas du film post-irradié, de l'ordre de 95 nm pour le film assisté N^+ , et notablement plus élevé ($\lambda_{1,0} - \lambda_{1,1} \approx 155$ nm) pour le film assisté Ar^+ / N^+ .

Echantillon	D (nm)	w (nm)	H/D	C_{hs}	η_{hs}	Λ_{\parallel} (nm)
Assisté N^+	2,2	0,9	1,8	1,7	0,38	3,9
Assisté Ar^+ / N^+	2,1	0,7	2,1	2,0	0,39	4,7
Post-irradié Ar^+	3,4	1,1	1,1	1,4	0,24	5,2

TABLE 5.1 – Données quantitatives issues de l’analyse des clichés GISAXS des films minces nanocomposites Ag-BN élaborés par co-pulvérisation. D : diamètre moyen dans le plan ; w : largeur de la distribution de taille ; H/D : rapport d’aspect ; $D_{\text{hs}} = C_{\text{hs}}D$: diamètre des sphères dures dans le plan ; η_{hs} : fraction volumique de sphères dures ; Λ_{\parallel} : distance interparticule dans le plan.

Pour modéliser de manière quantitative la réponse optique des films minces nanocomposites Ag-BN, nous avons considéré un milieu stratifié constitué de trois couches (BN/Ag-BN/BN) sur un substrat de SiO_2 [168]. Les propriétés optiques du substrat et des couches de BN peuvent être décrites par leurs fonctions diélectriques respectives ($\epsilon_{\text{SiO}_2} = 2.25$ et $\epsilon_{\text{BN}} = 3.24$ à $\lambda = 600$ nm) mesurées par ellipsométrie spectroscopique. La fonction diélectrique effective ϵ_u (avec $u = xy$ ou z) de la couche composite Ag-BN peut quant à elle être calculée sur la base du modèle de Maxwell-Garnett [156] :

$$\epsilon_u = \epsilon_{\text{BN}} + f \frac{\epsilon_{\text{BN}} (\epsilon_{\text{Ag}} - \epsilon_{\text{BN}})}{\epsilon_{\text{BN}} + (L_u - f/3) (\epsilon_{\text{Ag}} - \epsilon_{\text{BN}})}, \quad (5.1)$$

où f est la fraction volumique d’Ag, ϵ_{Ag} la fonction diélectrique de l’Ag massif, et L_u le facteur de dépolarisation selon l’axe u qui dépend uniquement du rapport d’aspect des particules [169]. Les FIGS. 5.3(a) et 5.3(b) présentent les spectres de transmission simulés en utilisant les valeurs de D et H déterminées par GISAXS pour calculer le facteur de dépolarisation L_u . Elles montrent que la position des bandes de résonance plasmon sont correctement reproduites en incidence normale et en incidence oblique. Cependant, on observe un amortissement et un élargissement importants des bandes d’absorption expérimentales en comparaison avec les spectres simulés.

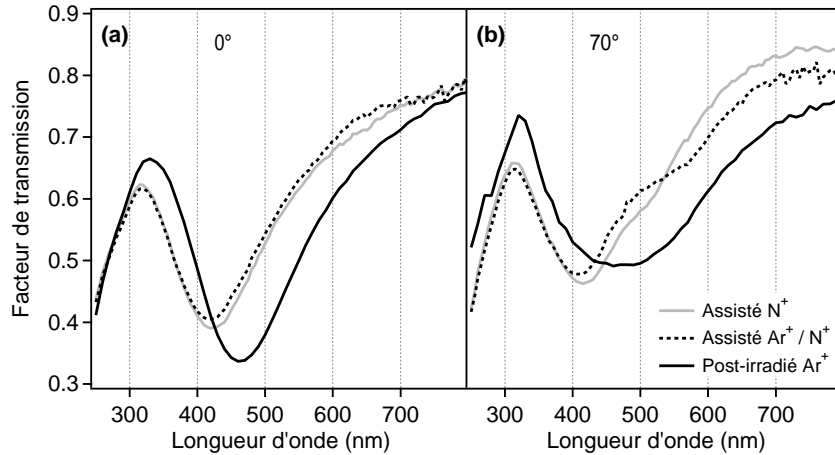


FIGURE 5.2 – Spectres de transmission expérimentaux des films minces nanocomposites Ag-BN élaborés par co-pulvérisation : (a) en incidence normale et (b) en incidence oblique et polarisation P .

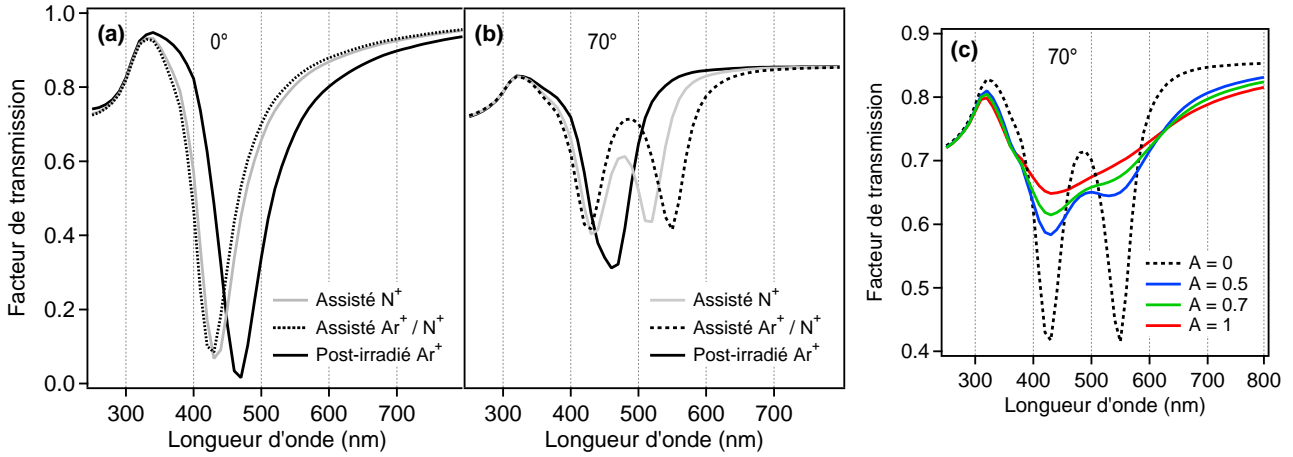


FIGURE 5.3 – Spectres de transmission calculés des films minces nanocomposite Ag-BN : (a) en incidence normale et (b) en incidence oblique et polarisation P avec $A = 0$. (c) Spectres de transmission du film assisté Ar^+ / N^+ calculés avec différentes valeurs du facteur d'amortissement A .

Ce phénomène est communément attribué à des effets de taille et d'interface qui modifient la fonction diélectrique du métal, ϵ_{Ag} , lorsque la taille des nanoparticules est inférieure au libre parcours moyen l des électrons de conduction dans le massif ($l \approx 50$ nm). La fréquence de collision dépend alors du rayon R de la nanoparticule et peut s'écrire [153] :

$$\Gamma = \Gamma_0 + A \frac{v_f}{R}, \quad (5.2)$$

où $\Gamma_0 = v_f/l$ est la fréquence de collision dans le massif, v_f la vitesse de Fermi des électrons et A un paramètre d'amortissement, phénoménologique, qui varie typiquement entre 0,1 et 3. L'influence de ce paramètre d'amortissement est illustré sur la FIG. 5.3(c) qui présente des spectres de transmission en incidence oblique calculés dans le cas du film assisté Ar^+ / N^+ pour différentes valeurs de A comprises entre 0 et 1. L'augmentation de A permet ainsi de reproduire l'amortissement et l'élargissement des bandes d'absorption associées aux deux modes (1,1) et (1,0), sans toutefois modifier leur position spectrale.

5.2 Etude de tricouches BN/Ag/BN et $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4$

5.2.1 Cadre de l'étude et approche expérimentale

Nous avons montré qu'il est possible d'influer sur la morphologie de nanoparticules métalliques dispersées dans des films minces nanocomposites obtenus par co-dépôt, en jouant notamment sur les conditions d'assistance. Les variations morphologiques observées sont néanmoins insuffisantes pour induire des changements importants sur les caractéristiques (position et largeur) de la bande de résonance plasmon associée au mode (1,1) car ces dernières varient très faiblement avec la forme dans la gamme de valeurs de H/D mises en jeu ($H/D > 1$), comme le prévoit le modèle de milieu effectif de Maxwell-Garnett. Nos expériences confirment les prévisions de ce modèle puisque la diminution du rapport H/D des nanoparticules due à

une irradiation aux ions Ar⁺ induit une augmentation sensible de $\lambda_{1,1}$. Aussi, nous avons cherché à élaborer des films minces nanocomposites contenant des nanoparticules d'Ag de rapport d'aspect ajustable entre 0 et 1. Pour ce faire, une voie consiste à réaliser la croissance des nanoparticules selon le mode Volmer-Weber [170], par dépôts alternés du métal et de la matrice diélectrique. Dans ces conditions, les nanoparticules forment des îlots tridimensionnels réparties de façon bidimensionnelle entre le substrat (ou la couche tampon) et la couche de recouvrement. En outre, un contrôle de la morphologie des nanoparticules est possible en jouant sur différents paramètres tels que la quantité d'argent déposée, les aspects physico-chimiques des interfaces (mouillabilité et énergies d'interface), ou les aspects cinétiques de la croissance (vitesse de dépôt du métal et de la couche de recouvrement).

Les tricouches étudiées dans cette partie, notées respectivement BAB et SAS par la suite, consistent en des empilements du type BN/Ag/BN et Si₃N₄/Ag/Si₃N₄ réalisés par DIBS à 200°C. Les épaisseurs effectives des couches diélectriques tampon et de recouvrement ont été fixées à 15 nm tandis que le temps de dépôt de l'Ag a été ajusté afin d'obtenir des épaisseurs effectives comprises entre 1 nm et 3 nm. La croissance des couches diélectriques a été assistée dans des conditions « standards » avec un faisceau d'ions N⁺ dont l'énergie est réduite de 50 eV à 5 eV durant le dépôt de l'argent. Notons enfin qu'une temporisation de 30 secondes est appliquée entre la fin du dépôt d'une couche et le début du dépôt de la couche suivante.

5.2.2 Propriétés structurales

La FIG. 5.4 présente des micrographies de BF-TEM en vue plane de tricouches BAB et SAS avec une épaisseur effective d'argent $t_{\text{Ag}} \approx 2$ nm dans les deux cas. La couche d'argent enterrée est constituée d'une assemblée polydisperse de nanoparticules sombres sur le fond clair de la matrice, qui résultent de la croissance en îlots de l'Ag sur la couche tampon de BN ou de Si₃N₄. Les nanoparticules ont une forme projetée plus ou moins elliptique, caractérisée par un petit axe a , un grand axe b , et un diamètre effectif $D = \sqrt{ab}$. De plus, les nanoparticules sont réparties de manière isotrope et sans orientation géométrique particulière dans le plan. Une analyse statistique de telles images peut être effectuée à l'aide de techniques classiques d'analyse d'image (filtrage et binarisation) qui permettent de déterminer la densité de particules d , le taux de couverture τ , la valeur moyenne $\langle D \rangle$ et l'écart-type σ_D de la distribution de taille dans le plan des particules et le rapport d'aspect moyen dans le plan $\langle a/b \rangle$. D'autre part, il est possible de déterminer la hauteur moyenne des particules et le rapport d'aspect moyen hors du plan $\langle H/D \rangle$ à partir de micrographies de BF-TEM en vue transverse comme celle présentée sur la FIG. 5.5. Cette dernière montre que les nanoparticules présentent une forme de sphéroïde tronqué avec $\langle H/D \rangle < 1$. De plus, il semble que la surface de la couche de recouvrement présente une rugosité corrélée à la position des nanoparticules sous-jacentes.

Les données quantitatives issues de l'analyse des micrographies de BF-TEM en vue plane et en vue transverse des tricouches BAB et SAS en fonction de l'épaisseur effective d'argent déposée, t_{Ag} , sont regroupées dans la TAB. 5.2. Elles montrent que quelle que soit la matrice, l'augmentation de t_{Ag} entraîne une augmentation du taux de couverture, de la distance interparticule (inversement proportionnelle à la densité), de la taille moyenne dans le plan, ainsi qu'un élargissement des distributions de taille. De plus, ceci s'accompagne d'une augmentation

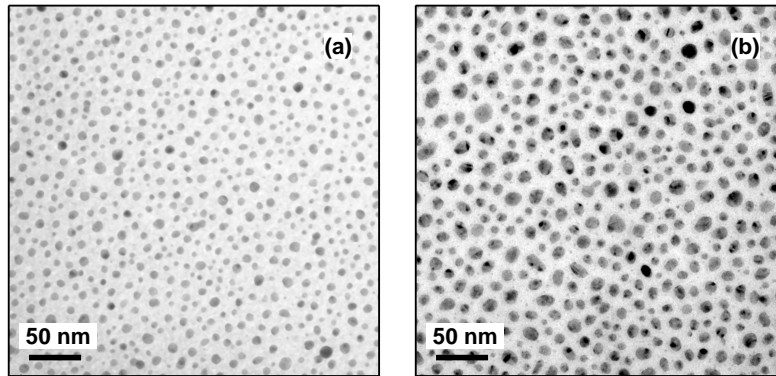


FIGURE 5.4 – Micrographies de BF-TEM en vue plane de tricouches (a) BN/Ag/BN et (b) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4$. L'épaisseur effective d'Ag est voisine de 2 nm dans les deux cas.

de l'anisotropie de forme des nanoparticules, que ce soit dans le plan ou hors du plan (diminution de $\langle a/b \rangle$ et de $\langle H/D \rangle$). Ces résultats sont caractéristiques d'une croissance dominée par des processus de coalescence et ne peuvent pas être expliqués par un modèle supposant que les nanoparticules prennent leur forme d'équilibre thermodynamique [71, 171–173]. Par ailleurs, la TAB. 5.2 montre que pour une épaisseur effective d'argent donnée, le taux de couverture, la distance interparticule et la taille moyenne dans le plan sont plus petits dans le cas d'une matrice de BN. De plus, les tricouches BAB présentent des nanoparticules avec des distributions de taille plus étroites et des anisotropies de forme dans le plan et hors du plan plus faibles. Ces résultats soulignent l'importance des propriétés physico-chimiques de la matrice sur la morphologie des nanoparticules d'argent. En particulier, on peut penser que le coefficient de diffusion des atomes d'argent est plus faible dans le cas d'une surface de BN, conduisant à la formation de nanoparticules plus petites et plus densément réparties que dans le cas d'une surface de Si_3N_4 . Toutefois, à ce stade de l'étude, des effets cinétiques doivent être considérés pour expliquer l'influence de l'épaisseur effective d'Ag et de la nature de la matrice sur les rapports d'aspects $\langle a/b \rangle$ et $\langle H/D \rangle$ des nanoparticules. Ces effets cinétiques pourraient résulter d'une part de la dépendance en taille du temps de relaxation de forme des nanoparticules au cours du phénomène de coalescence [174, 175] et d'autre part de vitesses de dépôt différentes pour le BN ($v_{\text{BN}} = 0,025$ nm/s) et pour le Si_3N_4 ($v_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 0,07$ nm/s) impliquant des temps de recouvrement très différents d'une matrice à l'autre [176].

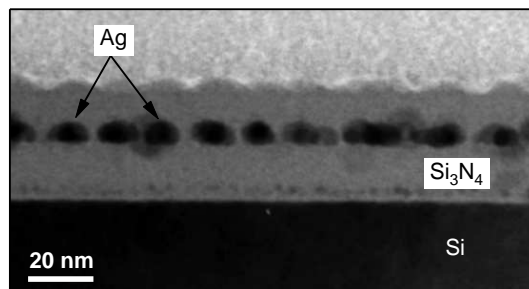


FIGURE 5.5 – Micrographie de BF-TEM en vue transverse d'une tricouche SAS avec $t_{\text{Ag}} = 1,6$ nm.

Echantillon	t_{Ag} (nm)	d (μm^{-2})	τ	$\langle D \rangle$ (nm)	σ_D (nm)	$\langle a/b \rangle$	$\langle H/D \rangle$	$\lambda_{1,1}$ (nm)	$\delta\lambda_{1,1}$ (nm)
BAB	1,1	8050	0,16	4,9	1,5	0,84	1	463	110
BAB	2,1	4800	0,24	8,0	2,0	0,84	0,9	512	140
BAB	3,0	2900	0,35	13,5	3,8	0,78	0,79	553	210
SAS	1,2	5400	0,20	6,7	2,0	0,82	0,83	568	190
SAS	1,9	3150	0,37	12,0	3,3	0,76	0,61	657	290
SAS	3,0	1950	0,41	16,6	4,8	0,72	0,56	710	340

TABLE 5.2 – Tricouches BAB et SAS : données quantitatives issues de l’analyse des micrographies de BF-TEM en vue plane et en vue transverse en fonction de l’épaisseur effective d’argent déposée, t_{Ag} . d : densité de particules ; τ : taux de couverture ; $\langle D \rangle$ et σ_D : valeur moyenne et écart-type de la distribution de taille dans le plan des particules ; $\langle a/b \rangle$: rapport d’aspect moyen dans le plan ; $\langle H/D \rangle$: rapport d’aspect moyen hors du plan. Les positions spectrales $\lambda_{1,1}$ et les demi-largeurs à mi-hauteur $\delta\lambda_{1,1}$ des bandes de résonance plasmon associées au mode (1,1) sont également indiquées.

5.2.3 Propriétés optiques

La FIG. 5.6 montre les spectres de transmission en incidence normale des tricouches BAB et SAS avec une épaisseur effective d’argent $t_{\text{Ag}} \approx 2$ nm. Dans les deux cas, on observe une bande de résonance plasmon associée au mode (1,1) mais sa position spectrale et sa largeur diffèrent notablement d’une matrice à l’autre. D’autre part, il est intéressant de noter que la bande d’absorption se situe à une longueur d’onde nettement plus importante dans le cas de la tricouche BAB ($\lambda_{1,1} = 512$ nm) que dans le cas des films nanocomposites Ag-BN assisté N⁺ ($\lambda_{1,1} = 420$ nm) et post-irradié Ar⁺ ($\lambda_{1,1} = 470$ nm). De façon générale, les résultats reportés dans la TAB. 5.2, peuvent être interprétés qualitativement par :

- une augmentation de l’indice de réfraction de la matrice ($n_{\text{BN}} = 1,8$ et $n_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 2,0$ à $\lambda = 600$ nm) ;
- une diminution du rapport d’aspect $\langle H/D \rangle$ des nanoparticules [153].

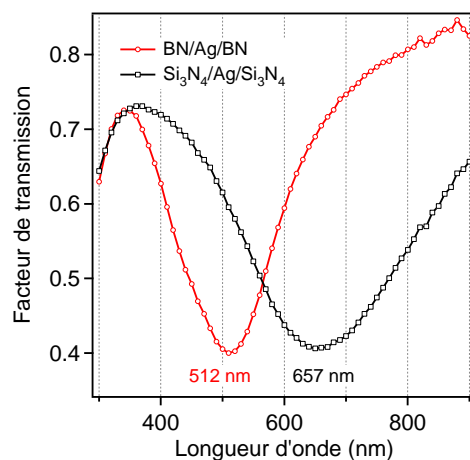


FIGURE 5.6 – Spectres de transmission en incidence normale de tricouches (a) BN/Ag/BN et (b) Si₃N₄/Ag/Si₃N₄ avec une épaisseur effective d’Ag est voisine de 2 nm.

5.3 Etude des effets de recouvrement

5.3.1 Cadre de l'étude et approche expérimentale

Dans le cadre de notre étude de tricouches BN/Ag/BN et Si₃N₄/Ag/Si₃N₄ élaborées par dépôts alternés, les tendances observées ont été interprétées comme résultant d'effets physico-chimiques et d'effets cinétiques liés notamment à des temps de recouvrement trois fois plus longs dans le cas du BN que dans le cas du Si₃N₄, favorisant ainsi la relaxation de forme des nanoparticules au cours du phénomène de coalescence [176]. Afin de mieux comprendre l'influence de ces effets de recouvrement sur la morphologie et la réponse optique des nanoparticules, nous nous sommes intéressés dans le cadre de la thèse de D. Lantiat au cas de bicouches Ag/BN (AB), Ag/Al₂O₃ (AA) et Ag/Y₂O₃ (AY) élaborées à 200°C par évaporation thermique par faisceau d'électrons. Les atomes métalliques sont alors déposés directement sur le substrat plan et, après une temporisation de 30 minutes, les matrices sont déposées avec une même vitesse de dépôt ($v = 0,05$ nm/s). Ceci permet de s'affranchir des effets de la couche tampon ainsi que des effets cinétiques liés à des temps de recouvrement différents. De plus, l'énergie des espèces déposées est très faible (< 1 eV) de sorte que les effets ballistiques (auto-assistance, sub-plantation, etc.) sont limités.

Par ailleurs, il est important de signaler que le modèle de Maxwell-Garnett est limité au cas de nanoparticules sphéroïdales en interactions faibles et réparties de manière tridimensionnelle dans une matrice homogène. Pour traiter le cas de nos systèmes qui présentent une anisotropie liée à la répartition 2D des particules, nous avons donc utilisé un modèle basé sur la théorie de Yamaguchi *et coll.* [177], qui prend en considération la forme des particules, mais également les interactions dipolaires entre les particules d'une part et entre les particules et leurs images miroirs présentes dans le substrat d'autre part. L'interprétation quantitative des mesures optiques de transmission spectrale dans le cadre de ce modèle nécessite la détermination de différentes informations statistiques comme la densité, la distance moyenne entre particules ou bien encore les distributions de taille (diamètre et hauteur) et de forme des particules enterrées. Comme nous l'avons vu précédemment, celles-ci peuvent être obtenues soit par l'analyse des images de BF-TEM soit par l'analyse des clichés GISAXS. Toutefois, ces deux techniques sont limitées par la nécessité de préparer des lames minces pour avoir accès à la hauteur des particules par TEM et par des effets de rugosité corrélée qui compliquent l'interprétation des signaux de GISAXS (voir § 5.4). Aussi, l'analyse structurale des bicouches a été effectuée principalement par HAADF-STEM qui permet d'obtenir des informations sur la hauteur des particules à partir de simples vues planes.

5.3.2 Etude structurale des bicouches Ag/BN, Ag/Al₂O₃ et Ag/Y₂O₃

Principe de l'imagerie HAADF-STEM et analyse quantitative des images

Par imagerie conventionnelle en champ clair (BF-TEM), les contrastes sur l'image sont dus principalement à des effets de diffraction. En conséquence, les étapes de filtrage et de binarisation nécessaires à l'analyse quantitative des images peuvent être délicates si les particules ne sont pas toutes orientées de la même façon ou si la matrice est nanocristalline. De plus, des informations sur la hauteur des particules ne peuvent être obtenues que par l'intermédiaire de

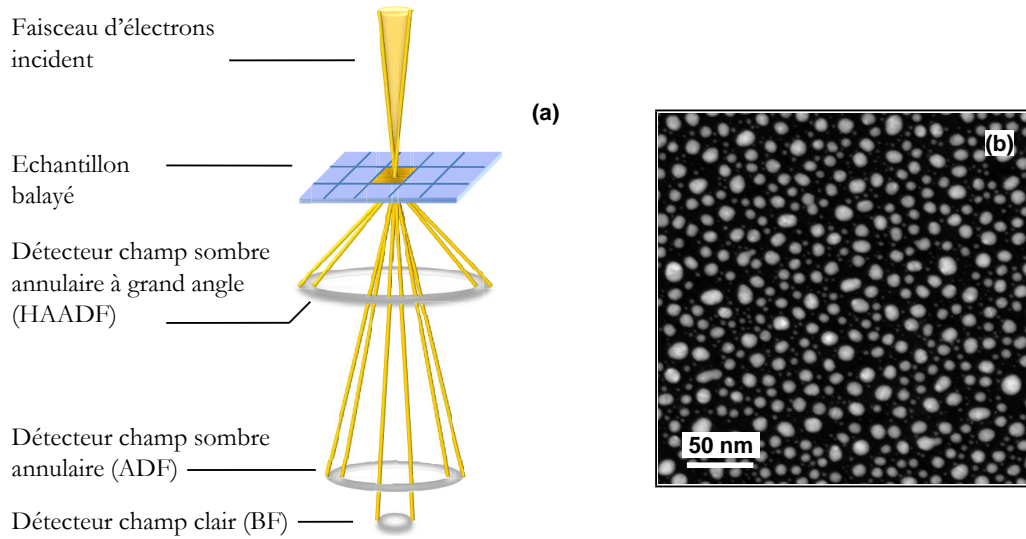


FIGURE 5.7 – (a) Principe de l'imagerie en mode STEM. (b) Micrographie de HAADF-STEM en vue plane d'une bicouche Ag/BN avec $t_{\text{Ag}} = 3$ nm et $t_{\text{BN}} = 20$ nm.

vues transverses dont l'analyse peut être faussée par des effets de projection. Toutefois, il a été montré récemment qu'il est possible de surmonter ces limitations en utilisant une technique d'imagerie en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF) couplée à une observation en mode balayage avec une taille de sonde nanométrique (STEM) [178–181]. L'image est alors reconstruite point par point avec des électrons diffusés élastiquement de manière incohérente à l'aide d'un détecteur situé immédiatement après l'échantillon [FIG. 5.7(a)]. L'analyse de l'intensité recueillie, proportionnelle à une puissance du numéro atomique Z des éléments en chaque point (contraste en Z^p avec $p \sim 2$) et à l'épaisseur traversée [181], permet ainsi de cartographier l'échantillon chimiquement et d'étudier la morphologie (tailles dans le plan et hors du plan) de nanoparticules enterrées pourvu que celles-ci possèdent un numéro atomique Z différent de celui de la matrice ou du support.

Nos expériences ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL 2200FS équipé d'un canon à émission de champ et utilisé avec une tension d'accélération de 200 kV, une taille de sonde 1,5 nm et un angle de collecte des électrons de 50 mrad. A titre d'illustration, la FIG. 5.7(b) présente une micrographie de HAADF-STEM en vue plane d'une bicouche AB (épaisseurs effectives respectives, $t_{\text{Ag}} = 3$ nm et $t_{\text{BN}} = 20$ nm) déposée sur une grille de cuivre recouverte par une membrane de carbone amorphe. Du fait du contraste en Z^p , les nanoparticules apparaissent en contraste clair sur le fond sombre de la matrice. Comme la diffusion des électrons aux grands angles se fait de manière incohérente, l'intensité $I^{(p)}$ collectée au pixel p (en niveau de gris) peut être considérée comme la somme des contributions de diffusion des atomes d'Ag, de la matrice de BN, et de la membrane de carbone. En supposant que l'intensité diffusée par l'Ag au pixel p est proportionnelle à l'épaisseur d'argent traversée ($I_{\text{Ag}}^{(p)} = \kappa t_{\text{Ag}}^{(p)}$) et que l'épaisseur de la matrice et celle de la membrane sont identiques en tout point de l'image ($I_{\text{BN}}^{(p)} + I_{\text{C}}^{(p)} = \beta$), on obtient la relation suivante :

$$I^{(p)} = \kappa t_{\text{Ag}}^{(p)} + \beta, \quad (5.3)$$

où κ et β sont des constantes qui dépendent notamment des conditions d'illumination. Ainsi, le

volume $V_n = f(D_n, H_n)$ d'une nanoparticule n répartie sur m pixels peut être relié à l'intensité mesurée par :

$$\kappa V_n = A \sum_{p=1}^m (I^{(p)} - \beta), \quad (5.4)$$

où A est l'aire d'un pixel. Les paramètres A et β (défini comme le bruit de fond de l'image) étant connus, ainsi que le diamètre effectif D_n de chaque particule, il est alors possible de déterminer le produit κH_n pour chaque particule en assimilant les nanoparticules à des objets de forme donnée (sphère tronquée, hémisphéroïde, ellipsoïde, etc.) [182, 183].

Résultats

Les micrographies de HAADF-STEM en vue plane des bicouches Ag/ X (avec $X = \text{BN}$, Al_2O_3 ou Y_2O_3 , $t_{\text{Ag}} = 3$ nm et $t_X = 20$ nm) ont été analysées en assimilant les nanoparticules¹ à des sphères tronquées de volume $V_n = K_n \pi D_n^3 / 8$ (où K_n est un facteur de proportionnalité dont la valeur maximale est $4/3$ pour une sphère complète) et de hauteur

$$H_n = \frac{D_n}{2} + D_n \cos \left[\frac{4\pi}{3} + \frac{1}{3} \arccos \left(1 - \frac{12V_n}{\pi D_n^3} \right) \right]. \quad (5.5)$$

De plus, pour déterminer la constante κ , nous avons fait l'hypothèse² que le rapport d'aspect hors plan H_n/D_n d'une particule ne peut pas être supérieur à 1. Pour la particule i de l'assemblée présentant le produit $P_i = \kappa K_i$ maximum, on a alors $K_i = 4/3$ soit $\kappa = 3P_i/4$.

La FIG. 5.8(a) montre les résultats obtenus dans le cas de la bicouche AY en utilisant la méthode d'analyse d'image décrite précédemment [182]. Chaque point représente la hauteur H_n d'une particule de l'assemblée en fonction de son diamètre D_n . Pour comparaison, les données issues de l'analyse d'une image BF-TEM en vue transverse du même échantillon sont également présentées. Il apparaît clairement que l'accord entre les données obtenues par analyse de la vue plane HAADF-STEM et celles obtenues par analyse de la vue transverse BF-TEM est très satisfaisant. Néanmoins, alors que seulement quelques dizaines de particules sont analysées en vue transverse, les données obtenues par HAADF-STEM permettent une statistique beaucoup plus grande sur plus de 10^3 nanoparticules et une dispersion des points plus faible. La FIG. 5.8(a) met également en évidence une variation linéaire dans le domaine de taille étudié de la hauteur des particules en fonction de leur diamètre effectif dans le plan. Les variations du rapport d'aspect H_n/D_n des particules d'argent recouvertes par BN, Al_2O_3 et Y_2O_3 en fonction de leur diamètre D_n sont présentées sur la FIG. 5.8(b). Il apparaît que, quelle que soit la matrice diélectrique, il existe une corrélation entre le rapport d'aspect hors plan et le diamètre effectif des particules d'argent, H/D étant d'autant plus petit que D est grand. De plus, comme le montrent les données regroupées dans la TAB. 5.3, les valeurs moyennes et les écarts-types associés aux

1. Notons que seules les particules dont le diamètre D_n est supérieur à 5 nm ont été considérées pour analyser les images de HAADF-STEM. En effet, une convolution de la sonde électronique avec les particules peut conduire à une sur-estimation non négligeable de leur taille pour les plus petites d'entre-elles.

2. Cette hypothèse s'appuie sur de nombreuses observations en vue transverse qui montrent que le rapport d'aspect hors plan des particules dont le diamètre est supérieur à 5 nm est toujours inférieur à 1.

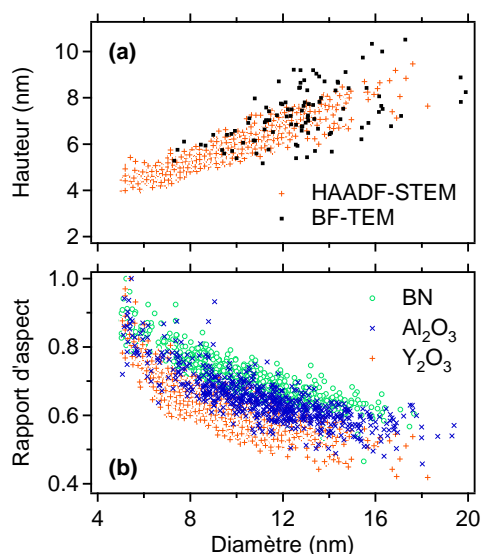


FIGURE 5.8 – (a) Corrélation entre la hauteur H des particules et leur diamètre D dans le cas de la bicouche Ag/ Y_2O_3 . (b) Variation du rapport d’aspect H/D des particules d’argent recouvertes par BN, Al_2O_3 et Y_2O_3 en fonction de leur diamètre D .

distributions de hauteur des particules sont systématiquement plus faibles que celles relatives aux distributions de diamètre dans le plan. Enfin, il apparaît aussi que le rapport d’aspect moyen $\langle H/D \rangle$ est fortement influencé par la nature de la couche de recouvrement et varie de 0,71 pour Ag/BN à 0,61 pour Ag/ Y_2O_3 .

Ces résultats confirment l’importance des propriétés physico-chimiques de la matrice sur la morphologie des nanoparticules d’argent, qui présentent donc des formes finales hors-équilibre thermodynamique et différentes selon la nature de la couche de recouvrement. D’après les études complémentaires menées dans le cadre des thèses de J. Toudert et de D. Lantiat (influence de la durée de la temporisation entre la fin du dépôt d’Ag et le début du dépôt de la couche de recouvrement, influence de la vitesse de recouvrement, cas de nanoparticules d’or, etc.), il apparaît que la dépendance en taille du rapport d’aspect des particules existerait aussi avant leur recouvrement pour des raisons liées au mode de croissance, comme évoqué au § 2.2.3 dans le cas des tricouches C/Au/C. Cependant, nos travaux montrent que la morphologie des

Echantillon	d (μm^{-2})	τ	$\langle D \rangle$ (nm)	σ_D (nm)	$\langle a/b \rangle$	$\langle H \rangle$ (nm)	σ_H (nm)	$\langle H/D \rangle$
AB	3860	0,36	10,8	2,6	0,84	7,2	1,2	0,71
AA	3370	0,38	11,8	3,0	0,79	7,1	1,2	0,65
AY	3710	0,33	10,3	2,8	0,75	5,9	1,0	0,61

TABLE 5.3 – Bicouches AB, AA et AY : données quantitatives issues de l’analyse des micrographies de HAADF-STEM en vue plane. d : densité de particules ; τ : taux de couverture ; $\langle D \rangle$ et σ_D : valeur moyenne et écart-type de la distribution de taille dans le plan des particules ; $\langle a/b \rangle$: rapport d’aspect moyen dans le plan ; $\langle H \rangle$ et σ_H : valeur moyenne et écart-type de la distribution de taille hors plan ; $\langle H/D \rangle$: rapport d’aspect moyen hors du plan.

nanoparticules évolue non seulement pendant l'étape de temporisation mais aussi au cours du recouvrement, et que cette évolution morphologique est d'autant plus prononcée que la mobilité des atomes métalliques est grande et que la vitesse de recouvrement est faible. Néanmoins, signalons que la dépendance en taille de tels effets cinétiques reste délicate à prédire. En effet, deux temps caractéristiques dominent cette dépendance en taille : le temps nécessaire pour recouvrir et figer une nanoparticule qui est d'autant plus faible que son volume est petit et le temps de relaxation de forme des particules qui est d'autant plus petit que le volume de la particule est petit [174, 175].

5.3.3 Propriétés optiques des bicouches Ag/BN, Ag/Al₂O₃ et Ag/Y₂O₃

La FIG. 5.9 montre les spectres de transmission en incidence normale des bicouches AB, AA et AY avec une épaisseur effective d'argent $t_{\text{Ag}} \approx 3$ nm. Chaque spectre présente une bande d'absorption située dans le visible à une longueur d'onde qui dépend fortement de la nature de la couche diélectrique (TAB. 5.4), alors que les indices de réfraction des matrices sont relativement proches ($n_{\text{BN}} = 1,62$, $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,62$ et $n_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 1,80$ à $\lambda = 600$ nm). Compte-tenu des informations obtenues par HAADF-STEM, il paraît légitime d'attribuer ces différences aux évolutions morphologiques liées au recouvrement des particules. Pour vérifier cette hypothèse, des simulations des spectres de transmission ont été réalisées en intégrant les paramètres morphologiques issus de l'analyse par HAADF-STEM dans un modèle optique adapté. En 1974, Yamachuchi *et coll.* [177] ont montré que la réponse optique de nanoparticules réparties de façon bidimensionnelle sur un substrat isolant et recouvertes par un milieu diélectrique pouvait être modélisée en considérant les particules comme des dipôles électrostatiques noyés dans une couche nanocomposite Ag-diélectrique prise en sandwich entre deux matériaux purement diélectriques (c.-à-d. le substrat et la couche de recouvrement). Dans ce modèle, l'épaisseur de la couche nanocomposite est égale à la hauteur H des particules et sa fonction diélectrique

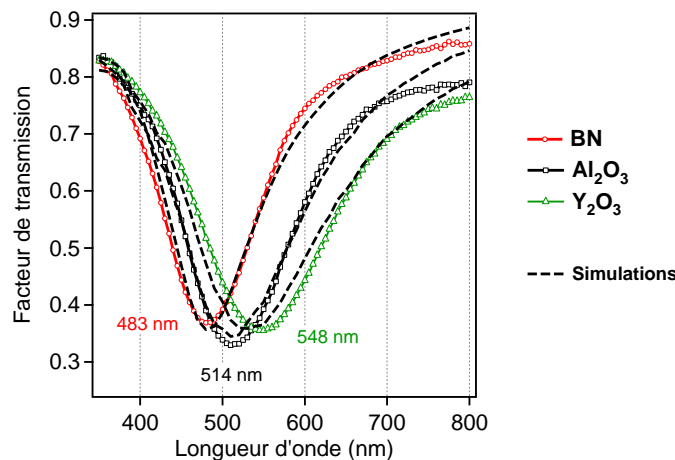


FIGURE 5.9 – Spectres de transmission (expérimentaux et simulés) en incidence normale de bicouches Ag/BN, Ag/Al₂O₃ et Ag/Y₂O₃ avec une épaisseur effective d'Ag voisine de 3 nm.

Echantillon	$\lambda_{1,1}$ (nm)	d (μm^{-2})	Λ_{\parallel} (nm)	\widehat{D} (nm)	\widehat{H} (nm)	$\widehat{H/D}$	A
AB	483	3860	18,9	11,3	7,7	0,68	1,15
AA	514	3370	19,8	12,3	7,6	0,60	1,25
AY	548	3710	19,0	11,1	6,3	0,53	1,35

TABLE 5.4 – Bicouches AB, AA et AY : positions spectrales $\lambda_{1,1}$ des bandes de résonance plasmon associées au mode (1,1) et données utilisées pour modéliser les spectres optiques. d : densité de particules ; Λ_{\parallel} : distance moyenne entre particules ; \widehat{D} , \widehat{H} et $\widehat{H/D}$: valeurs moyennes pondérées de diamètre, hauteur et rapport d’aspect hors plan des particules ; A : Facteur d’amortissement.

effective ϵ_u est définie comme suit :

$$\epsilon_u = \epsilon_m + f \frac{\epsilon_m (\epsilon_{\text{Ag}} - \epsilon_m)}{\epsilon_m + F_u (\epsilon_{\text{Ag}} - \epsilon_m)} \quad \text{avec} \quad f = \frac{dV}{H}, \quad (5.6)$$

où d et V sont la densité surfacique et le volume des particules, et F_u est le facteur de dépolarisation effectif qui prend en compte la forme des particules ainsi que les interactions dipolaires entre particules et avec le substrat. Contrairement au facteur de dépolarisation L_u utilisé dans le cadre du modèle de Maxwell-Garnett (Eq. 5.1), F_u est donc une fonction complexe qui dépend non seulement du diamètre D et de la hauteur H des particules, mais également de la distance interparticule Λ_{\parallel} et des fonctions diélectriques de l’argent (ϵ_{Ag}), de la matrice (ϵ_m), et du substrat (ϵ_s) [177]. Comme le calcul de ϵ_u est effectué en supposant une assemblée monodisperse de particules sphéroïdales réparties aléatoirement à la surface du substrat, une pondération des paramètres morphologiques D , H et H/D est appliquée afin de prendre en considération le fait que la réponse optique est dominée principalement par les particules les plus grosses. Les valeurs moyennes pondérées de diamètre, hauteur et rapport d’aspect hors plan des particules sont alors définies par :

$$\widehat{x} = \frac{\sum_{n=1}^N x_n V_n}{\sum_{n=1}^N V_n} \quad \text{avec} \quad x = D, H \text{ ou } H/D. \quad (5.7)$$

Les spectres de transmissions calculés en utilisant les paramètres regroupés dans la TAB. 5.4 sont présentés sur la FIG. 5.9. Notons que le facteur d’amortissement A (Eq. 5.2) est le seul paramètre ajustable dans nos simulations et que ce paramètre n’a pas d’influence sur la position spectrale des bandes de résonance plasmon (voir § 5.1.3). Dans chaque cas, il apparaît que la position spectrale ainsi que l’amplitude et la largeur des bandes d’absorption expérimentales sont correctement reproduites par le modèle. De plus, il est possible de montrer que la position de la résonance plasmon est influencée principalement par le rapport d’aspect H/D des particules (les interactions entre particules – paramètres d et Λ_{\parallel} – ne jouant alors qu’un rôle secondaire), ce qui suggère que les écarts observés par HAADF-STEM sont significatifs. Enfin, dans la TAB. 5.4, il est intéressant de remarquer que $A_{\text{BN}} < A_{\text{Al}_2\text{O}_3} < A_{\text{Y}_2\text{O}_3}$. Ceci traduit un amortissement à l’interface Ag/BN moins important qu’aux interfaces Ag/Al₂O₃ et Ag/Y₂O₃. Ce phénomène pourrait être attribué à des interactions chimiques entre les atomes d’oxygène de la matrice et les atomes d’argent situés en surface des particules, bien que la présence de composés Ag_xO_y n’ait jamais été mise en évidence au cours de nos travaux.

5.4 Etude de la rugosité corrélée par GISAXS

5.4.1 Position du problème

Nos résultats montrent que la morphologie des nanoparticules est influencée par la couche de recouvrement. Aussi, les observations effectuées par TEM en vue transverse (FIG. 5.5) ou par AFM (FIG. 5.10) suggèrent que la présence des nanoparticules influe sur la rugosité de surface de la couche de recouvrement qui semble corrélée à la position des nanoparticules enterrées. Pour étudier ce phénomène de façon plus détaillée, nous avons élaboré des bicouches Ag/Si₃N₄ ($t_{\text{Ag}} \approx 3,8$ nm) par pulvérisation ionique et nous avons effectué des mesures de GISAXS en fonction de l'épaisseur effective de la couche de recouvrement, $t_{\text{Si}_3\text{N}_4}$. La diffusion centrale des rayons X en incidence rasante est en effet une méthode bien adaptée à ce type d'étude car, si une telle corrélation existe, la phase entre les ondes diffusées par les particules d'argent et celles diffusées par la rugosité de surface doit être suffisamment bien définie pour produire un effet d'interférence dans la direction q_z de l'espace réciproque. Le facteur de forme $|F(\vec{q})|^2$ est alors la somme de trois termes (un terme de diffusion par les particules d'argent, un terme de diffusion par la rugosité de surface et un terme croisé d'interférence) [184, 185] :

$$|F(\vec{q})|^2 = |F_{\text{Ag}}(\vec{q})|^2 + |F_{\text{Si}_3\text{N}_4}(\vec{q})|^2 + 2|F_{\text{Ag}}(\vec{q})| \times |F_{\text{Si}_3\text{N}_4}(\vec{q})| \cos(q_z t_{\text{Si}_3\text{N}_4}), \quad (5.8)$$

où $|F_{\text{Ag}}(\vec{q})|^2$ et $|F_{\text{Si}_3\text{N}_4}(\vec{q})|^2$ sont les facteurs de forme respectifs des particules d'argent et de la rugosité de surface qui peuvent être modélisés dans le cadre de la DWBA (EQ. 1.16) en calculant les amplitudes des champs descendants et ascendants aux interfaces à partir des paramètres déduits de l'analyse des courbes de réflectivité des mêmes échantillons.

5.4.2 Résultats

Les expériences de GISAXS ont été réalisées sur la ligne CRG-D2AM de l'ESRF avec des photons incidents de 8 keV et un angle d'incidence $\alpha_i = 0, 44^\circ$. Les clichés associés aux bicouches Ag/Si₃N₄ avec $t_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 12$ nm (AS12), $t_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 60$ nm (AS60) et $t_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 120$ nm (AS120) sont présentés sur la FIG. 5.11. Il apparaît clairement que l'intensité diffusée est modulée dans la direction q_z avec une période caractéristique $\Delta q_z \approx 2\pi/t_{\text{Si}_3\text{N}_4}$. Pour modéliser le signal diffusé

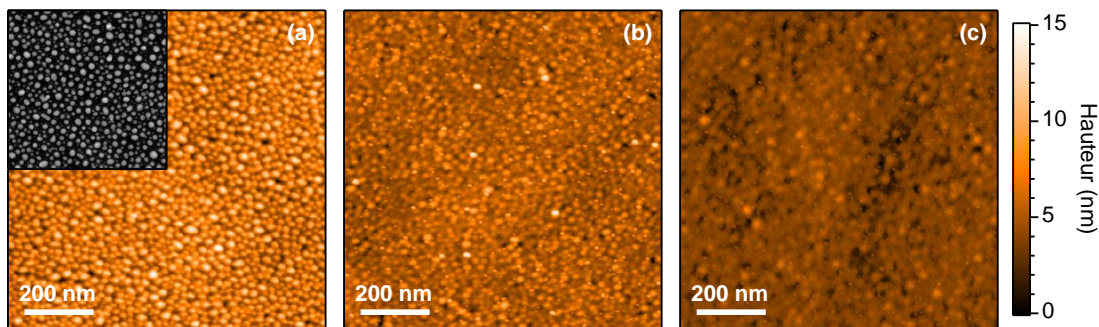


FIGURE 5.10 – Images topographiques d'AFM des bicouches (a) AS12, (b) AS60 et (c) AS120. Pour comparaison, une micrographie de HAADF-STEM en vue plane de la bicouche AS12 est présentée en insert.

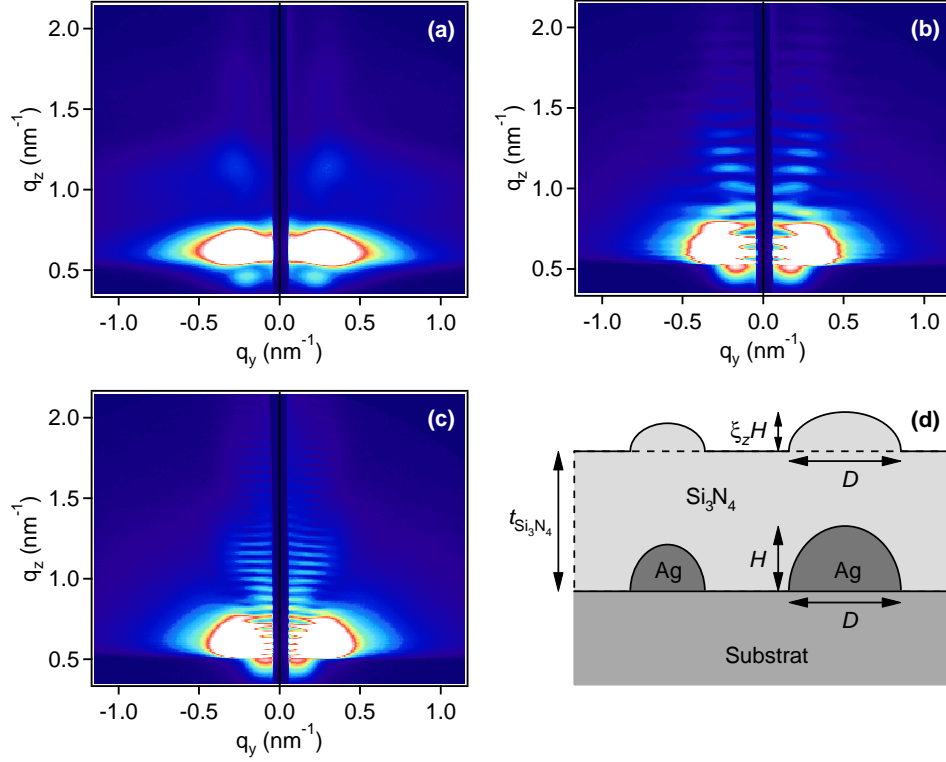


FIGURE 5.11 – Clichés GISAXS de bicouches Ag/Si₃N₄ avec $t_{\text{Ag}} \approx 3,8$ nm et (a) $t_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 12$ nm, (b) $t_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 60$ nm, et (c) $t_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 120$ nm. (d) Représentation schématique des bicouches en vue transverse.

dans le cadre de la LMA (EQ. 1.10), tout en limitant le nombre de paramètres ajustables, nous avons considéré les objets diffusants comme des hémisphères de diamètre $D_{\text{Ag}} = D_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ et de hauteur H_{Ag} et $H_{\text{Si}_3\text{N}_4} = \xi_z H_{\text{Ag}}$, où ξ_z (compris entre 0 et 1) décrit le degré de corrélation verticale entre les particules d'argent et la rugosité de surface [FIG. 5.11(d)]. De plus, comme la quantité d'argent déposée et la nature de la couche de recouvrement sont identiques, on suppose que la morphologie et l'organisation des nanoparticules ne sont pas modifiées d'un échantillon à l'autre. Les fonctions de distribution de taille $N(D)$ et de forme $\kappa H = f(D)$ sont donc fixées à partir des résultats issus de l'analyse quantitative de l'image HAADF-STEM de la bicouche AS12 [FIG. 5.10(a)] et le facteur de structure $S(q_y, C_{\text{hs}}, \eta_{\text{hs}})$ est modélisé par un potentiel d'interaction de sphères dures identique pour les trois échantillons.

L'ajustement simultané des courbes expérimentales présentées sur la FIG. 5.12 indique que ce modèle simplifié permet de reproduire de manière convenable les données expérimentales avec seulement six paramètres regroupés dans la TAB. 5.5. Par ailleurs, il est intéressant de noter

C_{hs}	η_{hs}	κ	ξ_z		
			AS12	AS60	AS120
1,10	0,41	16,11	0,68	0,59	0,02

TABLE 5.5 – Paramètres utilisés pour modéliser les données de GISAXS des bicouches Ag/Si₃N₄.

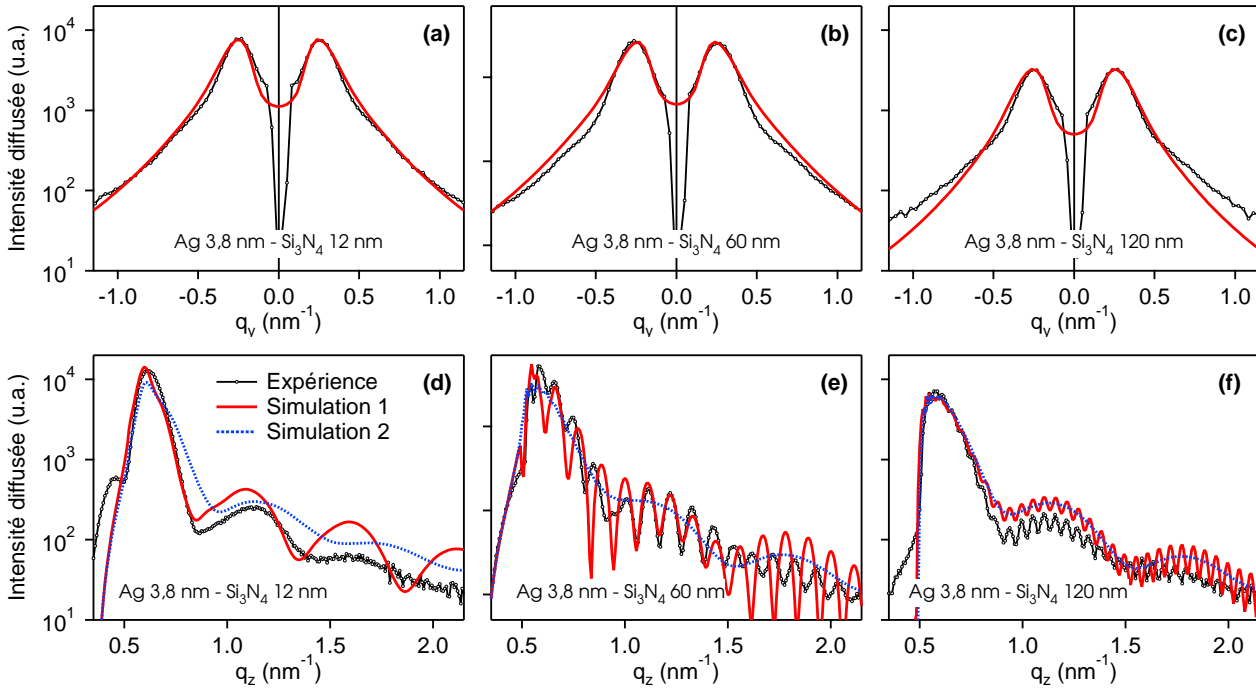


FIGURE 5.12 – Analyse des clichés GISAXS des bicouches Ag/Si₃N₄ : (a-c) ajustements de coupes parallèles à l'axe q_y autour de $q_z = 0,65 \text{ nm}^{-1}$ et (d-f) parallèles à l'axe q_z autour de $q_y = 0,26 \text{ nm}^{-1}$ en supposant des modèles de rugosité corrélée (Simulation 1) et non corrélée (Simulation 2).

que les oscillations verticales ne sont pas reproduites si on considère un modèle de rugosité non corrélée, c'est-à-dire en ne tenant compte que des deux premiers termes de l'EQ. 5.8. En accord avec les observations d'AFM présentées sur la FIG. 5.10, le degré de corrélation verticale ξ_z diminue avec l'augmentation de $t_{\text{Si}_3\text{N}_4}$. Si ξ_z devient très faible pour $t_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 120 \text{ nm}$, il est encore relativement important pour $t_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 60 \text{ nm}$ validant ainsi l'hypothèse utilisée lors de l'analyse quantitative des images HAADF-STEM d'une épaisseur homogène de la matrice diélectrique de recouvrement (§ 5.3.2). Enfin, signalons que ces effets de rugosité corrélée ont été observés sur la plupart des systèmes que nous avons étudiés, quelle que soit la nature de la couche de recouvrement et quelle que soit la méthode de dépôt utilisée. Il est probable que ce phénomène de rugosité corrélée soit à l'origine de l'organisation spontanée des particules observée dans des systèmes de multicouches granulaires telles que Co/Al₂O₃ [132] ou FePt/C (voir CHAP. 4). En effet, les creux à la surface de la couche de recouvrement sont susceptibles de jouer le rôle de sites de nucléation préférentielle pour la couche suivante de nanoparticules, chaque nouvelle couche de nanoparticules s'organisant avec un « effet mémoire » de l'organisation des couches de nanoparticules précédentes.

Chapitre 6

Croissance auto-organisée de nanoparticules d'argent

6.1 Introduction

En général, la croissance de nanoparticules sur une surface *plane non structurée* conduit à l'obtention d'une assemblée désordonnée d'objets plus ou moins dispersés en taille. Or, l'effet d'organisation présente un grand intérêt car il permet la fabrication de nano-objets de taille et de forme régulières avec un contrôle des interactions. Du point de vue fondamental, il est alors possible de remonter aux propriétés intrinsèques d'un nano-objet unique par l'étude des propriétés globales du matériau ou bien d'induire des effets d'anisotropie en jouant sur les interactions locales. D'autre part, il est clair que l'organisation est également une condition *sine qua non* pour la grande majorité des applications technologiques pour lesquelles des variations incontrôlées des réponses locales sont rédhibitoires (mémoire haute densité magnétique, réseaux électroniques et photoniques. . .). Pour toutes ces raisons, un effort considérable est entrepris afin de mettre au point de nouvelles techniques d'élaboration basées sur des principes très différents.

Si aujourd'hui les techniques de lithographie permettent d'atteindre les dimensions nanométriques [186], la qualité des nanostructures réalisées n'est pas toujours optimale à cause des défauts générés lors de l'élaboration. De plus, elles ne peuvent être appliquées que sur des surfaces réduites et les temps de fabrication sont longs. Les méthodes chimiques, moins coûteuses et beaucoup plus faciles à mettre en œuvre, ouvrent également des perspectives intéressantes pour élaborer des réseaux organisés de qualité remarquable [120]. Cependant, l'effet d'organisation est souvent lié aux interactions avec le milieu environnant qui peut modifier de façon importante les propriétés des nanostructures. De plus, les conditions d'équilibre chimique sont très sensibles aux effets thermiques. Depuis le début des années 1990, une autre voie prometteuse a émergé. En effet, l'étude des surfaces à l'échelle nanométrique a révélé, dans certains cas, l'existence d'une structuration 2D spontanée et ordonnée (copolymères à blocs [187], reconstruction de surface [188], réseau enterré de dislocations [189], facettage [190], rides [191]. . .), avec des périodes allant de 1 à 100 nm. Ce phénomène d'auto-organisation peut alors servir pour guider la croissance auto-organisée de nanostructures en répliquant le motif de la surface.

Dans ce contexte, il a été montré récemment que la croissance de nanoparticules d'argent sur des surfaces nanostructurées obtenues par traitement thermique de substrats vicinaux d' Al_2O_3 [164, 165, 192] ou par gravure ionique de substrats de Si [166] et de SiO_2 [167] permet d'obtenir des réseaux de particules qui présentent des bandes de résonance plasmon à des longueurs d'onde différentes selon l'orientation de la polarisation de la lumière. L'un des objectifs des travaux présentés dans ce chapitre est donc d'obtenir de tels réseaux et d'interpréter leur réponse optique sur la base de caractérisations structurales fines et de modèles optiques adaptés.

6.2 Organisation de nanoparticules d'argent sur des surfaces facettées

6.2.1 Description des substrats et séquence de dépôt

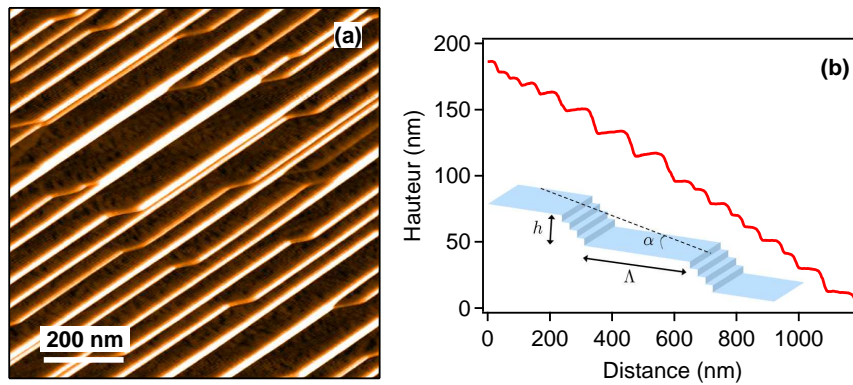


FIGURE 6.1 – (a) Image d'AFM en mode signal d'erreur d'une surface vicinale d'alumine taillée à 9° des plans (0001) selon la direction $[11\bar{2}0]$ et traitée thermiquement. (b) Profil linéaire de l'image topographique correspondante (perpendiculairement aux marches) et représentation schématique de la surface.

Les surfaces vicinales que nous avons utilisées pour guider la croissance des nanoparticules d'argent sont des substrats monocristallins d'alumine¹ taillée à 9° des plans (0001) selon la direction $[11\bar{2}0]$. Ces substrats transparents ont la particularité d'avoir une morphologie instable à haute température qui peut conduire à une mise en paquets de marches monoatomiques avec une organisation périodique à cause des interactions élastiques à longue distance [190]. A titre d'illustration, la FIG. 6.1 présente une image d'AFM en mode tapping (signal d'erreur²) d'une telle surface vicinale traitée thermiquement. Elle révèle une structure périodique unidimensionnelle sous la forme de terrasses (largeur moyenne $\Lambda \approx 70$ nm) et de paquets de marches rectilignes de hauteur $h \approx 10$ nm.

1. Les substrats vicinaux ont été fournis par la société SurfaceNet (www.surface.net) et utilisés tels quels, c.-à-d. sans traitement ultérieur de notre part.

2. En mode tapping, la variation de l'amplitude d'oscillation du levier est utilisée comme signal d'asservissement afin de suivre la topographie de la surface. Le signal d'erreur représente la variation de la racine carrée de l'amplitude et permet de mieux apprécier le relief et les contours de la surface que le signal topographique.

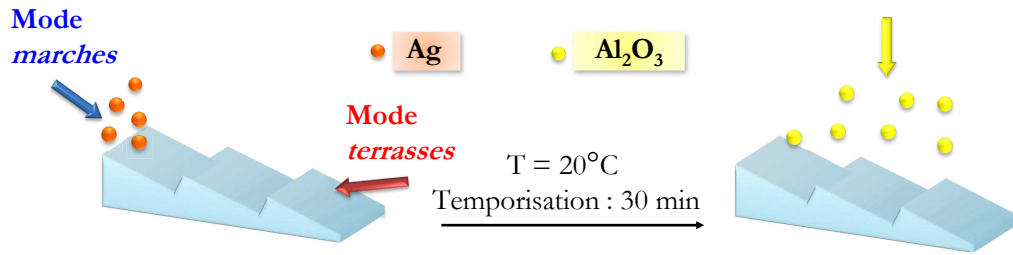


FIGURE 6.2 – Représentation schématique de la séquence de dépôt en incidence rasante (5°) sur surface facettée d'alumine.

Il est important de noter qu'en utilisant la géométrie décrite dans le CHAP. 5, le dépôt en incidence normale de bicouches Ag/ Al_2O_3 sur ce type de surface n'a pas conduit à l'obtention de nanostructures organisées. Aussi, afin d'exploiter les effets d'ombrage de la surface facettée [193], nous avons préparé des bicouches Ag/ Al_2O_3 selon la séquence de dépôt représentée de façon schématique sur la FIG. 6.2. Les dépôts d'argent ont été réalisés à température ambiante avec une géométrie rasante (5° par rapport à la surface moyenne) permettant de diriger le flux atomique vers les terrasses (mode « terrasses ») ou vers les paquets de marches (mode « marches »). Après une temporisation de 30 minutes, les nanoparticules ont ensuite été recouvertes par une couche d' Al_2O_3 amorphe en incidence normale. Par ailleurs, pour se rendre compte des effets liés à la géométrie rasante, des dépôts identiques ont été réalisés sur des substrats plan d'alumine (0001) et sur des grilles de cuivre recouvertes par une membrane de carbone amorphe (mode « plan »).

Enfin, pour la suite du manuscrit, on définit la direction « longitudinale » L comme la direction parallèle aux marches (c.-à-d. la direction perpendiculaire au flux atomique d'argent dans le cas du mode « plan ») et la direction « transversale » T comme la direction perpendiculaire aux marches (c.-à-d. la direction parallèle au flux d'argent).

6.2.2 Géométrie mode « plan »

La FIG. 6.3 présente les micrographies HAADF-STEM en vue plane de bicouches Ag/ Al_2O_3 avec $t_{\text{Ag}} = 1 - 3$ nm déposées sur des substrats plans de carbone amorphe. Le résultat le plus intéressant est que la géométrie rasante semble induire une orientation préférentielle des nanoparticules selon la direction T , d'autant plus prononcée que l'épaisseur effective d'argent est grande. La TAB. 6.1, qui regroupe les distances interparticules (Λ_L et Λ_T) et les diamètres moyens dans le plan (D_L et D_T) projetés selon les directions L et T , témoigne en effet d'un allongement très léger des nanoparticules dans la direction parallèle au flux d'argent ($D_L/D_T \leq 1$) ainsi que de distances plus courtes dans cette direction ($\Lambda_L/\Lambda_T \geq 1$)³. Les spectres de transmission en incidence normale des trois bicouches déposées sur des substrats plans d'alumine (0001) sont présentées sur la FIG. 6.3 pour deux orientations L et T de la polarisation de la lumière. Pour une épaisseur effective d'argent de 1 nm, il apparaît une unique bande de résonance plasmon positionnée à 480 nm quelle que soit la polarisation, ce qui s'explique simplement par l'organisation et la forme isotropes des particules dans le plan. Lorsque la quantité d'argent

3. Ces résultats ont été confirmés par des mesures de GISAXS réalisées sur la ligne CRG-D2AM de l'ESRF.

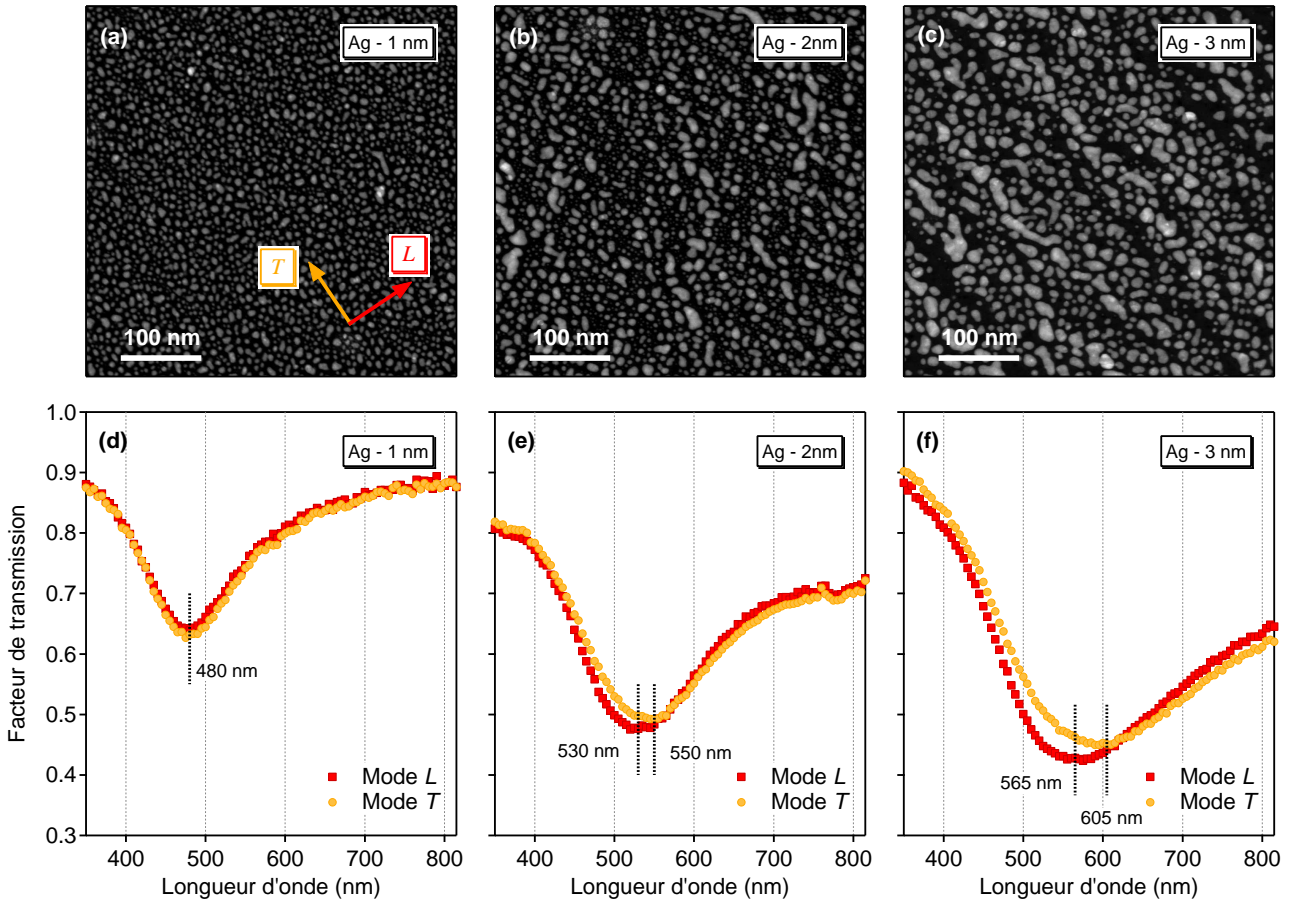


FIGURE 6.3 – Micrographie de HAADF-STEM en vue plane de bicouches Ag/ Al_2O_3 déposées en incidence rasante (5°) sur substrats plans de carbone amorphe avec (a) $t_{\text{Ag}} = 1$ nm, (b) $t_{\text{Ag}} = 2$ nm et (c) $t_{\text{Ag}} = 3$ nm. Les directions transversale T et longitudinale L sont indiquées par les flèches. (d-f) Spectres de transmission des bicouches déposées sur substrats plans d'alumine (0001) avec la polarisation orientée selon la direction L et selon la direction T .

augmente, on distingue un déplacement général de la position spectrale de la résonance vers les grandes longueurs d'onde associée à un élargissement, ce qui traduit une diminution du rapport d'aspect hors du plan H/D des particules, comme observé dans le cas de dépôts en incidence normale sur des substrats plans (§ 5.2.3). On observe d'autre part deux bandes de résonance plasmon avec deux minima distincts, λ_L et λ_T , pour les deux orientations de la polarisation L et T . De plus, on constate que ce décalage spectral $\Delta\lambda = \lambda_L - \lambda_T$ est négatif et augmente (en valeur absolue) avec la quantité d'argent déposée.

Afin de comprendre l'origine de ce décalage spectral, nous avons effectué des simulations du spectre expérimental de transmission de la bicouche Ag/ Al_2O_3 avec $t_{\text{Ag}} = 3$ nm en intégrant dans le modèle de Yamaguchi les paramètres morphologiques et les distances issus de l'analyse de l'image de HAADF-STEM du même échantillon [FIG. 6.3(c)] et en fixant de façon arbitraire la valeur du facteur d'amortissement $A = 1$. La FIG. 6.4 présente les spectres du facteur de transmission simulés en supposant (a) une assemblée de particules sphéroïdales réparties

t_{Ag} (nm)	Λ_L (nm)	Λ_T (nm)	Λ_L/Λ_T	D_L/D_T	λ_L (nm)	λ_T (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
1	12,9	12,9	1	0,99	480	480	0
2	17,7	15,7	1,12	0,96	530	550	-20
3	21,2	17,4	1,22	0,95	565	605	-40

TABLE 6.1 – Bicouches Ag/Al₂O₃ déposées selon le mode « plan » : épaisseur effective d'argent (t_{Ag}), distances interparticules projetées selon les directions L et T (Λ_L et Λ_T), diamètres moyens dans le plan projetés selon les directions L et T (D_L et D_T), positions spectrales des bandes de résonance plasmon avec une polarisation longitudinale λ_L et transversale de la lumière λ_T , et décalage spectral $\Delta\lambda = \lambda_L - \lambda_T$.

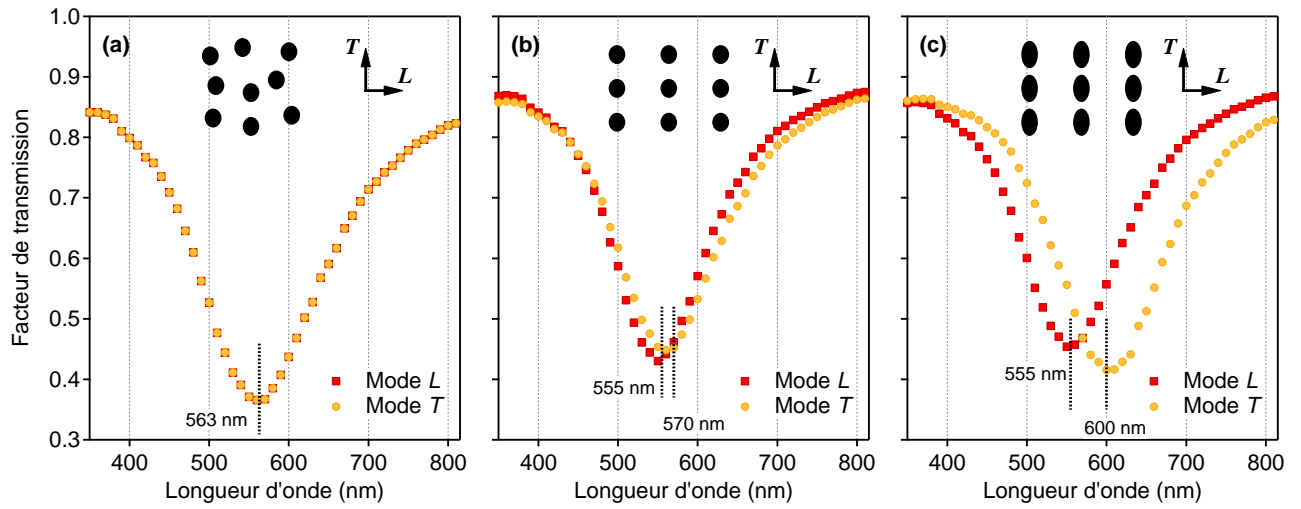


FIGURE 6.4 – Spectres de transmission simulés de la bicouche Ag/Al₂O₃ déposée selon le mode « plan » avec $t_{\text{Ag}} = 3$ nm en supposant (a) une assemblée de particules d'argent sphéroïdales réparties aléatoirement, (b) un réseau rectangulaire de particules sphéroïdales et (c) un réseau rectangulaire de particules ellipsoïdales orientées toutes suivant la direction T .

aléatoirement, (b) un réseau rectangulaire de particules sphéroïdales et (c) un réseau rectangulaire de particules ellipsoïdales orientées toutes selon la direction T . Il est clair que le modèle d'une organisation isotrope de particules sphéroïdales [FIG. 6.4(a)], peu réaliste, ne permet pas d'expliquer l'anisotropie optique observée sur le spectre expérimental. Lorsque l'on prend en compte l'anisotropie d'organisation des particules en considérant un réseau rectangulaire de particules sphéroïdales ($D_L = D_T$ et $\Lambda_L \neq \Lambda_T$), il apparaît deux bandes de résonance plasmon distinctes mais le décalage spectral $\Delta\lambda = -15$ nm est moins prononcé que celui observé expérimentalement [FIG. 6.4(b)]. Enfin, en considérant également l'anisotropie de forme dans le plan des particules ($D_L \neq D_T$), on obtient deux bandes de résonance plasmon positionnées à des longueurs d'onde en bon accord avec l'expérience [FIG. 6.4(c)]. Ces simulations numériques suggèrent donc que l'anisotropie optique est liée à la double contribution d'une organisation anisotrope des particules et d'un allongement préférentiel selon la direction parallèle au flux d'argent.

6.2.3 Géométrie mode « terrasses »

La FIG. 6.5 montre l'image d'AFM en mode signal d'erreur et les spectres de transmission en incidence normale d'une bicouche Ag/Al₂O₃ ($t_{\text{Ag}} = 2$ nm) déposée sur un substrat facetté d'alumine selon le mode « terrasses ». Il est important de noter que l'image d'AFM permet de visualiser la topographie de la couche de recouvrement qui réplique la morphologie des particules d'argent sous-jacentes, mais pas les particules d'argent elles-mêmes. En d'autres termes, à partir d'une telle image, il est possible d'obtenir des informations directes sur l'organisation des particules mais pas sur leur morphologie. Il apparaît ainsi que les particules ont tendance à recouvrir préférentiellement les terrasses **sous la forme de bandes** rectilignes et périodiques. Dans ce cas, les distances moyennes entre particules sont $\Lambda_L = 20,5$ nm et $\Lambda_T = 36,1$ nm, soit $\Lambda_L/\Lambda_T = 0,57$. En comparaison avec le mode « plan » pour une épaisseur effective d'argent identique, l'anisotropie d'organisation est donc plus forte et, de surcroît, inversée. De même, il apparaît que selon l'orientation de la polarisation, la bande de résonance plasmon est située à $\lambda_L = 590$ nm ou $\lambda_T = 520$ nm, soit un décalage spectral $\Delta\lambda = +70$ nm qui est cette fois positif.

En procédant de la même manière que précédemment, des simulations des spectres expérimentaux de transmission de la FIG. 6.5(b) ont été effectuées en intégrant dans le modèle de Yamaguchi les distances déterminées par AFM [FIG. 6.5(a)] et les paramètres morphologiques issus de l'analyse de l'image de HAADF-STEM de la bicouche Ag/Al₂O₃ déposée sur substrat plan avec $t_{\text{Ag}} = 2$ nm [FIG. 6.3(b)]. Dans le cas d'un réseau rectangulaire de particules sphéroïdales, on peut distinguer deux bandes de résonance plasmon distinctes, positionnées à $\lambda_L = 550$ nm et $\lambda_T = 520$ nm avec un décalage spectral $\Delta\lambda = +30$ nm [FIG. 6.6(a)]. Comme dans le cas de simulations de bicouches déposées en incidence rasante sur substrats plans, ce modèle ne suffit pas pour expliquer le décalage spectral expérimental de +70 nm. En revanche, en considérant un réseau de particules ellipsoïdales toutes orientées selon la direction L et en ajustant la valeur du rapport d'aspect dans le plan à $D_L/D_T = 1,17$, on obtient un assez bon

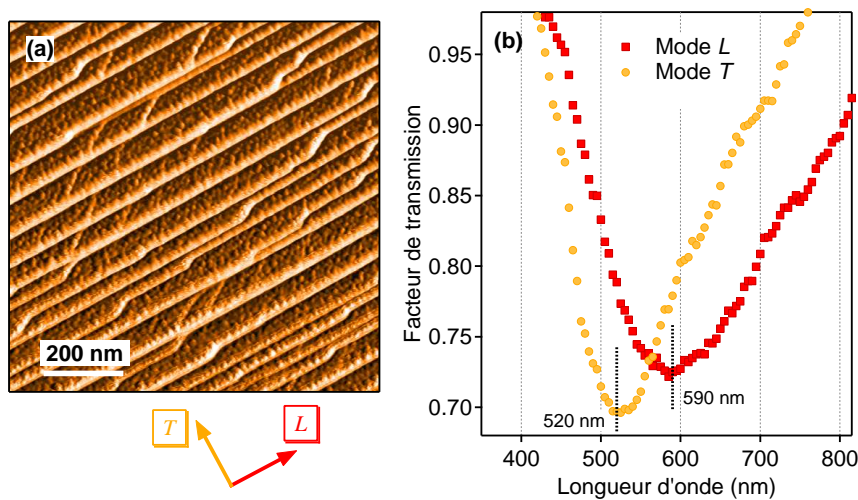


FIGURE 6.5 – Bicouche Ag/Al₂O₃ déposée selon le mode « terrasses » avec $t_{\text{Ag}} = 2$ nm : (a) image d'AFM en mode signal d'erreur et (b) spectres de transmission avec la polarisation orientée selon la direction L et selon la direction T .

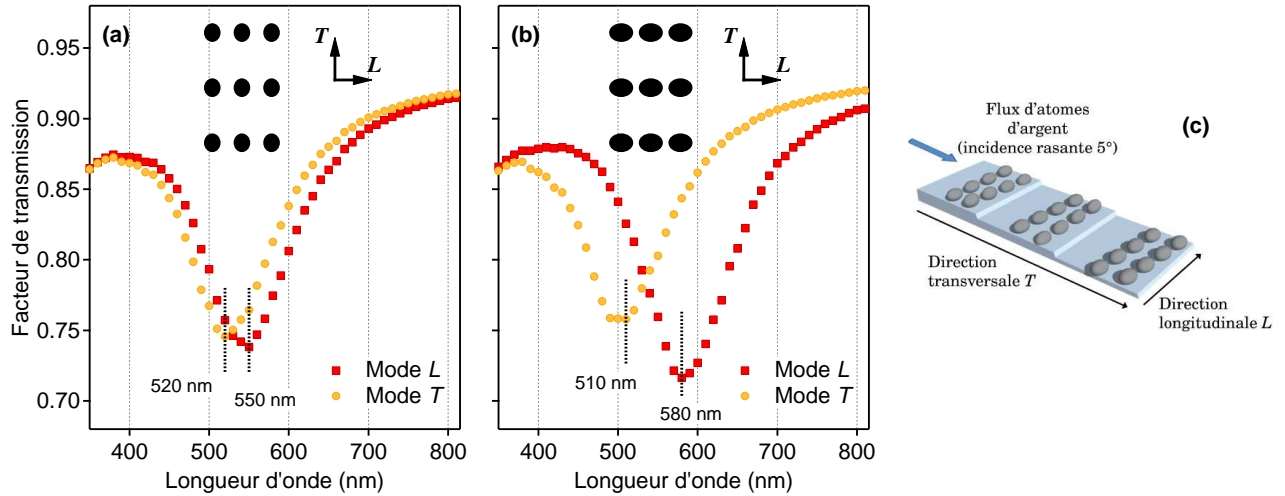


FIGURE 6.6 – Spectres de transmission simulés de la bicouche Ag/Al₂O₃ déposée selon le mode « terrasses » avec $t_{\text{Ag}} = 2$ nm en supposant (a) un réseau rectangulaire de particules sphéroïdales et (b) un réseau rectangulaire de particules ellipsoïdales orientées toutes suivant la direction L . (c) Représentation schématique de l'arrangement des nanoparticules après un dépôt selon le mode « terrasses ».

accord entre l'expérience et la simulation [FIG. 6.6(b)].

Ainsi, les simulations numériques permettent de montrer que l'anisotropie d'organisation et l'anisotropie de forme dans le plan des particules sont inversées par rapport au même dépôt réalisé sur substrat plan [FIG. 6.6(c)]. Ceci peut s'interpréter de la manière suivante. Dans le cas de dépôts en incidence rasante sur substrat plan, il n'y a pas de barrière physique qui limite la diffusion des atomes dans une direction particulière, et on observe alors un allongement suivant la direction T parallèle au flux d'argent. Dans le cas des surfaces facettées, la présence d'une structuration de surface modifie fortement les mécanismes de croissance car la diffusion des atomes est limitée par les bords de terrasses. Cette limitation induit alors un allongement suivant la direction L perpendiculaire au flux d'argent.

6.2.4 Géométrie mode « marches »

En dirigeant le flux atomique d'argent vers les paquets de marches, il apparaît très nettement sur les images d'AFM en mode signal d'erreur une organisation anisotrope des particules **sous la forme de chaînes linéaires** orientées le long des marches de la surface d'alumine facettée [192]. De plus, comme le montre la FIG. 6.7(a), la plupart de ces chaînes sont dédoublées. Ce phénomène peut s'expliquer par la présence éventuelle de doubles paquets de marches ou si la croissance latérale dans la direction T est limitée par la hauteur h des paquets de marches [151]. Dans ces conditions, la croissance latérale des particules dans la direction L et la formation d'une deuxième chaîne parallèle à la première seraient favorisées dès lors que les particules atteignent une taille D_T de l'ordre de h (environ 10 – 15 nm).

Comme illustré sur la FIG. 6.7(b), ces chaînes linéaires organisées de particules d'argent présentent une réponse optique fortement anisotrope avec une résonance plasmon piquée selon le mode T et une absence de résonance selon le mode L . Ce comportement suggère la présence de

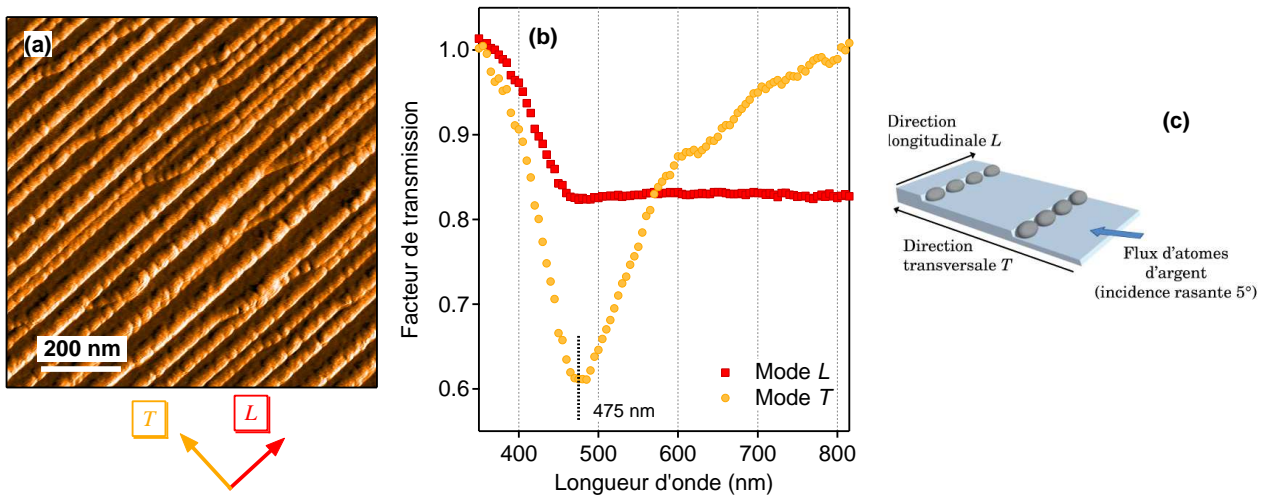


FIGURE 6.7 – Bicouche Ag/Al₂O₃ déposée selon le mode « marches » avec $t_{\text{Ag}} = 2$ nm : (a) image d'AFM en mode signal d'erreur et (b) spectres de transmission avec la polarisation orientée selon la direction L et selon la direction T . (c) Représentation schématique de l'arrangement des nanoparticules après un dépôt selon le mode « marches ».

fortes interactions multipolaires – liées à une grande proximité des particules dans la direction L – qui induisent une réponse optique similaire à celle d'un film mince métallique. D'autre part, la bande d'absorption selon le mode T est positionnée à une longueur d'onde plus faible que lorsque la bicouche est déposée selon le mode « terrasses » (§ 6.2.3). Ceci suggère que l'allongement des nanoparticules dans la direction L est encore plus prononcé ici.

6.3 Organisation de nanoparticules d'argent sur des surfaces nanostructurées par gravure ionique

6.3.1 Contexte de l'étude

Une des limitations des surfaces facettées utilisées au cours de l'étude précédente est qu'il nous est difficile de contrôler la largeur des terrasses et la hauteur des paquets de marches, notamment parce que nous n'en maîtrisons pas la préparation. De plus, la nanostructuration de la surface est conditionnée par un traitement thermique à haute température ($> 1000^\circ$) et par la nature même du substrat. C'est pourquoi nous avons envisagé une autre approche qui consiste à structurer la surface de films minces diélectriques sous forme de rides nanométriques par gravure en incidence oblique avec des ions de faible énergie [191, 194]. Ce phénomène lié à des processus complexes de transport de matière (érosion, diffusion...) est connu depuis les années 1950 et, de manière analogue, conduit à la formation de rides macroscopiques sur les dunes de sable, parallèles entre elles, et perpendiculaires à la direction du vent [FIG. 6.8(a)]. Depuis une quinzaine d'année, cette méthode originale a suscité un nouvel engouement car elle permet l'auto-organisation de nanostructures périodiques sur des surfaces métalliques [195], semi-conductrices [196, 197], diélectriques [198, 199], cristallines ou amorphes, et ceci même à température ambiante.

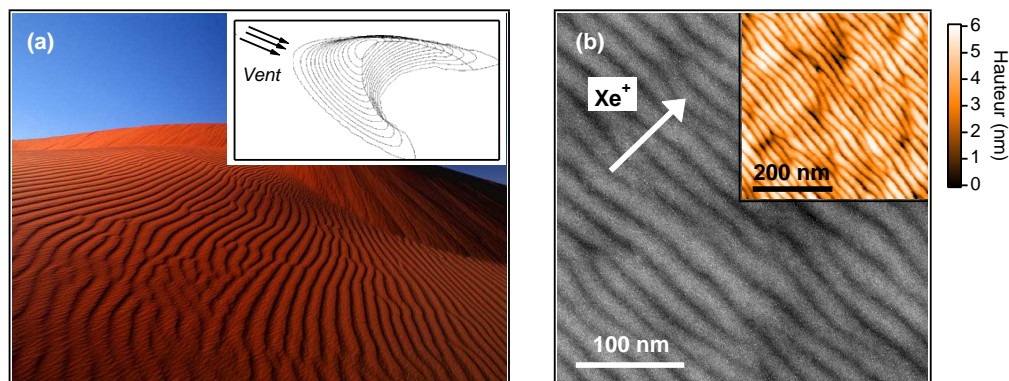


FIGURE 6.8 – (a) Photographie d'une dune de sable présentant des rides macroscopiques, parallèles entre elles, et perpendiculaires à la direction du vent. (b) Micrographie de HAADF-STEM en vue plane et image topographique d'AFM (insert) d'un film mince d' Al_2O_3 gravé avec des ions Xe^+ de 1 keV sous une incidence de 35° par rapport à la surface. La direction du flux de Xe^+ est indiquée par la flèche blanche.

6.3.2 Préparation et analyse structurale des surfaces gravées

La nanostructuration des surfaces se déroule en deux étapes qui peuvent être effectuées l'une à la suite de l'autre sans ouvrir la chambre de préparation. La première étape consiste à déposer un film mince diélectrique par DIBS en incidence normale sur un substrat plan (Si, SiO_2 ou NaCl). Ensuite, le canon secondaire est utilisé pour pulvériser le film mince avec un faisceau d'ions Xe^+ sous une incidence de 35° par rapport à la surface. Comme indiqué dans la TAB. 6.2, selon la nature du film (Al_2O_3 , BN, Si_3N_4) et l'énergie des ions (0,5 – 1,5 keV), la vitesse de gravure varie de 0,2 à 0,7 nm/s.

Nature	Energie (keV)	Temps (s)	Epaisseur (nm)		Vitesse (nm/s)	Λ_{ride} (nm)	σ_Λ (nm)	H_{ride} (nm)	α ($^\circ$)	β ($^\circ$)
			<i>initiale</i>	<i>gravée</i>						
Al_2O_3	1,0	90	45	31	0,35	20,6	5,1	0,8	6,1	3,7
Al_2O_3	1,0	180	80	67	0,37	21,4	4,3	3,8	22,3	17,6
Al_2O_3	1,0	360	170	122	0,34	22,8	4,2	3,9	26,6	21,5
Al_2O_3	0,5	120	45	25	0,21	14,4	3,0	2,7	20,9	20,0
Al_2O_3	1,3	90	113	43	0,48	22,4	4,6	3,8	20,4	17,6
Al_2O_3	1,5	90	113	46	0,51	24,3	5,4	3,6	16,7	16,0
BN	1,0	100	83	31	0,31	14,4	3,2	4,1	39,9	23,2
Si_3N_4	1,0	100	85	67	0,67	18,6	4,9	3,0	20,1	16,0

TABLE 6.2 – Conditions de gravure et données quantitatives issues de l'analyse des clichés GISAXS de films minces gravés avec des ions Xe^+ sous une incidence de 35° par rapport à la surface : Λ_{ride} , période des rides ; σ_Λ , écart-type ; H_{ride} , amplitude moyenne ; α , pente positive ; β pente négative [voir FIG. 6.9(c)].

A titre d'illustration, la FIG. 6.8(b) montre une micrographie de HAADF-STEM en vue plane et une image topographique d'AFM d'un film mince d' Al_2O_3 gravé avec des ions Xe^+ de 1 keV pendant 180 s. Ces images révèlent la formation de rides perpendiculaires à la direction du flux de Xe^+ avec une période $\Lambda_{\text{ride}} \approx 23$ nm et une amplitude moyenne $H_{\text{ride}} \approx 3$ nm. Pour obtenir des informations complémentaires sur la morphologie des rides, des expériences de GISAXS ont également été réalisées sur la ligne CRG-D2AM de l'ESRF avec des photons incidents de 11,7 keV et un angle d'incidence $\alpha_i = 0, 20^\circ$. La FIG. 6.9 montre, pour des films minces d' Al_2O_3 et de BN gravés avec des ions Xe^+ de 1 keV pendant respectivement 180 s et 100 s (correspondant à des épaisseurs gravées de 67 nm et 31 nm), les clichés GISAXS obtenus avec le faisceau de rayons X parallèle aux rides. Dans les deux cas, le signal de diffusion se présente sous la forme de deux tiges verticales, fines et intenses, qui témoignent de l'ordre à longue distance entre rides. La période des rides est inversement proportionnelle à la position des tiges dans la direction q_y et leur amplitude moyenne est inversement proportionnelle à la longueur des tiges dans la direction q_z . D'autre part, on observe une asymétrie du signal diffusé par rapport à l'axe $q_y = 0$, dont l'origine est habituellement attribuée à un profil asymétrique des rides, la pente α opposée à la direction du faisceau d'ions étant plus forte que celle directement exposée aux ions, β [198, 199]. L'analyse quantitative des clichés GISAXS a été réalisée dans le cadre de la DWBA en supposant une surface avec un profil en dents de scie (EQ. B.9) – schématisé sur la FIG. 6.9(c) – et en considérant un désordre cumulatif de type gaussien (modèle du paracristal [200]) pour décrire le facteur de structure (voir ANNEXE B). Les données obtenues pour différentes conditions de gravure sont regroupées dans la TAB. 6.2. Elle révèle que la période Λ_{ride} , comprise entre 14,4 nm et 24,3 nm, est très sensible à l'énergie des ions incidents et à la nature du matériau gravé, mais dépend peu de l'épaisseur gravée. En revanche, l'augmentation du temps de gravure permet d'améliorer l'ordre à longue distance entre rides (diminution de $\sigma_\Lambda/\Lambda_{\text{ride}}$) et d'augmenter l'amplitude moyenne des rides donnée par

$$H_{\text{ride}} = \Lambda_{\text{ride}} \frac{\tan \alpha \tan \beta}{\tan \alpha + \tan \beta}, \quad (6.1)$$

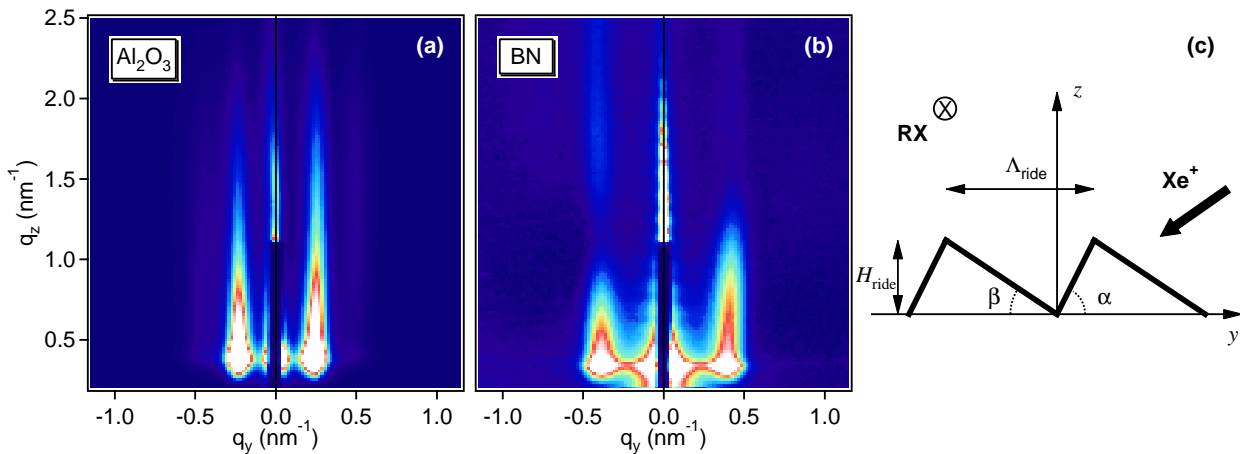


FIGURE 6.9 – Clichés GISAXS de films minces (a) d' Al_2O_3 et (b) de BN gravés avec des ions Xe^+ de 1 keV pendant respectivement 180 s et 100 s (le faisceau de rayons X est parallèle aux rides). (c) Représentation schématique du profil asymétrique de la surface des films gravés.

où α et β sont définis sur la FIG. 6.9(c). Enfin, pour une même énergie des ions et une même épaisseur gravée, la période des rides formées sur le BN est plus faible que sur l' Al_2O_3 , l'amplitude est plus grande et l'ordre est meilleur. Dans le cas du Si_3N_4 , au contraire, la période et l'amplitude sont plus faibles et l'ordre est moins bon que dans le cas de l' Al_2O_3 .

Ces résultats préliminaires montrent qu'on peut aisément produire des surfaces nanostructurées par gravure ionique de films minces diélectriques à température ambiante. Notons que d'après la littérature, la période et l'amplitude des rides peuvent être également ajustées sur une large gamme en jouant sur la température ($< 700^\circ\text{C}$) et sur l'angle d'incidence du faisceau d'ions [191, 199]. Dans ces conditions, on peut envisager la fabrication de nanostructures métalliques auto-organisées par dépôt en géométrie rasante sur des surfaces diélectriques dont la nature et la morphologie sont contrôlées.

6.3.3 Dépôt d'argent sur une surface d' Al_2O_3 gravée aux ions Xe^+

Propriétés structurales

Nous avons utilisé un film mince d' Al_2O_3 gravé avec des ions Xe^+ de 1 keV pendant 180 s comme gabarit pour guider la croissance de nanoparticules d'argent. La FIG. 6.10(a) montre le cliché GISAXS d'une bicouche $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ déposée selon le mode « marches » obtenu avec le faisceau de rayons X perpendiculaire aux rides. La diffusion engendrée est alors caractéristique d'une assemblée bidimensionnelle de nanoparticules avec un ordre latéral à courte distance (pic d'interférence à $q_y = \pm 0.47 \text{ nm}^{-1}$). En revanche, en orientant les rides parallèlement au faisceau de rayons X [FIG. 6.10(b)], on obtient deux tiges intenses (positionnées à $q_y = \pm 0.27 \text{ nm}^{-1}$) dont l'intensité est modulée dans la direction q_z à cause des effets de rugosité corrélée. De plus, en comparaison avec le cliché GISAXS du film gravé non recouvert [FIG. 6.9(a)], l'asymétrie des tiges par rapport à l'axe $q_y = 0$ est clairement inversée. Ces résultats suggèrent que la diffusion est dominée par les nanoparticules d'argent et que la croissance de ces dernières a lieu préférentiellement sur les facettes « éclairées » par le flux atomique d'argent (c.-à-d. les facettes

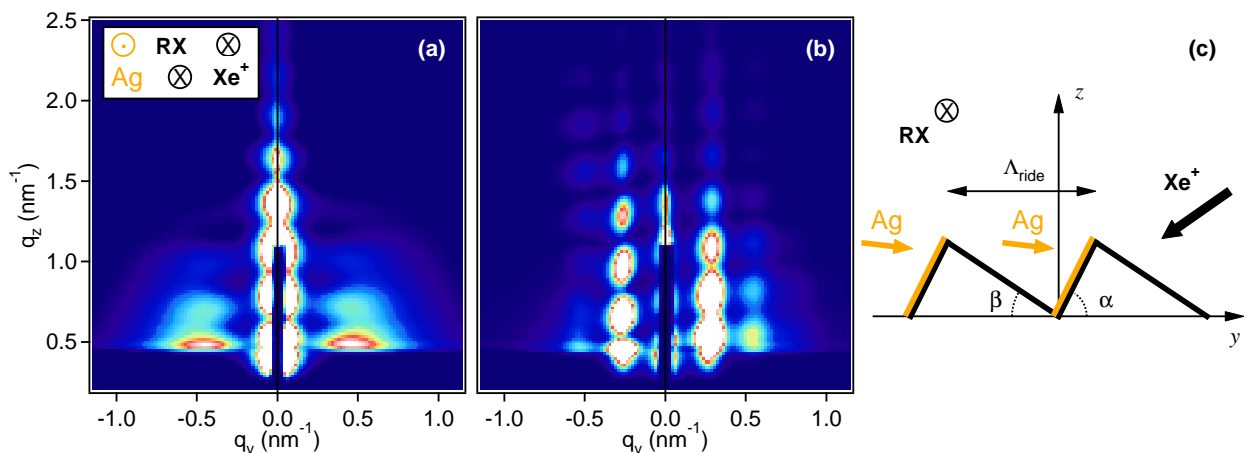


FIGURE 6.10 – Clichés GISAXS d'une bicouche $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($t_{\text{Ag}} \approx 2 \text{ nm}$) déposée sur un film mince d' Al_2O_3 gravé avec des ions Xe^+ de 1 keV sous une incidence de 35° par rapport à la surface : avec le faisceau de rayons X (a) perpendiculaire et (b) parallèle aux rides. (c) Représentation schématique de la configuration avec le faisceau de rayons X parallèle aux rides.

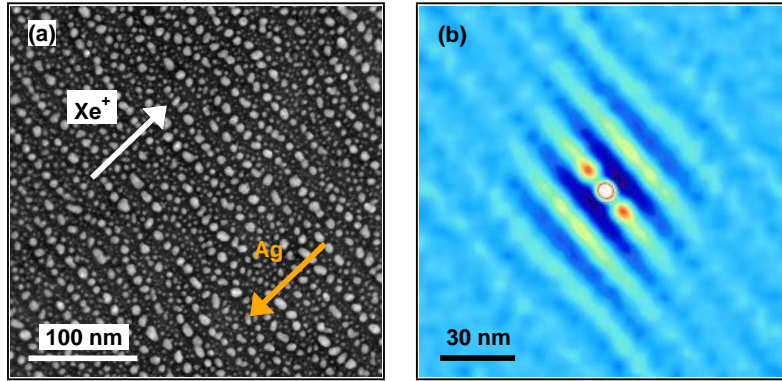


FIGURE 6.11 – (a) Micrographie de HAADF-STEM en vue plane d’une bicouche $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($t_{\text{Ag}} \approx 2$ nm) déposée sur un film mince d’ Al_2O_3 gravé avec des ions Xe^+ de 1 keV sous une incidence de 35° par rapport à la surface. Les directions du flux de Xe^+ et du flux d’Ag sont indiqués par les flèches blanche et orange. (b) Fonction d’autocorrélation correspondante.

opposée à la direction du flux de Xe^+), comme représenté schématiquement sur la FIG. 6.10(c).

Une micrographie de HAADF-STEM en vue plane du même échantillon est présentée sur la FIG. 6.11(a). Elle confirme la formation de nanoparticules, de taille moyenne pondérée $\widehat{D} = 8,2$ nm, alignées dans la direction perpendiculaire au flux de Xe^+ (c.-à-d. dans la direction parallèle aux rides). Toutefois, entre ces lignes périodiques de particules, on peut aussi remarquer la présence de particules plus petites ($D < 4$ nm) sans organisation particulière. Les données quantitatives issues de l’analyse de cette image et de la fonction d’autocorrélation associée [FIG. 6.11(b)] sont regroupées dans la TAB. 6.3. Elles montrent que, comme dans le cas des bicouches $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ déposées sur surface facettée d’alumine selon le mode « terrasses » (§ 6.2.3) ou « marches » (§ 6.2.4), non seulement l’organisation des particules ($\langle \Lambda_L \rangle / \langle \Lambda_T \rangle = 0,64$) mais également leur forme dans le plan ($\widehat{D}_L / \widehat{D}_T = 1,23$) et hors plan ($\widehat{H} / \widehat{D} = 0,65$) sont anisotropes.

Propriétés optiques

Les propriétés optiques de cet échantillon ont été étudiées par des mesures de transmission en incidence normale avec différentes orientations ϕ de la polarisation par rapport aux rides. Les spectres de transmission expérimentaux présentés sur la FIG. 6.12(a) mettent clairement en évidence la dépendance azimutale de la réponse optique : la bande de résonance plasmon

$\langle \Lambda_L \rangle$	$\langle \Lambda_T \rangle$	\widehat{D}	\widehat{H}	\widehat{D}_L	\widehat{D}_T
(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)
12,0	18,8	8,2	5,3	9,5	7,7

TABLE 6.3 – Bicouche $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($t_{\text{Ag}} \approx 2$ nm) déposée sur un film mince d’ Al_2O_3 gravé avec des ions Xe^+ de 1 keV sous une incidence de 35° par rapport à la surface : distances interparticules dans les directions L et T ($\langle \Lambda_L \rangle$ et $\langle \Lambda_T \rangle$), valeurs moyennes pondérées de diamètre effectif (\widehat{D}), de hauteur (\widehat{H}), et de diamètres projetés selon les directions L et T (\widehat{D}_L et \widehat{D}_T).

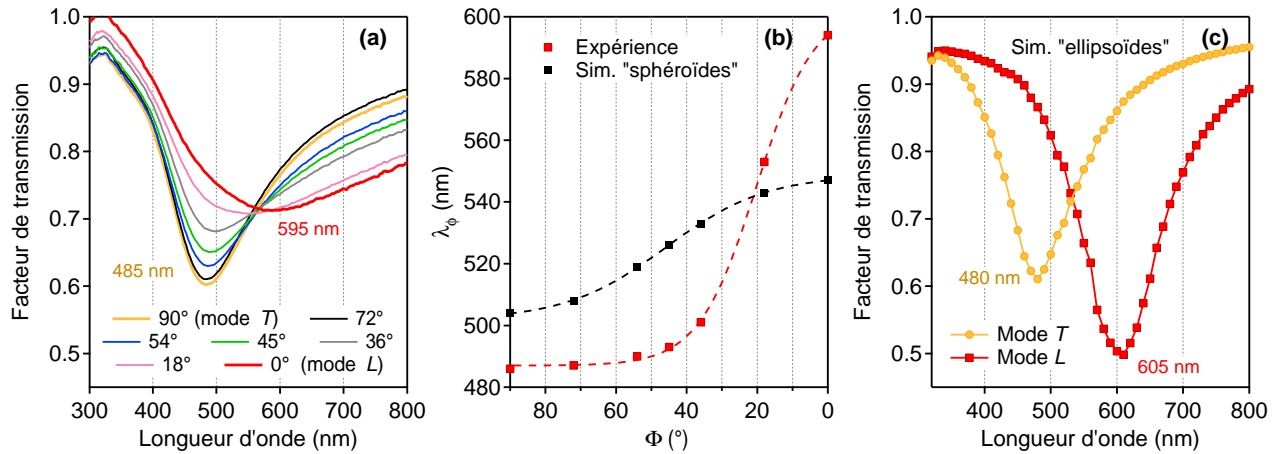


FIGURE 6.12 – Bicouche Ag/Al₂O₃ ($t_{Ag} \approx 2$ nm) déposée sur un film mince d'Al₂O₃ gravé avec des ions Xe⁺ de 1 keV sous une incidence de 35° par rapport à la surface. (a) Spectres de transmission expérimentaux pour différentes orientations ϕ de la polarisation par rapport aux rides. (b) Positions expérimentales λ_ϕ de la bande de résonance plasmon en fonction de ϕ et positions simulées en considérant un réseau rectangulaire de particules sphéroïdales. (c) Spectres de transmission simulés en considérant un réseau rectangulaire de particules ellipsoïdales et un facteur d'amortissement $A = 1$.

est située autour de $\lambda_\phi \approx 485$ nm pour ϕ variant de 90° (direction T , perpendiculaire aux lignes de particules) à 36°, puis se déplace rapidement vers les grandes longueurs d'onde pour des valeurs de ϕ plus faibles (avec $\lambda_\phi \approx 595$ nm pour $\phi = 0^\circ$). De plus, ce déplacement est associé à un amortissement et un élargissement importants de la bande d'absorption. Comme dans le cas des bicouches déposées sur surface facettée d'alumine, les simulations effectuées dans le cadre du modèle de Yamaguchi en supposant un réseau rectangulaire de nanoparticules sphéroïdales avec $A = 1$ ne permettent pas de reproduire de façon satisfaisante les variations de λ_ϕ [FIG. 6.12(b)]. En revanche, en considérant les distances et les paramètres morphologiques donnés dans la TAB. 6.3, un bon accord entre les positions expérimentales et simulées est obtenu [FIG. 6.12(c)]. Néanmoins, il convient de noter que nos simulations ne permettent pas d'expliquer l'élargissement expérimental observé lorsque l'orientation de la polarisation se rapproche de la direction L ($\phi = 0^\circ$). Comme suggéré au § 6.2.4, de fortes interactions multipolaires entre particules – non prises en compte dans le modèle de Yamaguchi – pourraient être à l'origine de ce phénomène. En effet, l'amplitude f_m du champ électrique généré par le multipôle d'ordre m ($m = 1$: dipôle, $m = 2$: quadrupôle, etc.) varie comme $f_m = (D/2L)^{2m+1}$, où L est la distance entre particules et D leur diamètre [153]. Avec les valeurs de la TAB. 6.3, on obtient $f_1 = 0.062$ et $f_2 = 0.0097$ dans la direction L , et $f_1 = 0.0086$ et $f_2 = 0.00036$ dans la direction T . Il apparaît que les interactions quadrupolaires dans la direction L sont du même ordre de grandeur que les interactions dipolaires dans la direction T , et ne sont donc pas négligeables. Ainsi, la résonance plasmon de surface serait fortement influencée par la proximité des particules dans la direction L , les interactions multipolaires agissant comme une « entrave » à l'oscillation collective des électrons à la surface des particules.

Conclusion et perspectives

Comme dans le cas des films minces nanocomposites Fe-BN, l'analyse structurale des films Ag-BN co-déposés a montré que les nanoparticules au sein de la matrice diélectrique ont une forme allongée selon la direction de croissance. De plus, la morphologie des nanoparticules peut être modifiée en variant les conditions d'assistance ou par post-irradiation. En accord avec le modèle de Maxwell-Garnett, les spectres de transmission en incidence oblique présentent une bande d'absorption associée au mode de résonance (1,1), peu sensible aux variations de H/D , et une bande d'absorption associée au mode de résonance (1,0) dont l'amplitude est relativement faible mais dont la position varie de manière sensible avec le rapport d'aspect H/D des nanoparticules d'argent. Dans le cas des tricouches et bicouches obtenues par dépôts alternés, l'étude structurale a montré que le rapport d'aspect H/D des nanoparticules d'argent est toujours inférieur ou égal à 1. Si la nature du support (substrat ou couche tampon) influence surtout la densité de particules et leur taille, l'anisotropie de forme semble dépendre essentiellement de la quantité d'argent déposée et de la nature de la couche diélectrique de recouvrement. L'utilisation de l'imagerie HAADF-STEM associée à une analyse quantitative de la distribution d'intensité, nous a permis de déterminer des informations pertinentes – statistiques et quantitatives – sur la morphologie des nanoparticules et de donner une interprétation phénoménologique aux effets de recouvrement qui résulteraient d'une compétition entre des effets physico-chimiques et des effets cinétiques. Des analyses par GISAXS ont également été réalisées et les résultats ont permis de faire apparaître une rugosité de la surface de recouvrement corrélée à la position des particules. Les films nanocomposites étudiés au cours de ce travail présentent tous une bande de résonance plasmon en incidence normale que nous avons modélisée convenablement sur la base d'un modèle de milieu effectif de type Yamaguchi *et coll.* [177] en utilisant les paramètres morphologiques issus de l'analyse par HAADF-STEM. Une étude comparative des effets de forme et des effets d'interactions entre particules sur leur réponse optique a permis de montrer que la position de la résonance plasmon est principalement gouvernée par les effets de forme hors du plan. Ainsi, nous avons mis en évidence la possibilité de contrôler la forme de particules d'argent, et donc leurs propriétés optiques, en choisissant convenablement des matériaux de recouvrement avec des propriétés physico-chimiques appropriées.

Dans le CHAP. 6, nous avons montré que des surfaces diélectriques présentant une structure périodique unidimensionnelle (de type « terrasses et paquets de marches » ou « rides ») peuvent être utilisées comme gabarits pour guider la croissance de nanoparticules d'argent par dépôt en incidence rasante. En exploitant les effets d'ombrage liés à la nanostructuration de surface, il est possible d'élaborer des systèmes auto-organisés sous la forme de bandes ou de chaînes de particules dont la répartition *et* la forme sont anisotropes. La complexité des phénomènes

mis en jeu n'a pu être comprise que par des simulations numériques des spectres de transmission en incidence normale. Celles-ci montrent que c'est en fait le double effet d'organisation *et* d'orientation préférentielle des particules suivant la direction longitudinale qui est à l'origine de la dépendance de la réponse optique (position spectrale, largeur et amplitude de la bande de résonance plasmon) à l'orientation de la polarisation de la lumière incidente.

Mesures *in situ* par spectroscopie de réflectivité différentielle

L'ensemble des études menées dans le cadre des thèses de J. Toudert et de D. Lantiat montrent que la morphologie des nanoparticules évolue au cours du recouvrement, et que cette évolution morphologique est d'autant plus prononcée que la mobilité des atomes métalliques est grande et que la vitesse de recouvrement est faible. Néanmoins, la dépendance en taille de tels effets cinétiques reste délicate à prédire car différents phénomènes entrent en jeu. Aussi, pour expliquer ces phénomènes, nous développons actuellement un système de mesures optiques *in situ* par spectroscopie de réflectivité différentielle [201–203] permettant de caractériser les nanoparticules en temps réel pendant leur croissance et pendant leur recouvrement. Ces travaux font l'objet de la thèse de V. Antad que je co-encadre avec L. Simonot. Avec une forte sensibilité aux modifications morphologiques des particules et à leur environnement local, cette technique devrait permettre de préciser la nature et la cinétique des mécanismes mis en jeu au cours des différentes étapes de la croissance.

Nanostructuration de surface et auto-organisation de nanoparticules

Nos travaux présentés dans le CHAP. 6 suggèrent que l'effet dichroïque peut être piloté en contrôlant l'organisation des nanoparticules, c'est-à-dire en variant la morphologie des surfaces nanostructurées et les conditions de dépôt (géométrie, nature et quantité de métal déposé, température...), ce qui ouvre la voie à la fabrication de matériaux aux propriétés optiques (ou magnétiques) originales. Le pré-requis à ces études est de parfaitement contrôler la nanostructure développée à la surface des substrats utilisés. Dans ce contexte, l'un de nos objectifs est donc d'optimiser les conditions de préparation des surfaces diélectriques obtenues soit par gravure ionique de couches minces soit par traitement thermique de surfaces vicinales d'oxyde. Ce dernier point fait l'objet d'une collaboration avec le groupe de R. Guinebretière (SPCTS, Limoges). Ces travaux réalisés au PHYMAT avec S. Camelio permettront d'obtenir des surfaces présentant une structure unidimensionnelle de période comprise entre $\sim 10 - 50$ nm et $\sim 50 - 100$ nm, respectivement, qui pourront être utilisées pour guider la croissance et l'organisation de nanoparticules de métaux nobles (Ag ou Au) ou d'alliages magnétiques (FePt ou CoPt). Ainsi, nous pourrions contrôler les interactions entre particules sur une large gamme de distance et en étudier les effets sur la réponse optique ou les propriétés magnétiques.

Spectroscopie électronique par perte d'énergie

Un des moyens d'investigation des nanocermets consiste à analyser leurs propriétés diélectriques, caractérisées par la présence de transitions interbandes ainsi que de plasmons de volume, de surface, et d'interface, soit par des techniques optiques (telles que l'ellipsométrie

spectroscopique ou la spectrophotométrie que nous utilisons actuellement) soit par des techniques de spectroscopie électronique. Aussi, l'acquisition récente par le PHYMAT d'un microscope électronique en transmission équipé d'une sonde de taille nanométrique et d'un système d'analyse par perte d'énergie des électrons transmis (EELS) laisse entrevoir des possibilités très intéressantes pour ce type d'étude, notamment pour faire de la cartographie de plasmon de surface [204, 205]. Les objectifs majeurs sont les suivants : (i) caractériser les plasmons de surface à l'échelle nanoscopique dans le domaine des faibles pertes électroniques en fonction de la forme, de l'environnement et de l'organisation des nanoparticules ; (ii) entreprendre une comparaison avec les résultats obtenus par mesures macroscopiques d'EELS en réflexion (REELS) [206, 207] ; (iii) tirer avantage de la complémentarité de ces techniques pour l'interprétation et la modélisation des données qui nécessitera un développement théorique important [208–211]. L'émergence de ce thème de recherche coïncide avec le développement par T. Girardeau d'un dispositif de REELS (implémenté dans le bâti XPS du PHYMAT) et le recrutement au sein de l'équipe « Films Minces Nanostructurés » de V. Mauchamp, spécialiste de ces techniques.

Annexes

Annexe A

Calcul des amplitudes du champ électrique : le formalisme matriciel

Position du problème

Considérons un milieu constitué d'un empilement de N couches minces de densités électroniques différentes (FIG. A.1). Quand une onde se propage dans un tel milieu, où chaque couche j est caractérisée par un indice de réfraction $n_j = 1 - \delta_j - i\beta_j$, une épaisseur t_j et une rugosité σ_j , il n'est pas possible d'utiliser directement l'approche de Fresnel pour calculer les amplitudes du champ électrique à chaque interface en fonction de l'angle d'incidence θ_0 . En réalité, un tel calcul peut être effectué relativement « facilement » dans le cadre de la théorie dynamique de la réflexion multiple en prenant en compte toutes les ondes, réfléchies et transmises, à l'intérieur de chaque couche. Les réflexions et réfractions sont alors considérées à chaque interface z_{j+1} et les amplitudes du champ électrique descendant $A_j^-(z_{j+1})$ et du champ électrique ascendant $A_j^+(z_{j+1})$ sont habituellement présentées sous forme matricielle [212–214].

Expression de la composante selon z du vecteur d'onde

La norme de la projection selon z du vecteur d'onde \vec{k}_j^\pm dans la couche j s'écrit de la façon suivante :

$$k_{z,j}^\pm = \pm k_j \sin \theta_j = \pm k_j \sqrt{1 - \cos^2 \theta_j}. \quad (\text{A.1})$$

Or, la loi de Snell-Descartes de la réfraction s'écrit $\cos \theta_0 = n_j \cos \theta_j$ et $k_0 = 2\pi/\lambda = k_j/n_j$, où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident dans le vide. En conséquence, $k_{z,j}^\pm$ s'exprime simplement en fonction de θ_0 et n_j :

$$k_{z,j}^\pm = \pm k_0 \sqrt{n_j^2 - \cos^2 \theta_0}. \quad (\text{A.2})$$

Expression de la matrice de réfraction

Les amplitudes du champ électrique $A_j^\pm(z_{j+1})$ dans la couche j à l'interface z_{j+1} s'expriment en fonction des amplitudes du champ électrique $A_{j+1}^\pm(z_{j+1})$ dans la couche $j + 1$ à l'interface

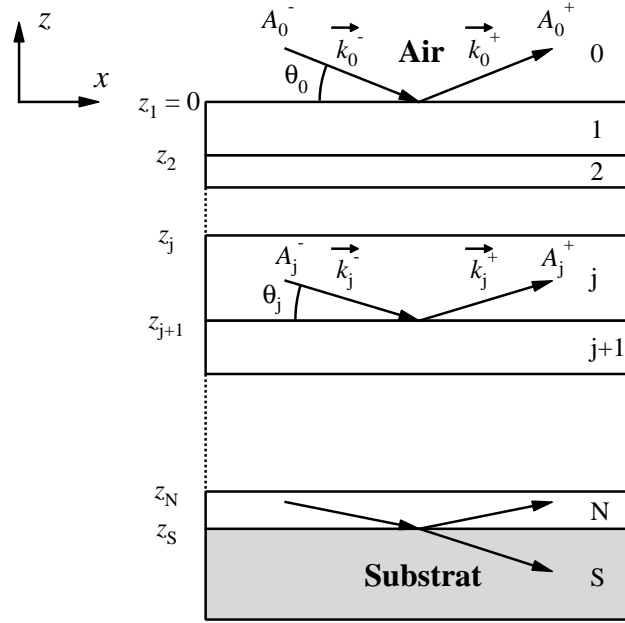


FIGURE A.1 – Réflexions et réfractions d'une onde électromagnétique dans un milieu stratifié. L'origine des altitudes est prise sur la surface ($z_1 = 0$)

z_{j+1} sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} A_j^+(z_{j+1}) \\ A_j^-(z_{j+1}) \end{bmatrix} = \mathcal{R}_{j,j+1} \begin{bmatrix} A_{j+1}^+(z_{j+1}) \\ A_{j+1}^-(z_{j+1}) \end{bmatrix}. \quad (\text{A.3})$$

La matrice de réfraction $\mathcal{R}_{j,j+1}$ à l'interface entre les couches j et $j+1$ peut s'écrire :

$$\mathcal{R}_{j,j+1} = \begin{bmatrix} p_{j,j+1} & m_{j,j+1} \\ m_{j,j+1} & p_{j,j+1} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.4})$$

avec

$$p_{j,j+1} = \frac{k_{z,j}^- + k_{z,j+1}^-}{2k_{z,j}^-}, \quad (\text{A.5})$$

et

$$m_{j,j+1} = e^{-2k_{z,j}^- k_{z,j+1}^- \sigma_{j+1}^2} \frac{k_{z,j}^- - k_{z,j+1}^-}{2k_{z,j}^-}. \quad (\text{A.6})$$

Expression de la matrice de translation

La traversée de la couche j d'épaisseur t_j est quant à elle modélisée par une matrice de translation \mathcal{T}_j qui traduit le déphasage subi par le champ électrique entre l'interface z_{j+1} et l'interface z_j .

$$\begin{bmatrix} A_j^+(z_j) \\ A_j^-(z_j) \end{bmatrix} = \mathcal{T}_j \begin{bmatrix} A_{j+1}^+(z_{j+1}) \\ A_{j+1}^-(z_{j+1}) \end{bmatrix}, \quad (\text{A.7})$$

avec

$$\mathcal{T}_j = \begin{bmatrix} e^{ik_{z,j}^- t_j} & 0 \\ 0 & e^{-ik_{z,j}^- t_j} \end{bmatrix}. \quad (\text{A.8})$$

Calcul des amplitudes du champ électrique à chaque interface

La matrice de passage $\mathcal{M}^{0 \leftarrow S}$ du substrat à l'air est obtenue par la multiplication de toutes les matrices successives de réfraction et de translation :

$$\begin{bmatrix} A_0^+(z_1 = 0) \\ A_0^-(z_1 = 0) \end{bmatrix} = \mathcal{M}^{0 \leftarrow S} \begin{bmatrix} A_S^+(z_S) \\ A_S^-(z_S) \end{bmatrix}, \quad (\text{A.9})$$

avec

$$\mathcal{M}^{0 \leftarrow S} = \begin{bmatrix} M_{11}^{0 \leftarrow S} & M_{12}^{0 \leftarrow S} \\ M_{21}^{0 \leftarrow S} & M_{22}^{0 \leftarrow S} \end{bmatrix} = \mathcal{R}_{0,1} \mathcal{T}_1 \mathcal{R}_{1,2} \dots \mathcal{R}_{N-1,N} \mathcal{T}_N \mathcal{R}_{N,S}. \quad (\text{A.10})$$

Le substrat étant considéré comme un milieu semi-infini, il n'y a pas d'onde retour dans ce milieu, d'où $A_S^+(z_S) = 0$. En normalisant l'amplitude du champ incident $A_0^-(z_1 = 0) = 1$, on obtient ainsi :

$$A_0^+(z_1 = 0) = \frac{M_{12}^{0 \leftarrow S}}{M_{22}^{0 \leftarrow S}}, \quad (\text{A.11})$$

et

$$A_S^-(z_S) = \frac{1}{M_{22}^{0 \leftarrow S}}, \quad (\text{A.12})$$

où $A_0^+(z_1 = 0)$ et $A_S^-(z_S)$ ne sont autres que les coefficients de réflexion r et de transmission t du milieu stratifié.

De la même manière, la matrice de passage $\mathcal{M}^{j \leftarrow S}$ du substrat à la couche j permet d'exprimer les amplitudes du champ électrique $A_j^\pm(z_{j+1})$ dans la couche j à l'interface z_{j+1} en fonction des amplitudes du champ électrique $A_S^\pm(z_S)$ dans le substrat à l'interface z_S :

$$\begin{bmatrix} A_j^+(z_{j+1}) \\ A_j^-(z_{j+1}) \end{bmatrix} = \mathcal{M}^{j \leftarrow S} \begin{bmatrix} A_S^+(z_S) \\ A_S^-(z_S) \end{bmatrix}, \quad (\text{A.13})$$

En posant $A_S^+(z_S) = 0$ et $A_S^-(z_S) = 1/M_{22}^{0 \leftarrow S}$ (Eq. A.12), on obtient finalement :

$$A_j^+(z_{j+1}) = \frac{M_{12}^{j \leftarrow S}}{M_{22}^{0 \leftarrow S}}, \quad (\text{A.14})$$

et

$$A_j^-(z_{j+1}) = \frac{M_{22}^{j \leftarrow S}}{M_{22}^{0 \leftarrow S}}. \quad (\text{A.15})$$

Annexe B

Facteur de forme et facteur de structure

B.1 Expression du facteur de forme

Dans le cadre de la théorie cinématique de la diffusion (équivalente à l'approximation de Born), le facteur de forme d'une particule de densité électronique constante est la simple transformée de Fourier $F(\vec{q})$ de la forme de la particule [1].

$$F(\vec{q}) = \int_V \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (\text{B.1})$$

Pour des formes simples, l'intégrale se résout analytiquement ou se réduit à une intégrale à une dimension [35, 38, 100].

Sphère de rayon R

$$F(q_x, q_y, q_z) = 4\pi R^3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \exp(iq_z R), \quad (\text{B.2})$$

avec $q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2}$ [FIG. B.1(a)].

Cylindre de rayon R et hauteur H

$$F(q_x, q_y, q_z) = 2\pi R^2 H \frac{J_1(q_{\parallel} R)}{q_{\parallel} R} \text{sinc}\left(q_z \frac{H}{2}\right) \exp\left(iq_z \frac{H}{2}\right), \quad (\text{B.3})$$

avec $q_{\parallel} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ [FIG. B.1(b)].

Sphéroïde de rayon R et hauteur H

$$F(q_x, q_y, q_z) = \exp\left(iq_z \frac{H}{2}\right) \int_0^{H/2} 4\pi R_z^2 \frac{J_1(q_{\parallel} R_z)}{q_{\parallel} R_z} \cos(q_z z) dz, \quad (\text{B.4})$$

avec $q_{\parallel} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ et $R_z = R\sqrt{1 - 4\frac{z^2}{H^2}}$ [FIG. B.1(c)].

Hémisphéroïde de rayon R et hauteur H

$$F(q_x, q_y, q_z) = \int_0^H 2\pi R_z^2 \frac{J_1(q_{\parallel} R_z)}{q_{\parallel} R_z} \exp(-iq_z z) dz, \quad (\text{B.5})$$

avec $q_{\parallel} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ et $R_z = R\sqrt{1 - \frac{z^2}{H^2}}$ [FIG. B.1(d)].

Sphère facettée de rayon R et hauteur H

$$F(q_x, q_y, q_z) = \exp\left(iq_z \frac{H}{2}\right) \int_0^{H/2} 4\pi R_z^2 \frac{J_1(q_{\parallel} R_z)}{q_{\parallel} R_z} \cos(q_z z) dz \quad (\text{B.6})$$

avec $q_{\parallel} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ et $R_z = \sqrt{R^2 - z^2}$ [FIG. B.1(e)].

Sphère tronquée de rayon R et hauteur H

$$F(q_x, q_y, q_z) = \exp[iq_z (H - R)] \int_{R-H}^R 2\pi R_z^2 \frac{J_1(q_{\parallel} R_z)}{q_{\parallel} R_z} \exp(-iq_z z) dz, \quad (\text{B.7})$$

avec $q_{\parallel} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ et $R_z = \sqrt{R^2 - z^2}$ [FIG. B.1(f)].

Gélule de rayon R et hauteur H

$$F(q_x, q_y, q_z) = \exp\left(iq_z \frac{H}{2}\right) \left\{ 2\pi R^2 (H - 2R) \frac{J_1(q_{\parallel} R)}{q_{\parallel} R} \text{sinc}_c\left(q_z \frac{H - 2R}{2}\right) + \int_0^R 4\pi R_z^2 \frac{J_1(q_{\parallel} R_z)}{q_{\parallel} R_z} \cos\left[q_z \left(z + \frac{H - 2R}{2}\right)\right] dz \right\}, \quad (\text{B.8})$$

avec $q_{\parallel} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ et $R_z = \sqrt{R^2 - z^2}$ [FIG. B.1(g)].

Prisme à base triangulaire de longueur L , largeur $2R$ et hauteur H

$$F(q_x, q_y, q_z) = L \operatorname{sinc} \left(q_x \frac{L}{2} \right) \int_0^H 2R \left(1 - \frac{z}{H} \right) \operatorname{sinc} \left[q_y \frac{D}{2} \left(1 - \frac{z}{H} \right) \right] \times \exp(-iq_y \delta_y) \exp(-iq_z z) dz, \quad (\text{B.9})$$

avec $\delta_y = \left(R - \frac{H}{\tan \alpha} \right) \left(1 - \frac{z}{H} \right)$ où α définit la pente positive du profil en dents de scie [FIGS. B.1(h) et B.1(i)].

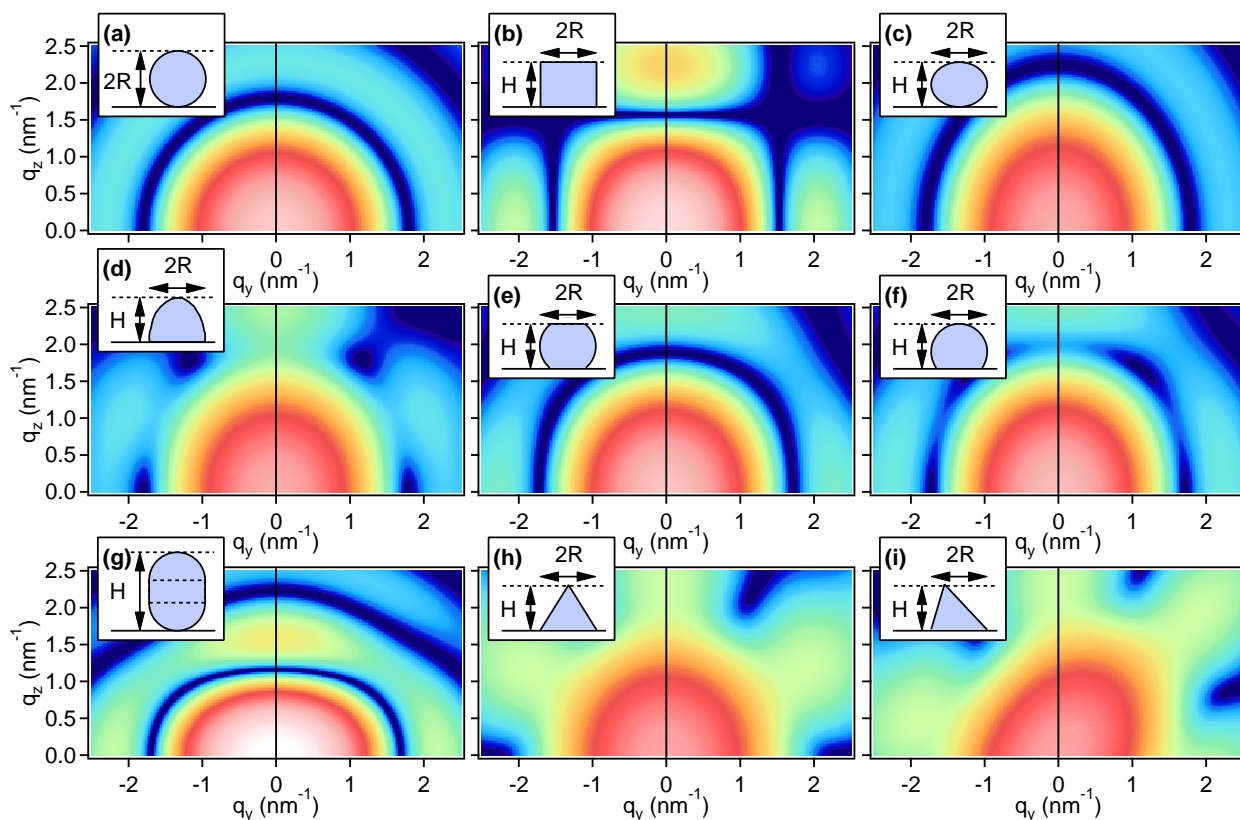


FIGURE B.1 – Intensité diffusée par un objet unique (échelle logarithmique) dans le cadre de l’approximation de Born pour différentes formes d’objets. (a) Sphère ($2R = 5$ nm et $H = 5$ nm). (b) Cylindre ($2R = 5$ nm et $H = 4$ nm). (c) Sphéroïde ($2R = 5$ nm et $H = 4$ nm). (d) Hémisphéroïde ($2R = 5$ nm et $H = 4$ nm). (e) Sphère facettée ($2R = 5$ nm et $H = 4$ nm). (f) Sphère tronquée ($2R = 5$ nm et $H = 4$ nm). (g) Gélule ($2R = 5$ nm et $H = 7$ nm). Prisme à base triangulaire ($L = 2R = 5$ nm et $H = 4$ nm) : (h) $\alpha = 58^\circ$ (triangle isocèle) et (i) $\alpha = 76^\circ$ (triangle quelconque).

B.2 Expression du facteur de structure

Dans le cas d'une assemblée de particules caractérisée par un ordre à courte ou moyenne portée, le facteur de structure $S(\vec{q})$ est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de la position des particules.

$$S(\vec{q}) = 1 + \rho_s \int_V [g(\vec{r}) - 1] \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (\text{B.10})$$

où ρ_s est la densité moyenne de particules et $g(\vec{r})$ est la fonction de corrélation de paire. $S(\vec{q})$ peut prendre des formes très variées selon l'arrangement des particules. De façon générale, cette fonction est constituée de pics aux noeuds du super-réseau associé, dont l'espacement est inversement proportionnel au pas du réseau. La largeur des pics est, quant à elle, reliée au degré de désordre dans la position des noeuds.

Modèle du paracristal

Dans le modèle du paracristal, on considère que le désordre est cumulatif et se propage de proche en proche. Il permet de faire le lien entre un réseau régulier et une structure désordonnée à partir de considérations statistiques. Ainsi, en considérant un désordre de type gaussien, on peut tirer l'expression analytique du facteur de structure suivante [200] :

$$S(q) = \frac{1 - \exp(-q^2\sigma_\Lambda^2)}{1 - 2 \exp\left(-\frac{q^2\sigma_\Lambda^2}{2}\right) \cos(q\Lambda) + \exp(-q^2\sigma_\Lambda^2)}, \quad (\text{B.11})$$

où Λ est la distance moyenne entre particules et σ_Λ est l'écart-type [FIG. B.2(a)].

Approximation de Percus-Yevick

Le facteur de structure déterminé dans l'approximation de Percus-Yevick [215] utilise un potentiel d'interaction de sphères dures. $S(q)$ dépend alors uniquement de la fraction volumique de sphères dures η_{hs} et de leur diamètre D_{hs} [FIG. B.2(b)]. Il s'écrit sous la forme suivante [43] :

$$S(q) = \frac{1}{1 + 24\eta_{\text{hs}}G(qD_{\text{hs}})}, \quad (\text{B.12})$$

avec

$$\begin{aligned} G(x) = & \alpha (\sin x - x \cos x) / x^3 \\ & + \beta [2x \sin x + (2 - x^2) \cos x - 2] / x^4 \\ & + \gamma \{-x^4 \cos x + 4 [(3x^2 - 6) \cos x + (x^3 - 6x) \sin x + 6]\} / x^6, \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

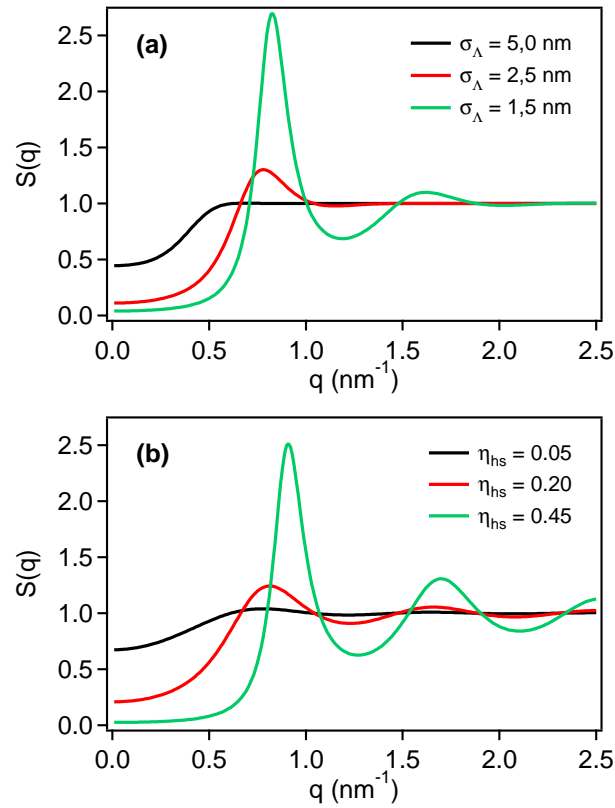


FIGURE B.2 – Facteurs de structure calculés (a) dans le cadre du modèle du paracristal avec $\Lambda = 7,5$ nm pour différentes valeurs de σ_Λ et (b) dans le cadre de l'approximation de Percus-Yevick avec $D_{\text{hs}} = 7,5$ nm pour différentes valeurs de η_{hs} .

où

$$\alpha = \frac{(1 + 2\eta_{\text{hs}})^2}{(1 - \eta_{\text{hs}})^4}, \quad (\text{B.14})$$

$$\beta = \frac{-6\eta_{\text{hs}} \left(1 + \frac{\eta_{\text{hs}}}{2}\right)^2}{(1 - \eta_{\text{hs}})^4}, \quad (\text{B.15})$$

$$\gamma = \frac{\eta_{\text{hs}}\alpha}{2}. \quad (\text{B.16})$$

Annexe C

Sélection de publications

Structural and magnetic properties of $\text{Fe}_x\text{-C}_{1-x}$ nanocomposite thin films

D. Babonneau,^{a)} J. Briatico, and F. Petroff

Unité Mixte de Physique CNRS/Thomson-CSF, UMR 137 CNRS, Laboratoire Central de Recherches, Domaine de Corbeville, 91404 Orsay Cedex, France

T. Cabioch and A. Naudon

Laboratoire de Métallurgie Physique, UMR 6630 CNRS, Université de Poitiers, UFR Sciences SP2MI, Téléport 2, Boulevard Marie et Pierre Curie, B.P. 30179, 86962 Futuroscope Chasseneuil Cedex, France

(Received 5 November 1999; accepted for publication 5 January 2000)

Iron-carbon nanocomposite thin films with iron concentrations ranging from 12 to 74 at. % were grown by ion-beam sputtering codeposition at different substrate temperatures. The microstructure of the films was characterized by transmission electron microscopy, atomic force microscopy, extended x-ray absorption fine structure, and grazing incidence small-angle x-ray scattering. A granular morphology consisting of body-centered-cubic iron-rich nanoparticles (2–5 nm in diameter and 3–8 nm in height with a relatively sharp size distribution) regularly distributed within a more or less graphitic matrix was obtained. Structural properties as well as magnetic ones were found to depend strongly on composition, substrate temperature, and postdeposition treatments (annealing or Ar^+ irradiation). The temperature dependence of the susceptibility exhibited a superparamagnetic response with blocking temperature in the range of 13–180 K. The maximum low-temperature (5 K) coercivity value obtained in this study was 850 Oe for the film with the lowest iron content ($x = 0.12$). The saturation magnetization was found to be reduced compared to the corresponding bulk value for pure $\alpha\text{-Fe}$, and increased with increasing substrate temperature. Otherwise, when increasing the iron content, a decrease in coercivity was observed in correlation with an increase in remanent magnetization. © 2000 American Institute of Physics. [S0021-8979(00)05407-4]

I. INTRODUCTION

Nanocomposite thin films, consisting of metallic nanoparticles buried in a host matrix, exhibit a wide variety of interesting properties in solid-state physics and have opened up many possibilities for their use in various technological applications.¹ For instance, composite systems comprising noble metal nanocrystals, such as Au, Ag, Cu, embedded in glass have received much attention in the field of optoelectronics because of their nonlinear optical properties.² Nanoparticles of magnetic transition metals (Fe, Co, Ni) embedded in either a metallic or insulating matrix are also of interest due to their peculiar magnetic and magnetotransport properties like enhanced coercivity,³ superparamagnetism,⁴ giant magnetoresistance,⁵ or tunnel magnetoresistance.⁶ For potential applications of such magnetic granular materials as high-density magnetic recording media, an appropriate choice of host material as well as precise control of the particle size and interparticle distance are both crucial.

Among the candidates that could serve as host materials to wrap ferromagnetic nanoparticles, carbon is particularly attractive. Indeed, quite recently, it has been demonstrated that nanocrystals can be encapsulated in graphitic nanocages, with the graphite coating providing protection against outside degradation (wear as well as corrosion or attack by concentrated acids) of the core material.⁷ Another important fea-

ture is that carbon can provide magnetic isolation between neighboring particles, which causes the reduction of interparticle exchange coupling.⁸ Thus, with regard to applications in the field of magnetic data storage, the wrapping graphite should act as a solid lubricant and protect the entrapped material from oxidation, but it also should reduce the media noise.

One common way to achieve encapsulation of metallic nanoparticles in graphite-like carbon is based on the so-called Krätschmer-Huffman arc-discharge method.⁹ It consists of establishing an electric arc between two electrodes in a helium atmosphere: the cathode is generally a pure graphite or tungsten rod while the anode is a graphite rod, drilled and packed with a selected metal.^{7,8} Unfortunately, the products so obtained are usually a heterogeneous mixture of different carbon structures (fullerenes, nanotubes, onions, graphite flakes, etc.), some encapsulating metallic nanoparticles and some not; moreover, this method provides little or no control over the particle size and size distribution. Another approach is to use the ion-beam sputtering technique in order to codeposit the metallic and carbon species to achieve the formation of a homogeneous, thin, smooth nanocomposite film. This method has been widely applied in the last years to the fabrication of cermets consisting of nanosized metallic clusters embedded in insulating matrices, like the $\text{Fe}_x\text{-(SiO}_2\text{)}_{1-x}$ system.¹⁰ More recently cosputtering has also been used successfully to synthesize $\text{Me}_x\text{-C}_{1-x}$ granular films, where Me is a metal showing a low mutual solubility with carbon such as Pd,¹¹ Ag,¹² or Cu.¹³ This results in a regular distribution of Me nanoparticles in a more or less

^{a)}Permanent address: Laboratoire de Métallurgie Physique, UMR 6630 CNRS, Université de Poitiers, UFR Sciences SP2MI, Téléport 2, Bd. Marie et Pierre Curie, BP 30179, 86962 Futuroscope Chasseneuil Cedex, France; electronic mail: david.babonneau@lmp.univ-poitiers.fr

graphitic matrix, the size of which can be controlled by varying the substrate temperature, the carbon concentration in the film, and/or by postdeposition treatments. Accordingly, Hayashi and co-workers proposed the Co-C and CoPt-C systems to be promising candidates for potential ultrahigh-density magnetic recording media.^{14,15} Finally, we recently presented initial results dealing with the cosputtering of carbon and iron and proposed that such a technique was powerful in obtaining thin films of ferromagnetic iron nanoparticles encapsulated in carbon nanocages.¹⁶

In this article, we describe in detail the fabrication, the structure, and the magnetic properties of $\text{Fe}_x\text{-C}_{1-x}$ nanocomposite thin films grown by cosputtering of an iron-graphite composite target. Structural properties have been investigated using complementary techniques including transmission electron microscopy (TEM) coupled with electron diffraction, atomic force microscopy (AFM), extended x-ray absorption fine structure (EXAFS), x-ray reflectometry, and grazing incidence small-angle x-ray scattering (GISAXS). Magnetic measurements have been performed using a superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer. The article is organized as follows: the experimental part containing sample preparation and characterization methods is reviewed in Sec. II. Structural characterizations of the $\text{Fe}_x\text{-C}_{1-x}$ films are reported in Sec. III and discussed as a function of the iron atomic fraction and substrate temperature during deposition. Magnetic properties are examined in Sec. IV since the morphology and microstructure of the nanocomposite material are varied. A summary and conclusions are presented in Sec. V.

II. EXPERIMENT

A. Sample preparation

Nanocomposite thin films may be synthesized by a variety of methods, including sol-gel processes, ion implantation, sputtering or evaporation codeposition, and sequential sputtering or pulsed laser deposition.¹ The thin films studied in this work were grown by ion-beam sputtering codeposition from single targets composed of a high-purity graphite disk (150 mm in diameter) on which high-purity iron platelets were placed. The iron concentration of the deposited films, in the range of 12–74 at. %, was varied by modifying the platelet width on the target from 2 to 12 mm. The base pressure in the deposition chamber was 5×10^{-5} Pa and sputtering was carried out in a 1×10^{-2} Pa argon atmosphere. The substrate temperature during the deposition process was varied between room temperature (RT) and 500 °C. Further on, the following notation is adopted to describe our samples as a function of the synthesis conditions: $\text{Fe}_x\text{-C}$ (T_s) where x is the atomic fraction of iron and T_s is the substrate temperature. Furthermore, subsequent to the codeposition process, some samples were annealed in an oven under vacuum, or irradiated with 100 keV argon ions using an ion implanter described in detail elsewhere.¹⁷

Fe-C thin films, with thicknesses typically in the 25–40 nm range, were grown on chemically cleaned Si substrates for x-ray, AFM, and magnetic measurements. For plane-view TEM observations, freshly cleaved NaCl substrates or

carbon-coated copper grids were used; the films deposited on NaCl were floated in purified water, and the resulting free-standing thin films were collected on microscope grids for analysis in the electron microscope. Cross-sectional TEM characterizations were achieved using thicker films (about 350 nm thick) deposited onto Si substrates. The observable areas were obtained by first mechanically cutting, polishing, and drilling the Si substrates down to some μm , and then by ion milling until the films were perforated.

B. Characterization methods

All the samples were first characterized by x-ray reflectometry with an apparatus using the angle-resolved dispersive mode¹⁸ in order to determine their thickness, t , critical angle, α_c , and density, ρ . The Fe atomic fraction $x = (\rho - \rho_C)/(\rho_{\text{Fe}} - \rho_C)$ was then obtained within an accuracy of $\Delta x = \pm 5 \times 10^{-2}$, with ρ_C and ρ_{Fe} being the measured densities for pure C and Fe ion-sputtered films, respectively. Low-magnification TEM and electron diffraction characterizations were performed with a JEOL 200CX microscope working at an acceleration voltage of 200 kV. A JEOL 3010 operating at 300 kV (point-to-point resolution of 0.14 nm) was used for high-resolution TEM (HRTEM) observations. AFM experiments were carried out in tapping mode with a Nanoscope Digital instrument for surface observations and roughness measurements. All the cosputtered Fe-C thin films were shown to be continuous and had smooth surfaces [less than 0.6 nm root mean square (rms) roughness].

Demixing of the iron and carbon was studied by means of EXAFS experiments performed at the LURE synchrotron facility on station D42. The beamline was configured with a Si(331) channel-cut monochromator with an energy resolution of 1 eV at the Fe K -absorption edge. The sizes, shapes, and separations of the nanoparticles were determined by GISAXS measurements carried out at LURE with the small-angle x-ray scattering (SAXS) setup of beamline D22 (see Ref. 19 for a detailed description). GISAXS is a relatively novel experimental technique that combines both grazing incidence and scattering at low angles.²⁰ It has been known for many decades that SAXS used in conventional transmission mode is a powerful tool to investigate electron density fluctuations on a mesoscopic scale. Thus, this nondestructive technique is well suited to the study of nanocomposite materials; however, it is limited when the nanoparticles are confined in the surface region of the sample. In order to overcome this, experiments are carried out close to the critical angle, α_c , for total external reflection: the result is a considerably enhanced surface sensitivity.²¹ The full potential of GISAXS is then obtained when it is coupled with very intense and highly collimated synchrotron radiation beams and two-dimensional (2D) detectors.²²

Finally, magnetic properties of the thin films were measured by a Quantum Design SQUID magnetometer with a magnetic field between ± 50 kOe applied either parallel or perpendicular to the plane of the films. The temperature dependence of the susceptibility was measured in the 5–300 K range under an external field of 100 Oe to determine the blocking temperature, T_B , above which the material is su-

perparamagnetic. Hysteresis loops were obtained at various temperatures in order to determine the coercivity, H_c , saturation magnetization, M_s , and remanent magnetization, M_r , of the samples.

III. STRUCTURAL CHARACTERIZATIONS

A. Transmission electron microscopy

The Fe–C system is almost immiscible under equilibrium conditions and the carbide phases reported are metastable at all temperatures with respect to graphite and its saturated solution in iron.²³ Consequently, phase separation is predictable between Fe and C during or after the codeposition process. The formation of metallic nanoparticles buried in a carbon matrix is then expected. As a typical example, Fig. 1(a) shows a plane-view TEM bright-field (BF) micrograph of a $\text{Fe}_{0.26}\text{-C}$ (500 °C) nanocomposite thin film with thickness $t=25.9$ nm. The film consists of nearly spherical nanometric dark grains randomly dispersed within a homogeneous background (bright regions). The average in-plane diameter of the nanograins, estimated by image processing, is $\langle \phi \rangle = 4.5$ nm with a fairly sharp size distribution (not shown) represented by a log-normal distribution function (with a geometric standard deviation $\sigma = 1.25$). The corresponding selected-area electron diffraction (SAED) pattern shown in Fig. 1(b) is a superposition of two sets of reflections: the innermost halo ring corresponds to the graphite (002) basal planes and arises from turbostratic graphite (the corresponding d spacing is found to be ~ 0.36 nm, slightly higher than that of bulk graphite $d_{002} = 0.338$ nm); the outermost rings can be indexed as those of body-centered-cubic (bcc) α -Fe crystallites (bulk equilibrium phase) with a mean lattice parameter $a = 0.291$ nm, close to the bulk value $a = 0.287$ nm for pure α -Fe. It is worth noting that the diffraction rings are quite broad due to the small grain size. However, this can also suggest the formation of amorphous-like or disordered structures. In particular, the small lattice expansion of iron crystallites most probably results from incorporation of small amounts of carbon as we proposed in Ref. 16. Figures 1(c) and 1(d) are dark field (DF) images obtained from the iron (110) and graphite (002) reflections, respectively. In Fig. 1(c), the shape and average size of the resolved crystallites are completely similar to those of the dark nanograins observed in the BF image [Fig. 1(a)]. On the other hand, the domains resolved in Fig. 1(d) are much smaller in size and their shape cannot be clearly defined. Consequently, from BF and DF imaging and SAED pattern analysis, we infer that the film is composed of iron-rich nanoparticles separated by graphite-like carbon boundaries. Moreover, as seen in Fig. 1(e), tilting the sample in the electron microscope shows a tendency for the Fe-rich particles to be aspherical in the out of plane direction of the layer, with preferential elongation along the thin film growth direction. This behavior suggests columnar growth as is also seen in Fig. 2 which shows a cross-sectional TEM BF micrograph of a $\text{Fe}_{0.58}\text{-C}$ (300 °C) sample with nominal thickness $t \sim 350$ nm. In the HRTEM image of the $\text{Fe}_{0.26}\text{-C}$ (500 °C) sample

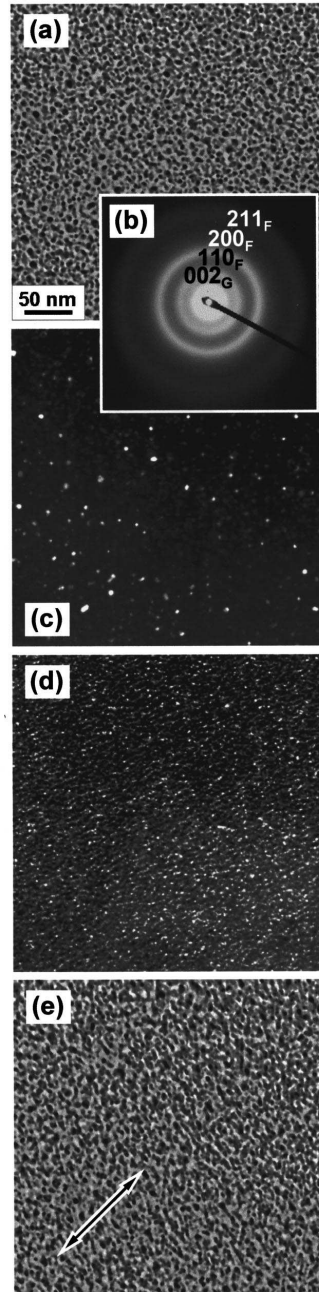


FIG. 1. Plane-view TEM micrographs of the $\text{Fe}_{0.26}\text{-C}$ (500 °C) sample. (a) BF image (tilt angle of 0°), (b) SAED pattern showing graphite (002) and iron (110), (200), and (211) reflections, (c) DF image from the iron (110) reflection, (d) DF image from the graphite (002) reflection, and (e) BF image at tilt angle of 45° (the tilt axis is indicated by the arrow).

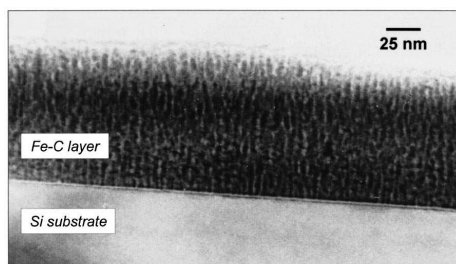


FIG. 2. Cross-sectional TEM micrograph of the $\text{Fe}_{0.58}\text{-C}$ (300 °C) sample showing evidence of columnar growth of the iron-rich nanoparticles separated by graphite-like carbon boundaries.

shown in Fig. 3, graphite-like C lattice fringes with approximately 0.36 nm spacing can be seen in the bright separation regions between the Fe-rich nanoparticles. The nanocomposite thin film in fact consists of disconnected metallic nanoparticles, which are insulated from their neighbors by the C phase. These particles are covered by poorly crystallized graphitic layers, with a fairly uniform thickness of carbon, and therefore can be considered to be encapsulated in distorted hollow carbon nanoparticles. This suggests that the structure of the graphitic C entrapping the Fe-rich particles is similar to that of carbon black particles, which are composed of small segments of graphitic sheets with d_{002} spacing in the 0.35–0.37 nm range.²⁴ Furthermore, it is interesting to note that the larger nanoparticles were generally coated with more graphitic layers than the smaller ones.

The influence of substrate temperature was checked by HRTEM in the range of RT–500 °C while keeping the iron concentration constant, i.e., $x=0.26$. It is worth noting that Fe and C phase separation was observed in as-sputtered samples even for the lowest T_s . The Fe-rich nanoparticles were always seen to be nearly round in the plane of the layer and completely isolated from each other by the carbon matrix. However, their average in-plane diameter dropped from ~ 4.5 nm at $T_s=500$ °C to ~ 2 nm at $T_s=\text{RT}$. Furthermore, a decrease in the intensity and a broadening of the graphite (002) ring were observed in the SAED patterns when going

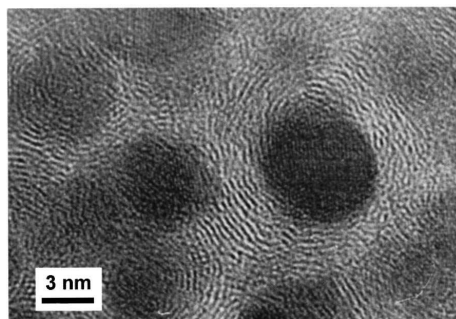


FIG. 3. Plane-view HRTEM micrograph of the $\text{Fe}_{0.26}\text{-C}$ (500 °C) sample. Disordered graphitic layers surround iron-rich particles.

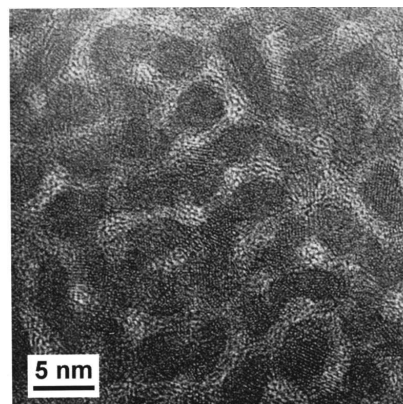


FIG. 4. Plane-view HRTEM micrograph of the $\text{Fe}_{0.74}\text{-C}$ (RT) sample with thickness $t=28.0$ nm. The percolation threshold is reached.

from $T_s=500$ °C to RT, indicating a lack of crystalline order in the carbon wrapping. It was also found that the contrast between the Fe-rich particles and the C matrix decreased with decreasing T_s .

To summarize Sec. II A, we conclude from TEM characterizations that the Fe–C cosputtered films with $x \leq 0.58$ mainly consist of columnar bcc Fe-rich nanoparticles well separated from each other by graphite-like carbon boundaries (when $T_s > 300$ °C) or just embedded in amorphous carbon (when $T_s < 300$ °C). Nevertheless, with increasing iron content up to 58%, the in-plane particle diameter increased while the separation regions between the particles decreased. Finally, as shown in Fig. 4, granular films with $x=0.74$ consisted of carbon grains dispersed within a connected network of iron-rich nanoparticles. The atomic fraction $x=0.74$ therefore corresponds to an iron concentration which is above the percolation threshold. In comparison with the products obtained by the conventional arc-discharge method, we observed that both Fe nanoparticles and C nanocages were very small in size and nonfaceted. The outer graphitic layers were continuously bent, leaving no gap between the C and Fe phases. Furthermore, although trace of face-centered-cubic (fcc) $\gamma\text{-Fe}$ (austenite) or carbide (such as cementite Fe_3C) phases cannot be ruled out within the resolution of our instrument, SAED pattern analysis showed that Fe was in the bcc phase. In spite of the nonequilibrium process in this case, such a result is in agreement with the Fe–C phase diagram.²³ Nevertheless, this is in strong contrast with the arc-discharge experiments since austenite and cementite formation is often reported in the literature.²⁵

B. Extended x-ray absorption fine structure

From TEM characterizations, we have evidence that phase separation in fact occurs in as-sputtered samples. Unfortunately, this technique does not allow one to assert that the embedded nanoparticles are pure bcc $\alpha\text{-Fe}$ particles without the inclusion of any carbon. In particular, since the C solubility in Fe is not exactly zero and due to the far-from-

3436 J. Appl. Phys., Vol. 87, No. 7, 1 April 2000

Babonneau et al.

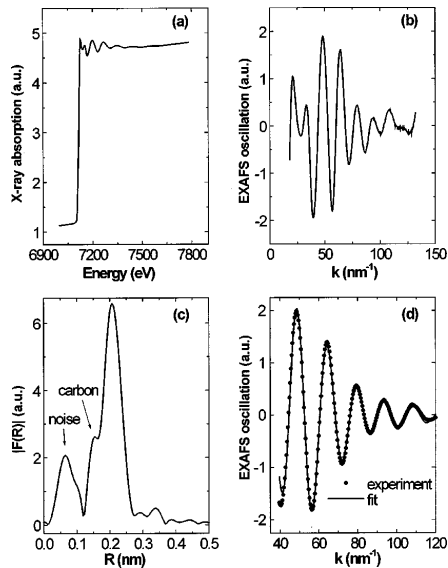


FIG. 5. Standard procedure for the EXAFS analysis. (a) X-ray absorption spectrum of the $\text{Fe}_{0.58}\text{-C}$ (300 °C) sample, (b) oscillations after background subtraction, (c) FFT of the oscillation, and (d) fit to the oscillations after Fourier filtering.

thermodynamical equilibrium processes that take place during ion-beam sputtering codeposition, one might expect the formation of metastable phases. In order to study the demixing of iron and carbon, we have performed EXAFS experiments in total electron yield mode at the K -absorption edge of Fe at 7.111 keV. The detection of electrons was achieved by an ionization chamber filled with He gas. Measurements were done at RT, but also at liquid nitrogen temperature (77 K) in order to reduce thermal disorder effects by using a cryostat working under a permanent He gas flow. The x-ray absorption spectra were analyzed using standard procedures.²⁶ The oscillations were fitted with the Round Midnight program²⁷ in order to obtain the effective number of neighbors, their distances, and the Debye–Waller factor. This Debye–Waller factor indicates the departure from the equilibrium position of the atoms and is a result of the sum of two contributions: crystallographic and thermal disorders

of the lattice. Figures 5(a)–5(d) show a typical x-ray absorption spectrum, extracted oscillations, fast Fourier transform (FFT), and Fourier-filtered oscillations, together with their fit, for the $\text{Fe}_{0.58}\text{-C}$ (300 °C) sample with $t \sim 350$ nm recorded at RT. In Fig. 5(c) as well as for all the other studied samples, we found two additional peaks at a distance $R < 0.2$ nm which are not present for the bulk α -Fe reference. The first one is due to noise, and the second one can be attributed to the presence of C atoms in the neighborhood of the Fe atoms. Table I shows the results obtained from fits for the $\text{Fe}_{0.58}\text{-C}$ (300 °C) sample at both RT and 77 K, and for a pure Fe foil at RT. At first, there is no major difference in the nanocomposite Fe–C film between the parameters obtained at low and high temperature within the uncertainty of the experiments. This indicates that the strong Debye–Waller factor is due to an intrinsic structural disorder of the Fe-rich nanoparticles. Such a result is thoroughly consistent with the broadening of the diffraction rings observed in the SAED patterns. Besides, in order to fit the peak mentioned above, simulations were performed by introducing an initial layer of C atoms. Finally, correct fits were obtained by introducing a number of first and second Fe neighbors and the corresponding distances that were different from those used for the Fe reference. Thus, the increase of the distance between the Fe first neighbors from 0.248 nm for bulk Fe to 0.250 nm for $\text{Fe}_{0.58}\text{-C}$ (300 °C) leads to an increase of the iron lattice parameter of roughly 1%, a result that is also in agreement with the SAED pattern analysis.

From EXAFS simulations, we found for all the Fe–C films that each Fe atom had one C neighbor on average. The question as to the exact location of these C atoms is still unanswered. Indeed, they could be surrounding the Fe-rich nanoparticles (corresponding to a small size effect), or they could be inside the nanoparticles (due to incomplete phase separation). In fact, the second solution seems to be more probable in explaining the necessity of introducing carbon atoms to fit the EXAFS signals since the number of carbon first neighbor atoms remains constant, whatever the iron concentration or the deposition temperature of the samples is. Since the particle diameter depends on these two parameters, if C atoms were located only at the surface, the ratio of C atoms (surface contribution) to Fe atoms (volume contribution) should vary from sample to sample, and it is not the case. Consequently, since C and Fe are not perfectly immiscible, we propose that the demixing of Fe and C is not com-

TABLE I. Parameters obtained from EXAFS fits for $\text{Fe}_{0.58}\text{-C}$ (300 °C) and for a pure Fe foil.

Sample	Temperature	Layer	Number/type of neighbors	Distance R to neighbors (nm)	Debye–Waller factor (nm)
$\text{Fe}_{0.58}\text{-C}$ (300 °C)	RT	1	0.7/C	0.195	0.004
		2	5.4/Fe	0.250	0.008
		3	5.5/Fe	0.267	0.013
$\text{Fe}_{0.58}\text{-C}$ (300 °C)	77 K	1	0.8/C	0.192	0.005
		2	6.75/Fe	0.250	0.010
		3	5.5/Fe	0.269	0.014
Fe reference	RT	1	8/Fe	0.248	0.001
		2	6/Fe	0.286	0.006

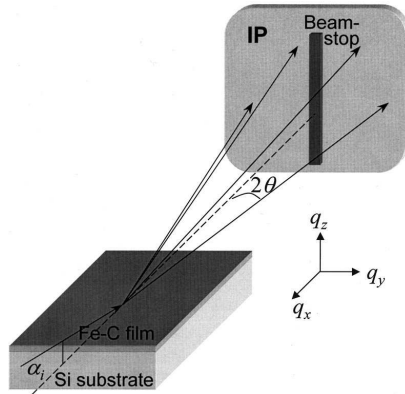


FIG. 6. Schematic drawing of the GISAXS geometry using a 2D detector (imaging plate). α_i is the angle of incidence of the x-ray beam which is close to the critical angle for total external reflection. 2θ is the scattering angle between the primary beam and the elastically scattered one.

plete. The Fe nanoparticles that lack crystal order are thus believed to contain a certain quantity of carbon as a metastable solid solution.

C. Grazing incidence small-angle x-ray scattering

As seen above, TEM measurements clearly show the granular morphology of the Fe-C cosputtered thin films with the great advantage of direct observation. However, TEM is a local method. On the other hand, we have to take into consideration the fact that TEM gives a projection of three-dimensional (3D) particle arrangement. Therefore, the measured average particle sizes and center-to-center distances may be different compared to the real 3D values. Furthermore, different sample preparations (plane-view and cross-sectional specimens) are needed to obtain in-plane and in-depth information. Consequently, since x-ray measurements can give statistical information without destroying the film, we have used GISAXS as a useful, additional, and complementary technique to TEM to study the morphology of the buried Fe-rich nanoparticles. A schematic drawing of the GISAXS geometry is shown in Fig. 6. The photon energy was set at 7 keV corresponding to a wavelength of $\lambda=0.177$ nm, i.e., under the Fe K -absorption edge in order to avoid the fluorescence of the Fe atoms. Good surface sensitivity was achieved by working under an angle of incidence close to the critical angle ($\alpha_i \approx \alpha_c$). Under these conditions, the penetration depth of the x-ray beam was approximately 30 nm so that the thin layers were fully irradiated and the scattering signal originated from typically 10^{12} nanoparticles. An imaging plate (IP) placed perpendicular to the incident beam approximately 500 mm behind the sample was used as a 2D detector. The scattered intensity I versus the scattering vector magnitude $q=(4\pi/\lambda)\sin\theta$ (where 2θ is the scattering angle between the primary beam and the elastically scattered one, as seen in Fig. 6) was then recorded in the (q_y, q_z) plane of the reciprocal space. It should be noted that a vertical beam stop, located around $q_y=0$, masked the total reflected beam

as well as the diffuse scattering arising from surface roughness. The scattering patterns were then corrected for absorption and refraction effects and treated with Action3D software.²⁸ The origin of the reciprocal space was determined from the direct and total reflected beam tracks recorded on the IP after exposure.

Figures 7(a)–7(e) are some representative GISAXS patterns of Fe_x-C (RT) thin films with $x=0.12, 0.26, 0.43, 0.58,$ and 0.74 , respectively. An interference maximum related to spatial correlation between the Fe-rich nanoparticles is clearly seen. Azimuthal scans around the sample surface normal showed no evidence of anisotropy in the (q_x, q_y) plane. In strong contrast, as seen in Fig. 7, the signal is always anisotropic in the (q_y, q_z) plane. This can be qualitatively understood by taking into account the columnar growth observed in TEM. From a quantitative point of view, it is possible to get information from SAXS patterns like the mean particle diameter $\langle\Phi_j\rangle$ and the mean center-to-center distance $\langle\Lambda_j\rangle$ (further on, $j=y$ corresponds to the in-plane direction while $j=z$ corresponds to the in-depth direction). From the corresponding mean values $\langle\Phi_j\rangle$ and $\langle\Lambda_j\rangle$, it is then possible to calculate the mean particle separation $\langle s_j \rangle$ using the relationship $\langle s_j \rangle = \langle \Lambda_j \rangle - \langle \Phi_j \rangle$. However, under grazing incidence,²⁹ the classical theory of SAXS is not sufficient to understand all phenomena in the scattering patterns. In GISAXS, the distorted-wave Born approximation³⁰ has to be used, and the scattered intensity versus q_j along direction j in fact is given by³¹

$$I(q_j) \propto T(\alpha_i) \times T(\alpha_f) \times P(q_j) \times S(q_j), \quad (1)$$

where T is the Fresnel transmittivity, $\alpha_{i,f}$ is the angle of incidence and exit, respectively, $P(q_j)$ is the form factor of the particles, and $S(q_j)$ is the structure factor of the assembly. By considering a monodisperse or slightly polydisperse hard-sphere model, $P(q_j)$ can be written as

$$P(q_j) \propto \left(\frac{3 \sin(q_j R_j) - q_j R_j \cos(q_j R_j)}{(q_j R_j)^3} \right)^2, \quad (2)$$

where R_j is the mean radius along direction j . The expression for $S(q_j)$ can be expressed within the Percus-Yevick approximation (see, for example, Ref. 32). Experimentally, $I(q_j)$ plots were obtained by integrating small sectors in the intensity map: we measured a series of scans for various polar angles φ_j with respect to the q_y axis. The mean center-to-center distance $\langle\Lambda_j\rangle$ was then evaluated from the relationship $\langle\Lambda_j\rangle = 2\pi/q_{j\max}$, where $q_{j\max}$ is the position of the interference maximum along direction j . The mean particle diameter $\langle\Phi_j\rangle$ was determined by fitting the data as well as by measuring a radius of gyration R_{gj} .³³

The variation in the mean size and mean center-to-center distance with the Fe content, and corresponding “aspect ratios” and mean separation are shown in Figs. 8(a)–8(c). Both nanoparticle diameters ($\langle\Phi_y\rangle$ and $\langle\Phi_z\rangle$) and interparticle distances ($\langle\Lambda_y\rangle$ and $\langle\Lambda_z\rangle$) increase with increasing x [Fig. 8(a)]. Furthermore, the in-depth values are higher than the in-plane ones, in agreement with TEM observations showing an aspherical shape out of the plane of the layer. In a general way, the in-depth to in-plane value ratios are close

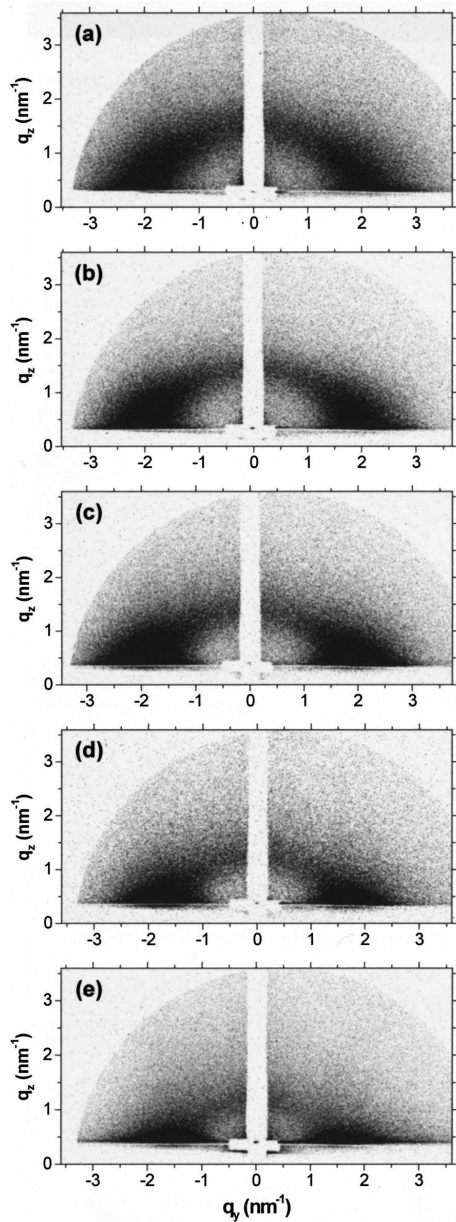


FIG. 7. GISAXS patterns of $\text{Fe}_x\text{-C}$ thin films cosputtered at $T_s = \text{RT}$. (a) $x = 0.12$, $t = 41.1$ nm, (b) $x = 0.26$, $t = 26.7$ nm, (c) $x = 0.43$, $t = 28.7$ nm, (d) $x = 0.58$, $t = 26.7$ nm, and (e) $x = 0.74$, $t = 28.0$ nm.

to 1.5 at low x values and increase with increasing x . The trend is more pronounced when T_s is at 300°C [Fig. 8(b)]. Consequently, the Fe-rich particles are elongated along the direction perpendicular to the film surface, i.e., along the direction of growth. In addition, $\langle s_y \rangle$ and $\langle s_z \rangle$ decrease linearly when x varies from 0.12 to 0.58 [Fig. 8(c)]. From x

$= 0.58$ to 0.74, however, $\langle s_y \rangle$ increases even though the percolation threshold is reached. This can be understood insofar as, in general, SAXS works especially well at low densities of particles, while problems may occur near or above the percolation threshold. The variation in $\langle \Lambda_y \rangle$, $\langle \Lambda_z \rangle$, $\langle \Phi_y \rangle$, and $\langle \Phi_z \rangle$ with the substrate temperature, while keeping the Fe content $x = 0.12$ constant, has also been investigated in Fig. 8(d). The values increase with increasing T_s , with the Fe-rich particles always having an elongated shape since $\langle \Phi_y \rangle < \langle \Phi_z \rangle$ whatever T_s is. On the other hand, the decrease in intensity along the ellipsoidal line when φ_j varies from 0° to 90° , as can be seen in Figs. 7(a)–7(e), may be explained if the size distribution is broader in the in-depth direction than in the in-plane one. Such a phenomenon is clearly visible at high x values and can be understood by comparing the typical length illuminated by the x-ray beam in the in-plane and in-depth directions (i.e., the sample length and the film thickness, respectively). Indeed, the mean distance between particles along the q_y axis is much smaller than the sample length probed by the x-ray beam (a few nm vs $\sim 10^7$ nm). On the other hand, the mean distance between particles along the q_z axis and the film thickness is not very different. Consequently, because of the relative lack of statistics, the scattered intensity along the q_z axis is weak in comparison with that along the q_y axis, especially at high x values for which both $\langle \Phi_z \rangle$ and $\langle \Phi_z \rangle / \langle \Phi_y \rangle$ are maximum.

D. Growth mechanism

Turning now to the growth mechanism that takes place during the codeposition process of the Fe–C films, it appears to be related to the immiscibility of Fe and C. It is known that the growth of Fe on amorphous substrates is three dimensional and follows a Volmer–Weber mechanism, whereas the growth of C occurs layer by layer following the so-called Frank–Van der Merwe mode.³⁴ Under these conditions, one might guess that the first stages of growth are dominated by the formation of Fe islands surrounded with carbon by surface diffusion of the incoming species. Such a surface diffusion, *a priori*, is isotropic and results in a homogeneous and isotropic distribution of Fe islands in the plane of the layer, as is normally observed. Under these conditions, the increase of the particle size with increasing T_s and x can be easily understood since (i) the diffusion length of metal atoms increases with increasing T_s and (ii) the diffusion distance defined as the distance needed for an iron atom to reach a neighboring Fe island decreases with increasing x . In both cases, the result is an increase of the catching radius of the individual islands and, consequently, of the island size. The columnar growth of Fe-rich nanoparticles then results from surface diffusion of further incoming Fe and C atoms and can be suppressed due to some concentration instabilities. At this time, we suspect that shape anisotropy is associated with, e.g., high in-plane compressive stresses and interfacial energy anisotropy. However, further work is necessary to assess the significance of all the possible contributions.

On the other hand, during the codeposition experiments, some C atoms can be adsorbed on the growing Fe particles. Since the solubility of C in Fe is weak, most of these C

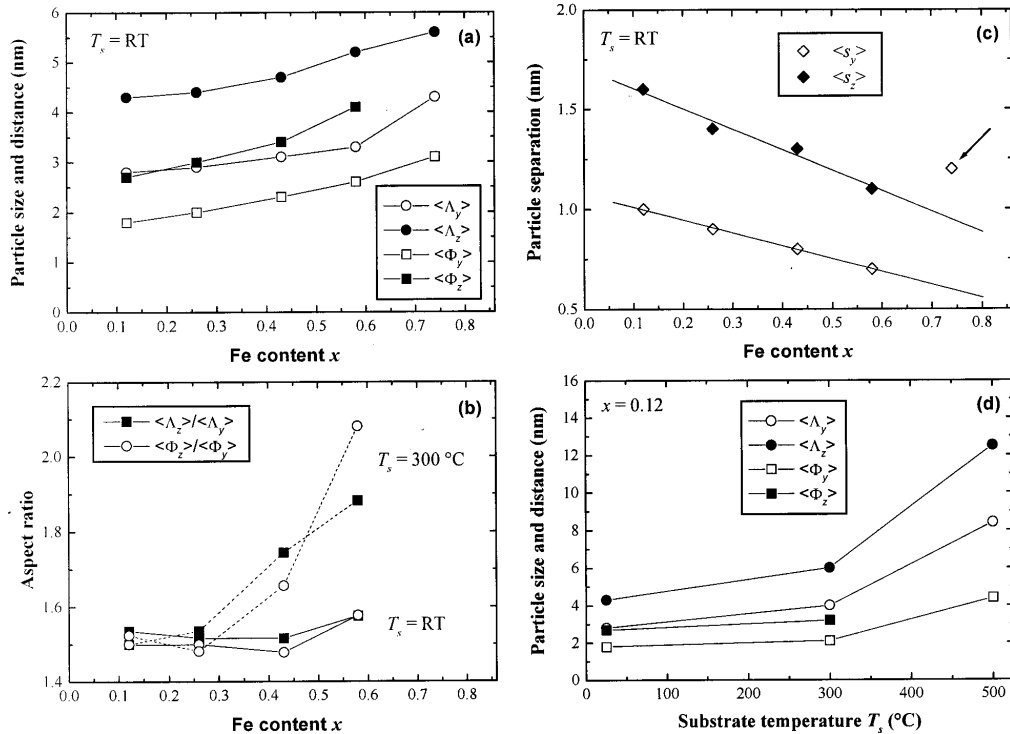


FIG. 8. Morphological parameters obtained from the GISAXS analysis. Variation as a function of the iron content x of the (a) size $\langle \Phi_j \rangle$ and center-to-center distance $\langle \Lambda_j \rangle$, (b) $\langle \Lambda_z \rangle / \langle \Lambda_y \rangle$ and $\langle \Phi_z \rangle / \langle \Phi_y \rangle$ ratios, and (c) particle separation $\langle s_j \rangle$. (d) Variation of the size $\langle \Phi_j \rangle$ and center-to-center distance $\langle \Lambda_j \rangle$ as a function of the substrate temperature T_s .

atoms are ejected from the metal phase and then can diffuse through the Fe. It is now well documented that Fe is an active catalyst for the formation of graphite³⁵ or the growth of carbon fibers³⁶ at low temperatures. The adsorbed and ejected C atoms thus can precipitate at the Fe/C interface and disordered graphite layers can grow and curve along the Fe particles to reduce the free energy of the system. Such an "adsorption-diffusion-precipitation" mechanism would be similar to the "dissolution-diffusion-precipitation" mechanism already found in the metal-mediated crystallization of amorphous Si, Ge, and C.³⁷ Under these conditions, the total number of C atoms adsorbed on the surface of a growing Fe column scales with the square of the column diameter Φ_y . However, the circumference of a column scales with Φ_y . For this reason, the number of C atoms available to engage one Fe column increases linearly with increasing Φ_y , resulting in an increase of the number of wrapping layers, as is observed. Furthermore, as for a possible metastable solubility limit of C in Fe, the solubility of graphite in liquid iron at 1200 $^\circ\text{C}$ is estimated to be 4.37 wt. %.²³ Therefore, by taking into account the fact that growth is realized far from thermodynamical equilibrium, we suggest that some adsorbed C atoms may have remained trapped in the Fe phase, as is revealed by the EXAFS experiments. Thin films consisting of elongated Fe-rich nanoparticles homogeneously distrib-

uted within a more or less graphitic matrix are finally obtained. It is worth noting that, in contrast to arc-discharge deposition, the size and spacing of the metallic particles in the carbon matrix can be controlled here by varying the iron content x and substrate temperature T_s .

IV. MAGNETIC PROPERTIES

As pointed out in Sec. I, the study of the magnetic properties of nanocomposite thin films is of interest since these materials have potential applications as advanced magnetic recording media. Furthermore, it opens up a new avenue for investigating their microstructure. As a typical example, the magnetic susceptibility χ versus temperature and magnetization M versus field plots for the $\text{Fe}_{0.26}\text{-C}$ (RT) sample are shown in Figs. 9(a) and 9(b). The external magnetic field H was applied parallel to the plane of the film. $\chi(T)$ data were collected both after zero-field cooling (ZFC) and field cooling (FC) in a field of 100 Oe. The temperature during the $M(H)$ measurements was 5 K. Both the T dependence of $\chi(T)$ and H dependence of $M(H)$ are characteristic of fine particle magnetism.³⁸ A peak in the susceptibility is reached at T_B , the blocking temperature, above which the relaxation times of the particles become shorter than the characteristic measuring time of the instrument. For $T > T_B$, the particles ap-

3440 J. Appl. Phys., Vol. 87, No. 7, 1 April 2000

Babonneau et al.

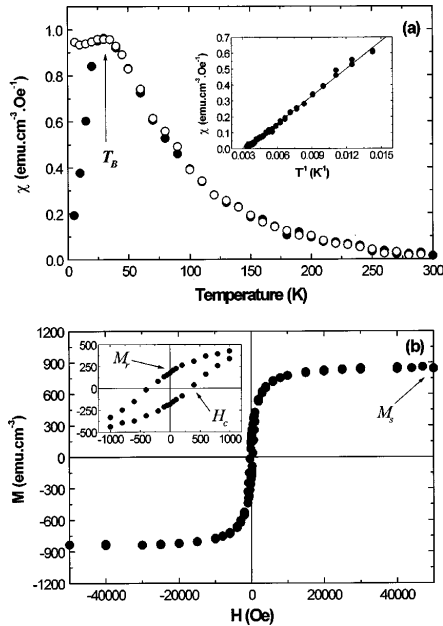


FIG. 9. (a) Magnetic susceptibility as a function of temperature for the $\text{Fe}_{0.26}\text{-C}$ (RT) sample measured both under ZFC (open circles) and FC (closed circles) conditions in a field of 100 Oe. (b) Magnetization vs magnetic field plot at $T = 5$ K.

pear to be paramagnetic due to the rapid rotation of their moments and the hysteresis loops (not shown) exhibit zero remanence and coercivity. In this region, under the assumption of weak interparticle interactions, $M(H)$ can be described by a Langevin function, typical for granular systems revealing superparamagnetism,

$$M = M_s \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - M_s \frac{k_B T}{\mu H}, \quad (3)$$

where $\mu (= M_s V)$ is the magnetic moment of a single particle with volume V , M_s is the saturation magnetization, and k_B is the Boltzmann constant. The fitted value of V at 290 K for the $\text{Fe}_{0.26}\text{-C}$ (RT) sample is $V = 2.43 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$, from which we evaluate the so-called "volume diameter," i.e., the diameter of a sphere having the same volume as the particle: $\langle \Phi_{\text{Langevin}} \rangle = 3.6 \text{ nm}$. Furthermore, one can derive from Eq. (3) that a Curie-type law can describe the susceptibility measured in the low-field limit:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{M_s^2 \langle V \rangle}{3 k_B T}, \quad \text{for } k_B T > \mu H, \quad (4)$$

where M_s can be obtained from the $M(H)$ curve presented in Fig. 9(b), and $\langle V \rangle$ is the average magnetic particle volume. The linear dependence of $\chi(T^{-1})$ at high temperature is demonstrated in the inset of Fig. 9(a), with the average magnetic particle volume diameter $\langle \Phi_{\text{Curie}} \rangle = 4.0 \text{ nm}$ being determined using relation (4). It is interesting to note that the values $\langle \Phi_{\text{Langevin}} \rangle$ and $\langle \Phi_{\text{Curie}} \rangle$ are, together, in good agree-

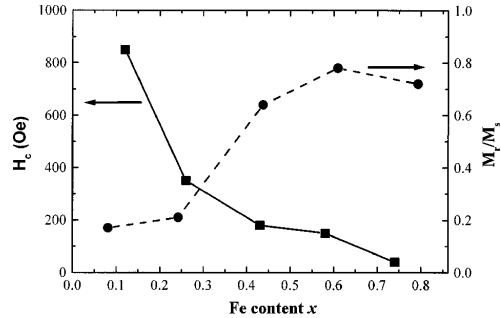


FIG. 10. Variation of the low-temperature coercivity (squares) and squareness (circles) with iron content for films deposited at $T_s = \text{RT}$.

ment within the uncertainty of the measurements; however, the structural size was found to be $\langle \Phi_{\text{GISAXS}} \rangle = 2.3 \text{ nm}$. Such a difference between the magnetic and structural size suggests that the magnetic particles in fact are slightly coupled: weak magnetic interactions probably exist because of insufficient particle segregation and magnetic isolation ($\langle s \rangle \approx 1 \text{ nm}$ for this sample).

The blocking temperature also offers information since T_B should satisfy the relation,

$$T_B = \frac{K \langle V \rangle}{\ln(\tau_{\text{SQUID}} / \tau_0) k_B} \approx \frac{K \langle V \rangle}{25 k_B}, \quad (5)$$

where K is the total magnetic anisotropy energy per unit volume, τ_{SQUID} is the characteristic measuring time of the instrument ($\sim 10 \text{ s}$), and τ_0 is related to the natural frequency of gyromagnetic precession ($\sim 10^{-9} - 10^{-13} \text{ s}$). The value of T_B is taken to be the point at which the ZFC and FC measurements separate. For the $\text{Fe}_{0.26}\text{-C}$ (RT) sample, with $T_B = 31 \text{ K}$ and $\langle \Phi_{\text{GISAXS}} \rangle = 2.3 \text{ nm}$, we obtain $K \approx 1.7 \times 10^7 \text{ ergs/cm}^3$. It should be noted that this value of K is found to be far in excess of the value of the magnetocrystalline anisotropy energy K_1 for bulk Fe ($K_1 \approx 5 \times 10^5 \text{ ergs/cm}^3$). Nevertheless, K is similar to that of Fe-based granular systems studied in previous work,¹⁰ for which it was apparent that the total anisotropy energy was dominated by contributions (e.g., stress, shape, and surface) other than magnetocrystalline anisotropy. For the $\text{Fe}_{0.12}\text{-C}$ (RT) sample, using the value $T_B = 13 \text{ K}$ deduced from the corresponding $\chi(T)$ plot, the magnetic volume diameter $\langle \Phi_{\text{SQUID}} \rangle = 1.7 \text{ nm}$ was determined by assuming K to be independent of the iron content x . For this sample the structural volume diameter was found to be $\langle \Phi_{\text{GISAXS}} \rangle = 2.1 \text{ nm}$, in agreement with the magnetic one. It is thus suggested that the coupling between magnetic particles decreases with decreasing iron content, i.e., with increasing particle separation, as is normally expected.

Below T_B the susceptibility becomes irreversible. In this region, the magnetic particle moments are frozen, giving a finite coercivity, H_c , and remanent magnetization, M_r , as seen in Fig. 9(b). Figure 10 shows the iron content dependence of the coercivity obtained from the in-plane $M(H)$ measurements at $T = 5 \text{ K}$ for thin films grown at $T_s = \text{RT}$.

TABLE II. Effects of deposition temperature and subsequent annealing (400 °C for 1 h) on structural and magnetic properties of Fe_{0.26}-C samples (H_c , M_s , and S were measured at $T=5$ K).

T_s	Treatment	$\langle\Phi_y\rangle$ (nm)	$\langle\Phi_z\rangle$ (nm)	$\langle s_y \rangle$ (nm)	$\langle s_z \rangle$ (nm)	T_B (K)	H_c (Oe)	M_s (emu/cm ³)	S
RT	As deposited	2.0	3.0	0.9	1.4	31	350	840	0.21
500 °C	As deposited	4.4	6.6	4.0	5.9	180	430	1380	0.41
500 °C	Annealed	4.4	6.7	4.1	6.0	170	420	1760	0.45

For $x=0.12$, the hysteresis loop shows a quite large coercivity of 850 Oe as compared with pure α -Fe thin films (~ 10 Oe). Nevertheless, the coercivity decreases rapidly as the iron content is increased. Above $x=0.58$ the percolation threshold is reached and H_c drops to near its bulk value. Also shown in Fig. 10 is the variation of the squareness S , defined by the ratio M_r/M_s , as a function of x . Considering the granular material to be an assembly of noninteracting single domain particles with easy axes randomly oriented, S is expected to be 0.5.³⁹ A squareness above 0.5, like we obtain for $x \geq 0.43$, can be considered to signal the presence of ferromagnetic interactions between magnetic particles. For $x \leq 0.26$, however, $S < 0.5$; at this time, we can only speculate on reasons for the deviation of S from the theoretical value. Such a phenomenon could especially be understood when taking into account the elongated shape of the Fe-rich particles along the film growth direction while the magnetic field was applied parallel to the plane of the films. However, measurements carried out over the Fe_{0.12}-C (RT) sample with the magnetic field applied either parallel or perpendicular to the plane of the film showed that, although magnetic interactions are minimized when $x=0.12$, the easy magnetic axis is always in the plane of the film. In general, interaction effects (dipolar or exchange) in magnetic materials are a complex problem, and beyond the scope of this article. However, recent calculations⁴⁰ showed that dipolar interaction effects decrease both the remanence and coercivity, whereas exchange coupling was predicted to enhance the remanence and coercivity. Nevertheless, our results show that, with increasing x , an increase in H_c is correlated with a decrease in S . Such a phenomenon may be qualitatively understood in terms of a competition between dipolar and exchange interaction effects.

In Table II are listed the structural and magnetic parameters for Fe_{0.26}-C films grown at $T_s = \text{RT}$ and 500 °C. It can be seen that $M_s = 840$ emu/cm³ at low T_s and rises to $M_s = 1380$ emu/cm³ at $T_s = 500$ °C. These values are reduced compared to the corresponding $M_s = 1750$ emu/cm³ for bulk Fe. Such a deviation can be explained by the presence of carbon atoms in solid solution in the Fe phase, as demonstrated by the EXAFS experiments. A further explanation

can be attributed to finite-size effects and possibly Fe-C bonds at the Fe/C interface. Indeed, a large fraction of the atoms in nanoparticles are surface atoms. Moreover, raising T_s yields to the growth of larger particles with surface effects being less significant and better segregation of the Fe and C atoms at the Fe-rich particle surface. Consequently, we observe that M_s approaches the bulk value with increasing T_s . In the same way, it is interesting to note that the bulk value is reached in the case of the Fe_{0.26}-C (500 °C) sample upon annealing at 400 °C for 1 h, while the corresponding structural parameters remain unchanged. This suggests precipitation of carbon previously dissolved in the metal. Also seen in Table II is that T_B is positively correlated to T_s , in full agreement with the essential feature of relation (5) that T_B is proportional to the volume of the particles. Furthermore, also in correlation with the particle growth arising from enhanced surface diffusion in the films grown at high T_s , we observe an increase in low-temperature coercivity, H_c , and squareness, S .

Finally, the influence of postdeposition argon irradiation on the magnetic properties has been checked in the case of a Fe_{0.43}-C (300 °C) sample with thickness $t=26.0$ nm. In a previous GISAXS study,⁴¹ we have observed a striking evolution after irradiation with Ar⁺ ions with energy of 100 keV: the morphology of the nanoparticles evolved dramatically since not only their shape became spherical but also their size and separation increased by a factor of ~ 2 (see Table III). Figures 11(a) and 11(b) show that the irradiation also induces evolution as far as the magnetic properties are concerned. Notice that the magnetic parameters in Figs. 11(a) and 11(b) are also shown in Table III for a comparison with the structural ones. Consistent with the substrate temperature effects (Table II), the increase in T_B , H_c , and S after Ar⁺ irradiation is also correlated with particle growth, which is in this case the result of enhancement of the defect density, vacancy mobility, and atom diffusion length generated by ballistic effects in the displacement cascades. On the other hand, the decrease in M_s may be explained by the formation of a Fe-C solid solution as a metastable phase due to local annealing, commonly called a thermal spike, and rapid quenching that occurs under such Ar⁺ irradiation.

TABLE III. Effects of 100 keV Ar⁺ irradiation on structural and magnetic properties of the Fe_{0.43}-C (300 °C) sample with thickness $t=26.0$ nm (H_c , M_s , and S were measured at $T=6$ K).

T_s (°C)	Treatment	$\langle\Phi_y\rangle$ (nm)	$\langle\Phi_z\rangle$ (nm)	$\langle s_y \rangle$ (nm)	$\langle s_z \rangle$ (nm)	T_B (K)	H_c (Oe)	M_s (emu/cm ³)	S
300	As deposited	2.6	3.5	1.6	2.1	23	60	830	0.24
300	Irradiated	7.1	7.1	3.1	3.1	220	410	540	0.72

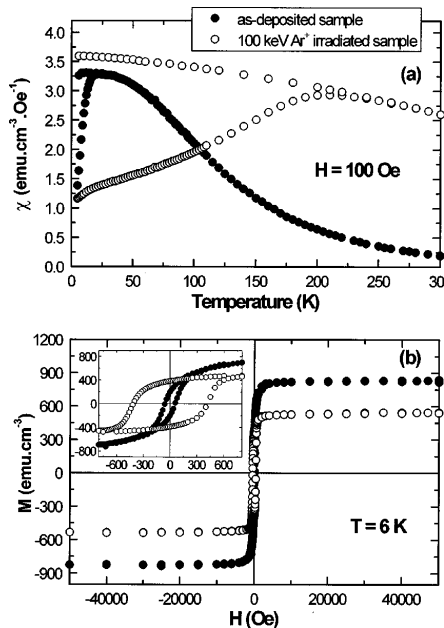


FIG. 11. Effects of 100 keV Ar^+ irradiation on the magnetic properties of the $\text{Fe}_{0.43}\text{-C}$ (300 °C) sample with thickness $t = 26.0$ nm.

V. SUMMARY AND CONCLUSION

In summary, we have studied the microstructure and magnetic properties of cosputtered $\text{Fe}_x\text{-C}_{1-x}$ nanocomposite thin films with x in the range of 0.12–0.74. Our results are in good qualitative agreement with the data reported by other groups^{14,42} on the Co–C system, except for the fact that post-deposition treatments (e.g., annealing) are not necessary to achieve (i) the phase separation between Fe and C (however incomplete, especially at low T_s , as revealed by EXAFS experiments) and (ii) the formation Fe-rich nanoparticles in the bcc bulk equilibrium phase. TEM and GISAXS experiments reveal in a complementary way that the microstructure of the films depends strongly on both the iron content and the substrate temperature. As a general rule, the as-deposited films are composed of disconnected metallic α -Fe nanoparticles, with the shape elongated along the film growth direction, and embedded in a more or less graphitized C matrix. The particle size can be controlled in the range of 2–5 nm in diameter and 3–8 nm in height, with the elongated shape resulting from surface diffusion of the Fe and C atoms during codeposition. For films grown with $T_s > 300$ °C, graphite-like carbon boundaries may form between the Fe-rich particles through iron-mediated crystallization of the carbon phase following an adsorption-diffusion-precipitation mechanism. The Fe–C granular films exhibit a superparamagnetic response typical of fine particle magnetism, with magnetic hysteresis observed only at temperatures $T < T_B$ where T_B is in the range of 13–180 K. The largest coercivity of 850 Oe was obtained in the film with the lowest iron content ($x = 0.12$). Like the structural properties, the mag-

netic ones are found to depend critically on the composition and deposition temperatures as well as on postdeposition treatments (annealing and Ar^+ irradiation). In this context, interparticle interactions play an essential role and modify the magnetic properties considerably.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge C. Fayoux for his help during the thin film codepositions, M.-F. Denanot for performing TEM observations, and J.-C. Girard for AFM measurements. They also wish to thank the technical staff of LURE-DCI for assistance with the GISAXS and EXAFS experiments, and would like to express their special thanks to O. Lyon and A. Traverse. One of the authors (J.B.) acknowledges support by the EEC.

- ¹For a review, see, for example, *Physical Phenomena in Granular Materials*, edited by G. D. Cody, T. H. Geballe, and P. Sheng, Materials Research Society Symposia Proceedings No. 195 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1990).
- ²R. Serna, J. M. Ballesteros, J. Solis, C. N. Afonso, D. H. Osborne, R. F. Haglund, Jr., and A. K. Petford-Long, *Thin Solid Films* **318**, 96 (1998).
- ³C. L. Chien, *J. Appl. Phys.* **69**, 5267 (1991).
- ⁴C. P. Bean and J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30**, 120S (1959).
- ⁵A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992); J. Q. Xiao, J. S. Jiang, and C. L. Chien, *ibid.* **68**, 3749 (1992).
- ⁶H. Fujimori, S. Mitani, and S. Ohnuma, *Mater. Sci. Eng.*, B **31**, 219 (1995); J. Inoue and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **53**, R11927 (1996).
- ⁷R. S. Ruoff, D. C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra, and S. Subramoney, *Science* **259**, 346 (1993); Y. Saito, *Carbon* **33**, 979 (1995); J. Jiao and S. Seraphin, *J. Appl. Phys.* **83**, 2442 (1998).
- ⁸J. J. Host, J. A. Block, K. Parvin, V. P. Dravid, J. L. Alpers, T. Sezen, and R. LaDuca, *J. Appl. Phys.* **83**, 793 (1998).
- ⁹W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature (London)* **347**, 354 (1990).
- ¹⁰G. Xiao and C. L. Chien, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1280 (1987); S. H. Liou and C. L. Chien, *ibid.* **52**, 512 (1988).
- ¹¹A. Carl, G. Dumpich, and E. F. Wassermann, *Phys. Rev. B* **50**, 7838 (1994).
- ¹²D. Babonneau, T. Cabioch, A. Naudon, J.-C. Girard, and M.-F. Denanot, *Surf. Sci.* **409**, 358 (1998).
- ¹³T. Cabioch, A. Naudon, M. Jaouen, D. Thiaudière, and D. Babonneau, *Philos. Mag. B* **79**, 501 (1999).
- ¹⁴T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita, and S. Umemura, *Nature (London)* **381**, 772 (1996); J.-J. Delaunay, T. Hayashi, M. Tomita, and S. Hirono, *J. Appl. Phys.* **82**, 2200 (1997).
- ¹⁵J.-J. Delaunay, T. Hayashi, M. Tomita, S. Hirono, and S. Umemura, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3427 (1997).
- ¹⁶D. Babonneau, T. Cabioch, M.-F. Denanot, and A. Naudon, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 800 (1999).
- ¹⁷J. Chaumont, F. Lalu, M. Salome, A. M. Lamoise, and H. Bernas, *Nucl. Instrum. Methods* **189**, 193 (1981).
- ¹⁸A. Naudon, J. Chihab, P. Goudeau, and J. Mimault, *J. Appl. Crystallogr.* **22**, 460 (1989).
- ¹⁹J. M. Dubuisson, J. M. Dauvergne, C. Depautex, P. Vachette, and C. E. Williams, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **246**, 636 (1986).
- ²⁰J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, and P. Georgopoulos, *J. Appl. Crystallogr.* **22**, 528 (1989); J. R. Levine, J. B. Cohen, and Y. W. Chung, *Surf. Sci.* **248**, 215 (1991).
- ²¹A. Naudon and D. Thiaudière, *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 822 (1997); M. Schmidbauer, Th. Wiebach, H. Raidt, M. Hanke, R. Köhler, and H. Wawra, *Phys. Rev. B* **58**, 10523 (1998).
- ²²D. Babonneau, A. Naudon, D. Thiaudière, and S. Lequien, *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 226 (1999).
- ²³J. Chipman, *Metall. Trans.* **3**, 55 (1972).
- ²⁴R. D. Heidenreich, W. M. Hess, and L. L. Ban, *J. Appl. Crystallogr.* **1**, 1 (1968).
- ²⁵Y. Saito et al., *Chem. Phys. Lett.* **212**, 379 (1993); Y. Yosida, S. Shida, T.

- Ohsuna, and N. Shiraga, *J. Appl. Phys.* **76**, 4533 (1994); J. Jiao, S. Seraphin, X. Wang, and J. C. Withers, *ibid.* **80**, 103 (1996); J. J. Host, M. H. Teng, B. R. Elliott, J.-H. Hwang, T. O. Mason, D. L. Johnson, and V. P. Dravid, *J. Mater. Res.* **12**, 1268 (1997).
- ²⁶A. Traverse, S. Pizzine, S. Andrieu, A. Fontaine, and M. Piecuch, *Surf. Sci.* **319**, 131 (1994).
- ²⁷A. Michalowicz, *Logiciels pour la Chimie*, edited by Société Française de Chimie (1991), p. 102.
- ²⁸B. Kutsch, O. Lyon, M. Schmitt, M. Mennig, and H. Schmidt, *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 948 (1997).
- ²⁹G. H. Vineyard, *Phys. Rev. B* **26**, 4146 (1982).
- ³⁰S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, *Phys. Rev. B* **38**, 2297 (1988).
- ³¹M. Rauscher, T. Salditt, and H. Spohn, *Phys. Rev. B* **52**, 16855 (1995).
- ³²J. S. Pedersen, *J. Appl. Crystallogr.* **27**, 595 (1994).
- ³³A. Naudon, D. Babonneau, D. Thiaudière, and S. Lequien, *Phys. B* (to be published).
- ³⁴J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Handbücken, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 399 (1984).
- ³⁵A. Oya and S. Otani, *Carbon* **17**, 131 (1979).
- ³⁶A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama, *J. Cryst. Growth* **32**, 335 (1976).
- ³⁷T. J. Konno and R. Sinclair, *Philos. Mag. B* **71**, 163 (1995); **71**, 179 (1995); R. Lamber, N. Jaeger, and G. Schultz-Ekloff, *Surf. Sci.* **197**, 402 (1988); T. J. Konno and R. Sinclair, *Acta Metall. Mater.* **43**, 471 (1995).
- ³⁸C. L. Chien, in *Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials*, edited by G. C. Hadjipanayis and G. A. Prinz (Plenum, New York, 1991), p. 477.
- ³⁹E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **240**, 599 (1948).
- ⁴⁰M. El-Hilo, R. W. Chantrell, and K. O'Grady, *J. Appl. Phys.* **84**, 5114 (1998).
- ⁴¹D. Babonneau, A. Naudon, T. Cabioch, and O. Lyon, *J. Appl. Crystallogr.* (to be published).
- ⁴²J.-J. Delaunay, T. Hayashi, M. Tomita, and S. Hirono, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **36**, 7801 (1997); H. Weinforth, Ch. Somsen, B. Rellinghaus, A. Carl, E. F. Wassermann, and D. Weller, *IEEE Trans. Magn.* **34**, 1132 (1998); M. Yu, Y. Liu, and D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* **85**, 4319 (1999); T. J. Konno, K. Shoji, K. Sumiyama, and K. Suzuki, *J. Magn. Magn. Mater.* **195**, 9 (1999).

Evidence for a self-organized growth in granular Co/Al₂O₃ multilayers

D. Babonneau,^{a)} F. Petroff,^{b)} J.-L. Maurice, F. Fettaï,^{c)} and A. Vaurès
*Unité Mixte de Physique CNRS/Thomson-LCR, UMR 137, Domaine de Corbeville,
 91404 Orsay Cedex, France*

A. Naudon

*Laboratoire de Métallurgie Physique, UMR6630 CNRS, Université de Poitiers, UFR Sciences SP2MI,
 Téléport 2, Bd Marie et Pierre Curie, BP 30179, 86962 Futuroscope Chasseneuil Cedex, France*

(Received 8 October 1999; accepted for publication 22 March 2000)

By sequential deposition of thin layers of cobalt and alumina by sputtering, we have fabricated granular multilayers consisting of successive planes of nanosized cobalt clusters separated by alumina along the growth direction. Combining grazing-incidence small-angle x-ray scattering and transmission electron microscopy experiments, we show that, in a given range of thickness, the vertical arrangement of clusters from plane to plane is not random but shows a topology-induced self-organization. © 2000 American Institute of Physics. [S0003-6951(00)01620-X]

New materials based on nanosized metal or semiconductor clusters, also called quantum dots, have attracted much attention in recent years due to their fundamental interest as well as their potential applications in many technological areas ranging from single electron devices to advanced magnetic recording media. There is an increasing need for materials with a high spatial density of clusters with well defined sizes and spacings. In the field of semiconductors for example, self-organized quantum-dot superlattices are currently fabricated using strained growth.^{1,2}

A common method to fabricate materials consisting of nanosized *metallic* clusters embedded in insulating matrix, usually called cermets or granular solids,³ is cosputtering or coevaporating the metal and the insulator on a suitable substrate. It usually results in a random distribution of clusters in the matrix, and the cluster sizes are controlled by varying the substrate temperature and/or postgrowth annealing. An alternative approach is to use a sequential deposition process and take advantage of the three-dimensional (3D) growth of most of the transition and noble metals on insulators resulting from their large difference of surface energies.⁴

In this letter, we report on the structural characterization of Co/Al₂O₃ granular multilayers prepared by sequential deposition, using transmission electron microscopy (TEM), low-angle x-ray diffraction, and grazing-incidence small-angle x-ray scattering (GISAXS). We demonstrate that these multilayers, consisting of planes of Co clusters separated by continuous Al₂O₃ layers, exhibit unique structural properties in a certain range of thickness. In marked contrast with conventional cermets, the Co clusters exhibit a well defined in-plane local order as well as a vertical organization induced by the growth mode.

Co/Al₂O₃ multilayers were grown by radio-frequency (rf) sputtering on Si(001) substrates held at room tempera-

ture. Before sequential deposition of Co and Al₂O₃, a 5 nm Al₂O₃ buffer layer was deposited on Si resulting in a very smooth starting surface [less than 0.2 nm root-mean-square (rms) roughness as checked by atomic force microscopy]. The Ar pressure during deposition was 4 mTorr and typical deposition rates were 0.01 and 0.04 nm/s for Co and Al₂O₃, respectively. Cross-section transmission electron microscopy (TEM) experiments were performed using a Topcon 002B microscope operating at 200 kV, with a spatial resolution of 0.18 nm. GISAXS experiments were carried out with the small-angle scattering setup of beamline D22 at the LURE synchrotron facility.⁵ Details on the GISAXS technique have been published elsewhere, where it was shown that using a grazing incidence geometry a considerably enhanced surface sensitivity can be obtained.⁶ The GISAXS patterns presented here were recorded with an imaging plate (IP) employed as a two-dimensional (2D) detector, using a wavelength of $\lambda=0.177$ nm. The sample-to-detector distance was fixed at 500 mm, the beam size was 1×0.1 mm² (width and height respectively), and the illuminated area was about 10 mm². The angle of incidence was $\alpha_i=0.373^\circ$ and the penetration depth of x rays was around 120 nm. The origin of the reciprocal space was determined from the direct and reflected beam footprints recorded on the IP after the exposure. The scattering spectra were then corrected for absorption and refraction effects⁷ and the scattering vector \mathbf{q} was decomposed as follows: $\mathbf{q}=\mathbf{q}_y+\mathbf{q}_z$, where \mathbf{q}_y and \mathbf{q}_z are the horizontal and vertical components, respectively, and the modulus of \mathbf{q} is $q=(4\pi/\lambda)\sin\theta$ (where θ is half the scattering angle between the primary and the scattered radiation).

The growth by rf sputtering of Co on amorphous Al₂O₃ has been investigated recently by Morawe and Zabel⁸ and our group.⁹ We have shown that Co forms well separated and nearly spherical crystalline clusters with diameters ranging from 0.8 to 4.5 nm when the nominal (deposited) Co thickness increases from 0.2 to 1 nm. As one might guess, sequential deposition of thin (<1 nm) Co layers and thicker Al₂O₃ layers produces a granular multilayer, which appears as planes of Co clusters separated by continuous Al₂O₃ layers. This has been checked by cross-section TEM as shown

^{a)}Permanent address: Laboratoire de Métallurgie Physique, UMR6630 CNRS, Université de Poitiers, UFR Sciences SP2MI, Téléport 2, Bd Marie et Pierre Curie, BP 30179, 86962 Futuroscope Chasseneuil Cedex, France.

^{b)}Electronic mail: petroff@lcr.thomson-csf.com

^{c)}Present address: SP2M/NM, DRFMC, CEA/Grenoble, 38054 Grenoble Cedex 9, France.

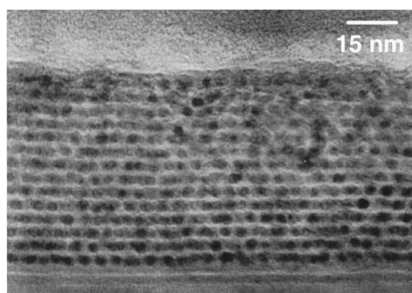


FIG. 1. TEM cross-section of a $(\text{Co } 0.7 \text{ nm}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 3 \text{ nm})_{14}$ granular multilayer. The dark spots correspond to Co clusters.

in Fig. 1 for a $(\text{Co } 0.7 \text{ nm}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 3 \text{ nm})_{14}$ multilayer. The presence of Co clusters with diameters in the 3 nm range (dark spots) as well as the periodic arrangement, along the growth direction, of the granular Co layers are clearly seen. The periodicity appears also on low-angle x-ray diffraction spectra (not shown) which display three well defined Bragg peaks from which the multilayer period can be deduced and was found in perfect agreement with the nominal one (3.7 nm). In order to further highlight the difference between codeposited granular solids and granular multilayers, we compare in Figs. 2(a) and 2(b) the GISAXS patterns obtained for a cosputtered Fe 35%– Al_2O_3 7- μm -thick sample¹⁰ and a granular $(\text{Co } 0.7 \text{ nm}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 3 \text{ nm})_{30}$ multilayer, respectively. The scattering pattern in Fig. 2(a) is an elliptical halo and an interference maximum related to spatial correlations between Fe clusters is clearly visible. The scattered intensity profile versus q is than obtained by integrating small circular sectors in the intensity map. We measured a series of scans for various angles α with respect to the q_y axis and fitted them using the local monodisperse approximation.¹¹ Finally, we found from the analysis of the data the mean in-plane and in-depth diameters of the Fe clusters $\langle D_{\parallel} \rangle = 2.5 \pm 0.2 \text{ nm}$ and

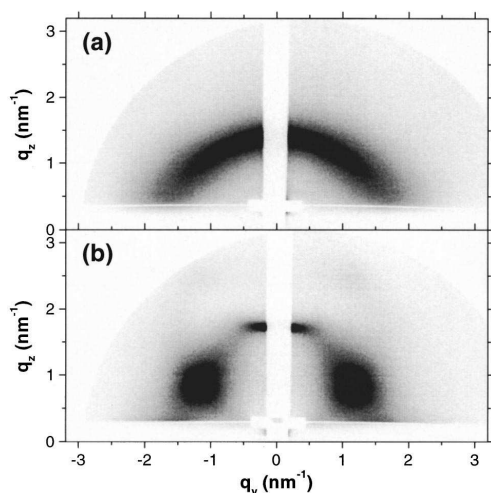


FIG. 2. Two-dimensional GISAXS patterns of a Fe 35%– Al_2O_3 granular solid elaborated by cosputtering (a) and a $(\text{Co } 0.7 \text{ nm}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 3 \text{ nm})_{30}$ granular multilayer grown by sequential deposition (b).

$\langle D_{\perp} \rangle = 3.3 + 0.2 \text{ nm}$, respectively, but also the mean in-plane and in-depth center-to-center distances $\langle \Lambda_{\parallel} \rangle = 3.5 \pm 0.2 \text{ nm}$ and $\langle \Lambda_{\perp} \rangle = 4.5 \pm 0.2 \text{ nm}$, respectively. Thus, the Fe clusters obtained by cosputtering are homogeneously and yet randomly distributed in the alumina matrix. Furthermore, they are slightly elongated along the thin film growth direction with a height distribution more peaked than the diameter one, resulting in a reinforcement of the scattering halo at small q_y values.

The GISAXS pattern of the granular multilayer shown in Fig. 2(b) is strikingly different from the one of the cosputtered sample. First, in spite of the presence of the vertical beam stop located around $q_y = 0$ in order to mask the specular intensity, the first Bragg peak of the multilayer clearly appears at $q_z = 1.745 \text{ nm}^{-1}$. Such an off-specular diffuse scattering generally arises from rough surfaces or interfaces,¹² and indicates that the interfaces of the multilayer are disturbed. This can be easily understood here since, as seen in Fig. 1, the multilayer is an arrangement of discontinuous Co layers. The second feature that we wish to discuss is the presence of two symmetrical spots about $q_y = 0$. By measuring two scans, one horizontal and the other vertical, it is then possible to determine the structure of the multilayer at the nm scale.¹³ The horizontal scan, measured at $q_z = 0.84 \text{ nm}^{-1}$, allows one to obtain the mean in-plane diameter of the Co clusters $\langle D_{\parallel} \rangle = 3.9 \pm 0.4 \text{ nm}$ and the mean in-plane center-to-center distance $\langle \Lambda_{\parallel} \rangle = 5.4 \pm 0.3 \text{ nm}$; the vertical scan measured at $q_y = 1.16 \text{ nm}^{-1}$ allows one to deduce the mean in-depth diameter of the Co clusters $\langle D_{\perp} \rangle = 3.9 \pm 0.4 \text{ nm}$ and the mean in-depth center-to-center distance $\langle \Lambda_{\perp} \rangle = 7.4 \pm 0.4 \text{ nm}$. One can notice that: (i) the Co clusters are spherical since $\langle D_{\parallel} \rangle = \langle D_{\perp} \rangle = \langle D \rangle = 3.9 \text{ nm}$; (ii) the periodicity of the Co clusters in the direction perpendicular to the layers $\langle \Lambda_{\perp} \rangle$ is twice the period of the multilayer. From our GISAXS measurements, we propose the scheme in Fig. 3(a) to illustrate the structure of the granular multilayer. In this scheme, the multilayer is represented as a 2D lattice of Co cluster within an alumina matrix with a periodicity in the plane of the Co layers, but also in the perpendicular direction and along a direction $\alpha = 54 \pm 3^\circ$ with respect to the horizontal position. Consequently, as opposed to the cosputtered granular solid, the vertical arrangement of the Co clusters from plane to plane is not random but shows a growth-induced self-organization. This ordered structure also appears on a high resolution TEM cross-section as shown in Fig. 3(b). Nevertheless it is less clear because TEM gives the projected area of the buried clusters which overlap for a high spatial density of clusters. From the analysis of the TEM image, we also find an arrangement along $\alpha = 54 \pm 3^\circ$ in perfect agreement with the GISAXS result.

Turning now to the origin of the vertical correlation between Co clusters it appears to be related to the topology of the granular multilayer and can be explained qualitatively. When the first layer of Co is deposited on the Al_2O_3 buffer layer, Co clusters are formed which display an in-plane local order as discussed in Ref. 9. The next amorphous Al_2O_3 layer wets perfectly this granular Co layer and small surface undulations appear with a periodicity given by the in-plane intercluster distance. When the next Co layer is deposited on this undulated Al_2O_3 layer, the nucleation of the Co clusters

2894 Appl. Phys. Lett., Vol. 76, No. 20, 15 May 2000

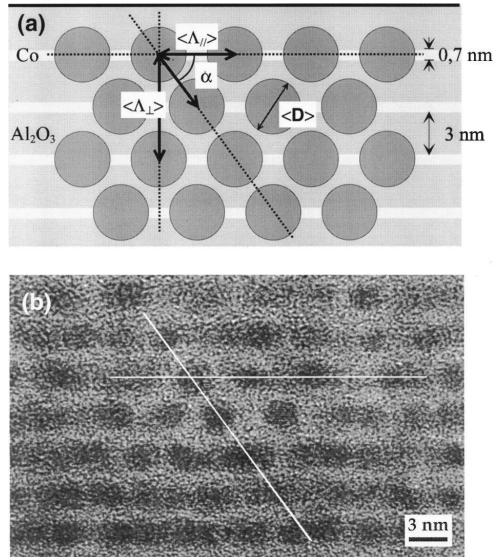
Babonneau *et al.*

FIG. 3. (a) Schematic of the structure of the granular multilayer as deduced from the GISAXS results and (b) high resolution TEM cross-section on the multilayer presented in Fig. 1.

takes place preferentially in the hollows of the wavy surface. The periodic repetition of this phenomena is at the origin of the self-organized growth. We have checked that by increasing the thickness of the Al_2O_3 layers, the undulations are progressively smoothed out and the vertical correlations between Co dots disappear. We also point out that, in contrast with a codeposition method, the size and spacing (in-plane and out-of-plane) of the clusters in granular multilayers can be controlled independently and directly by varying the

thickness of the layers. The Co clusters described here are superparamagnetic at room temperature¹⁴ but the fabrication method can be easily extended to ferromagnetic alloys with higher blocking temperatures. It might open a new route for the fabrication of advanced magnetic recording media.

The authors acknowledge partial support from the European Community through the TMR "Dynaspin" and Esprit "MASSDOTS." The authors thank the technical staff of LURE-DCI and Dr. O. Lyon for assistance on beamline D22 and Professor J. R. Childress (now at IBM San Jose) for supplying the Fe- Al_2O_3 cermet sample.

¹J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. André, and O. Vatel, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 196 (1994).

²J. Tersoff, C. Teichert, and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1675 (1996).

³C. L. Chien, in *Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials*, edited by G. C. Hadjipyanis and G. A. Prinz (Plenum, New York, 1991), p. 477.

⁴C. T. Campbell, *Surf. Sci. Rep.* **27**, 1 (1997).

⁵J. M. Dubuisson, J. M. Dauvergne, C. Depautex, P. Vachette, and C. E. Williams, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **246**, 636 (1986).

⁶J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, and P. Georgopoulos, *J. Appl. Crystallogr.* **22**, 528 (1989); J. R. Leving, J. B. Cohen, and Y. W. Chung, *Surf. Sci.* **248**, 215 (1991); A. Naudon and D. Thiaudière, *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 822 (1997); M. Schmidbauer, Th. Wiebach, H. Raidt, M. Hanke, R. Köhler, and H. Wawra, *Phys. Rev. B* **58**, 10523 (1998).

⁷B. Kutsch, O. Lyon, M. Schmitt, M. Mennig, and H. Schmidt, *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 948 (1997).

⁸Ch. Morawe and H. Zabel, *J. Appl. Phys.* **77**, 1969 (1995).

⁹F. Fettar, J.-L. Maurice, F. Petroff, L. F. Schelp, A. Vaurès, and A. Fert, *Thin Solid Films* **319**, 120 (1998); J.-L. Maurice, J. Briatico, J. Carrey, F. Petroff, L. F. Schelp, and A. Vaurès, *Philos. Mag. A* **79**, 2921 (1999).

¹⁰J. R. Childress, Ph.D. thesis, Johns Hopkins University, 1991.

¹¹J. S. Pedersen, *J. Appl. Crystallogr.* **27**, 595 (1994).

¹²S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, *Phys. Rev. B* **38**, 2297 (1988); W. Weber and B. Lengeler, **46**, 7953 (1992).

¹³A. Naudon, D. Babonneau, F. Petroff, and A. Vaurès, *Thin Solid Films* **319**, 81 (1998).

¹⁴F. Fettar *et al.* (unpublished).

Morphology and size distribution of gold nanoclusters in *a*-C:H films studied by grazing incidence small-angle x-ray scattering

D. Babonneau,* I. R. Videnović,† M. G. Garnier, and P. Oelhafen

Institut für Physik der Universität Basel, Klingelbergstrasse 82, CH-4056 Basel, Switzerland

(Received 3 November 2000; revised manuscript received 26 January 2001; published 4 April 2001)

We present a morphological study of gold-containing amorphous hydrogenated carbon films (*a*-C:H/Au) grown by a combined physical vapor deposition/plasma-assisted chemical vapor deposition process. By using grazing incidence small-angle x-ray scattering (GISAXS) we show that isolated Au nanoclusters are regularly distributed within the *a*-C:H matrix. From the GISAXS analysis, which we based on the local monodisperse approximation, the shape, size, and correlation distance of the nanoclusters as well as the size distribution both in the film plane and in the film growth direction are determined. We show that the nanocomposite films consist of an assembly of prolate and oblate ellipsoids (spherical on average, however) having a broader size distribution in the film plane than in the perpendicular direction.

DOI: 10.1103/PhysRevB.63.195401

PACS number(s): 61.10.Eq, 68.55.-a, 81.07.-b, 81.15.Cd

I. INTRODUCTION

Thin films consisting of amorphous hydrogenated carbon (*a*-C:H) in which various metallic (*a*-C:H/M) or carbidic clusters are embedded have drawn considerable interest in the past two decades. These materials have shown exceptional properties as hard and wear-resistant protective coatings,¹⁻⁴ biocompatible coatings for medical implants,⁵ and optical selective solar absorber coatings.⁶⁻⁹ Among different *a*-C:H/M materials, special importance attaches to gold-containing hydrogenated amorphous carbon (*a*-C:H/Au) as a model system, due to the apparent lack of reactivity between gold and carbon. The efficient way of producing this material is magnetron sputtering of a gold target (physical vapor deposition, PVD), combined with plasma-assisted chemical vapor deposition (PACVD) of a carbon monomer (methane or acetylene) under vacuum conditions. Previous studies of *a*-C:H/Au films^{7,10} employed elemental analysis by ultraviolet and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), as well as direct imaging techniques such as transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM). The results showed that the films consist of small gold clusters embedded in a dielectric environment. For gold concentration around 10 at. %, isolated crystalline clusters of rounded shape (≈ 3 nm in diameter) within the *a*-C:H matrix were observed.⁷

In the recent past, complementary to direct imaging techniques, grazing incidence small-angle x-ray scattering (GISAXS) performed with synchrotron radiation has been developed as a powerful tool to study the shape, size, and spatial correlation of buried nanoclusters as well as deposited islands.¹¹⁻¹³ In this paper we report on the use of the GISAXS technique for a precise morphological study of *a*-C:H/Au thin films. The results obtained from the traditional Guinier plot¹⁴ are compared with those from a polydisperse model. We demonstrate that GISAXS experiments when using two-dimensional (2D) detectors provide statistical structural information not only on the shape, size, and correlation distance of the clusters, but also on the size distribution both in the film plane and in the film growth direction.

II. EXPERIMENT

For the combined PVD/PACVD technique we used a stainless steel deposition chamber which can be pumped down below 1×10^{-6} mbar using a conventional rotary/turbomolecular pumping system. Argon and methane (the process gas for sputtering and the reactive gas, respectively) were fed into the chamber via two mass flow controllers. The total gas pressure in the chamber was controlled by a throttling valve. To run the plasma in the chamber, a water-cooled magnetron capped by a 90 mm diameter gold target was driven by bipolar pulsed dc power at 50 kHz. The substrates were one-side polished Si wafers of 0.5 mm thickness, pretreated by ultrasonic cleaning in acetone and ethanol. In our system, four 8×15 mm² samples of the same stoichiometry can be deposited simultaneously. The distance between the magnetron target and the substrates mounted on a grounded holder was about 10 cm. The magnetron was supplied with a relatively low power of 20 W in order to control the "target poisoning effect," that is, the progressive covering of the gold target by carbon atoms during the PVD/PACVD process, characteristic of *a*-C:H/Au deposition.^{7,15} If not kept under control, this effect results in a decrease of the gold content in the deposited film during the deposition process and consequently in film inhomogeneity in the growth direction. On the other hand, target poisoning is a way to obtain under-percolation gold concentration¹⁶ in the deposited films (<40 at. %), leading to the formation of isolated Au clusters. Therefore, in this approach one should be able to "adjust" the target to a certain level of poisoning by covering it with carbon atoms in pure CH₄ and/or cleaning it in pure argon plasma. Once reached, the desired degree of poisoning should be kept constant by selecting the appropriate Ar/CH₄ mass flow ratio that establishes the dynamical equilibrium between target covering and cleaning, and thus steady deposition conditions. In our case, constant deposition conditions over a few hours of plasma operation were obtained with an Ar/CH₄ mass flow ratio of 1.5 (6 SCCM of Ar and 4 SCCM of CH₄; SCCM denotes cubic centimeters per minute at standard temperature and pressure). The total pressure of the gas mixture was kept at about 6×10^{-3} mbar.

BABONNEAU, VIDENOVIĆ, GARNIER, AND OELHAFEN

PHYSICAL REVIEW B 63 195401

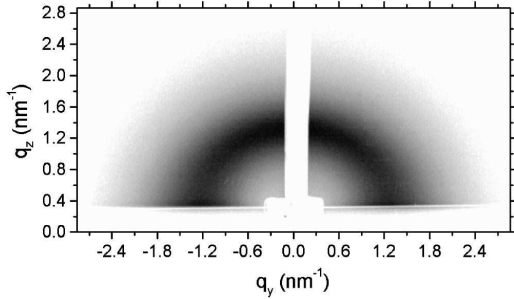


FIG. 1. 2D GISAXS pattern of the a -C:H/Au 8.2 at. % film using an imaging plate. The interference maximum (represented by a quasi-isotropic half ring) is related to the spatial correlation between isolated gold clusters embedded in the a -C:H matrix.

Although this method of deposition gives homogeneous and isotropic a -C:H/Au films, as will be shown below, it suffers from a low deposition rate of about 1 nm/min. Therefore, it is reasonable to use this deposition method for model systems and fundamental studies, but it could be hardly transferred to large-scale industrial production.

GISAXS experiments were carried out with the small-angle scattering setup of beamline D22 at the LURE synchrotron facility. The energy of the x-ray beam was set at 9 keV, corresponding to a wavelength of $\lambda = 0.138$ nm, and the beam size was 1×0.1 mm² (width and height, respectively). The angle of incidence was kept constant, slightly above the critical angle for total external reflection, so that the penetration depth of the x-ray beam was approximately 120 nm. The GISAXS patterns were recorded with an imaging plate employed as a 2D detector and corrected for absorption and refraction effects.¹⁷ The scattering vector \vec{q} was decomposed as follows: $\vec{q} = \vec{q}_y + \vec{q}_z$, where \vec{q}_y and \vec{q}_z are the horizontal and vertical components, respectively, and $|\vec{q}| = q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ (where 2θ is the scattering angle).

III. RESULTS AND DISCUSSION

Following the deposition procedure described above, two a -C:H/Au samples of different stoichiometry were prepared by the combined PVD/PACVD process and subjected to further GISAXS analysis. The thickness of the deposited films, as measured by means of both profilometry and x-ray reflectometry, was about 80 nm. Elemental compositions of the films were determined by XPS, integrating over the Au $4f_{7/2}$ and C $1s$ core level signals. The film homogeneity was confirmed by an in-depth XPS analysis, after removing the top surface layers several times by using a Kaufman-type argon ion source, resulting in a gold content of 8.2 ± 0.2 at. % and 6.6 ± 0.3 at. % in the two samples. The corresponding AFM measurements resulted in standard roughness data of 0.47 ± 0.07 nm and 0.33 ± 0.03 nm, respectively.

Figure 1 shows the 2D GISAXS pattern of the a -C:H/Au 8.2 at. % film. It can be described as a quasi-isotropic half ring with an interference maximum related to spatial corre-

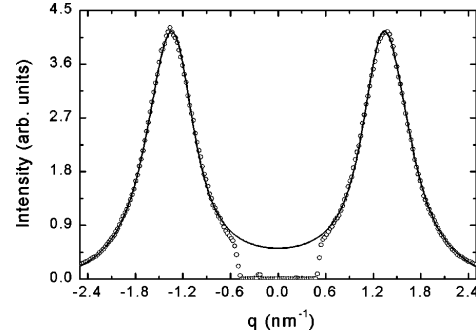


FIG. 2. 1D GISAXS pattern (circles) of the a -C:H/Au 8.2 at. % film with $\phi = 60^\circ$ corrected for the outgoing transmission effect with the best fit (solid line) of the local monodisperse approximation using a Gaussian distribution function.

lation between isolated gold clusters embedded in the a -C:H matrix. This is an indication of a shape not far from quasi-spherical clusters,¹² as previously suggested by optical measurements done with similar a -C:H/Au samples.¹⁰ Azimuthal scans around the sample surface normal showed no evidence of anisotropy in the plane of the film. In the vicinity of the specularly reflected beam the distorted-wave Born approximation (DWBA) formalism, developed by Rauscher *et al.*¹⁸ for individual and correlated entities, is used. In that case, the scattered intensity is given by

$$I(\vec{q}) \propto (\Delta\rho)^2 |T(\alpha_i)|^2 |T(\alpha_f)|^2 P(\vec{q}) S(\vec{q}), \quad (1)$$

where $\Delta\rho$ is the scattering length density contrast between the matrix and the clusters, $T(\alpha_i)$ and $T(\alpha_f)$ are the Fresnel transmission coefficients for the angles of incidence α_i and exit α_f , $P(\vec{q})$ is the form factor of the clusters, and $S(\vec{q})$ is the structure factor of the assembly. Experimentally, one-dimensional (1D) GISAXS plots were obtained by integrating small sectors in the intensity map shown in Fig. 1: a series of scans were measured for polar angles in the range $30^\circ \leq \phi \leq 70^\circ$ with respect to the q_y axis. The integration limits were dictated by the presence of the vertical beam stop at higher ϕ values, and of the sample shadow and the ‘‘Yoneda peaks’’¹⁹ arising whenever α_i or α_f equals the critical angle²⁰ at lower ϕ values. As a typical example, Fig. 2 shows the 1D GISAXS pattern of the a -C:H/Au 8.2 at. % film with $\phi = 60^\circ$ corrected for the outgoing transmission effect. As expected, two symmetric peaks with respect to $q = 0$ are observed and attributed to the intercluster interference from the isolated metallic clusters in the a -C:H film.

A traditional analysis (the so-called Guinier plot¹⁴) of the GISAXS profile shown in Fig. 2 is based on the angular width of the scattering curve and on the position of the interference peak q_m . The average cluster diameter D along the ϕ direction is obtained from the radius of gyration R_g , which is computed from the slope of the linear region of $\ln I(q)$ versus q^2 to the right of the interference peak. Here D is interpreted as twice R_g although a correction factor depending on the cluster shape has to be theoretically

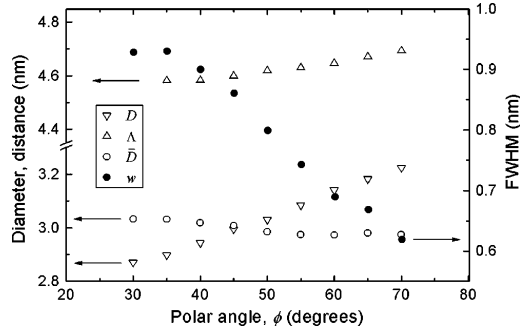


FIG. 3. Evolution of the morphological parameters with the polar angle ϕ obtained from the GISAXS pattern analysis of the a -C:H/Au 8.2 at. % film: (∇) cluster diameter D and (Δ) intercluster distance Λ with the Guinier plot; (\circ) average cluster diameter \bar{D} and (\bullet) FWHM w with the local monodisperse approximation using a Gaussian distribution function.

introduced.¹⁴ Similarly, the average distance Λ between clusters is obtained from the position of the interference peak as $\Lambda = 2\pi/q_m$. The evolution of D and Λ with ϕ , obtained using the Guinier plot for the a -C:H/Au 8.2 at. % film is represented in Fig. 3. We observe an increase of D as the polar angle increases whereas the increase of Λ is not so pronounced. Assuming that the clusters are ellipsoidal in shape, with a monodisperse size distribution, it is possible to extrapolate the data using the relationship $D = \sqrt{(D_y \cos \phi)^2 + (D_z \sin \phi)^2}$ where D_y and D_z are the in-plane diameter and height of the clusters, respectively. Values of D_y and D_z obtained using the Guinier plot for the a -C:H/Au 8.2 at. % and a -C:H/Au 6.6 at. % films together with the corresponding values of Λ_y and Λ_z are given in Table I. From this simple analysis, we conclude that the gold clusters are distributed in the a -C:H matrix in a quasi-isotropic fashion with an average intercluster distance of 4.6 nm for the a -C:H/Au 8.2 at. % film and of 4.2 nm for the a -C:H/Au 6.6 at. % film. The average cluster size is around 3 nm, consistent with previous TEM results.⁷ Furthermore, as expected, smaller clusters are obtained for the less concentrated sample. Concerning the cluster shape, it seems to be aspherical in the out-of-plane direction of the film, with preferential elongation along the film growth direction. However, this result is not supported by previous optical measure-

ments, which revealed the presence of spherical clusters.¹⁰ The Guinier plot analysis has the advantage that it can be used in cases where the intensities are not known in absolute units. However, it can be criticized because the slope of $\ln I(q)$ versus q^2 can be altered by the interference peak. Similarly, the position of the interference peak can be influenced by the cluster size so that the information derived from the Guinier plot may be in error.²¹ In addition, a main source of systematic errors can be attributed to the application of a monodisperse model to data obtained from a polydisperse system. Accordingly, a more advanced model including the structure factor as well as the polydispersity of the system has to be considered in this case.

The most successful polydisperse model uses the local monodisperse approximation (LMA) in which the system is considered as the sum of monodisperse subsystems weighted by the size distribution, assuming that the spatial distribution of the clusters corresponds to that of a system of hard spheres.^{22,23} In each subsystem, the scattering is then considered as due to a core ‘‘precipitate’’ of diameter D surrounded by a depletion zone in which there are no other ‘‘precipitates.’’²¹ In this case, it is assumed that the diameter of the hard spheres (precipitate + depleted shell) D_{hs} is proportional to D with a constant factor C .²⁴ Consequently the GISAXS profile from an assembly of polydisperse ellipsoids interacting with a hard-sphere potential in the DWBA is expressed by

$$\frac{I(q)}{|T(\alpha_f)|^2} = k \int_0^\infty P(q, D) S(q, D_{hs}, \eta_{hs}) N(D) dD, \quad (2)$$

where k is an overall scale factor, η_{hs} is the volume fraction of the hard spheres, $N(D)$ represents the size distribution, and $P(q, D)$ is the form factor for an ellipsoid.¹⁴ For the expression of $S(q, D_{hs}, \eta_{hs})$ we refer to Ashcroft and Lekner.²⁵ For $N(D)$ we have chosen both a Gaussian distribution function (GDF) and a log-normal distribution function²⁶ (LNDF) because both functions describe well the cluster size distributions determined by TEM for C/metal systems.^{27–29} The GDF and LNDF are specified by two parameters: a statistical median \bar{D} , and a full width at half maximum (FWHM) w for the GDF or a geometric standard deviation σ for the LNDF. The solid line in Fig. 2 is the best fit of the experimental points using a GDF and is specified by $\bar{D} = 2.973$ nm, $C = 1.526$, $\eta_{hs} = 0.334$, and $w = 0.689$ nm.

TABLE I. Results obtained from the GISAXS pattern analysis with the Guinier plot, and the local monodisperse approximation (LMA) with a Gaussian distribution function (GDF) and with a log-normal distribution function (LNDF). D_i , cluster diameter; Λ_i , intercluster distance; w_i , full width at half maximum; σ_i , geometric standard deviation.

Au at. %	i	Guinier plot		LMA with GDF		LMA with LNDF	
		D_i (nm)	Λ_i (nm)	D_i (nm)	w_i (nm)	D_i (nm)	σ_i
8.2	y	2.70 ± 0.14	4.49 ± 0.23	3.05 ± 0.16	1.06 ± 0.06	2.89 ± 0.15	1.17 ± 0.01
	z	3.27 ± 0.17	4.71 ± 0.24	2.96 ± 0.15	0.54 ± 0.03	2.93 ± 0.15	1.09 ± 0.01
6.6	y	2.23 ± 0.12	4.08 ± 0.21	2.79 ± 0.14	1.28 ± 0.07	2.59 ± 0.13	1.22 ± 0.01
	z	2.67 ± 0.14	4.37 ± 0.22	2.70 ± 0.14	0.79 ± 0.04	2.60 ± 0.13	1.15 ± 0.01

It should be noticed that the agreement with the experimental data is very satisfactory over the whole q range (the discrepancies between -0.7 and 0.7 nm^{-1} are due to the presence of the vertical beam stop), clearly demonstrating the ability of the LMA model to fit the data. It is also worth noting that a very similar fit was obtained using a LNDF with $\bar{D} = 2.921 \text{ nm}$, $C = 1.539$, $\eta_{hs} = 0.337$, and $\sigma = 1.108$. Moreover, the atomic fraction η of the clusters can be calculated as $\eta = \eta_{hs}/C^3$ giving $\eta_{GDF} = 9.4 \pm 1.9 \text{ at. \%}$ and $\eta_{LNDF} = 9.2 \pm 1.9 \text{ at. \%}$ with the GDF and the LNDF, respectively. Similarly, $\eta_{GDF} = 8.6 \pm 1.8 \text{ at. \%}$ and $\eta_{LNDF} = 7.9 \pm 1.6 \text{ at. \%}$ were obtained for the $a\text{-C:H/Au}$ 6.6 at. % film. These values are consistent with the corresponding gold concentrations measured by XPS within the uncertainties of both techniques. In Fig. 3 the average diameter \bar{D} and the FWHM w versus ϕ , determined by the fits using a GDF for the $a\text{-C:H/Au}$ 8.2 at. % film, are displayed. One observes that \bar{D} is quasiconstant while w decreases as the polar angle is increased. Table I, which summarizes the results obtained from the LMA fits with both samples and using both distribution functions, evidences clearly that the gold clusters are spherical on the average whereas the size distribution is sharper in the film growth direction than in the film plane one. The small difference (around 4%) between the diameters determined with the GDF and LNDF is attributed to the asymmetric shape of the LNDF, for which the statistical median we obtain is smaller than the average diameter.

This GISAXS analysis shows that the $a\text{-C:H/Au}$ films consist of isolated gold nanoclusters regularly distributed in the amorphous hydrogenated carbon matrix. The nanocomposite films can be seen as an assembly of prolate and oblate spheroids (i.e., rotational ellipsoids elongated either along the film growth direction or in the film plane) having a quite regular height and a broader size distribution in the direction lying in the film plane. However, the clusters are spherical on the average, resulting in an apparent cluster isotropy since the data obtained represent a statistical average over a large number of clusters ($\approx 10^{12}$). The relatively broad size distribution in the film plane direction gives rise to a reduction of the magnitude of the maximum in the scattering curve for $q_z \rightarrow 0$ (i.e., $\phi \rightarrow 0^\circ$) relative to the q_z direction (i.e., $\phi = 90^\circ$). The values of D_y deduced from the Guinier plot are therefore smaller than the corresponding D_z values. Turning now to the origin of the different in-plane and out-of-plane size distributions, it appears to be related to the growth mechanism that takes place during the deposition process. For nanocomposite thin films obtained by ion implantation, it has been demonstrated by cross-sectional TEM experiments that quasispherical clusters are obtained.^{23,30} Nevertheless, the cluster size varies with the depth while the size distribution does not depend on the analysis direction. It is well known that the implantation method leads to a three-dimensional and isotropic atom diffusion process, whereas

the local concentration in implanted atoms (and the cluster size at a given depth) depends on their projected range. The case of the PVD/PACVD process is different since the growth is anisotropic and governed by a surface diffusion process of the incoming species. In this case the physical parameters (e.g., surface diffusion coefficients, stresses, matrix/cluster interfacial energy, etc.) do not influence the cluster in-plane diameter and the cluster height (and the corresponding size distributions) in the same manner. Further work is nevertheless necessary to assess the significance of all the possible contributions.

IV. CONCLUSIONS

In summary, we have used GISAXS to characterize the cluster morphology of granular $a\text{-C:H/Au}$ films. The analyzed samples were deposited by a combined PVD/PACVD process under vacuum conditions. The plasma parameters (total gas pressure, gas mass flow ratio, magnetron power) were selected so that the "target poisoning effect"¹⁵ was kept under control, and steady deposition conditions and homogeneous film growth were obtained. The uniformity of the deposited films was confirmed by in-depth XPS elemental analysis, AFM low roughness data, and mainly by the GISAXS results which represent a statistical average. In addition, the nondestructive GISAXS technique provides information on the in-depth cluster dimensions, which is not accessible by AFM for buried clusters or requires cross-section specimens as in the case of TEM. A good estimation of the cluster size and intercluster distance both in the film plane and in the growth direction has been obtained by using the Guinier plot analysis. However, it failed for the precise shape determination due to the polydispersity of the system and the strong correlation peak related to intercluster interference. By using the local monodisperse approximation, we obtained results consistent with the XPS data with regard to the gold content, and with previous plane-view TEM (Ref. 7) and optical¹⁰ characterizations concerning the average cluster size and shape. Moreover, additional information on the size distribution both in the film plane and in the perpendicular direction has been obtained, showing the nonisotropic growth mechanism induced by the PVD/PACVD process.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the assistance of the LURE-DCI technical staff during the GISAXS experiments. We are grateful to A. Naudon for valuable discussions during the measurements at LURE and for performing x-ray reflectometry measurements. We also wish to thank V. Thommen for AFM measurements. This work was supported by the Bundesamt für Energie, Switzerland, the Swiss National Science Foundation, and the Swiss Federal Funding Program Top Nano 21.

*Present address: Instituto de Optica, CSIC, Serrano 121, 28006 Madrid, Spain.

†Corresponding author. Electronic address: Ivan.Videnovic@unibas.ch

¹M. Wang, K. Schmidt, K. Reichelt, H. Dimigen, and H. Hubsch, *J. Mater. Res.* **7**, 667 (1992).

²D. P. Monaghan, D. G. Teer, P. A. Logan, I. Efeoglu, and R. D. Arnell, *Surf. Coat. Technol.* **60**, 525 (1993).

- ³D. Jianguo and M. Braun, *Diamond Relat. Mater.* **4**, 936 (1995).
- ⁴A. Hellmich, T. Jung, A. Kielhorn, and M. Rissland, *Surf. Coat. Technol.* **98**, 1541 (1998).
- ⁵G. Francz, A. Schroeder, and R. Hauert, *Surf. Interface Anal.* **28**, 3 (1999).
- ⁶R. Gampp, P. Gantenbein, Y. Kuster, P. Reimann, R. Steiner, P. Oelhafen, S. Brunold, U. Frei, A. Gombert, R. Joeger, W. Graf, and M. Köhl, *Proc. SPIE* **2255**, 92 (1994).
- ⁷R. Gampp, *Deposition und Charakterisierung von Metallhaltigen, Amorphen Kolbenwasserstoffilmen zur Anwendung in Sonnenkollektoren* (VDI-Verlag, Düsseldorf, 1996).
- ⁸P. Gantenbein, S. Brunold, U. Frei, J. Geng, A. Schüler, and P. Oelhafen, *Carbon* **37**, 843 (1999).
- ⁹A. Schüler, J. Geng, P. Oelhafen, S. Brunold, and U. Frei, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **60**, 295 (2000).
- ¹⁰R. Joeger, R. Gampp, A. Heinzl, W. Graf, M. Köhl, P. Gantenbein, and P. Oelhafen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **54**, 351 (1998); P.-A. Buffat, M. Flüeli, R. Spycher, P. Stadelmann, and J.-P. Borel, *Faraday Discuss.* **92**, 173 (1991).
- ¹¹J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, and P. Georgopoulos, *J. Appl. Crystallogr.* **22**, 528 (1989).
- ¹²A. Naudon and D. Thiaudière, *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 822 (1997).
- ¹³M. Schmidbauer, Th. Wiebach, H. Raidt, M. Hanke, R. Köhler, and H. Wawra, *Phys. Rev. B* **58**, 10 523 (1998).
- ¹⁴A. Guinier and G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays* (Wiley, New York, 1955).
- ¹⁵I. R. Videnović, T. de los Arcos, and P. Oelhafen, 20th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases, September 4-8, 2000, Zlatibor, Yugoslavia, Contributed Papers, edited by Z. Lj. Petrović, M. M. Kuraica, N. Bibić, and G. Malović (Institute of Physics, Faculty of Physics, and Institute of Nuclear Sciences "Vinča", Belgrade, 2000), pp. 227-230.
- ¹⁶C. Benndorf, E. Boettger, M. Fryda, H. G. Haubold, C.-P. Klages, and H. Köberle, *Synth. Met.* **41-43**, 4055 (1991).
- ¹⁷B. Kutsch, O. Lyon, M. Schmitt, M. Mennig, and H. Schmidt, *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 948 (1997).
- ¹⁸M. Rauscher, T. Salditt, and H. Spohn, *Phys. Rev. B* **52**, 16 855 (1995).
- ¹⁹Y. Yoneda, *Phys. Rev.* **131**, 2010 (1963).
- ²⁰V. Holý, J. Kuběna, I. Olhídal, K. Lischka, and W. Plotz, *Phys. Rev. B* **47**, 15 896 (1993).
- ²¹R. Triolo, E. Caponetti, and S. Spooner, *Phys. Rev. B* **39**, 4588 (1989).
- ²²J. S. Pedersen, *J. Appl. Crystallogr.* **27**, 595 (1994).
- ²³E. Cattaruzza, F. d'Acapito, F. Gonella, A. Longo, A. Martorana, G. Mattei, C. Maurizio, and D. Thiaudière, *J. Appl. Crystallogr.* **33**, 740 (2000).
- ²⁴J. S. Pedersen, *Phys. Rev. B* **47**, 657 (1993).
- ²⁵N. W. Ashcroft and J. Lekner, *Phys. Rev.* **145**, 83 (1966).
- ²⁶C. G. Granqvist and R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.* **47**, 2200 (1976).
- ²⁷A. Carl, G. Dumpich, and E. F. Wassermann, *Phys. Rev. B* **50**, 7838 (1994).
- ²⁸D. Babonneau, T. Cabioc'h, A. Naudon, J.-C. Girard, and M.-F. Denanot, *Surf. Sci.* **409**, 358 (1998).
- ²⁹D. Babonneau, J. Briatico, F. Petroff, T. Cabioc'h, and A. Naudon, *J. Appl. Phys.* **87**, 3432 (2000).
- ³⁰E. Thune, T. Cabioc'h, P. Guérin, M.-F. Denanot, and M. Jaouen (unpublished).

PHYSICAL REVIEW B 71, 035430 (2005)

Spontaneous organization of columnar nanoparticles in Fe-BN nanocomposite films

D. Babonneau,* F. Pailloux, J.-P. Eymery, M.-F. Denanot, and Ph. Guérin

Laboratoire de Métallurgie Physique, UMR 6630 CNRS, Université de Poitiers, SP2MI, Téléport 2, Bvd M. et P. Curie, BP 30179, 86962 Futuroscope Chasseneuil Cedex, France

E. Fonda† and O. Lyon

Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, Bât. 209D, Centre Universitaire, BP 34, 91898 Orsay Cedex, France

(Received 28 June 2004; revised manuscript received 14 September 2004; published 31 January 2005)

Ion-beam sputtering codeposition assisted with either reactive (nitrogen) or inert gas (neon, argon, and krypton) has been used to fabricate Fe-BN nanocomposite thin films of Fe-rich nanoparticles encapsulated in nanocrystalline boron nitride. A combination of high-resolution and conventional transmission electron microscopy (TEM), grazing incidence small-angle x-ray scattering (GISAXS), electron diffraction, x-ray absorption, and Mössbauer spectroscopy has been used to investigate the structural characteristics of these films, both at nanometric and atomic scales. Crystallized ϵ -Fe₂N nanoparticles (typically 2.5 nm in size) have been obtained in N assisted films, whereas self-organized arrays of amorphous Fe₂B nanocolumns (~3 nm in diameter and ~10 nm in height, with small size dispersion) have been synthesized in inert-gas assisted films. Quantitative analysis of the GISAXS patterns and of the local autocorrelation functions of the TEM images indicate a better spatial ordering in the 50 eV Ar assisted films, i.e., when backscattering and sputtering effects are minimized. Our results show that low-energy assistance with light ions can be used to control the morphology as well as the spatial ordering and chemical composition of nanoparticles in insulating matrix.

DOI: 10.1103/PhysRevB.71.035430

PACS number(s): 61.46.+w, 68.55.-a, 81.07.-b, 81.15.Cd

I. INTRODUCTION

Fe-based nanocomposite materials, in which nanoparticles are embedded in a nonmagnetic matrix (e.g., SiO₂, Al₂O₃, BN, C) have been extensively investigated because of their fundamental and technological interest.¹⁻¹⁰ To take advantage of their unique magnetic, electronic, optical, and transport properties in future nanoparticles-based devices, nanoparticles must be spatially ordered but also chemically and mechanically stable. Then it is important to control their chemical composition, their shape, their size, and size dispersion through elaboration process conditions. In recent years, nanocomposite films consisting of magnetic nanoparticles (e.g., Co, Fe, Ni, CoPt, FePt) encapsulated in graphitelike carbon have attracted much attention as possible candidates for high-density magnetic recording media, because graphite not only provides corrosion and wear resistance but also reduces interparticle exchange interactions.⁹⁻¹⁴ In this context, encapsulation of magnetic nanoparticles in hexagonal boron nitride (*h*-BN, which crystallizes similar to graphite but is a good electrical insulator) may have significant advantages to control the spin-dependent tunneling between nanoparticles. Although disordered assemblies of *h*-BN nanocapsules containing iron oxide and cobalt oxide nanoparticles have already been obtained by arc melting methods,^{15,16} most studies dealing with homogeneous *M*-BN nanocomposite films (with *M*=Fe, Co, CoPt, or FePt) reported metallic nanoparticles embedded in an amorphous phase of BN.^{5-7,17,18} Nevertheless, we have recently demonstrated that Fe₂N nanoparticles encapsulated in *h*-BN can be produced by ion-beam sputtering codeposition assisted with a reactive nitrogen assistance beam.⁸ In Ref. 8, the magnetic properties (saturation magnetization, coercivity, blocking temperature) of unassisted and N assisted films were examined in detail.

In the present article we focus on the nanostructure of Fe-BN nanocomposite films grown by cosputtering under various assistance conditions. The influence of the nature of the assistance beam on the structural characteristics of the films, both at nanometric and atomic scales, is investigated in detail by complementary techniques. To study the spatial ordering of the nanoparticles and their morphology (shape, size, and size dispersion), we used transmission electron microscopy (TEM) and grazing incidence small-angle x-ray scattering (GISAXS) experiments. Chemical ordering of the nanoparticles (atomic composition and local environment) was examined by means of electron diffraction, extended x-ray absorption fine structure (EXAFS), and Mössbauer spectroscopy analyses.

The present article is organized as follows. Film fabrication details and deposition parameters are described in Sec. II. Nanometric scale characterizations (TEM and GISAXS results) are presented in Sec. III whereas the analysis of the local atomic order (electron diffraction, EXAFS, and Mössbauer measurements) is reported in Sec. IV. Finally, in Sec. V, a summary that discusses briefly the results and a conclusion are given.

II. SAMPLE FABRICATION

Fe-BN nanocomposite films were fabricated at 200 °C by ion-beam sputtering codeposition from a single target composed of a pure BN disk on which a high-purity Fe platelet (3 mm wide) was placed. The base pressure in the deposition chamber was 3×10^{-8} Torr and the sputtering process was carried out at 2×10^{-4} Torr by using a primary Ar⁺ ion beam (energy 1.2 keV, current 80 mA). To obtain samples with various nanostructures, a secondary ion beam (energy

TABLE I. The experimental deposition conditions and the results from x-ray reflectometry analysis.

Sputtering beam (ion, energy)	Assistance beam (ion, energy)	Deposition time (min.)	Thickness (nm)	Critical angle ^a (°)
Argon, 1200 eV	No assistance	25	38.0±0.8	0.29±0.01
Argon, 1200 eV	Nitrogen, 50 eV	25	47.7±1.0	0.27±0.01
Argon, 1200 eV	Neon, 50 eV	25	36.6±0.8	0.30±0.01
Argon, 1200 eV	Argon, 50 eV	25	37.1±0.8	0.30±0.01
Argon, 1200 eV	Krypton, 50 eV	25	30.8±0.8	0.29±0.01

^aWith Cu- K_{α} radiation.

50 eV, current 40 mA) was employed to bombard the surface of the growing films with either reactive (nitrogen assistance) or inert (neon, argon, or krypton assistance) species. The films were deposited onto Si(001) substrates (covered with a native SiO₂ layer) for cross-sectional TEM observations, x-ray analyses, and Mössbauer measurements. Carbon-coated copper grids were used for plane-view TEM characterizations.

The thickness and critical angle for total external reflection of the unassisted and assisted films were determined by x-ray reflectometry using the Cu- K_{α} radiation. Table I summarizes the experimental conditions of deposition and the corresponding x-ray reflectometry results. It can be seen that, for a given deposition time of 25 min, most of the films have a thickness of about 37 nm and a critical angle of approximately 0.30°, corresponding to a Fe concentration of 26 at. %. It is, however, worth noting that the thickness of the Kr assisted film is 20% smaller, suggesting sputtering of the nanocomposite film by the Kr assistance beam. Moreover, it is observed that the reactive N assistance leads to a thickness 30% higher and a critical angle 10% smaller, as already described in Ref. 8. Let us point out that a set of thicker films (~200 nm, unassisted, N, Ne, and Ar assisted) was also fabricated for EXAFS and Mössbauer measurements.

III. MORPHOLOGY AND ORGANIZATION

A. TEM characterizations

Nanostructural characteristics of a series of Fe-BN films were investigated by high-resolution TEM (HRTEM) performed with a JEOL 3010 microscope (LaB₆, C_s=1.2 mm) operated at 300 keV. Figures 1(a)–1(c) are some representative plane view micrographs showing that the morphology of all the Fe-BN films is granular. The unassisted sample [Fig. 1(a)] consists of approximately 1.5-nm Fe-rich nanoparticles which are randomly distributed in an amorphous BN matrix with weak contrast. Furthermore, tilting of the sample in the microscope revealed no evident modification in the HRTEM image (not shown), indicating that the shape of the nanoparticles is quasispherical. By using an assistance beam during the growth of the films [Figs. 1(b) and 1(c)], the Fe-rich nanoparticles appear more contrasted and more regularly arranged within the matrix. Furthermore, their average size increases up to ~2.5 nm with Ne and ~3.5 nm with Ar assistance. The structure of the matrix is also progressively

transformed into nanocrystalline BN. This is clearly observed in Fig. 1(c) that shows lattice fringes in the regions between the particles with a 0.3–0.4 nm spacing characteristics of the *h*-BN phase. A cross-sectional view of the Ar assisted film is presented in Fig. 1(d). The micrograph shows that the Fe-rich nanoparticles are uniformly elongated in the vertical direction. Furthermore (002) basal planes of the *h*-BN phase appear to be aligned along the growth direction, thus leading to observe Fe-rich nanocolumns encapsulated in poorly crystallized BN nanotubes. From these HRTEM experiments it can be seen that the use of a low-energy assistance beam is an effective way to act upon (i) the size of the nanoparticles, (ii) their shape, (iii) their local spatial ordering, and (iv) the crystalline structure of the matrix.

To describe more quantitatively the local spatial ordering of the Fe-rich particles with respect to the assistance conditions, image processing of bright-field TEM micrographs obtained with a conventional JEOL 200CX microscope was performed. We applied the method proposed by Fan and Cowley,¹⁹ which is based on the analysis of local autocorrelation functions and which has been widely used in the past

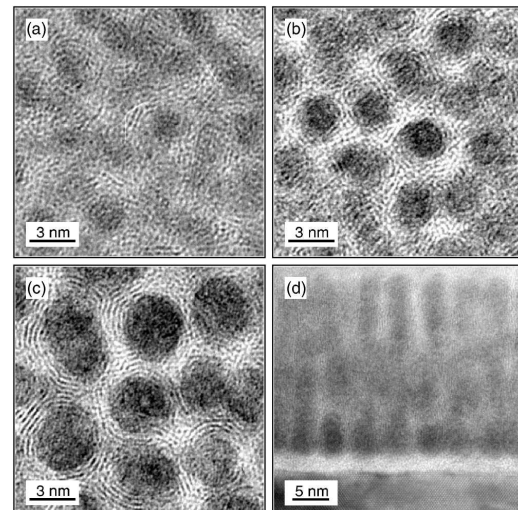


FIG. 1. HRTEM plane view micrographs of the (a) unassisted, (b) Ne-assisted, and (c) Ar-assisted Fe-BN films. (d) HRTEM cross-section micrograph of the Ar assisted Fe-BN film.

to investigate local chemical ordering in amorphous materials (see, for instance, Refs. 21 and 22). The main drawback of this technique is the limit imposed by the thickness of the sample, which may conceal the 3D ordering by the projection effect. In our case, the Fe-BN film thickness is not very large compared to the nanoparticle size, and the metal volume fraction is low so that we considered that the projection effects can be neglected, in particular in samples for which columnar growth occurred. A typical low-magnification TEM plane view micrograph of our Fe-BN films is presented in Fig. 2(a). It shows dark dots (the Fe-rich nanoparticles) distributed over a bright background (the BN matrix). As seen in Fig. 2(b), the autocorrelation function (ACF) of such an image, calculated over a large area of the order of $0.4 \mu\text{m}^2$, is radially symmetric. This indicates that, at this observation scale, the probability of finding a neighbor particle at the distance R (R is the radius of the main ring in the ACF) from a central particle is the same in all directions. Hence, it is concluded that there is no long-range ordering between the Fe-rich nanoparticles. In contrast, Fig. 2(c) clearly shows that the local autocorrelation function (LACF) calculated over a smaller area of a few hundred nm^2 presents fringes and even dots, which evidence short-range ordering in specific directions. Obviously, the fringes or dot patterns exhibit different orientations from one small area of the image to another, so that the sum of a large number of LACFs shows no more information than the ACF of the whole image. The method proposed by Fan and Cowley¹⁹ consists in rotating all the LACFs to reach the best match between each LACF and a reference one, arbitrary chosen. Hence, the sum of the rotated LACFs provides an image of the most representative pattern present in the whole image if one exists (otherwise the sum remains radially symmetric). We give in the following a brief description of the algorithm that we have used to analyze the obtained TEM images.

(1) TEM plane view images of the Fe-BN films were first digitized (256 gray levels) and the sampling was tuned so that the mean distance between particles expressed in pixel (px) units remains the same for each image of each sample (we decided to set this value at 10 px). This ensures that the number of particles involved in the processing is roughly the same ($\sim 10^4$), whatever the sample.

(2) $1024 \times 1024 \text{ px}^2$ images were then divided into small cells ($64 \times 64 \text{ px}^2$ or $128 \times 128 \text{ px}^2$). The scaling of the cells is one of the ways to check the extent of the ordering. To avoid the well known “wrap-around” artifact during the fast Fourier transform process, each cell was first embedded in a larger image filled with the mean value of the intensity of this cell.

(3) As the choice of the reference cell is arbitrary, we chose to use the same reference pattern for all the samples in order to compare samples together. The cells were then extracted from the experimental images and their ACFs were compared and rotated (1° step) with respect to the ACF of the reference cell to reach the best correlation parameter as determined by the Pearson correlation coefficient.²⁰

(4) The rotated LACFs were then summed to get a picture of the main feature in the images. If local ordering occurs, specific symmetries should be observed in this averaged sum of the rotated LACFs [Fig. 3(a)] as well as high radial and circular contrasts [Figs. 3(b) and 3(c)].

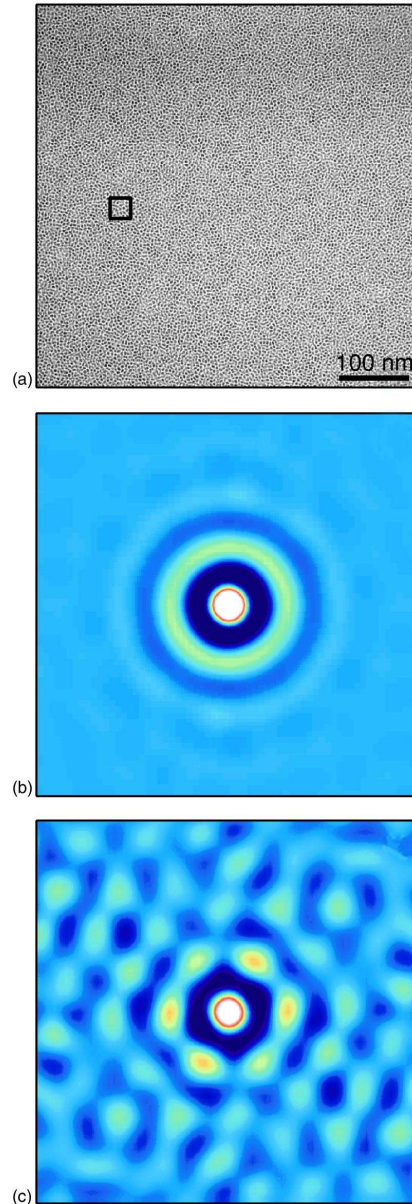


FIG. 2. (Color online) (a) $1024 \times 1024 \text{ px}^2$ TEM plane view micrograph of the Ar-assisted Fe-BN film. (b) Central area of the autocorrelation function (ACF) in Fig. 2(a); the radial symmetry of the ACF indicates that all the directions are equivalent at this observation scale. (c) ACF of the $64 \times 64 \text{ px}^2$ area delimited by the black square in Fig. 2(a); the presence of both fringes and dots evidences short-range ordering for the Fe-rich particles.

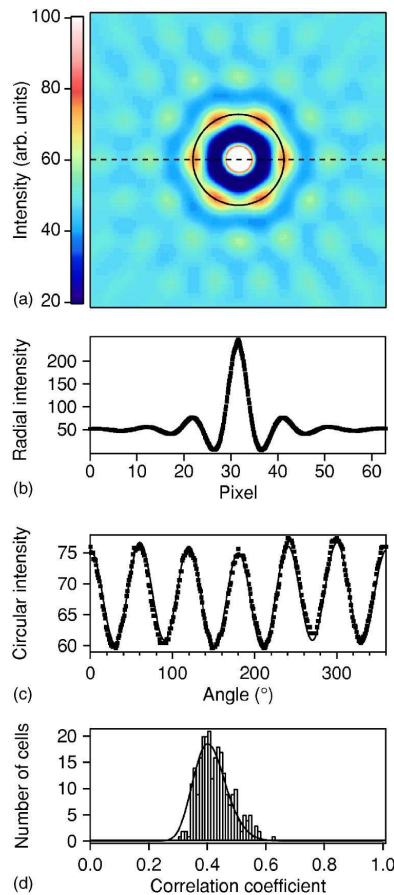


FIG. 3. (Color online) (a) Averaged sum of the rotated local autocorrelation functions of the Ar-assisted film using 64×64 px² cells (hexagonal reference). (b) Variation of the intensity along the dotted line in Fig. 3(a) that enables the radial contrast to be determined as the amplitude of the first secondary maximum normalized over the background. (c) Variation of the intensity along the solid line in Fig. 3(a) that enables the circular contrast to be determined as the amplitude of the signal. (d) Histogram of correlation coefficients fitted to a log-normal distribution.

(5) The histograms of correlation coefficients were also plotted and fitted with a log-normal distribution [Fig. 3(d)]. In the case of local ordering similar to that of the reference pattern, the histogram should be quite sharp and the correlation coefficient at the maximum of the distribution should reach a high value.

The process described above was applied to compare the local spatial ordering in Fe-BN nanocomposite films depending on the nature of the assistance ion beam. Although it seems obvious from direct observation of the LACFs that the hexagonal ordering is the most likely, we carried out the analysis with two kinds of reference pattern: a square pattern and a hexagonal one. As suspected, the results obtained for

TABLE II. The results obtained from the analysis of the local autocorrelation functions (LACF's) of the bright-field TEM plane view micrographs using 64×64 px² cells (hexagonal reference).

Sample	Radial contrast ^a	Circular contrast ^b	Maximum of the distribution ^c	FWHM of the distribution ^d
Unassisted	0.40	5.16	0.331	0.135
N assisted	0.26	3.92	0.320	0.107
Ne assisted	0.46	7.96	0.392	0.136
Ar assisted	0.52	7.91	0.404	0.128
Ar assisted ^e	0.42	0.20	0.263	0.195
Kr assisted	0.42	7.78	0.379	0.139

^aDetermined from the averaged sum of the rotated LACF's [see Fig. 3(b)].

^bDetermined from the averaged sum of the rotated LACF's [see Fig. 3(c)].

^cDetermined from the histogram of correlation coefficient [see Fig. 3(d)].

^dDetermined from the histogram of correlation coefficient [see Fig. 3(d)].

^eThe LACF's were not rotated in this case for comparison.

the hexagonal reference are better than those obtained for the square pattern, except for the N assisted and unassisted films for which they were of the same quality. Results obtained for the hexagonal reference using 64×64 px² cells are summarized in Table II. Whatever the ordering criterion we consider (symmetry properties and contrast in the averaged sum of the rotated LACFs, width, and maximum of the correlation coefficient distribution), it shows that the greatest extent of local ordering is obtained for the Ar assisted film. Although slightly lowered, the ordering extent remains excellent for the Ne assisted film and it decreases again for the Kr assisted film. In contrast, the ordering in the N assisted and unassisted samples is very limited (it vanishes after three consecutive neighbors) as shown by the weak contrast in the averaged sum of the rotated LACFs and the low values of the correlation coefficients. It is also worth noting that these results are confirmed by the analysis performed using 128×128 px² cells. Hexagonal symmetry is still observed in the averaged sum of the rotated LACFs of the Ar assisted film, indicating that in-plane ordering statistically remains up to five consecutive neighbors [Fig. 4(a)], whereas a radially symmetric pattern is obtained for the unassisted film [Fig. 4(b)].

B. GISAXS experiments

GISAXS measurements were performed with the aim of getting accurate morphological characteristics (i.e., shape, lateral and vertical sizes, size dispersion) of the Fe-rich particles depending on the assistance conditions, but also to check the spatial ordering over a large sample area of the order of 15 mm². GISAXS experiments were carried out with the small-angle scattering setup of beamline DW31B at the LURE synchrotron facility (Orsay, France). The lateral and vertical beam sizes were 1 and 0.1 mm, respectively, and the wavelength was $\lambda=0.177$ nm. The angle of incidence

SPONTANEOUS ORGANIZATION OF COLUMNAR...

PHYSICAL REVIEW B 71, 035430 (2005)

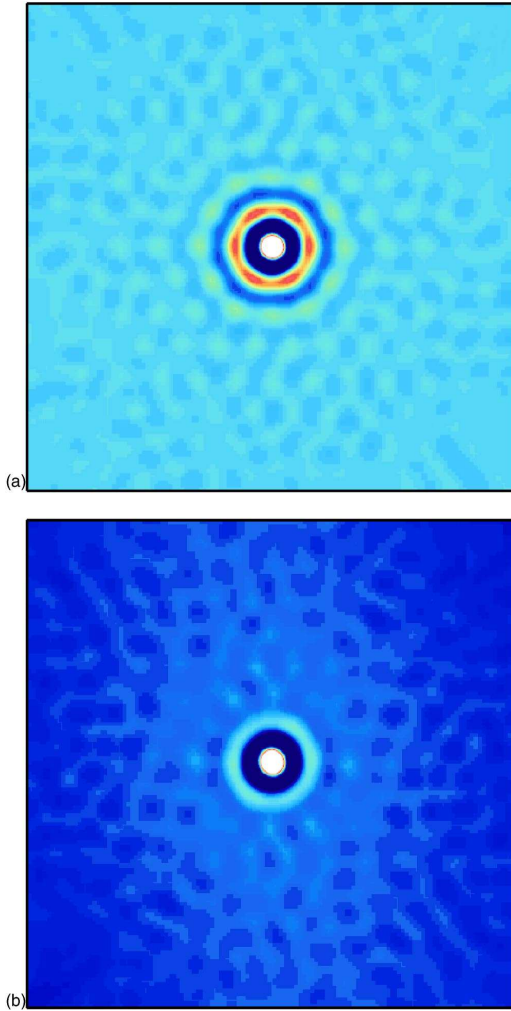


FIG. 4. (Color online) Averaged sum of the rotated local auto-correlation functions of the (a) Ar- and (b) N-assisted films using 128×128 px² cells (hexagonal reference); specific symmetries can be seen in Fig. 4(a), indicating a high degree of ordering for the Fe-rich particles in the Ar-assisted film.

with respect to the surface (α_i) was kept slightly above the critical angle of total external reflection (α_c), so that the penetration depth of the incident x-ray beam was of the order of the film thickness. The transmitted and specularly reflected beams were masked by a vertical beam stop, and the scattered intensity originating from typically 10^{12} particles was collected with a CCD detector placed at 380 mm from the sample. 2D experimental GISAXS patterns of Fe-BN films grown with various assistance conditions are displayed in Figs. 5(a)–5(e) where the horizontal and vertical components of the scattering vector in vacuum $\mathbf{q}=(q_y, q_z)$ (the q_x coordi-

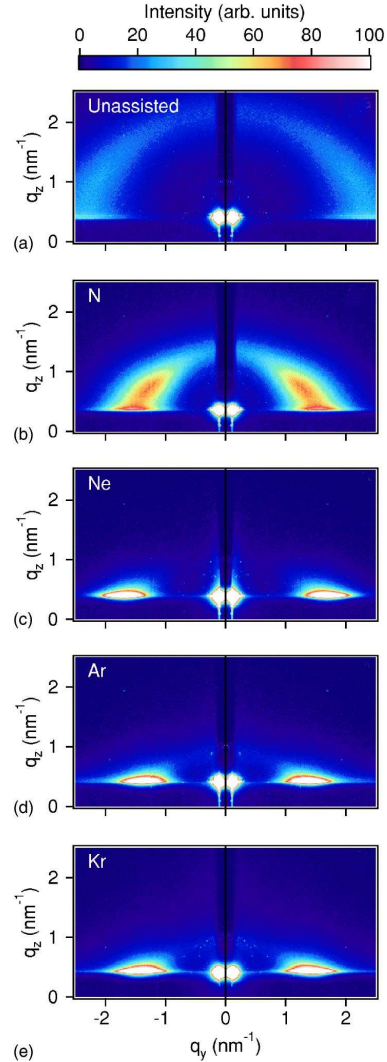


FIG. 5. (Color online) 2D experimental GISAXS patterns of Fe-BN nanocomposite films: (a) unassisted, (b) N assisted, (c) Ne assisted, (d) Ar assisted, and (e) Kr assisted.

nate always remains negligible) were calculated as²³

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{\lambda} [(\sin(2\theta_f)\cos(\alpha_f), \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i))] \quad (1)$$

with $2\theta_f$ and α_f being the exit angles with respect to the incidence plane and the surface plane, respectively. A visual inspection of the 2D experimental GISAXS patterns provides a first qualitative information about the morphology of the Fe-rich particles. The 2D GISAXS patterns for the unassisted and N assisted films [Figs. 5(a) and 5(b)] exhibit elliptic

TABLE III. The results obtained from the analysis of the 2D experimental GISAXS patterns with the local monodisperse hard-sphere model. Expressions for the form factor $F(\vec{q})$ (cylinder, spheroid, or capsule) and values for the out-of-plane volume fraction of the hard spheres η_{HS}^{\perp} ($\eta_{\text{HS}}^{\parallel}$ or 0) are those yielding the best fits within the approximations given in the text.

Sample	$F(\vec{q})$	D^{\parallel} (nm)	w^{\parallel} (nm)	D^{\perp} (nm)	$C^{\parallel,\perp}$	$\eta_{\text{HS}}^{\parallel}$	η_{HS}^{\perp}
Unassisted	spheroid	1.69	0.76	2.00	1.316	0.396	$\eta_{\text{HS}}^{\parallel}$
N assisted	spheroid	2.51	1.20	3.26	1.354	0.392	$\eta_{\text{HS}}^{\parallel}$
Ne assisted	capsule	2.71	0.76	9.11	1.417	0.513	0
Ar assisted	capsule	3.46	1.55	9.20	1.244	0.539	0
Kr assisted	capsule	2.61	0.56	8.56	1.725	0.424	0

scattering rings characteristic of a 3D arrangement of nanoparticles slightly elongated in the vertical direction.²⁴ In contrast, the 2D GISAXS patterns for the Ne, Ar, and Kr assisted films [Figs. 5(c)–5(e)] display a very anisotropic signal, indicating a columnar growth of the Fe-rich nanoparticles consistent with the HRTEM results. To provide quantitative information on the nanoparticle shape and spatial arrangement, a detailed analysis of the GISAXS intensity is then necessary. In the framework of the distorted-wave Born approximation, the scattered intensity originating from a system of monodisperse particles buried in a thin layer is given by²⁵

$$I(\mathbf{q}) = k|T(\alpha_i)|^2|T(\alpha_f)|^2|F(\vec{\mathbf{q}})|^2S(\vec{\mathbf{q}}), \quad (2)$$

where $\vec{\mathbf{q}} = (\tilde{q}_y, \tilde{q}_z)$ is the complex scattering vector in the layer (corrected for refraction at the air/layer interface and for absorption in the layer), k is an overall scale factor, $T(\alpha_i)$ and $T(\alpha_f)$ are the Fresnel transmission coefficients in incidence and emergence, $F(\vec{\mathbf{q}})$ is the form factor of the scattering objects (Fourier transform of the particle shape), and $S(\vec{\mathbf{q}})$ is the structure factor of the assembly, which represents the interparticle interference function. It should be noted that reflections of the incident and scattered beams at the layer/substrate interface are neglected as the penetration depth is low. Assuming that all particles are surrounded by particles of identical size, the local monodisperse approximation (LMA) is commonly used to include the polydispersity of the system in the model.²⁶ In our case, this assumption is supported by the TEM images of the Fe-BN films where particles of very different sizes close to one another are not observed. The polydisperse system is thus considered as the sum of monodisperse subsystems weighted by the size distribution. Hence, the scattered intensity can be expressed as^{27,28}

$$I_{\text{LMA}}(\mathbf{q}) = \int_0^{\infty} I(\mathbf{q})N(D)dD, \quad (3)$$

where $I(\mathbf{q})$ is given by Eq. (2) and $N(D)$ represents the distribution of particle size that was taken as a Gaussian function of full width at half maximum (FWHM) w . In our model, three possible shapes for the Fe-rich particles of in-plane diameter D^{\parallel} and height D^{\perp} were tested, namely, cylinder, oblate spheroid (rotational ellipsoid elongated along the vertical direction), and capsule (cylinder of diameter D^{\parallel} and height $D^{\perp} - D^{\parallel}$ with one hemisphere of diameter D^{\parallel} at each

tip), whose mathematical expressions for the form factor $F(\vec{\mathbf{q}})$ are given in Appendix A. The model also includes the structure factor $S(\vec{\mathbf{q}})$ expressed within the Percus-Yevick approximation for monodisperse hard spheres²⁹ and depicted in Appendix B. The expression for $S(\vec{\mathbf{q}})$ depends on the volume fraction η_{HS} of the hard spheres, which is characteristic of the local spatial ordering; $S(\vec{\mathbf{q}})$ also depends on the hard-sphere diameter D_{HS} which is considered to be proportional to the particle size through a constant factor C , assuming the Fe-rich particles to be surrounded by a depleted zone which volume is proportional to the volume of the particles.³⁰ To deduce the in-plane and out-of-plane particle shape parameters ($D^{\parallel,\perp}$ and $w^{\parallel,\perp}$) and the spatial correlation parameters ($C^{\parallel,\perp}$ and $\eta_{\text{HS}}^{\parallel,\perp}$) from the 2D experimental GISAXS patterns presented in Figs. 5(a)–5(e), two cuts of the intensity map were simultaneously fitted. The first cut was performed parallel to q_y at $q_z \approx 0.43 \text{ nm}^{-1}$ corresponding to the minimum q_z value $q_z^{\text{min}} = (2\pi/\lambda)[\sin(\alpha_c) + \sin(\alpha_i)]$ as deduced from Eq. (1). The second cut was achieved parallel to q_z , either at $q_y = q_y^{\text{min}}$ (unassisted and N assisted films) or at the q_y position of the interference maximum in the first cut (Ne, Ar, and Kr assisted films). The Levenberg-Marquardt algorithm³¹ was used to search for the parameter values minimizing χ^2 for both cuts. However, to limit the number of fitting parameters, two crude approximations were made: (i) $w^{\perp}/w^{\parallel} = D^{\perp}/D^{\parallel}$ (i.e., all the particles of the population have the same aspect ratio) and (ii) $C^{\perp} = C^{\parallel}$ and $\eta_{\text{HS}}^{\perp} = \eta_{\text{HS}}^{\parallel}$ (i.e., 3D particle distribution with in-plane and out-of-plane spatial correlation described by the same parameters) or $\eta_{\text{HS}}^{\perp} = 0$ [i.e., 2D particle distribution without out-of-plane spatial correlation leading to $S(\tilde{q}_z) = 1$]. 2D simulated GISAXS patterns were then calculated with the parameters obtained from the fits and reported in Table III. χ^2 maps were finally plotted, with χ^2 defined as $\chi^2(q_y, q_z) = [I_{\text{exp}}(q_y, q_z) - I_{\text{sim}}(q_y, q_z)]^2 / I_{\text{sim}}(q_y, q_z)$.

As an example, Fig. 6 shows that a good agreement between the simulated and experimental data is obtained for the unassisted film by assuming spheroidal (quasispherical) particles and $\eta_{\text{HS}}^{\perp} = \eta_{\text{HS}}^{\parallel}$ in the model. Identically, a 3D distribution of oblate spheroids allows one to reproduce the 2D experimental pattern of the N-assisted film over the whole q range. In contrast, as seen in Fig. 7 corresponding to the analysis of the Ar assisted film, the best reproduction of the 2D experimental patterns for the films assisted with inert gas is obtained by assuming vertically elongated capsules and $\eta_{\text{HS}}^{\perp} = 0$. In this case however, it should be noted that the

SPONTANEOUS ORGANIZATION OF COLUMNAR...

PHYSICAL REVIEW B 71, 035430 (2005)

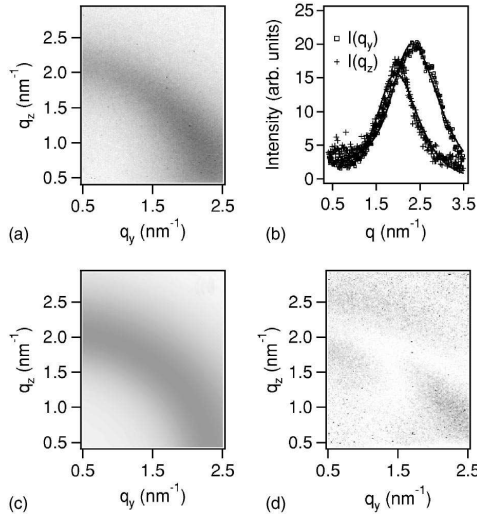


FIG. 6. (a) 2D experimental GISAXS pattern of the unassisted Fe-BN film. (b) Cuts of the experimental pattern parallel to q_y at $q_z=0.43 \text{ nm}^{-1}$ and parallel to q_z at $q_y=0.43 \text{ nm}^{-1}$; best fits of the experimental cuts (solid lines). (c) 2D simulated GISAXS pattern with the parameters gathered in Table III. (d) χ^2 map with $\chi^2(q_y, q_z) = [I_{\text{exp}}(q_y, q_z) - I_{\text{sim}}(q_y, q_z)]^2 / I_{\text{sim}}(q_y, q_z)$.

simulated data in the direction parallel to q_z display oscillations that are not present in the corresponding experimental data [Fig. 7(b)]. We attribute this discrepancy to a particle height distribution broader than the in-plane diameter one ($w^\perp > w^\parallel$), as seen in the cross-section HRTEM image of the same sample [Fig. 1(d)]. Furthermore, whereas the χ^2 map of the unassisted film in Fig. 6(d) is rather flat, the χ^2 map of the Ar assisted film in Fig. 7(d) exhibits a stronger signal at low q_y values for $q_z \approx 0.8 \text{ nm}^{-1}$, owing to the vertical spatial correlations (even weak) that are not taken into account in the 2D distribution model.

In summary, according to the GISAXS results reported in Table III, the use of a low-energy assistance beam during the ion-beam sputtering deposition of granular Fe-BN films leads to dramatic changes in morphology and spatial ordering of the Fe-rich particles, especially when inert gas are used. In comparison with the unassisted film, we observe an increase of the average in-plane particle diameter D^\parallel (from 1.69 nm to a maximum value of 3.46 nm for Ar), a narrowing of the in-plane size distribution w^\parallel/D^\parallel (from $\sim 50\%$ to $\sim 30\%$), and an increase of the aspect ratio D^\perp/D^\parallel (from ~ 1.2 to ~ 3). These morphological modifications are accompanied by a decrease of the out-of-plane hard-sphere volume fraction η_{HS}^\perp (corresponding to a transition from a 3D particle distribution to a 2D one) and an increase of the in-plane hard-sphere volume fraction $\eta_{\text{HS}}^\parallel$. It corroborates the analysis of the TEM images, which indicates a better in-plane spatial ordering in the Ar and Ne assisted films than in the other films.

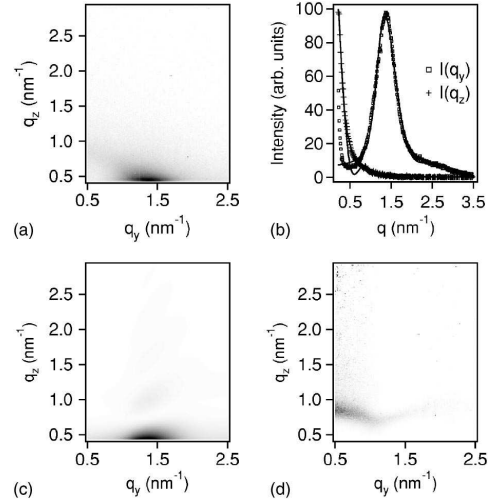


FIG. 7. (a) 2D experimental GISAXS pattern of the Ar-assisted Fe-BN film. (b) Cuts of the experimental pattern parallel to q_y at $q_z=0.43 \text{ nm}^{-1}$ and parallel to q_z at $q_y=1.36 \text{ nm}^{-1}$; best fits of the experimental cuts (solid lines). (c) 2D simulated GISAXS pattern with the parameters gathered in Table III. (d) χ^2 map with $\chi^2(q_y, q_z) = [I_{\text{exp}}(q_y, q_z) - I_{\text{sim}}(q_y, q_z)]^2 / I_{\text{sim}}(q_y, q_z)$.

IV. LOCAL ATOMIC ORDER

A. Electron diffraction results

Being complementary to bright-field TEM experiments, electron diffraction was used to provide information about the crystalline nature of the Fe-BN films. As typical examples, selected-area electron diffraction (SAED) patterns of the Ar- and N-assisted films are shown in Figs. 8(a) and 8(b). In both cases, all the spectral rings are broad due to crystalline domains with small size and/or disordered structure. The diffraction profiles of the unassisted (dotted line) and assisted films (solid lines) were extracted from the corresponding SAED patterns and are displayed in Fig. 8(c) together with the position of the main lines for α -Fe (circles), ϵ -Fe₂₋₃N (down triangles), Fe₂B (up triangles), and h -BN (vertical line).³² The first peak corresponding to the innermost halo ring in the SAED patterns arises from the BN matrix and confirms the presence of nanocrystalline h -BN in all the assisted films (the peak is weaker and broader for the unassisted film because of the amorphous structure of the BN matrix). A corresponding d spacing of approximately 0.36 nm is estimated, slightly higher than that of the (002) basal planes in bulk h -BN, $d_{002}=0.33 \text{ nm}$, as already observed in Fe-BN and Fe-C nanocomposite films.^{6,10} The main feature in Fig. 8(c) is that the inert-gas assisted films have the same characteristics as the unassisted film with two broad peaks indexed as α -Fe(B) or Fe₂B (even the presence of FeB or Fe₃B phases cannot be ruled out due to the overlapping of the spectral lines). Only the N assisted film exhibits a different profile, which reveals the presence of ϵ -Fe₂₋₃N indicating that nitrated Fe particles are formed in this case.

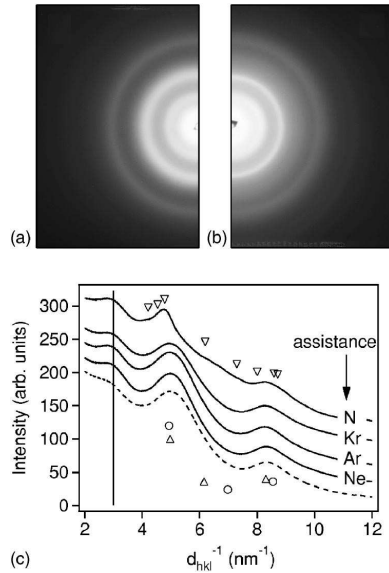


FIG. 8. SAED patterns of the (a) Ar- and (b) N-assisted Fe-BN films. (c) Electron diffraction averaged profiles obtained from the SAED pattern of the unassisted (dotted line) and assisted (solid lines) Fe-BN films together with the position of the main lines for α -Fe (circles), ϵ -Fe₂₋₃N (down triangles), Fe₂B (up triangles), and *h*-BN (vertical line).

B. EXAFS analysis

From SAED characterizations, it was evidenced that the nanoparticles embedded in BN are not pure α -Fe particles whatever the assistance conditions. Unfortunately, it is tricky to determine the exact crystalline structure of the particles by electron diffraction experiments, in particular because of the line broadening resulting from small grain sizes and/or crystalline disorder. Accordingly, EXAFS measurements were performed in the total electron yield mode at the LURE synchrotron facility on beamline D42 operating with a Si(111) channel cut monochromator. The intensity of the monochromatic beam was monitored by an air filled ionization chamber, while the absorption coefficient of the Fe-BN films was recorded in conversion electron yield at liquid nitrogen temperature,³³ with the probed depth being in the 100 nm range,^{34,35} thus of the order of magnitude of the thickness of the studied films (~ 200 nm). The samples, electrically connected to ground, were introduced in a chamber continuously flushed by He and were positioned at about 20° with respect to the incoming beam. He gas passed through a liquid nitrogen filled Dewar before entering the measurement chamber, and it was therefore used to cool the sample. For a complete description of this method, Refs. 36 and 37 can be consulted. EXAFS spectra were obtained from absorption data by the AUTOBK 2.941 code.³⁸ Data analysis has been performed with FEFFIT 2.984 (Ref. 39) versus theoretical standards obtained with FEFF 8.1 self-consistent calculations.⁴⁰ Data fitting was performed in *r* space on k^2 -weighted spectra, but

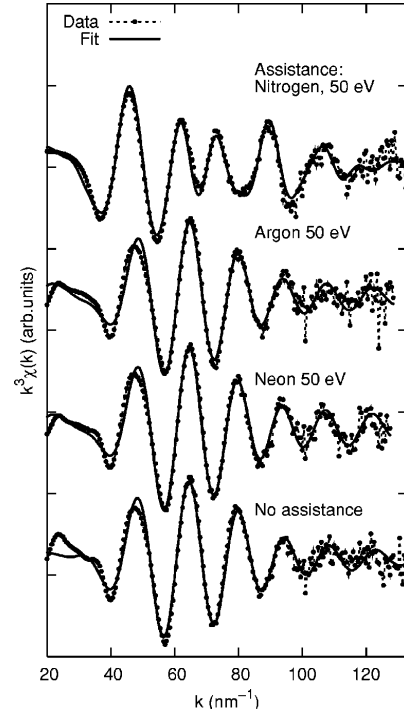


FIG. 9. The k^3 -weighted EXAFS spectra of Fe-BN nanocomposite films prepared with different assistance conditions.

k^3 -weighted EXAFS are shown in Fig. 9 to better visualize the structure in the high k range. A difference between the N assisted film and the others is evident from a visual inspection of the EXAFS signals as shown in Fig. 9 and their Fourier transforms presented in Fig. 10.

Quantitative analysis of the unassisted, Ne-assisted, and Ar-assisted films evidences the relatively disordered nature of the structure. Local structure around Fe can be simply simulated by Fe-B and Fe-Fe contributions. From the results listed in Table IV, it can be seen that the Fe-B distance (0.206 nm) is significantly shorter than in FeB (0.212 nm), while the Fe-Fe distance (0.249 nm) corresponds well to that in α -Fe metal (0.248 nm). Small coordination numbers of Fe-B and Fe-Fe distances suggest the formation of small particles, most likely including a large amount of B in the form of a Fe_{100-x}B_x amorphous phase.

The N assisted film has a more defined local structure with more apparent shells and their few relative multiple scattering paths have been introduced in the refinement. Results are also depicted in Table IV. The first distance is too short to be related to a B shell and it can be well reproduced as a Fe-N shell at 0.192 nm as can be found in ϵ -Fe₃N. Outer shells are quite disordered but three distinct Fe-Fe distances can be observed: 4×0.260 , 2×0.278 , 4×0.388 nm. They do not correspond exactly to the local structure in ϵ -Fe₃N: 6×0.267 , 6×0.273 , 2×0.378 , 4×0.384 nm, but their likelihood suggests that the formed

SPONTANEOUS ORGANIZATION OF COLUMNAR...

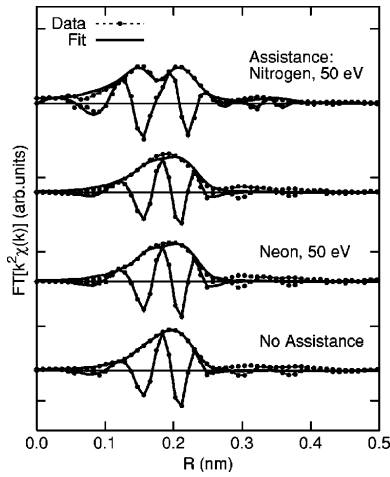


FIG. 10. Fourier transform (imaginary part and modulus) of the k^2 -weighted EXAFS spectra of Fe-BN nanocomposite films prepared with different assistance conditions.

compound is quite similar, this compound can be the result of the direct reaction of Fe with the assistance nitrogen beam.

C. Mössbauer measurements

^{57}Fe Mössbauer measurements were undertaken to investigate the Fe atom environments and then obtain further information on the Fe-rich phases. Conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS) experiments were performed at room temperature by using a constant-acceleration setup in

TABLE IV. The results obtained from the analysis of EXAFS spectra: type and number of nearest neighbors, corresponding distance and Debye-Waller factor σ^2 , giving the mean square relative displacement.

Sample	Shell	Type of neighbor	Coordination number	Distance (nm)	σ^2 (10^{-4} nm^2)
Unassisted	1	B	3(1)	0.206(2)	0.9(4)
	2	Fe	4.7(7)	0.249(1)	1.3(1)
Ne assisted	1	B	2.6(7)	0.205(2)	0.6(2)
	2	Fe	3.9(5)	0.249(1)	1.1(1)
Ar assisted	1	B	3(1)	0.206(2)	0.8(4)
	2	Fe	4.2(7)	0.248(1)	1.3(2)
N assisted	1	N	2.3(2)	0.192(1)	0.6(1)
	2	Fe	4.2(9)	0.260(2)	1.2(2)
	3	Fe	2.3(4)	0.278(3)	1.2(2) ^a
	4	Fe	4(1)	0.388(3)	1.2(2) ^b

^aThe Debye-Waller factor of the third shell was assumed to be equal to that of the second shell.

^bThe Debye-Waller factor of the fourth shell was assumed to be equal to that of the second shell.

PHYSICAL REVIEW B 71, 035430 (2005)

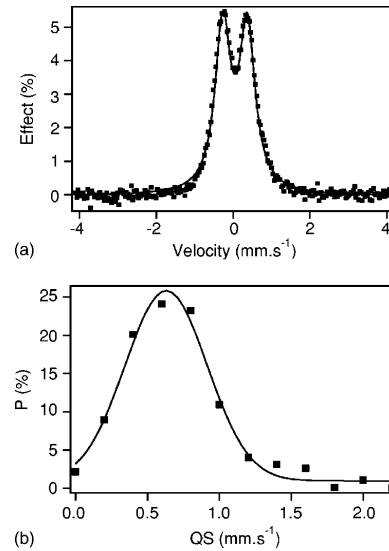


FIG. 11. (a) ^{57}Fe Mössbauer spectrum at room temperature of a Ne-assisted Fe-BN film and (b) the derived quadrupole splitting distribution. The solid line in (b) was obtained by fitting the discrete probabilities to a Gaussian curve.

reflection geometry, with a ^{57}Co source diffused into a rhodium matrix (1.85 GBq). A He- CH_4 gas flow proportional counter⁴¹ was used to record the emitted conversion (7.3 keV) and Auger (5.5 keV) electrons subsequent to the resonant γ -ray scattering by ^{57}Fe nuclei. The isomer shift (IS) at the ^{57}Fe nucleus is given relative to α -Fe at room temperature. As is known, the CEMS technique is well suited for surface and thin film studies, since it is most sensitive to the top (~ 100 nm) of the sample (nearly 80% of conversion electrons come from this depth), even though there is some contribution to the signal from a depth up to ~ 250 nm, but with decreasing efficiency.⁴²

CEM spectra of unassisted and Ar-, Ne-, N-assisted Fe-BN films, ~ 200 -nm thick, have been measured and, as a typical example, the spectrum of the Ne assisted film is shown in Fig. 11(a). All spectra exhibit doublets typical of superparamagnetic relaxation, which is as expected since the D^{\parallel} and D^{\perp} diameters of the Fe-rich particles measured through GISAXS experiments in Sec. II B appear to be markedly lower than 10 nm in all Fe-BN films. As no magnetic splitting (or broadening) was evidenced, each spectrum was fitted to the superposition of sets of two Lorentzian lines with different quadrupole splitting (QS), thus leading to a discrete distribution of QS. Here, the width of the Lorentzian lines was assumed to be 0.26 mm/s. When the doublet structure is asymmetric, we assumed a linear relation between QS and IS to get the best fitting. The QS distribution curve obtained from the spectrum in Fig. 11(a) is presented in Fig. 11(b), where it is seen that the distribution covers the velocity range between 0 and 1.5 mm/s. The hyperfine parameters, i.e., the mean isomer shift (IS), the mean quadrupole

TABLE V. Summary of Mössbauer parameters as derived from quadrupole splitting (QS) distributions. $\langle IS \rangle$ is the mean isomer shift, $\langle QS \rangle$ the mean QS value, σ_{QS} the standard deviation of the QS distribution, and FWHM the full width at half maximum of the QS distribution. The experimental error bar for $\langle IS \rangle$ and $\langle QS \rangle$ is ± 0.02 mm/s.

Sample	$\langle IS \rangle$ (mm s ⁻¹)	$\langle QS \rangle$ (mm s ⁻¹)	σ_{QS} (mm s ⁻¹)	FWHM (mm s ⁻¹)
Unassisted	0.16	0.69	0.35	0.72
N assisted	0.32	0.71	0.45	0.80
Ne assisted	0.14	0.68	0.33	0.71
Ar assisted	0.14	0.68	0.33	0.71

splitting (QS), and the standard deviation σ_{QS} calculated from the QS distributions are listed in Table V. Finally, all discrete QS distributions were fitted to Gaussian curves, thus allowing the FWHM of the distributions to be extracted (the derived FWHM values are also given in Table V).

CEMS results show that the hyperfine parameters for the unassisted and inert-gas assisted films are close to each other. On the contrary, the parameters for the N-assisted film markedly deviate, except for (QS), from the former ones, and this finding is in consistency with the above SAED and EXAFS results which already evidenced the particular role of the nitrogen assistance. An important result is the $\langle IS \rangle$ increase from 0.14–0.16 mm/s for the unassisted and inert-gas assisted films to 0.32 mm/s for the N-assisted film.

In the present study the most reliable hyperfine parameter is the isomer shift which is a measure of the electron density at the Fe nucleus relative to that in the standard. For the Fe nucleus, a positive isomer shift represents a decrease in electron density at the nucleus. This electron density is entirely due to the s-electrons, but it may be also modified by the shielding effects of electrons in other orbitals. In Fe-B compounds, it has been stated that the change in isomer shift is due to transfer of electrons from B to Fe atoms.⁴³ The variations in room-temperature isomer shift as a function of B content are plotted in Fig. 12(a) for amorphous Fe-B compounds according to Refs. 44 and 45. In the case of unassisted and inert-gas assisted films, the EXAFS data in Sec. IV B evidenced the presence of amorphous Fe_{100-x}B_x nanoparticles embedded in a BN matrix. The experimental $\langle IS \rangle$ values at 0.14–0.16 mm/s then indicate that the Fe environments in the films under study correspond to those in Fe_{100-x}B_x amorphous compounds with $x=35-37$. The Fe-rich phases detected here by analysis of the CEM spectra are in satisfactory agreement with those detected by Papaefthymiou *et al.*,⁷ namely, Fe₆₀B₄₀ and Fe₈₀B₂₀, in granular Fe₂₇-(BN)₇₃ films prepared by rf-magnetron sputtering. Finally, let us mention that Fe_{100-x}B_x amorphous alloys with $x \sim 35$ are magnetically ordered at room temperature,⁴⁶ so that the appearance of a doublet as CEM spectrum from such compounds shows proof of superparamagnetic behavior for the Fe-rich particles, as already demonstrated in Ref. 8 from magnetic measurements of an unassisted film.

Similar analysis can be performed with the N-assisted film, for which SAED analysis and EXAFS measurements

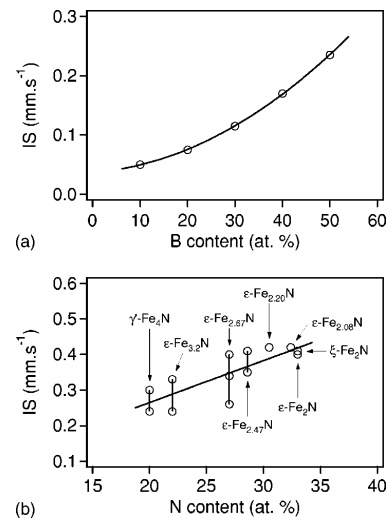


FIG. 12. (a) Variations in room temperature isomer shift as a function of B content in amorphous Fe-B compounds. Data were taken from Refs. 44 and 45. (b) Variations in room-temperature isomer shift as a function of N content in crystallized Fe-N compounds. Various symbols at the same abscissa correspond to different Fe sites in the same compound. Data were taken from Ref. 47. The solid curve was obtained by fitting the data to a straight line.

suggested the formation of crystallized ϵ -Fe₃N. The variations in room-temperature isomer shift as a function of N content are plotted in Fig. 12(b) for crystallized Fe_xN nitrides with $2.0 \leq x \leq 4.0$.⁴⁷ It then appears that the experimental $\langle IS \rangle$ value at 0.32 mm/s corresponds to the 25 at. % N composition, i.e., to the ϵ -Fe_{3,0}N nitride. The determination of this compound is consistent with the EXAFS results. In bulk Fe_xN compounds, the transition from ferromagnetic state to paramagnetic state at room temperature occurs for x close to 2.2,⁴⁷ so that the ϵ -Fe_{3,0}N nitride is normally ferromagnetic at 293 K. Hence the observation of a Mössbauer doublet from this compound clearly indicates the existence of superparamagnetic particles.

As a conclusion, the above CEMS study brought quantitative results concerning the Fe environments in the Fe-rich particles embedded in Fe-BN nanocomposite films prepared by ion-beam assisted sputtering. In the case of amorphous Fe-B particles, the Fe/B atomic ratio was determined to be ~ 2 , while for Fe-N crystallized particles the Fe/N ratio is ~ 3 .

V. SUMMARY AND CONCLUSIONS

Fe-BN nanocomposite thin films have been fabricated by ion-beam assisted sputtering codeposition with various assistance conditions. The results presented in Sec. III and IV evidence strong dependence of the structural characteristics of the films (morphology and organization of the nanoparticles as well as local chemical order) on the nature of the

SPONTANEOUS ORGANIZATION OF COLUMNAR...

PHYSICAL REVIEW B 71, 035430 (2005)

assistance beam. The first interesting feature revealed by cross-section HRTEM observations and confirmed quantitatively by GISAXS experiments is the synthesis of more or less columnar nanoparticles when the codeposition is assisted, whether the assistance beam is reactive or not. Such a columnar growth can be attributed to an enhanced surface diffusion of the incoming deposited species, which could be also responsible for an increase of the in-plane diameter.^{8,24} However, as seen in Table III, this effect is limited when nitrogen is used because N reacts with Fe to form crystallized ϵ -Fe₃N nanoparticles and with B to form *h*-BN nanocapsules. In contrast, nanoparticles obtained in inert-gas assisted and unassisted films are in the form of a Fe₂B amorphous phase. The presence of B atoms dissolved in the nanoparticles can be simply explained by an excess of B atoms in the matrix (B:N ratio higher than 1) and also by the formation energy of the Fe-B bonds which is negative and smaller than that of the Fe-N bonds over the whole concentration range.⁴⁸ The second striking result is that, in correlation with the columnar growth, self-ordering of the nanoparticles and narrowing of the size distribution are clearly evidenced in inert-gas-assisted films by TEM image processing as well as by GISAXS pattern analysis. Regarding the nanostructural characteristics of the Fe-BN nanocomposite films assisted with different inert gas, slight variations are observed (Table III). It is, however, worth noting that efficiency of the assistance to induce columnar growth and self-ordering is actually maximized in the argon assistance case. This result suggests that when neon and krypton are used, part of the ions in the assistance beam do not transfer their energy to the surface atoms of the growing film, most probably due to backscattering and sputtering effects. Indeed, a large amount of Ne ions are backscattered (10.9% compared to 4.7% for Ar and 0.3% for Kr, as determined from SRIM calculations⁴⁹), while sputtering arises when krypton is used, as described in Sec. II.

To conclude, we have synthesized self-organized arrays of Fe-rich nanoparticles encapsulated in *h*-BN and characterized by a high shape anisotropy and a small size dispersion. Furthermore, depending on the nature of the assistance gas, we have obtained nanoparticles with various compositions and crystalline structures, from amorphous borides to crystallized nitrides. However, the Fe-rich nanoparticles described here are superparamagnetic at room temperature whereas ferromagnetic phases should be stabilized for developing new materials for high-density magnetic recording media. In the future, one can expect to control the composition of the nanoparticles independently of their shape and organization by using mixed gas (e.g., Ar+N with variable Ar:N ratios). Hence, the results obtained here provide motivation to extend the fabrication method to nanoparticles of ferromagnetic alloys with large magnetocrystalline anisotropies (e.g., FePt and CoPt) or with large saturation magnetization (e.g., Fe₁₆N₂ for which a giant moment has been reported).⁵⁰

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the assistance of the LURE-DCI technical staff during the GISAXS and EXAFS experiments. We

thank A. Traverse for his contribution to EXAFS experiments. E. Fonda has been fully supported during this research by the E. U. program "Human Potential" (Contract No. HPMF-CT-20001-01125).

APPENDIX A

The GISAXS intensity originating from particles with in-plane diameter D and height H was fitted with the following expressions for the form factor:

$$F_{\text{cylinder}}(\tilde{q}_y, \tilde{q}_z) = \frac{\pi}{2} D^2 H \frac{J_1\left(\frac{\tilde{D}}{2}\right) \sin\left(\frac{\tilde{H}}{2}\right)}{\frac{\tilde{D}}{2} \frac{\tilde{H}}{2}}, \quad (\text{A1})$$

$$F_{\text{spheroid}}(\tilde{q}_y, \tilde{q}_z) = \int_0^{H/2} \pi D^2 \left(1 - 4 \frac{z^2}{H^2}\right) \times \frac{J_1\left(\frac{\tilde{D}}{2} \sqrt{1 - 4 \frac{z^2}{H^2}}\right)}{\frac{\tilde{D}}{2} \sqrt{1 - 4 \frac{z^2}{H^2}}} \cos(\tilde{q}_z z) dz, \quad (\text{A2})$$

$$F_{\text{capsule}}(\tilde{q}_y, \tilde{q}_z) = \frac{\pi}{2} D^2 (H - D) \frac{J_1\left(\frac{\tilde{D}}{2}\right) \sin\left(\frac{\tilde{H} - D}{2}\right)}{\frac{\tilde{D}}{2} \frac{\tilde{H} - D}{2}} + \int_0^{D/2} \pi (D^2 - 4z^2) \times \frac{J_1\left(\tilde{q}_y \sqrt{\frac{D^2}{4} - z^2}\right)}{\tilde{q}_y \sqrt{\frac{D^2}{4} - z^2}} \times \cos\left[\tilde{q}_z \left(z + \frac{H - D}{2}\right)\right] dz. \quad (\text{A3})$$

APPENDIX B

The structure factor for monodisperse hard-spheres with diameter D_{HS} and volume fraction η_{HS} , describing the interference effects, was expressed as²⁶

$$S(\tilde{q}) = [1 + 24 \eta_{\text{HS}} G(D_{\text{HS}} \tilde{q}) / (D_{\text{HS}} \tilde{q})]^{-1}, \quad (\text{B1})$$

where

$$G(A) = \alpha(\sin A - A \cos A)/A^2 + \beta[2A \sin A + (2 - A^2)\cos A - 2]/A^3 + \gamma[-A^4 \cos A + 4[(3A^2 - 6)\cos A + (A^3 - 6A)\sin A + 6]]/A^5 \quad (\text{B2})$$

and

$$\alpha = (1 + 2\eta_{\text{HS}})^2/(1 - \eta_{\text{HS}})^4, \quad (\text{B4})$$

$$\beta = -6\eta_{\text{HS}}(1 + \eta_{\text{HS}}/2)^2/(1 - \eta_{\text{HS}})^4, \quad (\text{B5})$$

$$\gamma = \eta_{\text{HS}}\alpha/2. \quad (\text{B6})$$

*Electronic address: david.babonneau@univ-poitiers.fr

[†]Present address: Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France¹G. Xiao and C. L. Chien, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1280 (1987); S. H. Liou and C. L. Chien, *ibid.* **52**, 512 (1988).²C. Chen, O. Kitakami, and Y. Shimada, *J. Appl. Phys.* **84**, 2184 (1998).³N. M. Dempsey, L. Ranno, D. Givord, J. Gonzalo, R. Serna, G. T. Fei, A. K. Petford-Long, R. C. Doole, and D. E. Hole, *J. Appl. Phys.* **90**, 6268 (2001).⁴D. Kumar, J. Narayan, A. V. Kvit, A. K. Sharma, and J. Sankar, *J. Magn. Magn. Mater.* **232**, 161 (2001).⁵H. Karamon, T. Masumoto, and Y. Makino, *J. Appl. Phys.* **57**, 3527 (1985).⁶A. S. Edelstein, B. N. Das, R. L. Holtz, N. C. Koon, M. Rubistein, S. A. Wolf, and K. E. Kilstrom, *J. Appl. Phys.* **61**, 3320 (1987).⁷V. Papaefthymiou, A. Tsoukatos, G. C. Hadjipanayis, A. Simopoulos, and A. Kosticas, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 397 (1995); G. C. Hadjipanayis, A. Tsoukatos, V. Papaefthymiou, A. Simopoulos, and A. Kosticas, *Scr. Metall. Mater.* **33**, 1679 (1995).⁸D. Babonneau, M. Jaouen, M.-F. Denanot, P. Guérin, and F. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3056 (2003).⁹D. Babonneau, T. Cabioç'h, M.-F. Denanot, and A. Naudon, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 800 (1999).¹⁰D. Babonneau, J. Briatico, F. Petroff, T. Cabioç'h, and A. Naudon, *J. Appl. Phys.* **87**, 3432 (2000).¹¹T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita, and S. Umemura, *Nature (London)* **381**, 772 (1996).¹²J.-J. Delaunay, T. Hayashi, M. Tomita, S. Hirono, and S. Umemura, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3427 (1997).¹³O. Mamezaki, H. Adachi, S. Tomita, M. Fujii, and S. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **39**, 6680 (2000).¹⁴J. A. Christodoulides, M. J. Bonder, Y. Huang, Y. Zhang, S. Stoyanov, G. C. Hadjipanayis, A. Simopoulos, and D. Weller, *Phys. Rev. B* **68**, 054428 (2003).¹⁵T. Hirano, T. Oku, and K. Suganuma, *J. Mater. Chem.* **9**, 855 (1999).¹⁶M. Kuno, T. Oku, and K. Suganuma, *Scr. Mater.* **44**, 1583 (2001).¹⁷J. A. Christodoulides, Y. Huang, Y. Zhang, G. C. Hadjipanayis, I. Panagiotopoulos, and D. Niarchos, *J. Appl. Phys.* **87**, 6938 (2000).¹⁸M. Daniil, P. A. Farber, H. Okumura, G. C. Hadjipanayis, and D. Weller, *J. Magn. Magn. Mater.* **246**, 297 (2002).¹⁹G. Y. Fan and J. M. Cowley, *Ultramicroscopy* **17**, 345 (1985).²⁰J. Neter, W. Wasserman, and G. A. Whitmore, *Applied Statistics*, 3rd ed. (Allyn and Bacon, Newton, MA, 1988).²¹P. Favia, T. Stoto, M. Carrad, P. A. Stadelmann, and L. Zuppiroli, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **7**, 225 (1996).²²J. H. We, W. W. Wu, H. H. Lin, S. L. Cheng, Y. L. Chueh, L. J. Chou, and L. J. Chen, *Appl. Surf. Sci.* **212-213**, 325 (2003).²³M. Rauscher, R. Paniago, H. Metzger, Z. Kovats, J. Domke, J. Peisl, H. D. Pfannes, J. Schulze, and I. Eisele, *J. Appl. Phys.* **86**, 6763 (1999).²⁴D. Babonneau, S. Camelio, T. Girardeau, M. Jaouen, and O. Lyon, *J. Appl. Crystallogr.* **36**, 430 (2003).²⁵M. Rauscher, T. Salditt, and H. Spohn, *Phys. Rev. B* **52**, 16 855 (1995).²⁶J. S. Pedersen, *J. Appl. Crystallogr.* **27**, 595 (1994).²⁷D. Babonneau, I. R. Videnović, M. G. Garnier, and P. Oelhafen, *Phys. Rev. B* **63**, 195401 (2001).²⁸E. Cattaruzza, F. d'Acapito, F. Gonella, A. Longo, A. Martorana, G. Mattei, C. Maurizio, and D. Thiaudière, *J. Appl. Crystallogr.* **33**, 740 (2000).²⁹N. W. Ashcroft and J. Lekner, *Phys. Rev.* **145**, 83 (1966).³⁰R. Triolo, E. Caponetti, and S. Spooner, *Phys. Rev. B* **39**, 4588 (1989).³¹W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolski, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C*, 2nd ed. (Cambridge University Press, New York, 1992).³²Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 2000. JCPDS-ICDD Powder Diffraction Database, cards No. 6-696, 73-2101, 73-2102, 36-1332, 34-421. Swarthmore, Pennsylvania, USA.³³G. Tourillon, E. Dartyge, A. Fontaine, M. Lemonnier, and F. Bartol, *Phys. Lett. A* **121**, 251 (1987).³⁴O. Proux, J. Mimault, and T. Girardeau, *Philos. Mag. A* **81**, 2199 (2001).³⁵S. S. L. Schroeder, *Solid State Commun.* **98**, 405 (1996).³⁶T. Guo and M. L. denBoer, *Phys. Rev. B* **31**, 6233 (1985).³⁷T. Girardeau, J. Mimault, M. Jaouen, P. Chartier, and G. Tourillon, *Phys. Rev. B* **46**, 7144 (1992).³⁸M. Newville, P. Livins, Y. Yacoby, J. J. Rehr, and E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **47**, 14 126 (1993).³⁹M. Newville, B. Ravel, D. Haskel, J. J. Rehr, E. A. Stern, and Y. Yacoby, *Physica B* **208-209**, 154 (1995).⁴⁰A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, *Phys. Rev. B* **58**, 7565 (1998); A. L. Ankudinov and J. J. Rehr, *ibid.* **62**, 2437 (2000).⁴¹D. Bodin and J.-P. Eymery, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **16**, 424 (1986).⁴²D. Liljequist, T. Ekdahl, and U. Baverstam, *Nucl. Instrum. Methods* **155**, 529 (1978).⁴³J. D. Cooper, T. C. Gibb, N. N. Greenwood, and R. V. Parish,

SPONTANEOUS ORGANIZATION OF COLUMNAR...

PHYSICAL REVIEW B **71**, 035430 (2005)

- Trans. Faraday Soc. **60**, 2097 (1964).
- ⁴⁴H. Komatsu, N. Kataoka, K. Fukamichi, and T. Goto, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **76**, 89 (1993).
- ⁴⁵G. Xiao and C. L. Chien, Phys. Rev. B **35**, 8763 (1987).
- ⁴⁶C. L. Chien, D. Musser, E. M. Gyorgy, R. C. Sherwood, H. S. Chen, F. E. Luborsky, and J. L. Walter, Phys. Rev. B **20**, 283 (1979).
- ⁴⁷G. M. Chen, N. K. Jaggl, J. B. Butt, E. B. Yeh, and L. H. Schwartz, J. Phys. Chem. **87**, 5326 (1983).
- ⁴⁸*Smithells Metals Reference Book*, 7th ed., edited by E. A. Brandes and G. B. Brook (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992).
- ⁴⁹J. F. Ziegler and J. P. Biersak, <http://www.srim.org/>
- ⁵⁰J. Q. Xiao and C. L. Chien, Appl. Phys. Lett. **64**, 384 (1994).

Morphology and surface-plasmon resonance of silver nanoparticles sandwiched between Si_3N_4 and BN layers

J. Toudert,^{a)} S. Camelio, D. Babonneau, M.-F. Denanot, and T. Girardeau
Laboratoire de Métallurgie Physique, Unité Mixte de Recherche (UMR), Centre National de la Recherche Scientifique CNRS 6630—Université de Poitiers, SP2MI, Boulevard M. et P. Curie, 86962 Futuroscope Chasseneuil Cedex, France

J. P. Espiños, F. Yubero, and A. R. Gonzalez-Elipé
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro de Investigaciones Científicas, Isla de la Cartuja, 41092 Isla de la Cartuja, Sevilla, Spain

(Received 7 June 2005; accepted 26 October 2005; published online 13 December 2005)

Nanocermet trilayered thin films consisting of silver nanoclusters sandwiched between two dielectric layers (the buffer and the cap) have been synthesized by ion-beam sputtering with an alternate deposition of the metal and the dielectric species. The influence of the amount of silver, the nature of the buffer and the cap (BN or Si_3N_4), and a time delay before the cap deposition on clusters morphology and repartition have been investigated by transmission electron microscopy. It has been observed that the clusters display truncated ellipsoidal shapes in which the height to diameter ratio H/D decreases as the amount of deposited silver increases. For a given amount of silver, this ratio is lower in the case of a Si_3N_4 cap, whatever the nature of the buffer. Two explanations are proposed to account for this “cap effect” on clusters morphology: the first one is based on a calculation of the H/D minimizing the surface free energy of the clusters embedded between the buffer and the cap; the second one holds on the shape relaxation of the coalesced nonequilibrium clusters towards their equilibrium shape with the buffer, this process occurring until clusters are fully covered with the cap. Because of the higher deposition rate of Si_3N_4 compared to BN, a Si_3N_4 cap would allow a less efficient reshaping and consequently lead to flatter clusters. This explanation is supported by the temporal evolution of clusters morphology and repartition observed during the time delay before deposition of the cap. The evolution of the spectral position of the surface-plasmon resonance (SPR) of the trilayers as a function of their structure has also been investigated by optical transmittance measurements. The influence of cluster morphology, as well as the nature of the buffer and the cap on the SPR spectral position are discussed. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2139828]

I. INTRODUCTION

Nanocermet thin films (consisting of noble-metal nanoclusters embedded in a dielectric matrix) exhibit interesting optical properties, because of the surface-plasmon resonance (SPR): this phenomenon is not only responsible for a strong absorption band,^{1,2} usually centered in the visible range, but also for the high effective third-order nonlinear optical susceptibility often measured^{3–12} which is due to the strong enhancement of the local electric field close to the nanoclusters.^{10,11} Consequently, these materials are potential candidates for optoelectronic devices such as ultrafast optical switches. However, the realization of nanocermet-based optical devices requires the control of the optical properties of the nanocermets (spectral position and width of the SPR band). These properties have been shown to depend on the nature of the metal¹ and of the matrix,^{1,13,14} and on the topology of the nanocomposite (i.e., shape,^{1,2,15–19} size,^{1,13,20,21} and organization of the nanoclusters in the matrix^{17,22,23}).

As demonstrated in the last decades, nanocermet thin films can be grown by several chemical^{24,25} or physical

techniques.^{17,26–30} As for all the fabrication techniques, ion-beam sputtering allows the choice of the metal and dielectric species, but it grants also a significant control on the nanoclusters morphology. Indeed, we have shown in previous papers^{15,16} that it is possible to tailor the shape of silver clusters embedded in a Si_3N_4 matrix from an oblate to a prolate shape by adjusting the parameters of the fabrication process and consequently, to control the position of the SPR. Actually, the codeposition of the metal and the matrix leads to nanoclusters elongated in the growth direction of the thin film (prolate shape), while the nanoclusters are flatter (oblate shape) in the case of alternate sputtering of the metal and the matrix. By varying the amount of silver, it is possible to adjust the height to diameter ratio H/D . As a consequence, the spectral position of the SPR is blueshifted or redshifted compared to the position obtained for spherical silver nanoclusters.

In the present work, another way has been investigated to influence the optical properties of such nanocermets by changing the nature of the dielectric matrix. For this purpose, [buffer/Ag/cap] trilayers consisting of Ag nanoclusters sandwiched between dielectric films have been synthesized by alternate ion-beam sputtering, using Si_3N_4 or BN as dielec-

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed; FAX: +33-549-496-692; electronic mail: johann.toudert@etu.univ-poitiers.fr

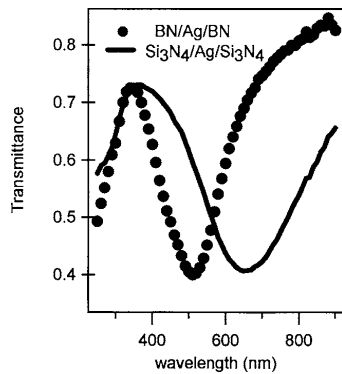


FIG. 1. Optical transmittance spectra of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4$ and $\text{BN}/\text{Ag}/\text{BN}$ trilayers containing similar amounts of silver.

tric materials. As typical example, Fig. 1 shows the transmittance spectra of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4$ and $\text{BN}/\text{Ag}/\text{BN}$ trilayers, containing very similar amounts of silver. Each sample displays an absorption band, consistent with the presence of metal nanoclusters. However, significant discrepancies between the spectral position and width of the two absorption bands have to be pointed out. Since they cannot only be explained by the small difference between the BN and Si_3N_4 refractive indices (1.8 and 2 for BN and Si_3N_4 , respectively), the observed differences may result from a matrix-dependent cluster morphology and distribution, making a structural characterization necessary.

In order to be able to elaborate nanocermetts with given optical properties, it is not only necessary to have a good knowledge of the correlations between their structure and optical properties, but it is also of prime importance to address the influence of the elaboration conditions on the structure of the composite material. This suggests a good understanding of the mechanisms involved during the physical-vapor deposition (PVD) growth of metal islands on insulating surfaces. During a PVD process, metal atoms impinging onto the substrate present a low kinetic energy (a few eV) and consequently, only surface diffusion on the substrate is allowed. Since the metal-metal binding energy is higher than the metal-dielectric one, the interactions between some metal atoms lead to the formation of small stable metal clusters (Volmer-Weber growth model).^{31,32} The number of clusters per surface unit (also known as cluster density) depends mainly on the diffusion length of the metal atoms.^{32,33} Clusters then grow by capture of incoming metal adatoms, until a critical size or coverage is reached. After this stage, the growth is dominated by coalescence events, which produce larger clusters with a lower density.³²⁻³⁴ Under thermodynamic equilibrium conditions, the shape minimizing clusters free energy is well described by the Wulff-Kaisheff theorem.³³ The stable shape for a face-centered-cubic (fcc) metal cluster standing on a dielectric surface and being surrounded by void is then expected to be a truncated octahedron, which can be approximated to a truncated sphere with a H/D ratio depending on the metal/dielectric and metal/void interface energies. Thin-film growth by a PVD process is often

carried out away from thermodynamic equilibrium, the limiting phenomenon being the diffusion of the metal atoms. This later plays a crucial role when the coalescence regime is established. During the coalescence of two truncated spherical clusters, a neck is first formed between them. Surface metal atoms then diffuse from high curvature towards lower curvature regions of the cluster pair, filling the neck, and leading to a larger truncated ellipsoidal nonequilibrium cluster. Subsequent metal diffusion at the cluster surface³⁵ and volume rearrangements^{36,37} allow a relaxation towards the equilibrium truncated spherical shape. Thanks to studies of the relaxation process,^{35,38,39} the general trends of shape relaxation are now known. The important parameter that determines the final shape of the clusters resulting of coalescence processes is the time τ needed to reach the equilibrium shape. The higher τ is—compared to the duration of the elaboration process—the more elongated the clusters are expected to be. Predictions of the reshaping times, however, still remain inaccurate.^{40,41} The possible effect of reshaping events in given growth conditions therefore has to be experimentally tested. It is one of the aims of this paper which finely describes the morphology and distribution of silver nanoclusters embedded in different [buffer/Ag/cap] trilayers. The influence of silver effective thickness and the nature of the buffer are investigated. The influence of the cap, which is important and not extensively studied until now, is addressed. Finally, the discussion of all these experimental results participates to a better understanding of phenomena already quoted: surface diffusion of atoms, coalescence, and shape relaxation of clusters. The last part of the paper is then dedicated to the correlation between the nanocermet structure (nanocluster morphology, nature of the buffer and the cap) and the spectral features (position and width) of the SPR band.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The nanocermetts were grown by ion-beam sputtering in a Nordiko 3000 chamber. A primary 1200 eV argon-ion beam was used to sputter alternatively a silver target and a dielectric target (Si_3N_4 or BN), mounted on a rotative holder. Moreover, a secondary 50 eV nitrogen-ion beam was used to bombard the films during the deposition of the dielectric material, in order to obtain the correct stoichiometry. The secondary beam energy was decreased to 5 eV during the deposition of silver. The sputtered species were deposited on carbon-coated copper grids, fused silica, and silicon substrates, which were fixed on a rotating substrate holder facing the sputtered target and held at 473 K during the deposition process. The deposition sequence was the following: a dielectric layer (buffer) was first grown on the substrate; then, a sufficiently small amount of silver was deposited in order to form metal islands by a Volmer-Weber growth mechanism; after a delay time ($\Delta\tau$) varying between 30 and 1800 s, the silver islands were finally covered with a second dielectric layer (cap), the nature of which being the same as the buffer [$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (SAS) and $\text{BN}/\text{Ag}/\text{BN}$ (BAB) samples] or not [$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{BN}$ (SAB) and $\text{BN}/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (BAS) samples]. After determination of the deposition rate of

TABLE I. The experimental deposition conditions for each sample and the main features of the corresponding SPR absorption band. The half-width at half maximum (hwhm) has been extracted from a Gaussian fit of the SPR band.

Sample type	Sample's label	Ag effective thickness t (nm)	Delay time before capping $\Delta\tau$ (s)	SPR position (nm)	SPR hwhm (nm)
Si ₃ N ₄ /Ag/Si ₃ N ₄	SAS 1.2 nm	1.2		568	190
	SAS 1.9 nm	1.9	30	657	290
	SAS 3.0 nm	3.0		710	340
BN/Ag/BN	BAB 1.1 nm	1.1		463	110
	BAB 2.1 nm	2.1	30	512	140
	BAB 3.0 nm	3.0		553	210
BN/Ag/Si ₃ N ₄	BAS 2.0 nm	2.0	30	635	290
Si ₃ N ₄ /Ag/BN	SAB 2.1 nm	2.1	30	545	200
Si ₃ N ₄ /Ag/Si ₃ N ₄	SAS 30 s	1.9	30	657	290
	SAS 300 s	1.8	300	640	290
	SAS 600 s	1.9	600	620	250
	SAS 1800 s	1.9	1800	620	260

Si₃N₄ and BN (respectively, 0.07 and 0.025 nm s⁻¹), the deposition times were adjusted to obtain approximately 15-nm-thick dielectric layers (3 min 40 s for Si₃N₄ and 10 min for BN), and silver effective thicknesses (t) between 1 and 3 nm. t values were determined by x-ray fluorescence measurements from the Ag $L_{\alpha 1}$ and Ag $L_{\beta 1}$ peaks area, assuming the density of silver to be equal to the bulk one. The optical properties of the trilayers were investigated by transmittance measurements at normal incidence carried out between 210 and 900 nm and with a 5 nm monochromator step. The details of the elaboration sequence of each sample (nature of the buffer and cap, silver effective thickness t , delay time $\Delta\tau$) together with the main features of the corresponding SPR absorption band (position and width) are displayed in Table I. The structural characteristics of the trilayers were investigated by transmission electron microscopy (TEM) imaging, from plane and cross-section views. Image processing of bright field micrographs obtained with a conventional JEOL 200CX microscope operating at a 200 kV voltage provided informations on clusters morphology and distribution. Crystalline structure data were extracted from high-resolution TEM cross-section views performed with a JEOL 3010 microscope working at 300 kV.

III. RESULTS

A. Trilayers with identical buffer and cap: Influence of the deposited amount of silver

Figures 2(a) and 2(b) show plan-view TEM micrographs from SAS 1.9 nm and BAB 2.1 nm trilayers. In both cases, the embedded silver layer consists of a polydisperse assembly of clusters with a more or less elliptic in-plane projected shape, with a long axis a , a short axis b , and an effective diameter $D=(ab)^{1/2}$. For each sample, a quantitative analysis of the plan-views allows to extract the mean values $\langle D \rangle$ and $\langle a/b \rangle$ of the D and a/b distributions given in the histograms [Figs. 2(c)–2(f)], and the half-width at half maximum

(hwhm) w of the D distribution. Figures 2(c) and 2(d) show that the diameter distribution is bimodal for SAS 1.9 nm and monomodal for BAB 2.1 nm. From the plan-views [Figs. 2(a) and 2(b)], it is also possible to determine the cluster density d and the surface coverage rate κ .

The results obtained from the SAS and BAB sample series are given in Fig. 3 where it can be seen that the increase of t induces an increase of $\langle D \rangle$, $\langle a/b \rangle$, and κ whatever the matrix nature, whereas d decreases, and the D distribution broadens. Such features are commonly observed in the case of metal clusters growing on insulating surfaces following the Volmer-Weber growth mechanism when the coalescence regime is reached.³¹ Furthermore, when comparing samples containing similar amounts of silver embedded in different matrices, it appears that clusters are larger and display a more anisotropic average in-plane projected shape when they are dispersed in a Si₃N₄ matrix [Figs. 3(a) and 3(b)]. In addition, the D distributions are broader for the SAS trilayers.

Figures 4(a) and 4(b) exhibit cross-section TEM micrographs of SAS 1.9 nm and BAB 2.1 nm trilayers showing Ag clusters with a truncated ellipsoidal shape, from which the height to diameter ratio H/D distributions have been determined. The mean values $\langle H/D \rangle$ obtained for all the SAS and BAB samples are plotted in Fig. 4(c) versus t . It should be pointed out that the values reported here are less accurate than those obtained from plan-view picture analysis, for two reasons. First, the small size of the zone of electron transparency on each cross-section allows measurements of size and shape of only several dozens of clusters per sample. Second, because of the elongated in-plane cluster shape and their random in-plane orientation, the lateral size from each cluster measured from cross-section views will range between the value of its small and large axis, and will thus differ from the D value obtained from plan-views. Despite of this lower accuracy, a decrease of $\langle H/D \rangle$ as t increases is clearly evidenced for both matrices. It should be noted that clusters

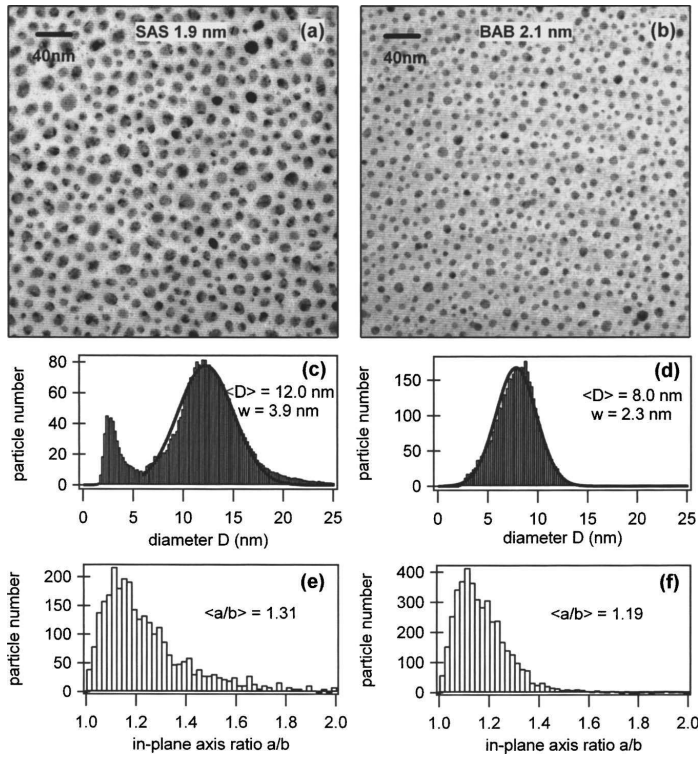


FIG. 2. TEM plan-views, in-plane diameter D histograms, and in-plane axis ratio a/b histograms of [(a), (c), and (e)] SAS 1.9 nm and [(b), (d), and (f)] BAB 2.1 nm. The mean in-plane diameter (D) and the hwhm w of the diameter distribution are extracted from a fit of the gaussian part of the D histogram. The mean in-plane axis ratio $\langle a/b \rangle$ is obtained by an arithmetic averaging over all a/b values.

anisotropy along the growth direction has been shown to be linked to their in-plane anisotropy when the coalescence regime is established.^{37,42} More precisely, a decrease of $\langle H/D \rangle$ is expected when $\langle a/b \rangle$ increases, as it is effectively observed in Figs. 3(b) and 4(c). Moreover, let us note that lower $\langle H/D \rangle$ is obtained for the SAS series whatever t . This is consistent with the corresponding coverage rates and $\langle a/b \rangle$ ratios, which are larger for clusters embedded in a Si_3N_4 matrix. In order to check the correlation between the lateral and vertical sizes of the clusters, the evolution of H/D as a function of the in-plane (projected) diameter D observed from the cross-section views is displayed in Fig. 4(d). It can be seen that in a given matrix, the axis ratio H/D of an individual cluster decreases as its diameter D increases. Furthermore, for the same D , H/D is always smaller for clusters embedded in Si_3N_4 .

From $\langle D \rangle$, $\langle H/D \rangle$, and cluster densities d obtained previously, the effective thickness seen by TEM, (t_{TEM}) can be estimated using $t_{\text{TEM}} = d\pi\langle D \rangle^3\langle H/D \rangle/6$. The values of the “visible silver ratio” (t_{TEM}/t) of all SAS and BAB samples, given in Fig. 5, are smaller than unity, suggesting that silver is not fully included within the clusters seen by TEM. The existence of some “hidden material” has already been reported by other authors:^{43,44} it may be constituted by metal atoms or very small clusters ($D < 2$ nm) unseen by TEM because of the too low cluster-background contrast and the proximity of the resolution of the microscope in this size range. The increase of the t_{TEM}/t ratio with the Ag effective

thickness is correlated with the coalescence phenomenon which leads to an increase of D , and consequently to a decrease of the amount of hidden material.

At last, as seen in Fig. 6, high-resolution TEM characterizations show that the silver clusters sandwiched between Si_3N_4 layers are embedded in an amorphous medium [Fig. 6(a)], while those grown in BN [Fig. 6(b)] are encapsulated in nanocrystalline hexagonal BN (h -BN). In the latter case, the buffer layer under the clusters is constituted by h -BN, with $\{002\}$ planes containing the growth direction. The upper face of the clusters is surrounded by h -BN graphene shells, which seem to be covered by an amorphous BN (a -BN) layer. It has to be noticed that BN thin films grown by ion-beam sputtering are commonly known to be formed by h -BN with $\{002\}$ planes perpendicular to the substrate until the film thickness reaches a few hundred nanometers.⁴⁵ These $\{002\}$ planes can be seen inside the buffer. Above this buffer, the deviation from a “common” behavior for BN growth may result from the presence of the nanoclusters.

B. Trilayers with different buffer and cap: Influence of the buffer and capping layers

The differences observed between BAB and SAS samples concerning clusters morphology and repartition may result from the different surrounding matrix, in a way that has to be more precisely investigated. In particular, while the influence of the buffer on the Ag layer growth is

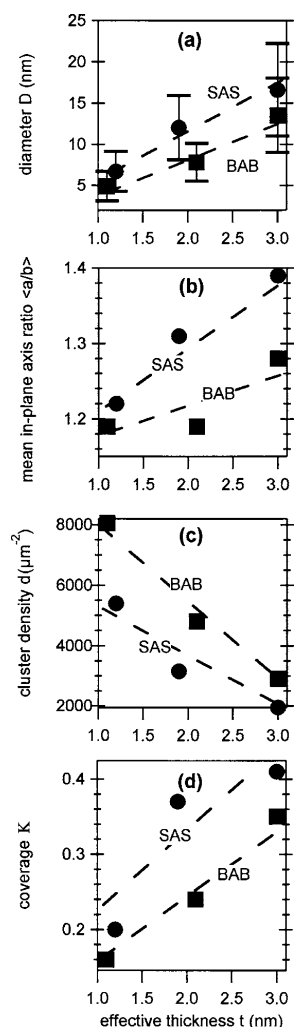


FIG. 3. (a) Mean in-plane diameter $\langle D \rangle$, (b) mean in-plane axis ratio $\langle a/b \rangle$, (c) cluster density d , and (d) coverage κ obtained from a statistical analysis of the TEM plan-view micrographs of all SAS (circles) and BAB (squares) trilayers as a function of Ag effective thickness t . Bars in (a) represent the whm of the D distribution. The dashed lines are a guide for the eye.

expected,^{31,32} the role of the cap should be also addressed. The results obtained from the TEM plan-view micrograph analysis of SAS, BAB, BAS, and SAB samples having similar Ag effective thicknesses close to 2 nm are given in Table II. A comparison of the samples with different buffers and the same cap (between BAB and SAB on the one hand, and between SAS and BAS on the other hand) confirms that the buffer influences the size of the clusters and their density: the growth of the silver layer on a BN buffer leads to a higher density of clusters with a smaller size than on a Si_3N_4 buffer. From the comparison of the samples with the same buffer and different caps (between BAB and BAS, and between SAB and SAS), it can be seen that the cap affects mainly the

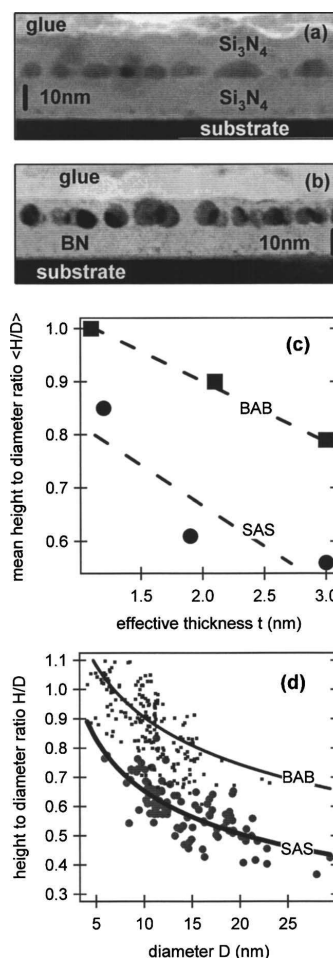


FIG. 4. Cross-section view TEM micrographs of (a) SAS 1.9 nm and (b) BAB 2.1 nm trilayers. (c) Mean height to (projected) diameter ratio $\langle H/D \rangle$ of all SAS (circles) and BAB (squares) trilayers as a function of effective thickness t . The dashed lines are a guide for the eye. (d) Individual cluster height to (projected) diameter ratio H/D as a function of in-plane (projected) diameter D for SAS (large circles) and BAB (small squares) samples: solid curves are the best fit of the data point distribution for each series.

size and the shape of the clusters. More precisely, clusters covered by a Si_3N_4 layer are larger, more anisotropic in the sample plane, and present a higher coverage rate than clusters covered by a BN layer, suggesting that they are also flatter, in agreement with the $\langle H/D \rangle$ values extracted from cross-section TEM micrographs. A slight influence on cluster density can also be noticed (slight increase from SAS to SAB). The origin of such a "cap effect" will be discussed in Sec. IV. However, let us recall that the time needed to cover the nanoclusters with the BN cap is around three times longer than with the Si_3N_4 cap. Consequently, ageing processes^{46,47} would have much more time to develop in the case of the SAB and BAB samples than for the SAS and

114316-6 Toudert *et al.*

J. Appl. Phys. **98**, 114316 (2005)

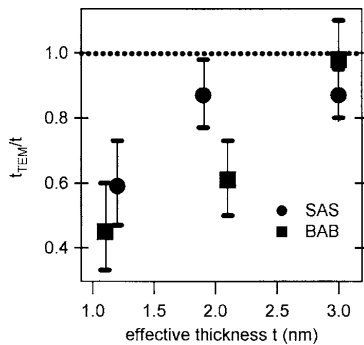


FIG. 5. Ratio between silver effective thickness seen by TEM (t_{TEM}), and “real” effective thickness (t) for SAS (circles) and BAB (squares) samples as a function of t , and the corresponding error bars.

BAS ones. In order to test the existence of such ageing phenomena, the effect of a delay before the cap deposition has been investigated in the case of the SAS samples.

C. Effect of a delay before the deposition of the cap

The size histograms obtained from plan-view TEM micrograph analysis of SAS samples having Ag effective thick-

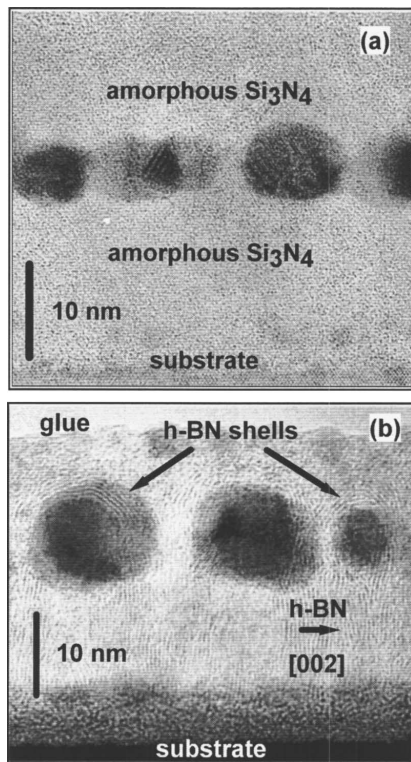


FIG. 6. High-resolution TEM cross-section views of silver clusters embedded (a) in a Si_3N_4 matrix (SAS 1.9 nm) or (b) in a BN matrix (BAB 2.1 nm).

TABLE II. Influence of the buffer and capping layers on clusters morphology and repartition. This table contains the structural datas extracted from TEM plane and cross-section views of the concerned trilayers.

Sample	Mean in-plane diameter $\langle D \rangle$ (nm)	hwhm w (nm)	Mean in-plane axis ratio $\langle a/b \rangle$	Surface coverage κ	Cluster density d (μm^{-2})	Mean height to diameter ratio $\langle H/D \rangle$
BAB 2.1 nm	8	2.3	1.19	0.24	4800	0.90
SAB 2.1 nm	9.9	3.1	1.19	0.27	3800	0.88
SAS 1.9 nm	12.0	3.9	1.31	0.37	3150	0.61
BAS 2.0 nm	9.9	3.6	1.41	0.36	4900	0.61

nesses close to 2 nm and a delay time ($\Delta\tau$) ranging from 30 to 1800 s (“SAS delay” series) are presented in Fig. 7. As seen previously, for $\Delta\tau=30$ s, the diameter distribution is split into two cluster families, one constituted by small clusters (D between 2 and 4 nm), and another regrouping larger clusters (D around 12 nm). An evolution of the features of both families can be noticed for $\Delta\tau$ ranging from 30 to 600 s. The number of small clusters decreases as $\Delta\tau$ increases; the size distribution becomes monomodal already after a 300 s delay. The main Gaussian structure of the histogram shifts towards lower diameters as $\Delta\tau$ increases, whereas its amplitude increases. As a consequence, the number of larger clusters decreases. Table III gives the corresponding statistical results extracted from the size and a/b histograms. A time dependent evolution of the cluster morphology is evidenced: as $\Delta\tau$ increases from 30 to 600 s, $\langle D \rangle$, $\langle a/b \rangle$, and κ decrease. On the contrary, the cluster density increases from 3150 to 3670 μm^{-2} . Furthermore, no significant evolution of the structural parameters occurs for $\Delta\tau$ between 600 and 1800 s, showing that a stable state has been reached.

IV. DISCUSSION

A. Growth mechanism and structure

The comparison of the SAS, BAB, SAB, and BAS trilayers containing a similar amount of silver provides fruitful information on the respective effect of the buffer and cap

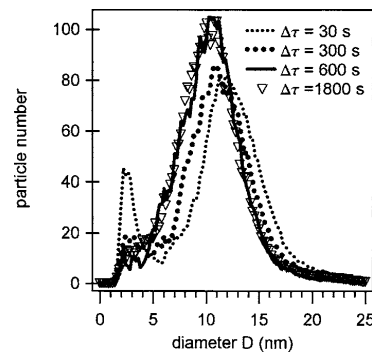


FIG. 7. Size histograms extracted from TEM plan-views of SAS samples with different delay times $\Delta\tau$. The size of the analyzed region was the same for each sample.

TABLE III. Effect of a delay before deposition of the capping layer on clusters morphology and repartition. This table contains the structural data extracted from TEM plan-views of the concerned trilayers.

Sample	Mean in-plane diameter $\langle D \rangle$ (nm)	hwhm w (nm)	Mean in-plane axis ratio $\langle a/b \rangle$	Surface coverage κ	Cluster density d (μm^{-2})
SAS 30 s	12.0	3.9	1.31	0.37	3150
SAS 300 s	11.3	4.1	1.26	0.34	3270
SAS 600 s	10.4	3.9	1.2	0.33	3640
SAS 1800 s	10.3	3.9	1.21	0.33	3670

on the topology of the composite material. As it has been seen previously and in several earlier studies,^{31–33} the buffer influences mainly clusters density and size. Performing the growth on a BN buffer leads to the formation of smaller clusters with a higher density than on a Si_3N_4 one. These features suggest an easier diffusion of silver on a Si_3N_4 buffer, which favors the atomic displacement and coalescence phenomena and consequently the formation of larger clusters with a lower density d . This behavior could be related to a higher surface diffusion barrier or to a higher surface defect density in the case of a BN buffer. On the other hand, the cap plays a key role in determining clusters shape. It suggests that a reshaping of the clusters occurs during or after the cap deposition. If the growth was performed under thermodynamic equilibrium conditions, clusters would turn from a truncated spherical shape (equilibrium with the buffer and void) to another shape minimizing the total interface energy between the cluster faces and both the buffer and the cap. An accurate calculation of the equilibrium shape of the nanoparticles sandwiched between the different buffers and caps is not possible here, because the interface energies γ_n between silver and nitrides are not known. However, it seems reasonable to take a same value $\gamma_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ for the Ag/ Si_3N_4 buffer and Ag/ Si_3N_4 cap interface energies because the silicon nitride is amorphous in each case. On the other hand, we can suppose that the interface energy $\gamma_{h\text{-BN}}$ between the bottom faces of the clusters and the BN buffer ($h\text{-BN}$ {002} planes) is higher than the $\gamma_{\text{BN-shell}}$ interface energy between the top faces of the clusters and the graphene shells of the BN cap. Indeed, the graphene shells growth might reduce the metal/nitride interface energy. Assuming that the clusters are hemiellipsoids (height H and diameter D) with a revolution axis along the growth direction, and that they are sandwiched between a buffer and a cap, the surface free energy Γ of a cluster is then given by $\Gamma = \pi(\gamma_{\text{buffer}}D^2 + \pi\gamma_{\text{cap}}DH)/4$. In this expression, γ_{buffer} (γ_{cap}) is the metal/buffer (metal/cap) interface energy, which can be replaced by $\gamma_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ or $\gamma_{h\text{-BN}}$ ($\gamma_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ or $\gamma_{\text{BN-shell}}$) depending on the nature of the buffer and the cap. Considering that the reshaping towards the equilibrium shape with the buffer and the cap occurs once the clusters are completely covered with the cap (acting as a diffusion barrier for silver atoms or clusters), it seems adequate to assume that the volume of each cluster remains constant during the reshaping. In such a case, the value of the H/D axis ratio which minimizes Γ is given by $H/D = 6\gamma_{\text{buffer}}/(3\pi\gamma_{\text{cap}})$. As a

conclusion, H/D values behavior is in agreement with those extracted from cross-section TEM micrographs presented in Table II (i.e., $H/D_{\text{BAB}} \approx H/D_{\text{SAB}} > H/D_{\text{SAS}} \approx H/D_{\text{BAS}}$) if the following hypothesis is done: $\gamma_{\text{Si}_3\text{N}_4} \approx \gamma_{h\text{-BN}}$. A large number of papers have been devoted to the study of the wettability of liquid metal droplets onto insulating substrates by measurement of the droplet contact angle, in order to determine the interface energy of metal/insulator couples. For both Ag–BN and Ag– Si_3N_4 couples, a higher wetting is reported in the case of a BN substrate,^{48,49} in contradiction with cross-section view observations (Fig. 4). An opposite behavior can be noticed in the case of Ge droplets,⁵⁰ which exhibit a higher wetting on a Si_3N_4 substrate compared to BN. These differences as a function of the nature of the substrate are in disagreement with the results from Li.⁵¹ This dispersion of experimental values makes difficult a comparison to the previous calculation. Consequently, in the present case, further investigations are necessary to get a better understanding of the role played by thermodynamics of interfaces in the genesis of the cap effect.

In the case of BAB and SAS samples, it has been shown that the increase of silver effective thickness t results in a decrease of cluster density and an increase of cluster average diameter whatever the matrix. As seen previously, this behavior indicates that the coalescence regime is reached for t higher than 1 nm. The decrease of $\langle H/D \rangle$ and the increase of $\langle a/b \rangle$ as t increases indicate that thermodynamic equilibrium is not reached since the equilibrium shape of clusters is expected to be independent of t for a given matrix. More precisely, these results can be understood qualitatively with the help of a size-dependent evolution law for the reshaping time towards equilibrium shape, such as those derived by Kern³⁸ and Nichols.³⁹ These authors proposed that the time τ needed to complete the relaxation process depends at least on the metal involved, the temperature of the substrate, and the diameter (D) of the coalesced cluster. They obtained a D^4 dependence for τ , assuming equilibrium conditions between the clusters and the metal vapor phase during the reshaping. Let us note that the validity of this law is discussed if reshaping is incomplete at the end of metal deposition. Since incoming metal adatoms are the most important actors in the facet nucleation involved in the shape relaxation process,³⁵ this process is expected to be slowed down or even stopped as soon as the metal adatom flux is stopped.^{35,52} In such a case, however, τ should also increase with cluster size.³⁵ Consequently, larger coalesced clusters would need much more time to reach their equilibrium shape than smaller ones, and would be consequently more anisotropic in the plane of the sample and in the growth direction, as it has been effectively observed in Figs. 3(b), 4(c), and 4(d). The importance of the reshaping time therefore has to be underlined. As it has been pointed out in the experimental details, the deposition time needed to cover the silver islands with dielectric material is expected to be three times higher for BN than for Si_3N_4 . Consequently, the cap effect could be also understood in terms of clusters reshaping towards their truncated spheroidal equilibrium shape with the buffer, the reshaping being stopped as soon as the clusters are covered. In such a case, for a given buffer, and thus for the same cluster morphology

at the end of the metal deposition, a BN cap would allow a more complete reshaping process and then lead to more isotropic (e.g., higher $\langle H/D \rangle$ and lower $\langle a/b \rangle$) clusters than a Si_3N_4 cap. These features are consistent with the results presented in Table II. The previous explanation stands on the hypothesis of a “freezing effect” of the cap, where the incoming B, N, and Si adatoms onto the clusters would only act as a diffusion barrier for surface metal atoms and thus stop the reshaping. It therefore suggests that efficient reshaping processes could take place during a few minutes with no effect of any incoming adatoms, i.e., during the delay. The increase of cluster density when the delay time increases is *a priori* surprising. It may result from coalescence processes involving the smaller clusters observed in the size histograms of Fig. 7 after a 30 s delay, and also very small clusters with diameter lower than 2 nm (the hidden material evidenced in Sec. III). Such a phenomenon has already been underlined by Carrey *et al.*,³⁴ who proposed that a large density of very small clusters (unseen by TEM) can be trapped on surface defects, be released after a given time, and contribute to the formation of larger clusters (seen by TEM). For a delay time $\Delta\tau$ of 30 s (SAS 30 s sample), the deposition of the cap would prevent or minimize the detrapping events, which would be allowed for longer delay times. It should be noticed that the final value of the cluster density (after a 600 s delay) is in the same order as for the SAB 2.1 nm sample, suggesting that the slow deposition rate of the BN cap might permit such detrapping effects. The decrease of surface coverage combined with the increase of cluster density reported as $\Delta\tau$ increases can only be explained by a reshaping of the clusters, which is expected to induce an increase of their height to the detriment of their diameter and to a decrease of their in-plane anisotropy. The decrease of the number of larger clusters reported from Fig. 7 is effectively consistent with a decrease of their diameter, while a decrease of the in-plane anisotropy has also been reported in Table III. With the help of the results concerning the “delay samples,” it is now possible to support the previous explanation to the cap effect, based on reshaping processes and a freezing effect of the cap. As it has been seen in the case of SAS delay samples, for $\Delta\tau$ between 300 and 600 s, the reshaping is not complete. The deposition rate of the dielectric is 0.07 nm s^{-1} for Si_3N_4 and 0.025 nm s^{-1} for BN. As a consequence, in the case of the SAS 1.9 nm trilayer, taking into account the 30 s delay, and assuming that the height of the clusters before the delay is 8 nm, the clusters are expected to be completely covered with the cap 145 s after the end of silver deposition, this time being short enough to avoid an efficient reshaping, thus explaining the elongated cluster shape observed. Concerning the SAB 2.1 nm sample, 145 s after the end of silver deposition, only 3.6 nm of BN have been deposited: in this case, the smaller clusters (with D around 2 nm) as well as the large ones (D around 10 nm) are covered after a longer time than in the case of the SAS 1.9 nm trilayer. Consequently, detrapping and reshaping phenomena would have enough time to develop in the case of SAB 2.1 nm and would thus explain the higher cluster density and more isotropic shape observed for this sample when compared to the SAS 1.9 nm one. Let us also point out the possible influence

of the 50 eV nitrogen assistance beam striking the samples during the deposition of the cap, which might accelerate the reshaping process. Whatever the nature of the cap (BN or Si_3N_4), the nitrogen ion flow and energy are the same. However, in the case of BN-capped samples, a longer time is necessary to cover the clusters with dielectric. As a consequence, they are exposed to the assistance beam during a longer time, leading once again to a more complete reshaping than in the case of Si_3N_4 -capped samples.

B. Optical properties

The evolution of the SPR features (spectral position and width of the absorption band) of the trilayers as a function of the buffer and cap nature, silver effective thickness, and of the delay time has been reported in Table I. A precise discussion on the origin of this evolution is beyond the scope of this paper. We will mainly focus here on a qualitative discussion of the evolution of the SPR wavelength. It is admitted that the nature of the dielectric material as well as the size and shape of the clusters influences the spectral position of the SPR. Assuming a monodisperse assembly of spheroidal clusters with a revolution axis perpendicular to the substrate and a H/D axis ratio, an increase of the refractive index of the dielectric matrix or a decrease of H/D induces a redshift of the SPR.¹⁵ It seems that the difference of the SPR position seen on Fig. 1 cannot be attributed only to the refractive index of the matrix since very close values of this parameter have been obtained: 1.8 and 2.0, respectively, for pure BN and Si_3N_4 thin films. As an example, assuming such values for the refractive index of both matrices, the expected difference between the SPR position in the case of silver nanoclusters with a same spherical shape is only 20 nm,¹⁵ to be compared with 160 nm observed on Fig. 1. Moreover, no significant influence of cluster size on the SPR position has been reported up to now in the diameter range involved in this paper.^{1,21} In this study, the position of the plasmon peak should therefore mainly depend on the clusters morphology. Whatever the matrix nature (BN or Si_3N_4), the increase of t causes a shift of the SPR towards longer wavelengths, in good qualitative agreement with the decrease of the $\langle H/D \rangle$ mean axis ratio evidenced from TEM analysis. The blueshift observed for increasing delay times for SAS delay samples is also in accordance with the increase of $\langle H/D \rangle$ occurring because of the reshaping. It seems therefore possible to interpret the SPR positions of the SAS, SAB, BAS, and BAB samples in terms of cluster shapes. It can be seen in Table I that the SPR position depends mainly on the nature of the cap. More precisely, the SPRs of both Si_3N_4 -capped trilayers are located at higher wavelengths than those corresponding to BN-capped samples. These results suggest a lower $\langle H/D \rangle$ for the SAS and BAS samples, as it is effectively the case. This last result, however, has to be considered cautiously, since the structure of the BN cap differs from the one generally observed in the case of pure BN thin films. As a consequence, the value of the refractive index of the BN cap might be lower than 1.8 (Refs. 53 and 54) leading to a SPR centered at a lower wavelength as in the case of an increase of the $\langle H/D \rangle$ ratio. The influence of the cap on the position

of the SPR would therefore result from a cluster-shape effect as well as from the cluster-induced modification of the dielectric properties of the BN buffer. It has to be pointed out that additional parameters unconsidered here, such as dipolar and multipolar interactions between the clusters, or shape and size distributions may also influence the position and width of the SPR band. Effectively, the SPR bands and size distributions are broader in the case of Si_3N_4 -capped samples, as shown, respectively, in Tables I and II. As it can be seen in Fig. 4(d), a correlation between cluster size and shape exists. As a consequence, a broadening of the size distribution of the clusters is expected to induce a broadening of their shape distribution. Since cluster shape is known to influence the spectral position of the SPR, such a size-induced broadening of the shape distribution may result in a broadening and maybe a spectral shift of the SPR band. From this point of view, the broader $\langle a/b \rangle$ distribution obtained in the case of a Si_3N_4 matrix [see Figs. 2(e) and 2(f)] would induce a broader SPR as shown in Fig. 1.

V. CONCLUSION

It has been shown that the morphology and repartition of nanoclusters obtained by alternate ion-beam sputtering are influenced by the silver effective thickness (t), and by the nature of the buffer and the cap layers embedding the nanoclusters. Truncated ellipsoidal clusters with a mean height to diameter ratio (H/D) and a mean in-plane axis ratio (a/b) are observed. The increase of t leads to an increase of cluster anisotropy (increase of $\langle a/b \rangle$ and decrease of $\langle H/D \rangle$) resulting from diffusion-limited coalescence events. For a given t , the buffer mainly influences clusters size and density, whereas $\langle H/D \rangle$ and $\langle a/b \rangle$ depend only on the nature of the cap. BN-capped clusters are always less anisotropic (higher $\langle H/D \rangle$ and lower $\langle a/b \rangle$) than those covered with Si_3N_4 . This effect might result from a minimization of the free energy of the cluster embedded in the matrix via shape changes occurring after the clusters are covered with the cap, but a kinetic explanation based on reshaping processes happening before clusters are completely covered with a dielectric seems preponderant. From this point of view, the longer deposition time of the BN cap would allow a more complete reshaping leading to more isotropic clusters than in the case of a Si_3N_4 cap. Such a reshaping phenomenon has been evidenced in the case of SAS trilayers, and has been shown to develop efficiently during the delay in a time interval of a few minutes.

An evolution of the SPR features with silver effective thickness and the nature of the dielectric materials surrounding the clusters is observed. When silver effective thickness increases, the SPR shifts towards longer wavelengths, this fact being consistent with the decrease of clusters mean axis ratio (H/D). For a given effective thickness, the SPR wavelength is mainly influenced by the nature of the dielectric material deposited on top of the clusters (BN or Si_3N_4). This behavior may result from the dependence of the SPR wavelength on cluster cap-dependent shape. The correlations es-

tablished between structure and SPR wavelength remain, however, qualitative, and a more precise discussion is therefore necessary.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank CNRS-CSIC and Picasso programs for financial support which had permitted the collaboration between the Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (Spain) and the Laboratoire de Métallurgie Physique de Poitiers (France).

- ¹U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, Berlin, 1995).
- ²C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, New York, 1983).
- ³C. Flytzanis, F. Hache, M. C. Klein, D. Ricard, and Ph. Rossignol, *Progress in Optics XXIX* (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- ⁴S. Debrus, J. Lafait, M. May, N. Pinçon, D. Prot, C. Sella, and J. Venturini, *J. Appl. Phys.* **88**, 4469 (2000).
- ⁵Y. Hamanake, A. Nakamura, S. Omi, N. Del Fatti, F. Vallée, and C. Flytzanis, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1712 (1999).
- ⁶G. Battaglin, P. Calvelli, E. Cataruzza, F. Gonella, R. Polloni, G. Mattei, and P. Mazzoldi, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3953 (2001).
- ⁷G. Battaglin, E. Cataruzza, F. Gonella, R. Polloni, B. F. Scremin, G. Mattei, and P. Mazzoldi, *Appl. Surf. Sci.* **226**, 52 (2004).
- ⁸N. Pinçon, B. Palpant, D. Prot, E. Charron, and S. Debrus, *Eur. Phys. J. D* **19**, 395 (2002).
- ⁹I. Tanahashi, Y. Manabe, T. Tohda, S. Sasaki, and A. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **79**, 1244 (1996).
- ¹⁰F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis, and U. Kreibig, *Appl. Phys. A: Solids Surf.* **47**, 347 (1988).
- ¹¹M. J. Bloemer, J. W. Haus, and P. R. Ashley, *J. Opt. Soc. Am. A* **7**, 790 (1990).
- ¹²J. Olivares *et al.*, *J. Appl. Phys.* **90**, 1064 (2001).
- ¹³H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, and U. Kreibig, *Phys. Rev. B* **48**, 18178 (1993).
- ¹⁴A. Hilger, M. Tenfelde, and U. Kreibig, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **73**, 361 (2001).
- ¹⁵S. Camelio *et al.*, *Appl. Opt.* **42**, 674 (2002).
- ¹⁶S. Camelio, J. Toudert, D. Babonneau, and T. Girardeau, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **80**, 89 (2004).
- ¹⁷J. Gonzalo, R. Serna, J. Solis, D. Babonneau, and C. N. Afonso, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 3001 (2003).
- ¹⁸S. W. Kennerly, J. W. Little, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, *Phys. Rev. B* **29**, 2926 (1984).
- ¹⁹F. Stietz and F. Träger, *Philos. Mag. B* **79**, 1281 (1999).
- ²⁰B. Palpant *et al.*, *Phys. Rev. B* **57**, 1963 (1998).
- ²¹D. Dalacu and L. Martinu, *J. Appl. Phys.* **87**, 228 (2000).
- ²²T. Girardeau, S. Camelio, D. Babonneau, J. Toudert, and A. Barranco, *Thin Solid Films* **455–456**, 313 (2004).
- ²³E. Fort, C. Ricolleau, and J. San Pueyo, *Nano Lett.* **3**, 65 (2003).
- ²⁴T. W. Roberti, B. A. Smith, and J. Z. Zhang, *J. Chem. Phys.* **102**, 3860 (1995).
- ²⁵M. Lee, T. S. Kim, and Y. S. Choi, *J. Non-Cryst. Solids* **211**, 143 (1997).
- ²⁶F. Gonella, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **166–167**, 831 (2000).
- ²⁷R. A. Zuhr, R. H. Magruder, III, and T. S. Anderson, *Surf. Coat. Technol.* **103–104**, 401 (1998).
- ²⁸G. Battaglin, E. Cataruzza, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada, and X. Zhang, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **166–167**, 857 (2000).
- ²⁹A. Perez *et al.*, *J. Phys. D* **30**, 709 (1997).
- ³⁰J.-P. Barnes, A. K. Petford-Long, R. C. Doole, R. Serna, J. Gonzalo, A. Suarez-Garcia, C. N. Afonso, and D. Hole, *Nanotechnology* **13**, 465 (2002).
- ³¹C. T. Campbell, *Surf. Sci. Rep.* **27**, 1 (1997).
- ³²J. A. Venables, J. D. T. Spiller, and M. Handbücken, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 399 (1984).
- ³³C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **31**, 235 (1998).
- ³⁴J. Carrey, J.-L. Maurice, F. Petroff, and A. Vaurès, *Surf. Sci.* **504**, 75 (2002).
- ³⁵N. Combe, P. Jensen, and A. Pimpinelli, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 110 (2000).
- ³⁶H. Zhu and R. S. Averback, *Philos. Mag. Lett.* **73**, 27 (1996).

114316-10 Toudert *et al.*J. Appl. Phys. **98**, 114316 (2005)

- ³⁷L. J. Lewis, P. Jensen, and J. L. Barrat, *Phys. Rev. B* **56**, 2248 (1997).
- ³⁸R. Kern, in *Morphology of Crystals*, edited by I. Sunagawa (Terra Scientific, Tokyo, 1987).
- ³⁹F. A. Nichols, *J. Appl. Phys.* **37**, 2805 (1966).
- ⁴⁰V. Dureuil, C. Ricolleau, M. Gandais, C. Grigis, J. P. Lacharme, and A. Naudon, *J. Cryst. Growth* **233**, 737 (2001).
- ⁴¹T. Wenzel, J. Bosbach, F. Stietz, and F. Träger, *Surf. Sci.* **432**, 257 (1999).
- ⁴²W. Grünwald, A. Heilmann, and C. Reinhardt, *Appl. Surf. Sci.* **93**, 157 (1996).
- ⁴³J. Carrey, J.-L. Maurice, F. Petroff, and A. Vaurès, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4600 (2001).
- ⁴⁴A. A. Schmidt, H. Eggers, K. Herwig, and R. Anton, *Surf. Sci.* **349**, 301 (1996).
- ⁴⁵J. A. Zapien, R. Messier, and R. W. Collins, *Diamond Relat. Mater.* **10**, 1304 (2001).
- ⁴⁶M. Pattabi, N. Suresh, S. M. Chaudhari, A. Banerjee, D. M. Phase, A. Gupta, and K. Mohan Rao, *Thin Solid Films* **322**, 340 (1998).
- ⁴⁷E. Byon, T. W. H. Oates, and A. Anders, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1634 (2003).
- ⁴⁸R. Klein, M. Desmaisons-Brut, P. Ginet, A. Bellosi, and J. Desmaison, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 1757 (2005).
- ⁴⁹E. Benko, E. Bielanska, V. M. Pereverteilo, and O. B. Loginova, *Diamond Relat. Mater.* **6**, 931 (1997).
- ⁵⁰N. Kaiser, A. Cröll, F. R. Szofran, S. D. Cobb, and K. W. Benz, *J. Cryst. Growth* **231**, 448 (2000).
- ⁵¹J. G. Li, *Chem. Phys.* **47**, 126 (1997).
- ⁵²C. R. Henry and M. Meunier, *Mater. Sci. Eng., A* **217–218**, 239 (1996).
- ⁵³R. Zedlitz, M. Heintze, and M. B. Schubert, *J. Non-Cryst. Solids* **198–200**, 403 (1996).
- ⁵⁴M. Schubert, B. Rheinländer, E. Franke, H. Neumann, J. Hahn, M. Röder, and F. Richter, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1819 (1997).

Grazing incidence small-angle x-ray scattering from defects induced by helium implantation in silicon

D. Babonneau,^{a)} M.-F. Beaufort, A. Declémy, and J.-F. Barbot
*Laboratoire de Métallurgie Physique, UMR 6630 CNRS, Université de Poitiers, SP2MI, Téléport 2,
 Boulevard M. et P. Curie, BP 30179, 86962 Futuroscope Chasseneuil Cedex, France*

J.-P. Simon
*Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie Métallurgiques, UMR 5614 CNRS, Bâtiment 50, 1130
 rue de la Piscine, BP 75, 38402 Saint-Martin d'Hères Cedex, France*

(Received 6 October 2005; accepted 1 March 2006; published online 2 June 2006)

The formation and growth of defects, including nanocavities and extended interstitial-type defects, created by helium implantation in silicon (50 keV, 7.10^{15} cm⁻²) in the temperature range of 100–550 °C has been investigated by grazing incidence small-angle x-ray scattering. We show that quantitative information can be obtained on the size distribution, shape dispersion (i.e., anisotropy and faceting versus the size), and depth profile of the nanocavities from the near surface to deeply buried regions up to 1 μm. It is thus demonstrated that low temperature implantations (≤ 200 °C) lead to the formation of spherical nanocavities with a heterogeneous depth distribution whereas implantations at high temperatures (≥ 300 °C) cause growth of the cavities, broadening of the size distribution, and size-dependent faceting leading to a size-dependent shape anisotropy. Furthermore, we show that the method allows to characterize the morphology (i.e., width and thickness) and the evolution of extended planar {113} defects created during the implantation process at high temperatures. © 2006 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2197305]

I. INTRODUCTION

The growth and thermal evolution of nanocavities produced by implantation of helium ions into silicon have received considerable attention because of their application as effective impurity gettering sites for heavy metals.¹ The study of the basic mechanisms involved in the formation and growth of nanocavities is also of great scientific interest for fundamental researches of damage buildup in semiconductors.² In this way, it has been shown that room temperature He implantation in Si produces bubbles, i.e., gas-filled cavities, lower than 4 nm in diameter in a heavily damaged layer located close to the peak of He concentration.³ During subsequent annealing, He outdiffuses from bubbles and cavities enlarge leaving behind stable voids, i.e., empty cavities.³ When implanting at high temperature (≥ 300 °C), the divacancies are no longer stable, the helium ions become mobile, and larger cavities are observed.⁴ Furthermore, high temperature implantations also lead to the formation of extended interstitial-type defects lying on {113} planes, namely, rodlike defects and ribbonlike defects.^{4–8}

Although numerous studies have been reported on He-related defects in Si,⁹ there are still open discussions on the possible mechanisms for the coarsening of the nanovoids during annealing, i.e., Ostwald ripening or migration coalescence.¹⁰ Actually, cavities are usually observed by means of transmission electron microscopy (TEM), so that most of the available data are obtained after annealing, whereby large voids are formed. It is thus difficult to obtain

accurate data on the microstructure of the cavities in the as-implanted state. This has been evidenced for high energy helium implanted samples at different fluxes where no visible difference has been noticed by TEM before annealing, whereas different features of the microstructural evolution of cavities and extended defects after annealing were observed for each flux.¹¹ At low fluences ($< 1 \times 10^{16}$ cm⁻²) thermal desorption measurements have shown that vacancy-helium clusters form but He released during annealing without forming voids.¹²

Grazing incidence small-angle x-ray scattering (GISAXS) may be a powerful tool for the structural study of cavities and associated defects as the technique is sensitive to the electron density modulation obtained in a nondestructive way and averaged over a large amount of material.¹³ In the last decade, GISAXS has been particularly developed to study the shape, size, and spatial correlation of freestanding islands on a substrate^{14,15} as well as nanoparticles buried in thin films.¹⁶ GISAXS has also found useful application in the study of ion-implanted materials.^{17,18} In these cases, the main difficulty consists in limiting the propagation of the incident beam to the stopping zone of the ions, which is typically located a few hundreds of nanometers below the surface. Recently, GISAXS has been used to investigate the early stages of bubble formation in helium implanted (100) silicon.^{19,20} However, although the density and the thickness of the damaged layer were characterized, precise information on the morphology of the cavities was still missing.

The aim of this article is to get a detailed picture of the morphology of nanocavities and associated defects created by helium implantation in silicon in the temperature range of 100–550 °C. To extend previous investigations of defect

^{a)}Electronic mail: david.babonneau@univ-poitiers.fr

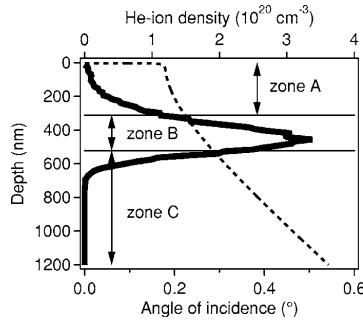
113507-2 Babonneau *et al.*J. Appl. Phys. **99**, 113507 (2006)

FIG. 1. Atomic concentration profile of He as determined by SRIM calculations (Ref. 21) for 7.5×10^{15} He⁺ cm⁻² implanted in Si at 50 keV (solid line). The variation of the penetration depth of the incident x-ray beam ($\lambda = 0.124$ nm) in Si is also shown as a function of the grazing angle (dotted line).

formation and growth mechanism or to obtain a new feature of the damage buildup, the GISAXS technique has been thus used at a synchrotron source and a model has been developed for a quantitative analysis of the experimental data. On the other hand, TEM investigations have been also performed to support our GISAXS model. The present article is organized as follows. Section II describes the methods to prepare the samples, to obtain the GISAXS patterns, and to analyze the corresponding data. GISAXS results obtained for samples implanted at low temperatures (≤ 200 °C) and at high temperatures (≥ 300 °C) are presented in Secs. III and IV, respectively, and are discussed on the basis of complementary TEM observations. Our results are summarized in the conclusion in Sec. V.

II. METHOD

A. Experimental approach

He⁺ ions were implanted into (001) silicon wafers at different temperatures ranging from 100 to 550 °C while keeping constant the incident energy (50 keV) and the fluence (7×10^{15} cm⁻²). SRIM 2003 calculations²¹ (Fig. 1) predict a mean projected range $R_p = 417$ nm, a straggling $\Delta R_p = 105$ nm, and a peak concentration of 3.5×10^{20} He cm⁻³ lower than the minimum concentration required for the formation of a uniform layer of nanocavities but enough to create a system of cavity cluster.²² GISAXS experiments were performed at the European Synchrotron Radiation Facility on the D2AM beam line, whose bending magnet delivers a highly brilliant monochromatic beam for a wavelength λ of 0.124 nm.²³ The beam size at the sample position was 0.30×0.15 mm² and the incident x-ray beam was parallel to the Si [1 $\bar{1}$ 0] direction. In the grazing incidence geometry, the refracted incoming wave travels quasiparallel to the surface and is exponentially damped. In a semi-infinite material, the penetration depth z_0 , which is defined as the depth where the intensity is reduced by $1/e$, depends on the grazing angle α_i as²⁴

$$z_0 = \frac{\lambda \sqrt{2}}{4\pi} [\sqrt{(\alpha_i^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - \alpha_i^2 + 2\delta]^{-1/2}, \quad (1)$$

where δ and β describe the dispersion and absorption of Si, respectively. The regime of total external reflection occurs when α_i is smaller than the critical angle $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$ which is 0.18° for the present experiment. The probed depth versus the grazing angle is plotted in Fig. 1. Comparison is made with the helium profile calculated by SRIM. The implanted silicon has been thus divided into three different regions labeled A, B, and C. For grazing angles up to 0.22° , the incoming beam is confined in the region A, where no cavities are expected to form. For values of grazing angles up to 0.29° , the depth probed includes the zone B ranging from $R_p - \Delta R_p$ to $R_p + \Delta R_p$, where cavity clusters are expected to be formed. Above 0.29° the beam also penetrates into the zone C, in which only interstitial-type defects should be formed,²⁵ so that the whole region where vacancy related defects are created is investigated (vacancy diffusion being not taking into account). Accordingly, α_i was monitored from 0.18° to 0.50° enabling to investigate the morphology of cavities and associated defects from the very surface to deeply buried regions. The scattered intensity was collected with a charge-coupled device (CCD) camera placed at 570 mm from the sample. The background and nonuniform sensitivity of the CCD were systematically corrected. The transmitted and specularly reflected beams were masked by a vertical beam stop located between the sample and the detector.

B. Quantitative analysis of the GISAXS patterns

To provide quantitative information from the two-dimensional (2D) experimental GISAXS patterns, a detailed analysis of the scattered intensity in the framework of the distorted-wave Born approximation is necessary.²⁶ From the view of reflectivity, the system can be schematized with a simple three layer model^{17,18} consisting of a Si cap of thickness $R_p - \Delta R_p$, a Si film of thickness $2\Delta R_p$ containing cavities polydispersed in size, and a Si substrate (semi-infinite). The scattered intensity originating from such a system can be expressed as a function of the coordinates of the scattering vector in vacuum $\mathbf{q} = (q_y, q_z)$ by

$$I(q_y, q_z) = k |T(\alpha_i)|^2 |T(\alpha_f)|^2 \int_0^\infty |F(q'_y, q'_z)|^2 N(D) dD \times \left[2\Delta R_p \left(\frac{1}{z_0} + \frac{4\pi\beta}{\lambda \sin \alpha'_f} \right) \right]^{-1} \times \left\{ 1 - \exp \left[-2\Delta R_p \left(\frac{1}{z_0} + \frac{4\pi\beta}{\lambda \sin \alpha'_f} \right) \right] \right\} \times \exp \left[- (R_p - \Delta R_p) \left(\frac{1}{z_0} + \frac{4\pi\beta}{\lambda \sin \alpha'_f} \right) \right], \quad (2)$$

where k is an overall scale factor, $\mathbf{q}' = (q'_y, q'_z)$ is the complex scattering vector in the sample corrected for refraction at the sample surface according to the Snell-Descartes law, $F(q'_y, q'_z)$ is the form factor of a sphere (see Appendix), and $N(D)$ represents the size distribution of the scattering objects

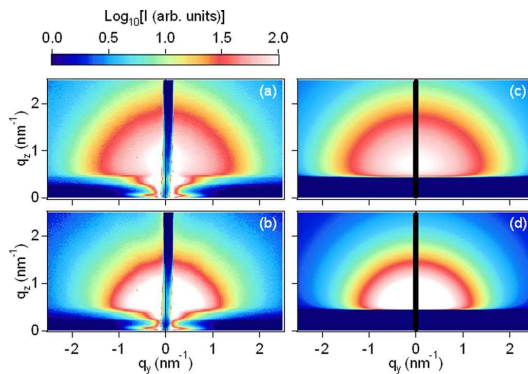


FIG. 2. (Color online) (a) 2D experimental GISAXS patterns of Si(001) implanted at 100 °C and (b) 200 °C with $\alpha_f=0.3^\circ$. (c) 2D simulated GISAXS patterns assuming a log-normal distribution of spherical cavities with $\bar{D}=2.5$ nm and $w=1.3$ nm and (d) with $\bar{D}=3.6$ nm and $w=2.4$ nm.

that was taken as a log-normal function with peak position \bar{D} and full width at half maximum (FWHM) w . α_f and α_f' are the exit angles with respect to the surface plane in vacuum and in the sample, respectively. $T(\alpha_i)$ and $T(\alpha_f)$ are the Fresnel transmission coefficients in incidence and emergence, which were calculated for a semi-infinite Si substrate assuming the three layers to have the same density. In Eq. (2), the first line corresponds to the GISAXS intensity corrected for transmission effects of both the incident and the scattered beams; the second and third lines correspond to the corrections of the transmitted intensity by absorption in the Si film; the fourth line corresponds to the corrections of the transmitted intensity by absorption in the Si cap.

III. GISAXS FROM SILICON IMPLANTED AT LOW TEMPERATURES

2D experimental GISAXS patterns with $\alpha_f=0.30^\circ$ of Si(001) implanted at 100 and 200 °C are displayed in Figs. 2(a) and 2(b). Both patterns exhibit isotropic scattering without interference maximum showing a random distribution of spherical objects in average. To extract quantitative information from the GISAXS patterns, one-dimensional (1D) plots were first obtained by integrating sectors at $\pm 45^\circ$ in the intensity maps corrected for refraction and absorption. 1D plots were then fitted using k , \bar{D} , and w as fitting parameters in Eq. (2), leading to $\bar{D}=2.5(2)$ nm and $w=1.3(1)$ nm for Si(001) implanted at 100 °C and to $\bar{D}=3.6(3)$ nm and $w=2.4(2)$ nm for Si(001) implanted at 200 °C. 2D simulated GISAXS patterns were finally calculated with the parameters obtained from the fits in order to demonstrate the capabilities of the model to reproduce the experimental data over the whole q range [Figs. 2(c) and 2(d)]. Results of the analysis performed for different grazing angles, i.e., for different penetration depths of the incident x-ray beam, are gathered in Fig. 3. It is clearly demonstrated that the average size as well as the size dispersion increase with the implantation temperature. This is in good agreement with previous TEM results that showed a slight increase of the cavity diameter

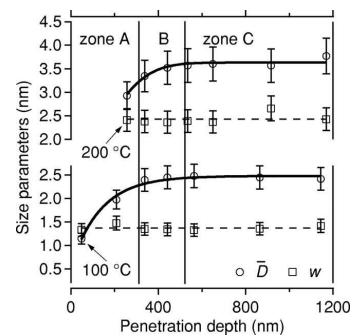


FIG. 3. Evolution of the cavity size parameters \bar{D} (solid lines) and w (dotted lines) with the penetration depth of the incident x-ray beam for Si(001) implanted at 100 and 200 °C.

with the implant temperature.⁴ Furthermore, the evolution of \bar{D} does not only suggest the presence of scattering objects in the zone A whose size is smaller than those located in the predicted cavity-rich region (zone B), but also clearly shows that no cavities are created in the zone C as expected. A maximum sensitivity to the cavity-rich region is thus obtained by choosing a grazing angle of 0.30° corresponding to $z_0=564$ nm slightly higher than $R_p+\Delta R_p$ (depth at which the zone C starts).

IV. EVOLUTION OF THE DEFECTS AT HIGH TEMPERATURES

A. Qualitative description of the implantation-damaged region

Figures 4(a)–4(c) display the 2D experimental GISAXS patterns with $\alpha_f=0.30^\circ$ of Si(001) implanted at 300, 400, and 550 °C. As the implantation temperature increases, the scattered intensity concentrates toward the origin of the reciprocal space showing the growth of the cavities. In addition,

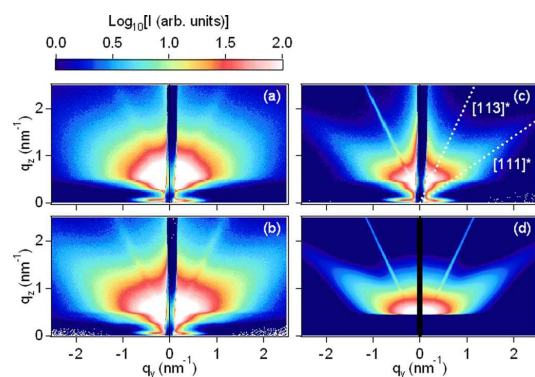


FIG. 4. (Color online) (a) 2D experimental GISAXS patterns of Si(001) implanted at 300 °C, (b) 400 °C, and (c) 550 °C with $\alpha_f=0.3^\circ$. (d) 2D simulated GISAXS pattern assuming a log-normal distribution of $\{111\}$ faceted cavities with $\bar{D}=10.2$ nm, $w=13.3$ nm, and H/D as described in Fig. 6(b) plus $\{113\}$ ribbonlike defects with average width of 100 nm and average thickness of 0.6 nm.

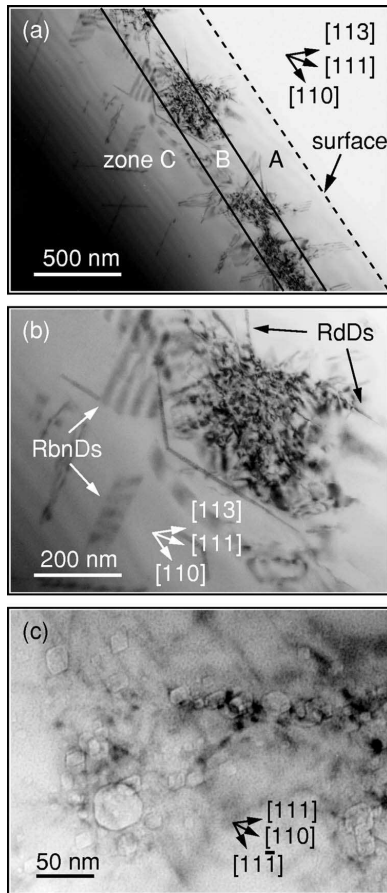
113507-4 Babonneau *et al.*J. Appl. Phys. **99**, 113507 (2006)

FIG. 5. (a) Bright-field TEM cross-section micrograph of the damage region formed in Si(001) after He implantation at 550 °C. (b) Enlargement of a {113} defect-rich region including rodlike defects (RdDs) and ribbonlike defects (RbnDs) and (c) of a cavity-rich region in underfocused conditions.

diffuse rods oriented at 54.7° from the surface normal (corresponding to $\langle 111 \rangle^*$ directions) progressively appear as well as intense rods oriented along $\langle 113 \rangle^*$ directions. These observations suggest the existence of {111} facets on the cavities as observed with Pd islands deposited on MgO.¹⁴ Furthermore, the presence of anisotropic scattering objects is revealed in the (113) planes. Cross-sectional TEM observations were made to characterize the implantation-damaged region of Si(001) implanted at 550 °C in the $[1\bar{1}0]$ orientation. These observations were performed using a JEOL 200CX electron microscope operating at 200 kV. The general view shown in Fig. 5(a) reveals two distinct regions. First, a surface layer of approximately 500 nm in thickness located at a depth close to R_p corresponding to zones A and B, followed by a buried region of low defect density (zone C). In the near surface region, rows of large defect's clusters with diameters ranging from 100 to 400 nm are observed. These observations are consistent with those reported for the

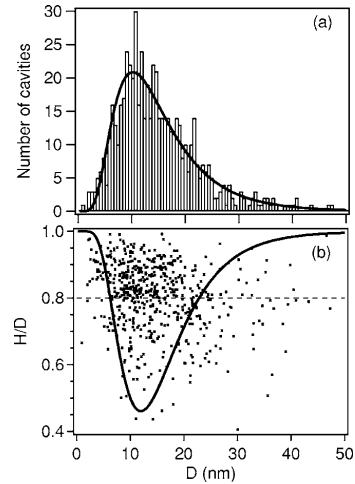


FIG. 6. (a) Size histogram of the cavities formed in Si(001) after He implantation at 550 °C. The solid line is a fit to a log-normal distribution function specified by $\bar{D}=10.2$ nm and $w=13.3$ nm. (b) Correlation between the cavity diameter D and the cavity aspect ratio H/D . The solid line is the shape distribution as deduced from the GISAXS analysis.

diluted systems, i.e., at medium fluences where clusters of cavities were observed.^{11,22} A detailed TEM investigation shows that these clusters consist of numerous cavities surrounded by {113} defects whose width extends from 50 to 300 nm [Fig. 5(b)]. As seen in Fig. 5(c) the cavities are faceted, the {111} faces being predominant with rounded {001} facets. Similar observations have been reported when cavities are formed by ion-implanting He at room temperature and then annealing and have been ascribed to surface energy variations.²⁷ Beyond this surface layer a low density of elongated {113} defects is observed, resulting from the clustering of excess self-interstitial atoms created by the implantation.

B. Quantitative analysis of the nanocavities

A quantitative analysis of the TEM micrographs was performed to extract the size and shape distributions of the cavities assuming nonspherical objects with major axis D and minor axis H . Figure 6(a) exhibits the D histogram of the cavities, which was accurately fitted with a log-normal distribution function specified by $\bar{D}=10.2$ nm and $w=13.3$ nm. The cavity aspect ratio H/D is displayed versus D in Fig. 6(b) to characterize the shape distribution of the cavities. The average value of H/D is 0.8, thus corresponding to objects slightly faceted in average, but there is no clear correlation between D and H/D . However, this result has to be considered with care insofar as TEM images result from the projection of three-dimensional (3D) objects. Therefore, the measured H/D values are overestimated compared with the real 3D values. To analyze the 2D GISAXS data of Si(001) implanted at 550 °C, 1D plots obtained at $\pm 54.7^\circ$ with respect to the surface normal were fitted according to Eq. (2). The size distribution of the cavities $N(D)$ was fixed from the

TEM analysis. The form factor $F(q'_y, q'_z)$ was expressed assuming truncated spheres with their z axis pointing along the $\langle 111 \rangle$ directions, as given in the Appendix. To introduce the shape distribution in the fit procedure, H/D was described by a function meeting the following conditions supported by our TEM observations: $H/D=1$ for $D \rightarrow 0$ and for $D \rightarrow \infty$, and an asymmetric upside down bell shape characterized by a peak position, a FWHM, and an amplitude. These three parameters plus the scale factor k were used as fitting parameters. The solid line in Fig. 6(b) represents the H/D function leading to the best fit of the experimental GISAXS data of Si(001) implanted at 550 °C. The peak position as well as the FWHM and the amplitude of the calculated H/D curve agree reasonably with the experimental points, thus suggesting that $\{111\}$ faceting occurs preferentially for cavities with size in the 6–20 nm range. Furthermore, regarding the diffuse rods along $\langle 111 \rangle^*$ directions, a good agreement is obtained between the 2D experimental and simulated GISAXS patterns as seen in Figs. 4(c) and 4(d). The vertical extension of the scattering observed around $q_y=0$ in the experimental pattern, which is not reproduced in the simulated pattern, can be due to the existence of $\{001\}$ faceted cavities although such facets were not clearly observed in the TEM micrographs. Most probably, this vertical extension results from the Si surface roughness itself since it was also obtained with a nonimplanted sample (not shown). Hence, small cavities are found to be rather of spherical shape that is consistent with the nucleation of overpressurized bubble structure. With increasing size, faceting appears on $\{111\}$ planes of lowest surface energy, $\gamma_{111} \sim 1.23 \text{ J m}^{-2}$,²⁷ and the value of H/D decreases. For cavities larger than 12 nm in average diameter, significant contribution to faceting of other planes (e.g., $\gamma_{100} \sim 1.36 \text{ J m}^{-2}$) increases and the values of H/D decrease to reach 1 for very large size.

C. Quantitative analysis of the extended $\{113\}$ defects

To analyze the GISAXS signal resulting from the intense rods oriented along $\langle 113 \rangle^*$ directions, the scattering of the cavities as calculated in Sec. IV B was first subtracted from the 2D GISAXS intensity. Then, 1D plot was performed along the $[113]^*$ direction and fitted assuming anisotropic objects oriented in the direction of the incident x-ray beam ($[1\bar{1}0]$ direction) and lying on $\{113\}$ planes (see Appendix). The scattering curve was fairly well fitted with objects having an average width of 100 nm and an average thickness of 0.6 nm corresponding to a few $\{113\}$ interplanar distances. The result was finally introduced in the calculation of the 2D simulated GISAXS pattern displayed in Fig. 4(d). It is worth noting that the obtained average width agrees with the width of the $\{113\}$ defects observed in the TEM micrographs shown in Figs. 5(a) and 5(b). Moreover, the evolution of the lateral and vertical extensions of the scattering in the $\langle 113 \rangle^*$ directions as seen in Figs. 4(a)–4(c) (i.e., width and length of the $\langle 113 \rangle^*$ rods) indicates that the width of the corresponding $\{113\}$ defects increases with the implant temperature whereas their thickness remains constant. As mentioned in the Introduction, $\{113\}$ defects can be of two types, namely, rodlike type or ribbonlike type. Rodlike defects are planar defects

elongated in a $\langle 110 \rangle$ direction with length ranging from 2 nm to a few micrometers depending on the implantation conditions. Their width has been estimated to be of about 5 nm.²⁸ Ribbonlike defects are two-dimensional interstitial platelets and as such have been recently supposed to originate from rodlike defects transformation.²⁹ Therefore, upon high temperature implantation the interstitials diffuse and agglomerate into clusters forming $\{113\}$ defects. With increasing implant temperature, the ribbonlike defects density is found to increase at the expense of the rodlike defects. This is in agreement with the extended defect hierarchy in which the formation energy of ribbonlike defects is suggested to be between the rodlike and dislocation loop formation energy.²⁹ Both the cavities and the interstitial-type defects are thus sensitive to the implant temperature: less and less helium atoms are retained in the sample, but more stable extended interstitial-type defects are formed with increasing implant temperature.

V. CONCLUSION

In summary, we have shown that the nondestructive GISAXS technique can be used successfully to study quantitatively, statistically, and at controlled depth, the detailed morphology of nanocavities and interstitial-type defects induced by helium implantation in silicon at different temperatures. For low implant temperatures up to 200 °C, corresponding to the formation of small cavities hardly observable by TEM, the shape of the cavities as well as their average size, size distribution, and depth profile have been characterized. It has been shown that spherical cavities with sizes ranging from 2 to 3 nm (respectively, from 2 to 5 nm) are formed at 100 °C (respectively, 200 °C) at a depth close to the projected range of ions whereas smaller cavities are detected in the near surface region. For higher implant temperatures, a substantial evolution has been pointed out including the growth of the cavities, $\{111\}$ faceting, and formation of $\{113\}$ defects of rodlike and ribbonlike types. For Si implanted at 550 °C, it has been clearly shown that the cavities are characterized by a size-dependent shape anisotropy due to a size-dependent faceting mechanism. Moreover, it has been demonstrated that the method allows to characterize the growth and the morphology (i.e., width and thickness) of the $\{113\}$ defects created during the implantation process with an evolution from rodlike to ribbonlike type as the temperature increases.

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to thank Dr. E. Oliviero for performing the implantation experiments, Dr. S. Rousselet for preparing the TEM specimen, and Dr. V. Chamard for his help during the GISAXS measurements and for valuable discussions.

APPENDIX

The GISAXS intensity was fitted with the following expressions for the form factors.

- (a) Full sphere with radius R ,

113507-6 Babonneau *et al.*J. Appl. Phys. **99**, 113507 (2006)

$$F(q_y, q_z) = 4\pi R^3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3}, \quad (\text{A1})$$

with $q = \sqrt{q_y^2 + q_z^2}$.

(b) Truncated sphere with radius R , height H , and z axis aligned along the $\langle 111 \rangle$ directions, the x-ray beam pointing along the $[1\bar{1}0]$ direction,

$$|F(q_y, q_z)|^2 = \frac{1}{4} [|F_{[\bar{1}11]}(q_y, q_z)|^2 + |F_{[1\bar{1}1]}(q_y, q_z)|^2 + 2|F_{[111]}(q_y, q_z)|^2], \quad (\text{A2})$$

where

$$F_{[\bar{1}11]}(q_y, q_z) = \int_0^{H/2} 4\pi R_z^2 \frac{J_1[q \cos(\varphi + \delta\varphi)R_z]}{q \cos(\varphi + \delta\varphi)R_z} \times \cos[q \sin(\varphi + \delta\varphi)z] dz, \quad (\text{A3})$$

$$F_{[1\bar{1}1]}(q_y, q_z) = \int_0^{H/2} 4\pi R_z^2 \frac{J_1[q \cos(\varphi - \delta\varphi)R_z]}{q \cos(\varphi - \delta\varphi)R_z} \times \cos[q \sin(\varphi - \delta\varphi)z] dz, \quad (\text{A4})$$

$$F_{[111]}(q_y, q_z) = \int_0^{H/2} 4\pi R_z^2 \frac{J_1[R_z \sqrt{q_z^2 \sin^2(\delta\varphi) + q_y^2}]}{R_z \sqrt{q_z^2 \sin^2(\delta\varphi) + q_y^2}} \times \cos[q_z \cos(\delta\varphi)z] dz, \quad (\text{A5})$$

with $R_z = \sqrt{R^2 - z^2}$, $\varphi = \arctan(q_z/q_y)$, and $\delta\varphi = \arccos(1/\sqrt{3})$.

(c) Cylinder with radius R and length L lying on the (113) and $(11\bar{3})$ planes, the x-ray beam pointing along the $[1\bar{1}0]$ direction,

$$|F(q_y, q_z)|^2 = \frac{1}{2} [|F_{[113]}(q_y, q_z)|^2 + |F_{[11\bar{3}]}(q_y, q_z)|^2], \quad (\text{A6})$$

where

$$F_{[113]}(q_y, q_z) = 2\pi R^2 L \frac{J_1[q \cos(\varphi + \delta\xi)R]}{q \cos(\varphi + \delta\xi)R} \times \frac{\sin[q \sin(\varphi + \delta\xi)L/2]}{q \sin(\varphi + \delta\xi)L/2}, \quad (\text{A7})$$

$$F_{[11\bar{3}]}(q_y, q_z) = 2\pi R^2 L \frac{J_1[q \cos(\varphi - \delta\xi)R]}{q \cos(\varphi - \delta\xi)R} \times \frac{\sin[q \sin(\varphi - \delta\xi)L/2]}{q \sin(\varphi - \delta\xi)L/2}, \quad (\text{A8})$$

with $\delta\xi = \arccos(3/\sqrt{11})$.¹D. M. Follstaedt, S. M. Myers, G. A. Petersen, and J. W. Medernach, *J. Electron. Mater.* **25**, 157 (1996).²S. Frabboni, F. Corni, C. Nobili, R. Tonini, and G. Ottaviani, *Phys. Rev. B* **69**, 165209 (2004).³C. C. Griffioen, J. H. Evans, P. C. De Jong, and A. Van Veen, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **27**, 417 (1987).⁴M.-L. David, M.-F. Beaufort, and J.-F. Barbot, *J. Appl. Phys.* **93**, 1438 (2003).⁵A. L. Aseev, L. I. Fedina, D. Hoehl, and H. Bartsch, *Clusters of Interstitial Atoms in Silicon and Germanium* (Akademie, Berlin, 1994).⁶P. F. P. Fichtner, A. Peeva, M. Behar, G. de M. Azevedo, R. L. Maltez, R. Koegler, and W. Skorupa, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **161–163**, 1038 (2000).⁷E. Oliviero, M.-L. David, M.-F. Beaufort, J.-F. Barbot, and A. van Veen, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4201 (2002).⁸D. L. da Silva, M. J. Mörschbacher, P. F. P. Fichtner, E. Oliviero, and M. Behar, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **219–220**, 713 (2004).⁹V. Raineri, M. Saggio, and E. Rimini, *J. Mater. Res.* **15**, 1449 (2000).¹⁰J. H. Evans, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **196**, 125 (2002).¹¹E. Oliviero, M.-F. Beaufort, and J.-F. Barbot, *J. Appl. Phys.* **90**, 1718 (2001).¹²F. Corni, C. Nobili, G. Ottaviani, R. Tonini, G. Calzolari, G. F. Cerofolini, and G. Queirolo, *Phys. Rev. B* **56**, 7331 (1997).¹³J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, and P. Georgopoulos, *J. Appl. Crystallogr.* **22**, 528 (1989).¹⁴G. Renaud *et al.*, *Science* **300**, 1416 (2003).¹⁵R. Lazzari, *J. Appl. Crystallogr.* **35**, 406 (2002).¹⁶D. Babonneau, A. Naudon, D. Thiaudière, and S. Lequien, *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 226 (1999).¹⁷F. d'Acapito, C. Maurizio, F. Gonella, E. Cattaruzza, G. Mattei, C. Mondelli, A. Longo, and A. Martorana, *J. Synchrotron Radiat.* **11**, 272 (2004).¹⁸P. Dubček, B. Pivac, S. Bernstorff, F. Corni, R. Tonini, and G. Ottaviani, *J. Appl. Crystallogr.* **36**, 447 (2003).¹⁹B. Pivac, O. Milat, P. Dubček, S. Bernstorff, F. Corni, C. Nobili, and R. Tonini, *Phys. Status Solidi A* **198**, 29 (2003).²⁰P. Dubček, O. Milat, B. Pivac, S. Bernstorff, H. Amenitsch, R. Tonini, F. Corni, and G. Ottaviani, *Mater. Sci. Eng., B* **71**, 82 (2000).²¹J. F. Ziegler and J. P. Biersak, <http://www.srim.org/>²²P. F. P. Fichtner, J. R. Kaschny, R. A. Yankov, A. Mücklich, U. Kreißig, and W. Skorupa, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 732 (1997).²³J.-P. Simon *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 900 (1997).²⁴L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).²⁵M.-L. David, M. F. Beaufort, and J.-F. Barbot, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **226**, 531 (2004).²⁶M. Rauscher, T. Salditt, and H. Spohn, *Phys. Rev. B* **52**, 16855 (1995).²⁷D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya, and D. C. Jacobson, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1643 (1993).²⁸D. C. Schmidt, B. G. Svensson, M. Seibt, C. Jagadish, and G. Davies, *J. Appl. Phys.* **88**, 2309 (2000).²⁹M.-F. Beaufort, S. E. Donnelly, S. Rousselet, M.-L. David, and J.-F. Barbot, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **242**, 565 (2006).

Self-organized growth and optical properties of silver nanoparticle chains and stripes

 S. CAMELIO^(a), D. BABONNEAU, D. LANTIAI and L. SIMONOT

*Laboratoire de Métallurgie Physique, UMR 6630 CNRS, Université de Poitiers, SP2MI, Téléport 2
 Bod M. et P. Curie, BP 30179, 86962 Futuroscope Cedex, France*

 received 13 December 2006; accepted in final form 27 June 2007
 published online 19 July 2007

PACS 78.67.-n – Optical properties of low-dimensional, mesoscopic, and nanoscale materials and structures

PACS 81.07.-b – Nanoscale materials and structures: fabrication and characterization

PACS 81.15.Cd – Deposition by sputtering

Abstract – Self-organized chains and stripes of silver nanoparticles have been elaborated by ion-beam sputtering shadow deposition onto faceted alumina substrates. We show that the in-plane organization of the silver nanostructures can be controlled through the grazing-incidence conditions (angle and orientation of the atomic beam with respect to the nanostructured surface). Their optical properties are dominated by a surface-plasmon resonance whose spectral position depends on the polarization of the incident light (parallel or perpendicular to the facets of the alumina template) and that can be attributed to a strong electromagnetic coupling between individual nanoparticles.

Copyright © EPLA, 2007

Introduction. – Because of their peculiar optical properties, different from those of bulk material, noble-metal nanoparticles embedded in a dielectric matrix have been extensively studied over the last decades [1,2]. Until recently, most studies have been focused on a statistically large number of particles randomly distributed within the matrix [3–11]. From these works, it has been shown, for example, that collective electronic oscillations can be excited by light and are responsible for pronounced optical resonances in the visible or UV parts of the spectrum—the so-called surface-plasmon resonances (SPRs)—whose intensities, shapes, and positions strongly depend on the morphology and surroundings of the particles and their spatial organization. Recent developments in material synthesis and physical characterization of nanostructures have enabled the investigation of ordered arrays of noble-metal particles for new optical applications. Indeed, it has been shown that plasmonic systems consisting of linear chains of metal nanoparticles can effectively overcome the diffraction limit and guide light in regions much smaller than the free-space wavelength [12,13]. Such optical systems, which use the localization of the electromagnetic field near the metal surface to confine light, can therefore bridge the gap in size between conventional

micro-scale integrated optical devices and nanoscale electronics. However, the fabrication of ordered arrays of metal nanoparticles is still a challenging work and only a few experimental results are reported. For example, Maier *et al.* used electron-beam lithography to produce plasmon waveguides consisting of closely spaced Au nanoparticles with large diameter of 50 nm [14–16]. More recently, they formed linear Ag nanoparticle chain arrays in silica glass by ion irradiation, with diameters in the 10 nm range and interparticle spacing as small as several nanometers [17]. An alternative approach to organize metal nanoparticles in periodic arrays is to use linearly patterned substrates as templates. For example, Fort *et al.* have reported that self-alignment of Ag nanoparticles can be obtained by taking advantages of the preferential nucleation in the grooves of faceted alumina surfaces being positioned normal to the direction of material deposition [18]. In our previous work, however, we found that under normal incidence deposition, such a self-organization tends to disappear with increasing facets width with respect to the particle size, due to the nucleation of a large fraction of particles on flat terraces [19]. Another possible solution to produce self-organized nanosystems from linearly patterned templates is to exploit self-shadowing effects through grazing-angle deposition [20–24]. In this letter, we investigate the linear optical response of Ag

^(a)E-mail: sophie.camelio@univ-poitiers.fr

S. Camelio *et al.*

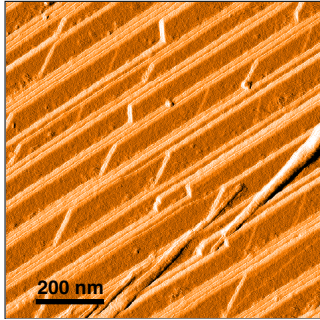


Fig. 1: Error signal AFM image of a faceted alumina bare substrate: steps appear in bright contrast.

nanoparticle arrays prepared by ion-beam sputtering shadow deposition onto faceted alumina substrates. We show that under appropriate grazing incidence conditions, only selected facet types are exposed to the atomic beam, resulting in linear arrays of nanoparticle chains or stripes. The optical transmittance spectroscopy data of the obtained nanostructures show evidence for strong plasmon coupling between the Ag nanoparticles.

Experimental. – Single crystalline alumina substrates were cut at $\alpha_m = 9^\circ$ from the (0001) planes towards the [11 $\bar{2}$ 0] direction and 2 sides epi-polished by the provider [25]. They have the advantage to be transparent for optical transmission spectroscopy and to be affected by a morphological instability at high temperature producing step bunching. Accordingly, all the substrates were subjected to a 1 h thermal treatment at 1000 °C in air and characterized by atomic force microscopy (AFM) in the tapping mode. As a typical example, fig. 1 shows the error signal AFM image of a bare substrate, which exhibits one-dimensional surface patterns arranged into a terrace-and-step structure. The error signal is a measure of how well the feedback loop is maintaining the desired tapping amplitude. It can be utilized for achieving a more precise recovery of the relief. Analysis of the corresponding topographic AFM image revealed that the patterns consist of a periodic array of alternating flat (0001) terraces (from 70 nm to 120 nm wide) and step bunches (from 10 nm to 20 nm wide), the global miscut angle α_m being conserved.

A 3 nm-equivalent thickness of silver was deposited onto the faceted alumina substrates by ion-beam sputtering under grazing incidence according to the preparation process depicted in fig. 2, at room temperature and without any rotation. The angle of incidence of the silver beam with respect to the averaged substrate surface was fixed to $\alpha_i = 5^\circ$ (divergence angle of 3°), so that parts of the surface were shaded by the nanostructure depending on the orientation of the Ag flux. In mode 1, the silver nanoparticles were expected to nucleate on the parts of (0001) terraces exposed to the Ag flux, while in mode 2

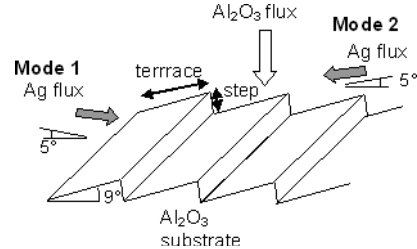


Fig. 2: Schematic of the nanostructure preparation process.

they were expected to nucleate along the step bunches. To complete the study, the same amount of silver was also deposited on a flat alumina substrate (mode 0) under identical grazing-incidence conditions. Subsequently to the silver deposition, the surface was covered with a 20 nm-thick dielectric layer of Al_2O_3 in normal incidence (capping layer) to prevent diffusion and oxidation of the Ag nanoparticles under ambient conditions.

Results. – The surface topography of the flat (mode 0) and the 9° -faceted alumina substrates (modes 1 and 2) covered by the Ag/ Al_2O_3 bilayer was examined by AFM in the tapping mode. Figures 3(a)-(c) exhibit the error signal AFM images of the samples obtained in mode 0, mode 1, and mode 2, respectively. A simple inspection of the images clearly shows that the silver nanoparticles grown on the flat substrate (fig. 3(a)) are randomly distributed whereas the surface topography of the faceted substrates has led to an in-plane anisotropic organization of the nanoparticles (figs. 3(b) and (c)). Furthermore, the anisotropy strongly depends on the deposition mode. The elaboration mode 1 leads to the formation of nanoparticles stripes (constituted by 3 or 4 nanoparticles in width) aligned along the (0001) terraces and covering about 90% of the terrace area. Assuming a simple geometry as depicted in fig. 2, it is expected that only $1 - \tan(\alpha_m)/\tan(\alpha_m + \alpha_i) = 36\%$ of the terrace area should be covered by the Ag nanoparticles. Therefore we suggest that a part of Ag might have escaped from the flux zone due to the silver atom concentration gradient formed at the shadow edge [24,26]. In that case, Ag surface diffusion may be activated by the high kinetic energy of the deposited atoms (average value of 26 eV and standard deviation of 67 eV as determined from SRIM calculations [27]). As concerns the elaboration mode 2, for the same amount of deposited silver, the majority of silver nanoparticles appear strung together in a pearl-necklace-like structure along the steps: the nanoparticles are organized into two lines along each step bunch. From the results mentioned above, the growth of the Ag-nanoparticle chain arrays obtained in mode 2 is considered to proceed as follows. In the very initial growth stage, small islands are nucleated along the step bunches exposed to the Ag flux. As the amount of Ag increases, the islands

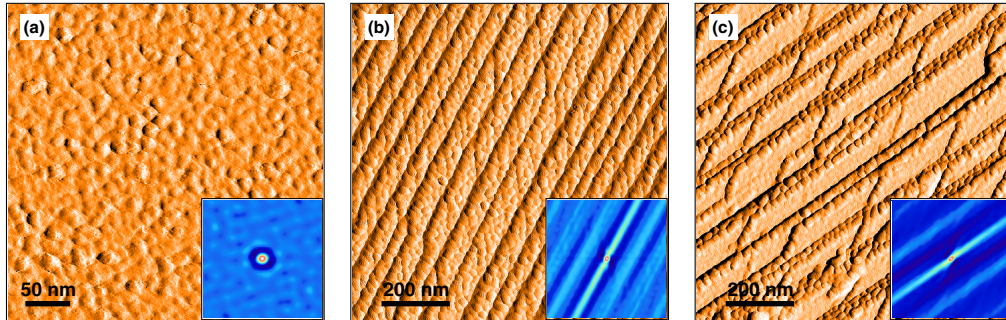


Fig. 3: Error signal AFM images and ACFs of the corresponding topographic AFM images (inset) of the alumina surface after Ag deposition in (a) mode 0, (b) mode 1, and (c) mode 2.

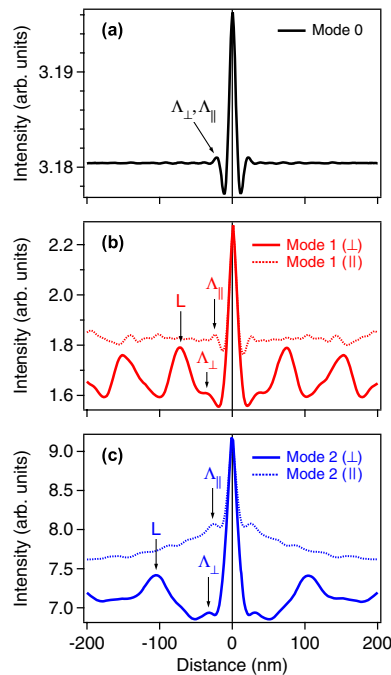


Fig. 4: (a) Radial profile of the ACF of the topographic AFM image of the alumina surface after Ag deposition in mode 0. Profiles of the ACFs in the directions parallel (\parallel) and perpendicular (\perp) to the steps after Ag deposition in (b) mode 1 and (c) mode 2. L is the ridge-to-ridge distance, Λ_{\parallel} and Λ_{\perp} are the mean center-to-center distance between the nanoparticles in the two directions.

grow by simple adsorption of incoming atoms and/or coalescence of the neighboring islands. As the particle size approaches the step width, not only the growth is limited along the cross-step direction [28] but also the

Table 1: Mean ridge-to-ridge distance (L), mean interparticle distance parallel (Λ_{\parallel}) and perpendicular (Λ_{\perp}) to the steps, mean nanoparticle diameter (D).

	L (nm)	Λ_{\parallel} (nm)	Λ_{\perp} (nm)	D (nm)
Mode 0	–	24	24	17.7
Mode 1	72	26	37	20.3
Mode 2	106	25	30	25

step bunches become shaded, leading to the formation of a second nanoparticle chain in front of the first one.

The insets in figs. 3(a)-(c) show the auto-correlation functions of the corresponding topographic AFM images. The auto-correlation function (ACF) is the cross-correlation function of an image $f(\mathbf{r})$ with itself [29]:

$$\text{ACF}(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{a})f(\mathbf{a}-\mathbf{r})d\mathbf{a}, \quad (1)$$

giving a visual impression of the degree of ordering within the Ag nanoparticle arrays. The annular form of the ACF obtained in mode 0 (fig. 3(a)) indicates that the organization of the nanoparticles on the plane surface is isotropic without long-range order. From the positions of the two maxima in the radial profile of the ACF (fig. 4(a)), it is possible to determine the mean center-to-center distance between the nanoparticles $\Lambda = 24$ nm corresponding to the radius of the ring. Additionally, from a quantitative analysis of ACF profiles taken parallel and perpendicular to the steps for mode 1 (fig. 4(b)) and mode 2 (fig. 4(c)), it is possible to determine the ridge-to-ridge distance L and the mean center-to-center distance between the nanoparticles parallel (Λ_{\parallel}) and perpendicular (Λ_{\perp}) to the steps. These values are given in table 1. Here, it is worth noticing that the distance $\Lambda_{\perp} = 30$ nm in mode 2 is relative to the mean center-to-center distance between the particles within the two lines, each group of two lines being separated by L . In contrast, the one obtained in mode 1 ($\Lambda_{\perp} = 37$ nm) corresponds to the

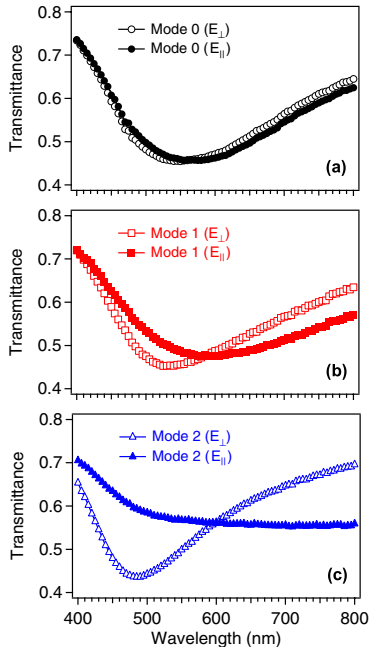
S. Camelio *et al.*

Fig. 5: Optical transmittance spectra taken under normal incidence, when the incident light is polarized parallel (E_{\parallel}) and perpendicular (E_{\perp}) to (a) the Ag flux (mode 0) and to (b, c) the surface steps (mode 1 and mode 2).

mean center-to-center distance between the particles on the whole surface, *i.e.* including the mean perpendicular center-to-center distance inside each stripe and between the stripes themselves. Assuming that the total amount of silver and the shape (*i.e.*, the height-to-diameter ratio) of the nanoparticles are the same whatever the deposition mode (0, 1 or 2) and that the mean diameter D of the nanoparticles is equal to Λ_{\parallel} in mode 2 (pearl-necklace-like structure) it is possible to evaluate the mean diameter of the nanoparticles in mode 0 and in mode 1 (table 1). It can be seen that the diameter values for mode 1 and mode 0 are reduced by 20% and 30%, respectively, compared to mode 2. This evolution can be interpreted as an increase of the surface area exposed to the Ag flux during deposition leading to a decrease of the local Ag areal density.

Figures 5(b) and (c) show optical transmittance spectra taken at normal incidence, when the incident light is polarized parallel (E_{\parallel}) and perpendicular (E_{\perp}) to the surface steps, for mode 1 and mode 2, respectively. Spectra obtained on the flat alumina substrate (mode 0) for the two polarizations of the incident light are also given for comparison (fig. 5(a)). Despite an isotropic in-plane distribution, measurements made with the sample obtained in mode 0 (flat substrate) show two slightly different absorption bands located at 550 nm (2.25 eV) and 570 nm (2.17 eV). In mode 1, two absorption bands are observed

with two distinct maxima, respectively, located at 535 nm (2.31 eV) for E_{\perp} and 600 nm (2.06 eV) for E_{\parallel} . At last, in mode 2, for the perpendicular polarization E_{\perp} , the particle plasmon excitation is manifest as a Lorentzian-shaped absorption band with maximum located at 490 nm (2.53 eV), while for the parallel polarization E_{\parallel} no plasmon resonance is found in this case. To analyze the optical data, we use the model developed by Yamaguchi *et al.* [30], which takes into account the effects of the electrostatic dipole interaction between particles and between the particles and their mirror images in the substrate, and we extend it to the case of a collection of randomly distributed nanoparticles with ellipsoidal shape (with three semi-axes: a , b and c) oriented along the same direction, and to the case of a rectangular array of oblate nanoparticles (with two equal semi-axes $a = b = D/2$, *i.e.* in-plane circular shape, and a third semi-axis $c < a$). In this model, each excited metal nanoparticle with a diameter much smaller than the wavelength of the exciting light acts as an electric dipole. When assuming the presence of randomly distributed spherical silver nanoparticles (with a diameter equal to 17.7 nm) on an alumina flat substrate embedded in an alumina capping layer, the SPR is expected to be located at 490 nm. Therefore, the nanoparticles produced in mode 0 have to be considered as oblate with a height-to-diameter ratio $2c/D = 0.54$ in order to obtain a SPR located around 560 nm. Furthermore, the slight splitting of the absorption bands ($\Delta\lambda = 20$ nm) observed at normal incidence indicates that the deposition of Ag at grazing incidence on a flat substrate induces a slight in-plane anisotropy of the nanoparticles shape, that is not detected when silver deposition is made at normal incidence with a rotating substrate [10,11]. In this case, as shown in fig. 6(a), our calculations show that the splitting of the SPRs can be attributed to ellipsoidal nanoparticles (with two in-plane depolarization factors $L_a \neq L_b$) [1,2] with an a/b ratio equal to 0.96 (with $D = 2\sqrt{ab}$) and oriented along a same direction, *i.e.* parallel to the Ag flux. In the same way, assuming a random distribution in mode 1, the splitting of the SPR ($\Delta\lambda = 65$ nm) can be assigned to ellipsoidal nanoparticles oriented along the direction parallel to the surface steps with an a/b ratio equal to 0.84 (fig. 6(b)). However, the AFM analysis shows evidence of silver nanoparticles distributed in stripes on the (0001) terraces. With the model of ordered oblate nanoparticle chain arrays, it is possible to determine the spectral position of the SPR when the incident light is perpendicular or parallel to the nanoparticles chains with the help of the mean values given in table 1: the chains spacing is taken equal to $\Lambda_{\perp} = 37$ nm and the center-to-center distance between the nanoparticles is equal to $\Lambda_{\parallel} = 26$ nm, the mean diameter is equal to $D = 20$ nm and the height-to-diameter ratio is fixed to 0.54. From these calculations we obtain two SPRs located at 535 nm for E_{\perp} and 580 nm for E_{\parallel} (fig. 6(c)), in agreement with the measured SPR positions. However, we observe a damping and a broadening of the measured resonances due to the size,

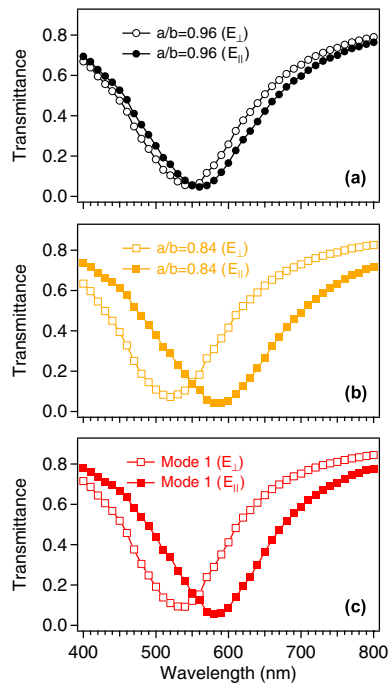


Fig. 6: Optical transmittance spectra calculations with two orthogonal polarizations of the incident light (E_{\parallel} and E_{\perp}) for (a,b) randomly distributed ellipsoidal nanoparticles, oriented in the direction given by E_{\parallel} , with an a/b ratio equal to 0.96 (a) and 0.84 (b), and (c) for oblate nanoparticles distributed in a rectangular array (see text for the parameters of the calculations).

shape, and interparticle dispersions that are not included in the model. Since two SPRs are detected, the nanoparticles can still be considered as individual nanoparticles but with a coupling between neighbors higher when the polarization of the incident light is parallel to the steps compared to a polarization perpendicular to the steps. The observed splitting can therefore be attributed to the collective particle plasmon resonances which result from electromagnetic coupling between neighboring in linear nanoparticle arrays [13–16]. Indeed, these interactions act formally as a shape effect but are not related to any ellipsoidal shape [31], showing evidence of the shadowing effect by the terrace-and-step structure on the nucleation of silver onto the terraces. Our study confirms previous results obtained on ellipsoidal nanoparticles randomly distributed onto plane surfaces [10,11] and on regularly spaced chains of spherical nanoparticles [14–16] suggesting that the interactions play an important role in the splitting. Nevertheless, further investigations have to be undertaken in order to clearly identify the different contributions (morphology/dipolar interactions) to the

plasmon resonance splitting. At last, in mode 2, we assign the spectral blueshift of the SPR for E_{\perp} and the lack of SPR for E_{\parallel} to the pearl-necklace-like structure of the silver nanoparticles. From an optical point of view, this organization can be seen as regularly-spaced silver nanowires oriented in the direction parallel to the steps [31,32].

Conclusion. – From this study, we have been able to elaborate silver nanoparticle chains and stripes by using the shadowing effect of the terrace-and-step structure of an alumina substrate. The obtained in-plane organization of the silver nanostructures depends on the grazing-incidence conditions (angle and orientation of the atomic beam with respect to the nanostructured surface) and their optical properties exhibit an absorption band whose spectral position depends on the polarization of the incident light (parallel or perpendicular to the steps). The preparation technique presented in this letter is obviously strongly dependent on the surface topography and therefore the techniques to obtain regularly faceted surfaces have to be mastered. In such a case, it is thus expected that different nucleation and growth regimes may be exploited in order to tune the splitting of the two SPR bands obtained in mode 1 by varying the deposition angle and the amount of deposited silver. In addition, many applications might benefit from the orientation-dependent plasmon excitation obtained in mode 2 as changing the polarization direction allows one to “switch” the plasmon on or off [31,32].

REFERENCES

- [1] KREIBIG U. and VOLLMER M., *Optical Properties of Metal Particles*, edited by KREIBIG U. and VOLLMER M. (Springer, Berlin) 1995.
- [2] BOHREN C. F. and HUFFMAN D. R., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, edited by BOHREN C. F. and HUFFMAN D. R. (Wiley, New York) 1983.
- [3] BATTAGLIN G., CATTARUZZA E., GONELLA F., POLLONI R., SCREMIN B. F., MATTEI G., MAZZOLDI P. and SADA C., *Appl. Surf. Sci.*, **226** (2004) 52.
- [4] SERNA R., DE SANDE J. C. G., BALLESTEROS J. M. and AFONSO C. N., *J. Appl. Phys.*, **84** (1998) 4509.
- [5] PALPANT B., PRÉVEL B., LERMÉ J., COTTANCIN E., PELLARIN M., TREILLEUX M., PEREZ A., VIALLE J. L. and BROYER M., *Phys. Rev. B*, **57** (1998) 1963.
- [6] ZUHR R. A., MAGRUDER III R. H. and ANDERSON T. S., *Surf. Coat. Technol.*, **103-104** (1998) 401.
- [7] FEDRIGO S., HARBICH W. and BUTTET J., *Phys. Rev. B*, **47** (1993) 10706.
- [8] HÖVEL H., FRITZ S., HILGER A. and KREIBIG U., *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 18178.
- [9] HILGER A., TENFELDE M. and KREIBIG U., *Appl. Phys. B*, **73** (2001) 361.
- [10] TOUDERT J., CAMELIO S., BABONNEAU D., DENANOT M. F., GIRARDEAU T., ESPINOS J. P., YUBERO F. and GONZALEZ-ELIPE A. R., *J. Appl. Phys.*, **98** (2005) 114316.
- [11] CAMELIO S., TOUDERT J., BABONNEAU D. and GIRARDEAU T., *Appl. Phys. B*, **80** (2004) 89.

S. Camelio *et al.*

- [12] QUINTEN M., LEITNER A., KRENN J. R. and AUSSENEGG F. R., *Opt. Lett.*, **23** (1998) 1331.
- [13] BRONGERSMA M. L., HARTMAN J. W. and ATWATER H. A., *Phys. Rev. B*, **62** (2000) R16356.
- [14] MAIER S., BRONGERSMA M. L., KIK P. G. and ATWATER H. A., *Phys. Rev. B*, **65** (2002) 193408.
- [15] MAIER S., KIK P. G. and ATWATER H. A., *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 1714.
- [16] MAIER S., KIK P. G., ATWATER H. A., MELTZER S., HAREL E., KOEL B. E. and REQUICHA A. A. G., *Nat. Mater.*, **2** (2003) 2229.
- [17] SWEATLOCK L. A., MAIER S., ATWATER H. A., PENNINKHOF J. J. and POLMAN A., *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 235408.
- [18] FORT E., RICOLLEAU C. and SAU-PUEYO J., *Nano Lett.*, **3** (2003) 65.
- [19] LANTHAT D., TOUDERT J., BABONNEAU D., CAMELIO S., TROMAS C. and SIMONOT L., *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **15** (2007) 150.
- [20] OSTER J., KALLMAYER M., WIEHL L., ELMERS H. J., ADRIAN H., PORRATI F. and HUTH M., *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) 014303.
- [21] TEICHERT C., *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **76** (2003) 653.
- [22] TEICHERT C., BARTHEL J., OEPEN H. P. and KIRSCHNER J., *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 588.
- [23] SUGAWARA A., COYLE T., HEMBREE G. G. and SCHEINFELD M. R., *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 1043.
- [24] SUGAWARA A., HEMBREE G. G. and SCHEINFELD M. R., *J. Appl. Phys.*, **82** (1997) 5662.
- [25] <http://www.surfacenet.de/>.
- [26] HUTH M., RITLEY K. A., OSTER J., DOSCH H. and ADRIAN H., *Adv. Funct. Mater.*, **12** (2002) 333.
- [27] ZIEGLER J. F. and BIERSAK J. P., <http://www.srim.org/>.
- [28] OKAMOTO S., KITAKAMI O., MIYAZAKI T., SHIMADA Y., TAKAHASHI Y. K. and HONO K., *Appl. Phys. Lett.*, **96** (2004) 5217.
- [29] GOODMAN J. W., *Introduction to Fourier Optics, Physical and Quantum Electronics Series* (McGraw-Hill, San Francisco) 1968.
- [30] YAMAGUCHI T., YOSHIDA S. and KINBAR A., *Thin Solid Films*, **21** (1974) 173.
- [31] GRANQVIST C. G. and HUNDERI O., *Phys. Rev. B*, **16** (1977) 3513.
- [32] SCHIDER G., KRENN J. R., GOTSCHY W., LAMPRECHT B., DITLBACHER H., LEITNER A. and AUSSENEGG F. R., *J. Appl. Phys.*, **90** (2001) 3825.

Spin and orbital magnetic moments in carbon-encapsulated Fe₅₀Pt₅₀ nanoparticles

N. Jaouen*

*European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Boîte Postale 220, 38043 Grenoble, France
and Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, 91192 Gif/Yvette, France*

D. Babonneau

Laboratoire de Métallurgie Physique, UMR 6630 CNRS, Université de Poitiers, 86962 Futuroscope Cedex, France

J. M. Tonnerre

Institut NEEL, CNRS & Université Joseph Fourier, Boîte Postale 166, 38042 Grenoble Cedex, France

D. Carbone

*Institut NEEL, CNRS and Université Joseph Fourier, Boîte Postale 166, 38042 Grenoble Cedex, France
and European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Boîte Postale 220, 38043 Grenoble, France*

F. Wilhelm and A. Rogalev

European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Boîte Postale 220, 38043 Grenoble, France

T. K. Johal and G. van der Laan

Daresbury Laboratory, Warrington WA4 4AD, United Kingdom

(Received 19 April 2007; revised manuscript received 29 June 2007; published 20 September 2007)

X-ray absorption and magnetic circular dichroism spectra of as-deposited and postannealed Fe₅₀Pt₅₀/C granular multilayers were measured at both the Fe and Pt $L_{2,3}$ edges. We demonstrate that the partial $L1_0$ ordering of the FePt nanoparticles induced by thermal annealing results in an increase of the effective spin magnetic moments by 200% at the Fe site and by 65% at the Pt site, while the orbital moments are enhanced, in comparison with the as-deposited particles, by 325% and 15% at the Fe and Pt sites. In addition, a change in the x-ray absorption near-edge structure at the C K edge gives evidence for a preferential graphitization of the carbon matrix, which provides a better protection of the nanoparticles against external degradation as required for the application of these particles in future magnetic devices.

DOI: [10.1103/PhysRevB.76.104421](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.104421)

PACS number(s): 75.70.Cn, 75.25.+z

I. INTRODUCTION

The magnetic properties of small particles with dimensions in the nanometer range can strongly differ from those of the corresponding bulk materials due to finite size effects, different crystal structures, and enhanced surface contributions. Microscopic quantities, such as the spin and orbital magnetic moments, are expected to reflect very sensitively the changes in the crystalline and electronic structure.¹ Recent studies have been focused on chemically ordered magnetic binary alloys since they provide an additional way to modify the structure and to explore modifications in the magnetic properties.² For example, systems based on nanoparticles of 3d transition metals (Co or Fe) in alloys with Pt are regarded to be good candidates for high-density storage media since they exhibit, in the chemically ordered $L1_0$ phase, both a large magnetocrystalline anisotropy and a large coercivity, even at room temperature.³⁻⁵ Other important requisites for practical applications of such media are the chemical and mechanical stabilities. Granular thin films consisting of CoPt and FePt nanoparticles embedded in various matrices have recently been studied in an attempt to obtain chemically ordered particles with controlled sizes of a few nanometers.⁶⁻⁹ As a promising candidate that could serve as host material to coat the ferromagnetic nanoparticles, carbon has attracted great interest because it hinders the growth of

the nanoparticles during the annealing process required to obtain the $L1_0$ phase,¹⁰⁻¹² it reduces the interparticle exchange coupling, and it provides an excellent protection against oxidation.^{13,14}

CoPt and FePt nanoparticles in carbon-based granular films grown by ion-beam sputtering at low substrate temperatures generally show a magnetically soft disordered fcc structure. Recent analysis showed that using a postannealing process, it is possible to induce ordering in the fct structure ($L1_0$ phase) without dramatic particle growth and coalescence to large crystals.^{12,15} However, to date, little is known about the spin and orbital magnetic moments of Fe and Pt atoms in FePt nanoparticles encapsulated in a protective matrix. In this paper, we focus on Fe₅₀Pt₅₀/C granular multilayers and use x-ray absorption spectroscopy (XAS) and x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) to study how the magnetic properties of the particles vary from the as-grown fcc structure to the partially ordered fct structure induced by thermal annealing. We find evidence that the annealing process induces a dramatic enhancement of the effective spin and the orbital moment for both the Fe and Pt sites and a partial graphitization of the carbon matrix.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

[FePt(1 nm)/C(4 nm)]₂₀ granular multilayers were grown at room temperature by alternate ion-beam sputtering and

JAOUEN *et al.*

PHYSICAL REVIEW B 76, 104421 (2007)

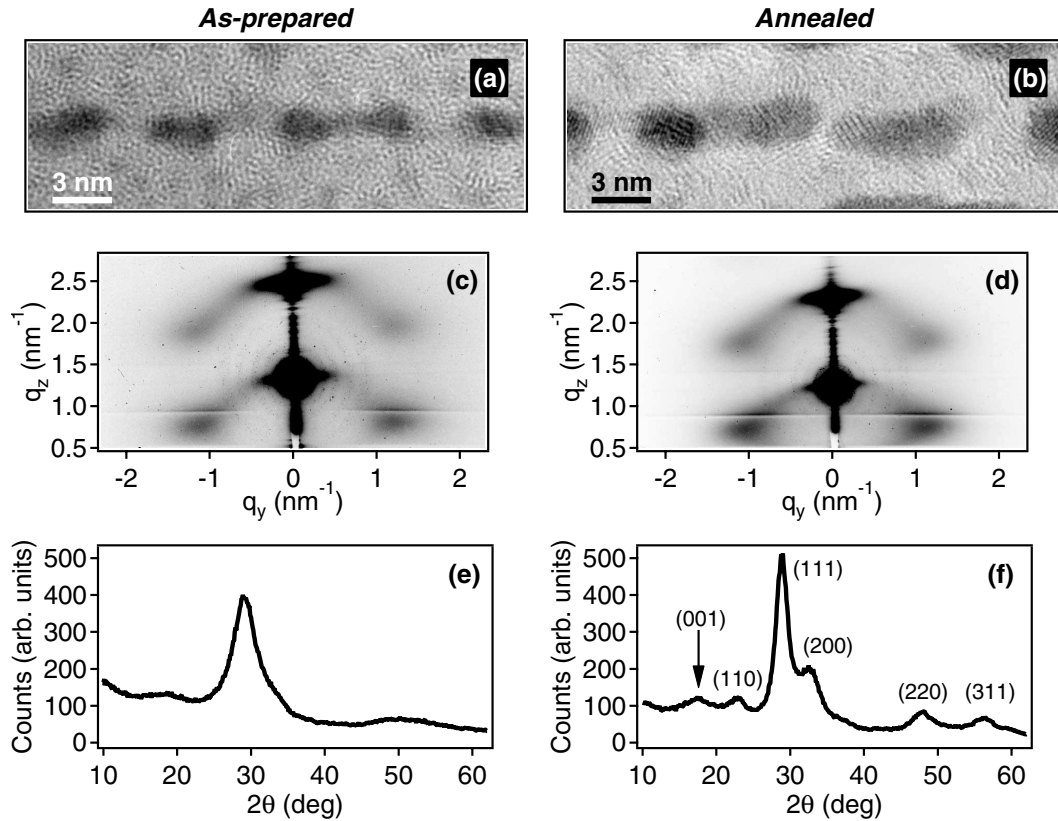


FIG. 1. [(a) and (b)] HRTEM cross-section micrographs, [(c) and (d)] 2D-GISAXS patterns, and [(e) and (f)] GIXRD scans of carbon-encapsulated $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ nanoparticles as deposited and postannealed in vacuum at 500°C for 2 h.

subsequently annealed in vacuum at 500°C for 2 h in order to obtain the ordered $L1_0$ phase as described in detail elsewhere.¹⁵ The morphology and crystal structure of the as-grown and annealed multilayers have been characterized by a combination of different techniques, such as high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), grazing incidence small-angle x-ray scattering (GISAXS), and grazing incidence x-ray diffraction (GIXRD) experiments. Cross-sectional HRTEM observations have been performed with a JEOL 3010 microscope ($C_s=1.2$ mm) equipped with a LaB_6 emitter and operated at 300 keV. GISAXS and GIXRD experiments have been carried out at beamline BM32 of the European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France). The incident wavelength was fixed to $\lambda=0.11$ nm, and the incident angles were $\omega=0.3^\circ$ and $\omega=1^\circ$ for GISAXS and GIXRD, respectively.

XAS and XMCD measurements in the soft x-ray region (Fe $L_{2,3}$ and C K edges) were performed at beamline 5U.1 of the Synchrotron Radiation Source (Daresbury Laboratory, UK). Data were collected in total electron yield (TEY) using circularly polarized light and flipping the magnetic field (0.6 T) at each energy-data point. XAS at the Pt $L_{2,3}$ edges

was measured in fluorescence yield mode using circularly polarized x rays from beamline ID12 at the European Synchrotron Radiation Facility by reversing either the magnetic field (7 T) or the x-ray polarization between consecutive scans. The Fe $L_{2,3}$ spectra were corrected for TEY saturation¹⁶ and the degree of polarization. To distinguish the excitations of the $2p$ core electrons to the empty $3d$ states from those to the continuum states, a standard two-step-like background was subtracted from the Fe $L_{2,3}$ spectra.¹⁷ For the less pronounced Pt $L_{2,3}$ edges, the error in performing such a separation is large. Therefore, a more efficient procedure consisting in subtracting adjusted Au $L_{2,3}$ absorption spectra was used.¹⁸

III. RESULTS AND DISCUSSION

HRTEM cross-section micrographs displayed in Figs. 1(a) and 1(b) show that both the as-deposited and postannealed multilayers consist of isolated FePt nanoparticles surrounded by a carbon matrix. Regarding the GISAXS patterns presented in Figs. 1(c) and 1(d), the presence of well-defined nonspecular diffuse spots demonstrates that the vertical ar-

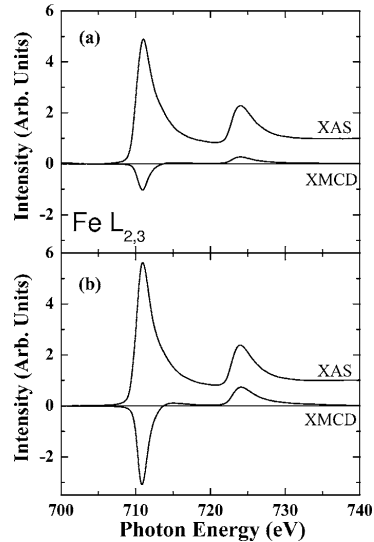


FIG. 2. Fe $L_{2,3}$ XAS and XMCD spectra measured at room temperature for carbon-encapsulated $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ nanoparticles (a) as deposited and (b) postannealed in vacuum at 500°C for 2 h.

range of these nanoparticles is not random but displays a topology-induced self-organization.¹⁹ Quantitative analysis of the GISAXS data yields the mean in-plane diameter D and interparticle distance L .¹⁵ Annealing at 500°C for 2 h induces an increase of D from 2.5 to 4.0 nm and of L from 5.2 to 5.6 nm, respectively. Nevertheless, it is worth noting that the high quality of the spatial organization is preserved. Moreover, GIXRD measurements displayed in Figs. 1(e) and 1(f) show that under such annealing conditions, the crystalline structure of the particles evolves from a disordered fcc state to a partially ordered fct state, which is characterized by the appearance of the (001) and (110) superlattice peaks. The long-range order parameter S was estimated from the ratio of the integrated intensities of the (001) and (110) peaks versus the (002) and (220) fundamental peaks. A value of $S=0.55$ was found, indicating that partial ordering takes place after annealing at 500°C (S can vary between 0 for a fully disordered FePt alloy and 1 for the perfectly ordered alloy). It should be pointed out that these results are consistent with the data reported in the literature for similar carbon-encapsulated FePt nanoparticles.¹²

Figures 2 and 3 show the normalized XAS and corresponding XMCD at the Fe and Pt $L_{2,3}$ edges of the as-deposited and postannealed multilayers measured at room temperature. It is worth noting that the clear absence of any distinct multiplet structure in the Fe $L_{2,3}$ XAS for both samples demonstrates that the particles are well protected from oxidation.²⁰ In addition, the enhancement of the wiggles in the Pt $L_{2,3}$ x-ray absorption near-edge structure (XANES) indicates a crystallization of the nanoparticles upon annealing, which confirms the GIXRD results from the same sample. The expectation values of the orbital moments

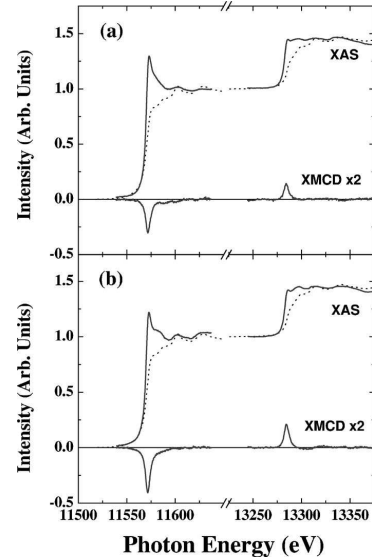


FIG. 3. Pt $L_{2,3}$ XAS and XMCD spectra measured at room temperature for carbon-encapsulated $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ nanoparticles (a) as deposited and (b) postannealed in vacuum at 500°C for 2 h. The dotted lines represent Au $L_{2,3}$ reference spectra on a shifted and stretched energy scale. The XMCD spectra are scaled by a factor of 2.

μ_{orb} and the effective spin moments $\mu_{\text{spin}}^{\text{eff}}$ can be obtained from the integrated XMCD signals using the sum rule analysis.²¹ We will use here the effective spin moment, which includes the contributions from both the isotropic spin magnetic moment and the magnetic dipole term (which can be significant in the case of Pt). The principal unknown quantity is the total number of holes n_h in the d band. Therefore, the absolute values were calculated using the theoretical numbers estimated from band structure calculations²² (i.e., $n_h^{\text{Fe}}=3.705$ and $n_h^{\text{Pt}}=2.369$), as also used in Ref. 1.

The magnetic moments for Fe and Pt derived from the sum rules are listed in Table I. The Fe moments of the annealed particles have been obtained by extrapolation to the saturation moments since in the applied field of 0.6 T, the XMCD is only about 90% of the one in the magnetically saturated state. Fe and Pt magnetic moments were found to

TABLE I. Element specific spin and orbital magnetic moments (μ_B/atom) of $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ nanoparticles obtained from XMCD measurements by assuming a number of d holes of $n_h^{\text{Fe}}=3.705$ and $n_h^{\text{Pt}}=2.369$ derived from the band structure calculations of Ref. 22.

	Fe		Pt	
	$\mu_{\text{spin}}^{\text{eff}}$	μ_{orb}	$\mu_{\text{spin}}^{\text{eff}}$	μ_{orb}
As prepared	0.69(1)	0.033(8)	0.23(3)	0.0701(2)
Annealed	2.05(2)	0.14(1)	0.38(0)	0.081(9)

JAOUEN *et al.*

be parallel. The total magnetic moments from XMCD, including Fe and Pt contributions, are in good agreement with the values extracted from superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometry of 0.66 and 1.33 μ_B for the as-prepared and annealed samples,¹⁵ respectively. The $\mu_{\text{spin}}^{\text{eff}}$ value for the as-prepared nanoparticles is lower than the value of 1.54 μ_B expected for disordered fcc FePt.²³ This difference, which is not observed for wet-chemically synthesized FePt nanoparticles,¹ might be related either to the presence of a significant amount of Fe and Pt atoms distributed in the matrix or to the reduced moments for the atoms at the surface resulting in a magnetic dead layer.¹⁵ X-ray resonant magnetic scattering experiments have been conducted on the same samples to answer this question, which will be the subject of a future paper.²⁵ However, the spin moments of both Fe and Pt are strongly increased after annealing, and the obtained values approach those expected for fct FePt,^{1,22} thus confirming the partial formation of the $L1_0$ phase. The Fe spin moment is found, in our nanoparticles, smaller than the value of 2.45 μ_B measured for the alloy,²⁴ confirming that the ordering is only partial. Concerning the orbital contribution to the total magnetic moments, μ_{orb} at the Fe site is increased by 325% after annealing and the ratio of orbital-to-spin magnetic moments, which is independent of n_f , is enhanced by 40%. These results, which are in agreement with the data reported by Antoniak *et al.*,¹ indicate a noncubic environment of the Fe and Pt atoms as expected for the $L1_0$ structure. For the same reason, the orbital magnetic moment at the Pt site is also increased significantly after annealing, namely, 15% compared to the as-prepared state. The absolute value of the Pt orbital moment in our carbon-encapsulated $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ nanoparticles is found to be twice as high as the values reported by Antoniak *et al.*,¹ but in good agreement with the values reported in Ref. 26 ranging from 0.048 to 0.1 μ_B .

Figure 4 shows the normalized XANES spectra recorded at the C K edge using circularly polarized x rays. The spectra show a sharp peak around 285.5 eV and a broad feature at higher energy, which correspond to the unoccupied π^* and σ^* bands, which are characteristic of sp^2 and sp^3 bondings, respectively. The increase in the π^* (sp^2) peak intensity clearly indicates that the carbon matrix becomes more graphitic in nature after annealing. This result suggests that the annealed magnetic particles are surrounded by graphitic onionlike structures, at least over the thickness probed by XAS, providing an excellent and very stable protection as already observed for Co and Fe nanoparticles encapsulated in graphitelike carbon.^{13,14}

PHYSICAL REVIEW B 76, 104421 (2007)

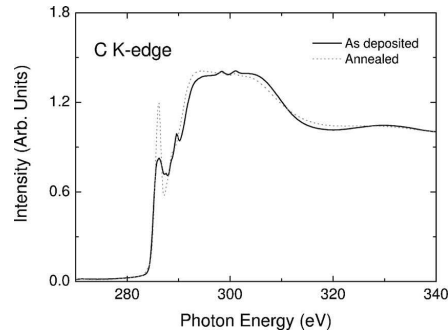


FIG. 4. XAS measured at the C K edge for the as-deposited and postannealed $(\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{C})_{20}$ granular multilayers.

IV. CONCLUSION

In conclusion, we determined the element specific spin and orbital magnetic moments in pure nanometer-sized carbon-encapsulated $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ particles. We show that in these nanoparticles, the Pt atoms acquire a sizable spin polarization in contact with Fe and give an important contribution to the magnetic anisotropy (related to the Fe anisotropy of the orbital moment) due to the large spin-orbit coupling. The annealing process necessary for stabilization of the fct phase is found to give strongly enhanced spin as well as orbital moments at the Fe and Pt sites while preserving the topology of the sample (i.e., separated particles in a self-organized multilayer structure). Moreover, the graphitization of the C matrix induced by the annealing process improves the protection of the particles against oxidation. Finally, we demonstrate that the graphitization of the matrix keeps the magnetic properties of each element intact. The properties discussed above, together with the high superparamagnetic blocking temperature of these samples, provide, in our opinion, the main attributes necessary for promising applications in the field of high-density magnetic data storage.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank J.-S. Micha for assistance during the GISAXS and GIXRD experiments and F. Petroff for performing the SQUID measurements.

*nicolas.jaouen@synchrotron-soleil.fr

¹C. Antoniak, J. Lindner, M. Spasova, D. Sudfeld, M. Acet, M. Farle, K. Fauth, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, P. Ziemann, F. Wilhelm, A. Rogalev, and S. Sun, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 117201 (2006).

²A. Cebollada, R. F. C. Farrow, and M. F. Toney, in *Magnetic Nanostructures*, edited by H. S. Nalwa (American Scientific,

Valencia, CA, 2002).

³S. H. Liou, Y. Liu, S. S. Malhotra, M. Yu, and D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* **79**, 5060 (1996).

⁴S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, *Science* **287**, 1989 (2000).

⁵L. Favre, V. Dupuis, E. Bernstein, P. Mélinon, A. Pérez, S. Stanesco, T. Epicier, J.-P. Simon, D. Babonneau, J.-M. Tonnerre,

- and J.-L. Hodeau, Phys. Rev. B **74**, 014439 (2006).
- ⁶C. P. Luo and D. J. Sellmyer, Appl. Phys. Lett. **75**, 3162 (1999).
- ⁷C. M. Kuo and P. C. Kuo, J. Appl. Phys. **87**, 419 (2000).
- ⁸M. Watanabe, T. Masumoto, D. H. Ping, and K. Hono, Appl. Phys. Lett. **76**, 3971 (2000).
- ⁹M. Yu, Y. Liu, A. Moser, D. Weller, and D. J. Sellmyer, Appl. Phys. Lett. **75**, 3992 (1999).
- ¹⁰J.-J. Delaunay, T. Hayashi, M. Tomita, S. Hirono, and S. Umemura, Appl. Phys. Lett. **71**, 3427 (1997).
- ¹¹M. Yu, Y. Liu, A. Moser, D. Weller, and D. J. Sellmyer, Appl. Phys. Lett. **75**, 3992 (1999).
- ¹²J. A. Christodoulides, M. J. Bonder, Y. Huang, Y. Zhang, S. Stoyanov, G. C. Hadjipanayis, A. Simopoulos, and D. Weller, Phys. Rev. B **68**, 054428 (2003).
- ¹³T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita, and S. Umemura, Nature (London) **381**, 772 (1996).
- ¹⁴D. Babonneau, J. Briatico, F. Petroff, T. Cabioch, and A. Naudon, J. Appl. Phys. **87**, 3432 (2000).
- ¹⁵D. Babonneau, F. Pailloux, G. Abadias, F. Petroff, N. P. Barradas, and E. Alves, Rev. Adv. Mater. Sci. **15**, 198 (2007); D. Babonneau, G. Abadias, T. Girardeau, J. Toudert, E. Fonda, J.-S. Micha, and F. Petroff (unpublished).
- ¹⁶R. Nakajima, J. Stöhr, and Y. U. Idzerda, Phys. Rev. B **59**, 6421 (1999).
- ¹⁷C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette, Phys. Rev. Lett. **75**, 152 (1995).
- ¹⁸W. Grange, M. Maret, J.-P. Kappler, J. Vogel, A. Fontaine, F. Petroff, G. Krill, A. Rogalev, J. Goulon, M. Finazzi, and N. B. Brookes, Phys. Rev. B **58**, 6298 (1998).
- ¹⁹D. Babonneau, F. Petroff, J.-L. Maurice, F. Fettaf, A. Vaurès, and A. Naudon, Appl. Phys. Lett. **76**, 2892 (2000).
- ²⁰G. van der Laan and B. T. Thole, Phys. Rev. B **43**, 13401 (1991).
- ²¹B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992); P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, *ibid.* **70**, 694 (1993).
- ²²I. Galanakis, M. Alouani, and H. Dreyssé, J. Magn. Magn. Mater. **242-245**, 27 (2002).
- ²³T. Thomson, S. L. Lee, M. F. Toney, C. D. Dewhurst, F. Y. Ogrin, C. J. Oates, and S. Sun, Phys. Rev. B **72**, 064441 (2005).
- ²⁴C. J. Sun, G. M. Chow, G. H. Fecher, J. S. Chen, H.-J. Lin, and Y. Hwu, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **45**, 2539 (2006).
- ²⁵D. Carbone, J. M. Tonnerre, N. Jaouen, and D. Babonneau (unpublished).
- ²⁶P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvaag, P. James, L. Nordström, B. Johansson, and O. Eriksson, Phys. Rev. B **63**, 144409 (2001), and references therein.

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **102**, 113518 (2007)

Evidence for capping-layer effects on the morphology and plasmon excitation of Ag nanoparticles

D. Lantiat,^{a)} D. Babonneau, S. Camelio, F. Pailloux, and M.-F. Denanot
 Laboratoire de Métallurgie Physique, UMR 6630 CNRS, Université de Poitiers, SP2MI, Téléport 2,
 Bvd M. et P. Curie, Boîte Postale 30179, 86962 Futuroscope Chasseneuil Cedex, France

(Received 6 September 2007; accepted 25 October 2007; published online 10 December 2007)

The structure and optical response of Ag nanoparticles capped with dielectric BN, Al₂O₃, and Y₂O₃ layers have been studied. The morphological evolution of the nanoparticles has been investigated in detail by high-angle annular dark-field (HAADF) imaging in a scanning transmission electron microscope and by optical transmittance measurements and simulations of surface-plasmon resonances. We show that the quantitative analysis of plane-view HAADF images enables the average morphology of individual embedded nanoparticles to be revealed. It thus provides a simple method to investigate capping-layer effects, which are demonstrated to be characterized by a substantial reduction of the aspect ratio of the nanoparticles and have been evidenced to strongly depend on the nature of the cap as well as on the size of the nanoparticles. These results suggest that both the morphological and optical properties of noble metal nanoparticles can be tuned by using capping-layer effects and by choosing capping materials with appropriate physicochemical and electronic properties. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2821914]

I. INTRODUCTION

The fascinating optical properties of nanostructures, such as supported nanoislands and buried nanoparticles, are attracting a considerable interest motivated by both fundamental and technological aspects. For noble metal particles, the optical response is dominated by the surface-plasmon resonance (SPR) phenomenon, classically described as the collective oscillation of the conduction electrons subjected to an electromagnetic excitation,¹ which induces both a wavelength-selective photon absorption in the visible range and a strong enhancement of the local electromagnetic field inside and near the particles. Although recent studies have been focused on SPR excitations in supported Ag particles,^{2–4} for most *ex situ* measurements and applications, these nanostructures must be covered by a protective capping layer that preserves them from the external environment. However, in such low dimensional systems, dramatic morphological and compositional changes may occur during the capping process so that the electronic properties may be strongly affected. In recent years, these effects have been extensively studied in the case of magnetic nanoclusters covered with metallic or oxide layers^{5–10} and in the case of semiconductor (SC) quantum dots with other SC caps.^{11–16} On the contrary, despite their importance, the effects caused by capping of dielectric materials (oxides or nitrides) on the structure (morphology, composition) and optical response of noble metal nanoparticles have been ignored until quite recently.^{17,18}

Morphological characterization of nanostructures is usually done using direct imaging or x-ray scattering techniques. However, while the size and shape of buried nanoparticles are inaccessible by scanning probe microscopy, x-ray experiments have to be performed in the grazing-incidence geom-

etry and the scattering cross-section has to be calculated by using sophisticated models within the distorted-wave Born approximation.¹⁹ In addition, cross-section transmission electron microscopy (TEM) requires elaborate sample preparation. Hence, straightforward methods are required that allow for the characterization of overgrown nanoparticles. In this article, we focus on silver nanoparticles capped with different dielectric materials such as BN, Al₂O₃, and Y₂O₃ having close refractive indices. Quantitative structural analysis of the nanostructured films is performed by using high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) imaging. We show that this method is a convenient tool for revealing the morphology of the buried nanoparticles and for highlighting a strong influence of the dielectric-capping layer on the aspect ratio of the nanoparticles.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

Capped Ag nanoparticles were prepared at 200 °C in an ultrahigh vacuum chamber (UHV) by electron beam deposition. In a first step, 3-nm-thick Ag layers were grown (deposition rate 0.03 nm/s) onto carbon-coated copper grids, fused silica, and surface oxidized Si(001) substrates with the aim of forming metal islands by a Volmer–Weber growth mechanism. Then, while keeping the samples under UHV, a delay time of 30 min was applied in order to reach a state of thermodynamic equilibrium for the nanoislands.¹⁷ Finally, 20-nm-thick amorphous BN, amorphous Al₂O₃, or nanocrystalline Y₂O₃ films were grown as capping layers (deposition rate 0.05 nm/s) to protect the Ag nanoparticles from aging processes (oxidation, diffusion, etc.).

The nanostructure of the samples was examined by bright-field transmission electron microscopy (BF-TEM) and elastically (zero-loss) filtered selected-area electron diffraction (SAED) performed with a JEOL 2200FS microscope

^{a)}Electronic mail: david.lantiat.baillargue@etu.univ-poitiers.fr.

TABLE I. Refractive index n of the capping layers at $\lambda=600$ nm, particle density d , mean in-plane diameter of the particles $\langle D \rangle$, standard deviation σ , mean interparticle distance $\langle L \rangle$, mean height of the particles $\langle H \rangle$, mean aspect ratio $\langle H/D \rangle$, equivalent Ag thickness t_{Ag} calculated from the morphological parameters, spectral position λ_{SPR} of the SPR bands, and weighted mean in-plane diameter \widehat{D} , height \widehat{H} , and aspect ratio $\widehat{H/\widehat{D}}$ used to simulate the optical transmittance spectra.

Cap	n (at 600 nm)	d (μm^{-2})	$\langle D \rangle$ (nm)	σ (nm)	$\langle L \rangle$ (nm)	$\langle H \rangle$ (nm)	$\langle H/D \rangle$	t_{Ag} (nm)	λ_{SPR} (nm)	\widehat{D} (nm)	\widehat{H} (nm)	$\widehat{H/\widehat{D}}$
BN	1.62	3859	10.79	2.62	18.93	7.20	0.710	2.18	483	11.32	7.66	0.684
Al ₂ O ₃	1.62	3369	11.80	2.96	19.77	7.13	0.651	2.33	514	12.34	7.58	0.625
Y ₂ O ₃	1.80	3711	10.31	2.84	18.97	5.87	0.616	1.63	548	10.96	6.28	0.584

equipped with an in-column omega filter and a field emission gun operated at 200 kV. The morphology (size and shape) of the capped nanoparticles was investigated from in-plane views by HAADF-STEM using a probe size of 1.5 nm and an inner collection angle of 50 mrad. The optical response of the nanoparticles was investigated by transmittance measurements under normal incidence between 350 and 800 nm with a 5 nm monochromator step. The refractive indices and dielectric constants of the matrices were determined by spectroscopic ellipsometry measurements of 60-nm-thick BN, Al₂O₃, and Y₂O₃ films deposited at 200 °C on surface oxidized Si(001) substrates by electron beam deposition (Table I).

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Structural properties of the samples studied by BF-TEM and by elastically filtered SAED

Figure 1(a) is a representative cross-section BF-TEM image of the Y₂O₃-capped Ag nanoparticles. It can be seen that the nanoparticles sandwiched between the Si substrate and the Y₂O₃ capping layer have the shape of truncated spheres with in-plane diameters of about 10 nm and height-

to-diameter ratios (aspect ratios) around 0.6. The zero-loss filtered SAED pattern, inserted in Fig. 1(b), taken from a plane view of the same sample is the superposition of two sets of reflections that can be indexed as those of face-centered-cubic (Fm3m) silver and body-centered-cubic (Ia3) Y₂O₃ nanocrystallites with random orientation. Figure 1(b) also shows that BN-capped and Al₂O₃-capped samples contain Fm3m silver nanoparticles as well, and that the BN and Al₂O₃ matrices are amorphous. Even though the presence of other phases in insignificant quantities cannot be ruled out, these results suggest that the capped Ag nanoparticles were neither oxidized nor nitrided during or after the deposition process.

B. HAADF-STEM analysis of the Ag nanoparticles

As mass-thickness and diffraction contrast contribute mainly to the image formation, the analysis of particle sizes and shapes from conventional BF-TEM images is affected by variations in intensity between adjacent particles and by the difficulty of distinguishing the particles from the defects of the surrounding matrix. In recent years, the development of HAADF imaging techniques has proved very successful for overcoming these problems and for characterizing buried nanoparticles and supported metal catalysts.^{18,20–26} The method consists in collecting high-angle scattered electrons with an annular detector so that almost only incoherent Rutherford scattering contributes to the image. Thereby, the diffraction and phase contrast is significantly suppressed and the image intensity is approximately proportional to the square of the atomic number (Z-contrast imaging) and atomic column occupancy.²⁷ However, it is worth noting that particles with sizes smaller or comparable to the size of the electron probe cannot be reliably measured. A representative plane-view HAADF-STEM image of the BN-capped Ag nanoparticles is shown in Fig. 2(a). The silver layer consists of a polydisperse assembly of nanoparticles (bright regions) embedded in the light BN matrix (dark regions). Quantitative analysis of plane-view HAADF-STEM images can be accomplished by conventional image processing techniques,^{17,28} which allow one to retrieve the particle density d , the mean value $\langle D \rangle$, the standard deviation σ of the in-plane particle size distribution, and the mean interparticle distance $\langle L \rangle$. Values are reported in Table I where it can be seen that there is no strong modification of the in-plane morphological parameters induced by the different capping layers, in agreement with results reported for magnetic nanoclusters.^{5,10} To obtain information about the height of

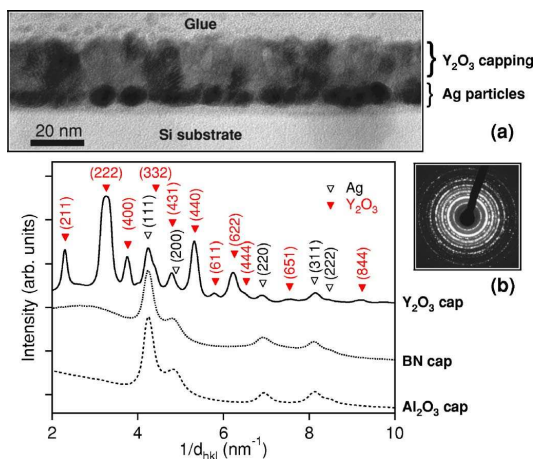


FIG. 1. (Color online) (a) Cross-section BF-TEM image of the Y₂O₃-capped Ag nanoparticles. (b) SAED pattern and corresponding electron diffraction averaged profile together with the position of the main lines for Ag (Fm3m) and Y₂O₃ (Ia3). Electron diffraction averaged profiles of the BN-capped and Al₂O₃-capped Ag nanoparticles are also shown for comparison.

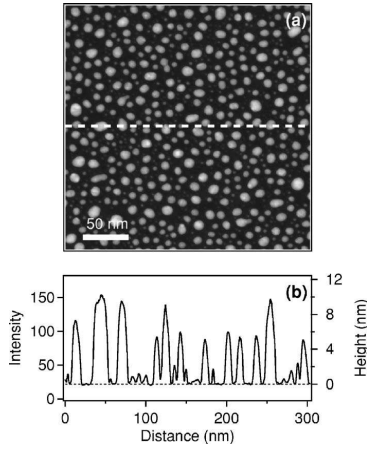
113518-3 Lantiat *et al.*J. Appl. Phys. **102**, 113518 (2007)

FIG. 2. (a) Plane-view HAADF-STEM image of the BN-capped Ag nanoparticles. (b) Intensity profile (gray scale) along the dotted line in (a), from which the height profile (nm) can be determined.

the particles, quantification of the intensity distribution in HAADF images is then necessary. Because single atoms scatter incoherently, the intensity $I^{(p)}$ collected at the pixel p is the sum of the individual atomic scattering contributions

$$I^{(p)} = I_{\text{Ag}}^{(p)} + I_{\text{cap}}^{(p)} + I_{\text{C}}^{(p)} = I_{\text{Ag}}^{(p)} + I_{\text{B}}^{(p)}, \quad (1)$$

where $I_{\text{Ag}}^{(p)}$ is proportional to the number of silver atoms, i.e., to the silver thickness $t_{\text{Ag}}^{(p)}$, and $I_{\text{B}}^{(p)} = I_{\text{cap}}^{(p)} + I_{\text{C}}^{(p)}$ is a constant that can be easily determined as the background signal of the image [dotted line in Fig. 2(b)] by assuming that the thickness of the capping layer and that of the carbon substrate are homogeneous over the sample area.¹⁷ Accordingly, $I^{(p)} - I_{\text{B}}^{(p)} = \beta t_{\text{Ag}}^{(p)}$ and the volume V_n of a nanoparticle n extended over m pixels is given by

$$\beta V_n = A \sum_{p=1}^m (I^{(p)} - I_{\text{B}}^{(p)}), \quad (2)$$

where β is an unknown constant and A is the pixel area. As supported by the BF-TEM observations presented in Sec. III A and by previous results reported in Ref. 17, we assumed that the nanoparticles are truncated spheres (radius R_n and volume $V_n = K_n \pi R_n^3$) and that the maximum K_n value for the assembly is $4/3$ (full sphere). It is then possible to determine the constant β , the volume V_n according to Eq. (2), and the height H_n of the individual nanoparticles that can be expressed as

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

The aspect ratios determined using the method described earlier are plotted versus the particle diameter for the BN, Al_2O_3 , and Y_2O_3 capping materials in Fig. 3(a). For comparison, data obtained from an analysis of cross-section BF-TEM images of the Y_2O_3 -capped nanoparticles are also shown in Fig. 3(b). It is worth noting that the agreement between the HAADF-STEM and BF-TEM results is very

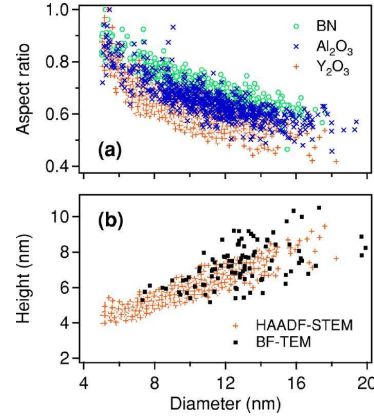


FIG. 3. (Color online) (a) Correlation between the height-to-diameter ratio H/D of the nanoparticles and their in-plane diameter D for the BN, Al_2O_3 , and Y_2O_3 capping layers. (b) Correlation between the in-plane diameter D of the Y_2O_3 -capped nanoparticles and their height H determined by plane-view HAADF-STEM analysis and by cross-section view BF-TEM analysis.

satisfactory. Nevertheless, whereas only about 100 particles are analyzed by BF-TEM, the HAADF-STEM data represent a statistical average over $\sim 10^3$ particles and are less dispersed. Whatever the matrix, a significant correlation between the aspect ratio H/D and the in-plane diameter D of the Ag nanoparticles is shown in Fig. 3(a), indicating that the larger is the diameter of an individual particle, the smaller is its aspect ratio. Our statistical analysis also reveals that the D dependence of H/D is strongly influenced by the nature of the matrix and that the mean values of aspect ratio $\langle H/D \rangle$ can be varied from 0.71 for BN to 0.62 for Y_2O_3 (Table I). From the morphological analysis of the Ag particles by HAADF-STEM, the effective Ag thickness seen by TEM t_{Ag} can also be estimated and compared to the nominal Ag thickness ($t=3$ nm). The values given in Table I indicate that $t_{\text{Ag}} < t$, as already observed in similar nanostructured systems.^{17,29} This suggests that silver is not fully included within the nanoparticles seen by TEM and that silver in the form of metal atoms or particles smaller than the electron probe are not detected. In particular, the nanocrystalline structure of the Y_2O_3 cap (see Fig. 1) might make easier the interdiffusion of Ag in the capping layer through grain boundaries.

C. Optical response of the Ag nanoparticles

It is well known that both the shape of the nanoparticles and the dielectric function of the surrounding medium strongly influence SPR excitations.¹ For that reason, additional evidence of the capping-layer effects on the morphology of the Ag nanoparticles (confirming the conclusions drawn from our HAADF-STEM analysis) was expected from optical measurements. As shown in Figs. 4(a)–4(c), optical transmittance spectra for samples with different capping materials display SPR bands with similar amplitudes and widths, which is consistent with the presence of metallic nanoparticles with close $\langle D \rangle$ and σ values. However, despite

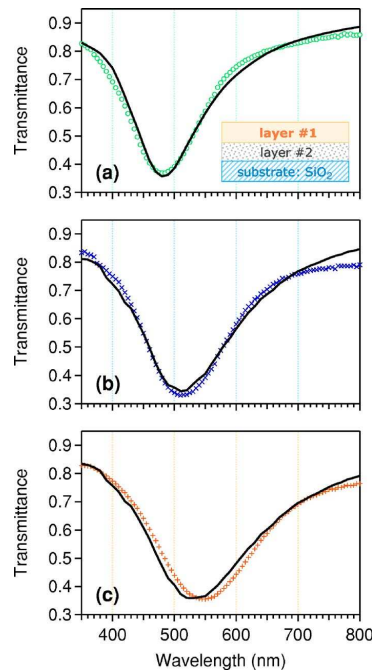


FIG. 4. (Color online) Experimental (symbols) and calculated optical (solid lines) transmittance spectra for the (a) BN-capped, (b) Al_2O_3 -capped, and (c) Y_2O_3 -capped Ag nanoparticles.

the similar refractive indices of BN, Al_2O_3 , and Y_2O_3 , the spectral positions λ_{SPR} of the SPR bands are very different (Table I). Taking the HAADF-STEM results into account, these effects may be attributed to cap-dependent nanoparticle reshaping. In order to confirm this hypothesis, optical transmittance spectra were simulated by using the quantitative data retrieved from the HAADF-STEM analysis as input parameters. The calculations were done by considering the structure of the different samples as a two layer structure as shown in the inset of Fig. 4(a): the first layer is a 20-nm thick dielectric capping layer and the second layer is a nanocomposite Ag: dielectric effective layer the thickness of which is equal to the weighted height \hat{H} of the particles (Table I) defined by

$$\hat{H} = \frac{\sum_{n=1}^N H_n V_n}{\sum_{n=1}^N V_n}. \quad (4)$$

The dielectric functions of the substrate ϵ_{sub} and of the capping materials ϵ_{cap} were obtained from the bulk SiO_2 dielectric function and from spectroscopic ellipsometry measurements, respectively. The model developed by Yamaguchi and co-workers,³⁰ which is especially suitable for two-dimensional assemblies of nanoparticles deposited on surfaces, was used to determine the dielectric function of the nanocomposite layer ϵ_{eff} . In the framework of this model, nanoparticles are considered as electrostatic dipoles and the shape of the particles as well as the interactions both between particles and between the particles and their mirror images in

the substrate are taken into account. The effective dielectric function of the nanocomposite layer is then given by³¹

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_{\text{cap}} \left[q \frac{\epsilon_m - \epsilon_{\text{cap}}}{\epsilon_{\text{cap}} + F(\epsilon_m - \epsilon_{\text{cap}})} + 1 \right], \quad (5)$$

where ϵ_m is the dielectric function of the metal determined from the bulk Ag dielectric function by introducing a correction term, which includes both size and interface effects,² q is the volume filling factor of metallic nanoparticles inside the film, and F is an effective depolarization factor which takes into account the shape of particles, the interparticle, and particle-substrate interactions. Accordingly, the simulations were performed assuming a collection of randomly distributed spheroidal nanoparticles with areal density d , weighted in-plane diameter \hat{D} , and weighted aspect ratio \hat{H}/\hat{D} (Table I), so as to take into account the fact that the optical response is dominated by the largest particles.³²

As can be seen in Figs. 4(a)–4(c), there is a fairly good agreement in the amplitude, width, and position of the SPR band between experimental and calculated optical transmittance spectra, thus confirming (i) the validity of our HAADF-STEM analysis and (ii) that the Ag nanoparticles are neither oxidized nor nitrated, even though chemical interaction between the matrix and silver atoms located at the surface of the nanoparticles cannot be totally excluded. Thus, our results provide evidence for size-dependent and cap-dependent changes in the shape of the nanoparticles characterized by a substantial reduction of their aspect ratio. Comparable shape evolutions during SC capping of SC quantum dots have been observed and ascribed to intermixing and strain-enhanced diffusion phenomena.^{11–13} However, reshaping of the nanoparticles may be also associated to a minimization of the interfacial energies.¹⁷ In such a case, the D dependence of H/D implies that the final size and shape of the capped Ag nanoparticles are determined by a delicate interplay between thermodynamics and kinetics. Indeed, it is reasonable to state that cap-induced shape evolutions are driven by thermodynamics, but they are limited by kinetics as the flattened nanoparticles become buried. This suggests that efficient reshaping processes occur during the deposition of the cap only and stop as soon as the nanoparticles are covered. In that case, the smallest particles are quickly “frozen,” whereas the largest particles flatten by surface diffusion processes.

IV. CONCLUSION

We have investigated the capping of Ag nanoparticles embedded in dielectric matrices. A simple method that allows one to reveal unambiguously the average morphology (in-plane diameter and height) of the individual embedded nanoparticles from plane-view HAADF-STEM images has been described. It is worth noting that contrary to Z -contrast tomography used to determine the complete three-dimensional (3D) shape of buried nanostructures,^{25,26} this approach does not require a large number of projections to be collected over a wide tilt range to have adequate data for 3D reconstruction. Our results show that the capping process is accompanied by considerable changes of the shape of the

113518-5 Lantiat *et al.*J. Appl. Phys. **102**, 113518 (2007)

nanoparticles, which might be driven by a competition between thermodynamic, kinetic, and interdiffusion effects. Also the optical properties have been evidenced to strongly depend on the morphology of the Ag nanoparticles that is affected directly by the nature of the cap. Therefore, we expect that both the morphological and optical properties of overgrown noble metal nanoparticles (i.e., well-protected against outside degradations) could be tuned by choosing capping materials with appropriate physicochemical and electronic properties.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank M. Marteau for his assistance during the elaboration of the samples. They are very grateful to Dr. J. Toudert for fruitful discussions.

- ¹U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, Berlin, 1995).
- ²A. Hilger, M. Tenfelde, and U. Kreibig, *Appl. Phys. B* **B73**, 361 (2001).
- ³R. Lazzari, J. Jupille, and J.-M. Layet, *Phys. Rev. B* **68**, 045428 (2003).
- ⁴G. Xu, Y. Chen, M. Tazawa, and P. Jin, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 043114 (2006).
- ⁵E. Navarro, Y. Huttel, C. Clavero, A. Cebollada, and G. Armelles, *Phys. Rev. B* **69**, 224419 (2004).
- ⁶Y. Huttel, H. Gómez, C. Clavero, A. Cebollada, G. Armelles, E. Navarro, M. Ciria, L. Benito, J. I. Azañón, and A. J. Kellock, *J. Appl. Phys.* **96**, 1666 (2004).
- ⁷J. Arbiol, F. Peiró, A. Cornet, C. Clavero, A. Cebollada, G. Armelles, and Y. Huttel, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 032510 (2005).
- ⁸M. Brands, B. Leven, and G. Dumpich, *J. Appl. Phys.* **97**, 114311 (2005).
- ⁹W. C. Lin, P. C. Huang, K. J. Song, and M. T. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 153117 (2006).
- ¹⁰F. Luis, F. Bartolomé, F. Petroff, J. Bartolomé, L. M. García, C. Deranlot, H. Jaffrès, M. J. Martínez, P. Bencok, F. Wilhelm, A. Rogalev, and B. Brookes, *Europhys. Lett.* **76**, 142 (2006).
- ¹¹P. Sutter and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3471 (1998).
- ¹²A. Rastelli, M. Kummer, and H. von Känel, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 256101 (2001).
- ¹³G. Costantini, A. Rastelli, C. Manzano, P. Acosta-Diaz, R. Songmuang, G. Katsaros, O. G. Schmidt, and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 226106 (2006).
- ¹⁴J. Coraux, H. Renevier, V. Favre-Nicolin, G. Renaud, and B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 153125 (2006).
- ¹⁵G. Katsaros, A. Rastelli, M. Stoffel, G. Costantini, O. G. Schmidt, K. Kern, J. Tersoff, E. Müller, and H. von Känel, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 253105 (2006).
- ¹⁶M. De Seta, G. Capellini, L. Di Gaspare, F. Evangelisti, and F. D'Acapito, *J. Appl. Phys.* **100**, 093516 (2006).
- ¹⁷J. Toudert, S. Camelio, D. Babonneau, M.-F. Denanot, T. Girardeau, J. P. Espinos, F. Yubero, and A. R. Gonzalez-Elipe, *J. Appl. Phys.* **98**, 114316 (2005).
- ¹⁸J.-P. Barnes, N. Beer, A. K. Petford-Long, A. Suárez-García, R. Serna, D. Hole, M. Weyland, and P. A. Midgley, *Nanotechnology* **16**, 718 (2005).
- ¹⁹P. Busch, M. Rauscher, D. M. Smilgies, D. Posselt, and C. M. Papadakis, *J. Appl. Crystallogr.* **39**, 433 (2006).
- ²⁰S. A. Bradley, M. J. Cohn, and S. J. Pennycook, *Microsc. Res. Tech.* **28**, 427 (1994).
- ²¹P. D. Nellist and S. J. Pennycook, *Science* **274**, 413 (1996).
- ²²K. Sun, J. Liu, N. K. Nag, and N. D. Browning, *J. Phys. Chem. B* **106**, 12239 (2002).
- ²³S. Utsunomiya and R. C. Ewing, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 786 (2003).
- ²⁴D. Garcia-Gutierrez, C. Gutierrez-Wing, M. Miki-Yoshida, and M. Jose-Yacamán, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **79**, 481 (2004).
- ²⁵I. Arslan, T. J. V. Yates, N. D. Browning, and P. A. Midgley, *Science* **309**, 2195 (2005).
- ²⁶L. C. Gontard, R. E. Dunin-Borkowski, D. Ozkaya, T. Hyde, P. A. Midgley, and P. Ash, *J. Phys.: Conf. Ser.* **26**, 367 (2006).
- ²⁷J. Liu, in *Characterization of Nanophase Materials*, edited by Z. L. Wang (Wiley-VCH, New York, 2000).
- ²⁸D. Lantiat, J. Toudert, D. Babonneau, S. Camelio, C. Tromas, and L. Simonot, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **15**, 150 (2007).
- ²⁹J. Carrey, J.-L. Maurice, F. Petroff, and A. Vaurès, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4600 (2001).
- ³⁰T. Yamaguchi, S. Yoshida, and A. Kinbara, *Thin Solid Films* **21**, 173 (1974).
- ³¹V. A. Fedotov, V. I. Emel'yanov, K. F. MacDonald, and N. I. Zheludev, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **6**, 155 (2004).
- ³²C. G. Granqvist and R. A. Burhman, *Solid State Commun.* **18**, 123 (1976).

Effects of thermal annealing on C/FePt granular multilayers: *in situ* and *ex situ* studies

D Babonneau¹, G Abadias¹, J Toudert^{1,5}, T Girardeau¹, E Fonda²,
J S Micha³ and F Petroff⁴

¹ Laboratoire de Métallurgie Physique, UMR 6630 CNRS, Université de Poitiers, SP2MI, Téléport 2, Boulevard M et P Curie, BP 30179, 86962 Futuroscope Chasseneuil Cedex, France

² Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, St-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

³ UMR SPrAM 5819 CNRS, CEA-Grenoble/DRMFC, 17 avenue des martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

⁴ Unité Mixte de Physique CNRS/THALES associée à l'Université Paris-Sud XI, Route départementale 128, 91767 Palaiseau Cedex, France

E-mail: david.babonneau@univ-poitiers.fr

Received 10 October 2007

Published 19 December 2007

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/20/035218

Abstract

The comprehensive study of C/FePt granular multilayers prepared by ion-beam sputtering at room temperature and subsequent annealing is reported. The as-deposited multilayers consist of carbon-encapsulated FePt nanoparticles (average size ~ 3 nm) with a disordered face-centered-cubic structure. The effects of thermal annealing on the structural and magnetic properties are investigated by using dedicated *ex situ* and *in situ* techniques, including high-resolution transmission electron microscopy, extended x-ray absorption fine structure, magnetometry, and coupled grazing incidence small-angle x-ray scattering and x-ray diffraction. Our structural data show that the particle size and interparticle distance increase slightly with annealing at temperatures below 790 K by thermally activated migration of Fe and Pt atoms. We find that thermal annealing at temperatures above 870 K results in the dramatic growth of the FePt nanoparticles by coalescence and their gradual $L1_0$ ordering. In addition, we observe a preferential graphitization of the carbon matrix, which provides protection against oxidation for the FePt nanoparticles. Magnetization measurements indicate that progressive magnetic hardening occurs after annealing. The dependences of the blocking temperature, saturation magnetization, coercivity, and magnetocrystalline anisotropy energy on the annealing temperature are discussed on the basis of the structural data.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

Nanoscale magnetic systems are attracting considerable attention due to their potential in the field of ultrahigh density magnetic recording media [1]. To achieve high storage densities beyond 1 Tbit in⁻², assemblies of ferromagnetic monodomain particles with uniform and small size below 10 nm are

required. However, as the magnetic bit size is further reduced to the superparamagnetic limit, the magnetization of the particles is easily perturbed by thermal agitation. In order to overcome superparamagnetism, recent studies have been focused on CoPt and FePt nanoparticle arrays owing mainly to the existence of chemically ordered phases with exceptional magnetic properties such as large magnetocrystalline anisotropy constant above 10^7 erg cm⁻³ [2, 3]. Additional requirements for future magnetic recording media are that the nanoparticles have to be magnetically isolated but also chemically and mechani-

⁵ Present address: Instituto de Óptica 'Daza de Valdés' (CSIC), Serrano 121, 28006 Madrid, Spain.

cally stable. Therefore, much research has been done on granular thin films consisting of CoPt and FePt nanoparticles embedded in various nonmagnetic matrices [4–23]. Among the prospective materials, C/CoPt and C/FePt granular thin films have attracted great interest [18–23] because carbon not only impedes the growth of the nanoparticles, but also provides protection against outside degradations and reduces interparticle exchange interactions [24, 25].

In general, CoPt and FePt nanoparticles in carbon-based granular films fabricated by sputtering processes at low substrate temperature have a disordered face-centered-cubic (fcc) structure (A1 phase), which is magnetically soft. In order to transform the as-deposited nanoparticles into the ordered face-centered-tetragonal (fct) structure (L_{10} phase), post-annealing at temperatures above 770 K is necessary. Hence, it is predicted that the control of the magnetic properties of these granular thin films should be possible by adjusting the film composition, annealing temperature, and duration. However, concurrently with chemical ordering, thermal treatment also causes particle growth and coalescence, which may adversely affect the magnetic properties. Structural changes during the annealing process are therefore one of the key issues for future applications. There is also some fundamental interest concerning the kinetics of particle growth and chemical ordering associated with thermal enhancement of the atomic mobility. A lot of studies on FePt-based granular systems have been carried out in order to highlight the mechanisms responsible for the thermal evolution of the structural parameters. The results have been discussed on the basis of *ex situ* transmission electron microscopy (TEM), x-ray diffraction (XRD), and small-angle neutron and x-ray scattering (SANS, SAXS) experiments [9, 20, 26–28]. However, these mechanisms remain unclear and microstructural investigations of such systems by *in situ* measurements are scarce.

In the present article we focus on C/FePt granular multilayers grown by alternate ion-beam sputtering and post-annealed in vacuum. We investigate in detail the structural and magnetic properties of the as-deposited and post-annealed granular films by combining various *ex situ* techniques, including high-resolution TEM (HRTEM), XRD, grazing incidence SAXS (GISAXS), extended x-ray absorption fine structure (EXAFS), and superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometry. Besides, in order to complete the physical description of the thermal annealing effects, we have studied the morphological and crystallographic evolution of the FePt nanoparticles by performing coupled *in situ* GISAXS and grazing incidence XRD (GIXRD) experiments.

2. Experimental details

(C/FePt) $_N$ multilayers were fabricated at room temperature (RT) by alternate ion-beam sputtering deposition of C and FePt layers on surface oxidized Si(001) substrates. The base pressure in the deposition chamber was 2×10^{-8} Torr and the sputtering process was carried out at 2×10^{-4} Torr by using an Ar⁺ ion-beam operated at 1.2 keV and 80 mA. The nominal thickness of the carbon and FePt layers was $t_C = 4.3$ nm and $t_{\text{FePt}} = 1.1$ nm, respectively, and the number of bilayers was

$N = 20$ or 40. For all the films, an additional 10 nm carbon capping layer was sputtered at the end of the deposition process in order to prevent diffusion and oxidation of the last FePt layer under ambient conditions. The stoichiometry of the FePt layers was determined to be 1:1 by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) [29].

The as-deposited multilayers with $N = 20$ were post-annealed in vacuum at different temperatures ranging from 770 to 1070 K and were characterized by various *ex situ* techniques. The microstructure was examined by cross-sectional HRTEM performed with a JEOL 3010 microscope equipped with a LaB₆ emitter and operated at 300 keV. Morphology and spatial organization of the FePt nanoparticles were studied by GISAXS carried out at the DW31B beamline of the LURE synchrotron facility (Orsay, France). The energy of the incident photons was fixed to 7 keV, the angle of incidence with respect to the surface was $\omega = 0.3^\circ$ and the scattering was monitored in the (q_y, q_z) reciprocal space with a charge-coupled device (CCD) 2D detector located 0.380 m away from the sample. Magnetic properties were measured in the temperature range 5–370 K using a Quantum Design SQUID magnetometer with a magnetic field between ± 50 kOe applied parallel to the plane of the films. The magnetization curves were corrected for the diamagnetic background signal of the substrate and of the carbon matrix by subtracting a linear function as determined from the slope of the magnetization data in the field range 35–50 kOe.

The multilayers with $N = 40$ were post-annealed in vacuum at 870 K for 1 h. Local structure around Fe and Pt atoms (i.e. interatomic distances, number and type of neighboring atoms) was investigated by EXAFS. Measurements at the Fe K and Pt L₃ edges were taken in the total electron yield mode at RT on the A1 beamline of HASYLAB at the DESY synchrotron facility (Hamburg, Germany). Chemical ordering of the FePt nanoparticles was also studied by XRD carried out at the CRG-IF BM32 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France). The sample was kept vertical during the course of the measurements and the incident wavelength was fixed to 0.11 nm. The diffracted intensities were measured with the scattering angle being varied from $2\theta = 10^\circ$ to 62° in both Bragg–Brentano (θ – 2θ) and grazing incidence ($\omega = 1^\circ$) configurations. To probe in real-time the thermal evolution of the FePt nanoparticles, (C/FePt) $_{40}$ multilayers were subjected to *in situ* annealing under vacuum at 10^{-6} Torr in a temperature range from 610 to 1010 K on the BM32 beamline of the ESRF. GISAXS (CCD was placed at 0.815 m from the sample, $\omega = 0.3^\circ$) and GIXRD (2θ -angular range was reduced to 26° – 36° for steric reasons, $\omega = 1^\circ$) measurements were completed successively while keeping the sample at constant temperature during the acquisitions.

3. Structure and spatial organization

3.1. *Ex situ* HRTEM observations

Figure 1 shows the microstructure of as-deposited and post-annealed (C/FePt) $_{20}$ multilayers. It is clearly seen that the

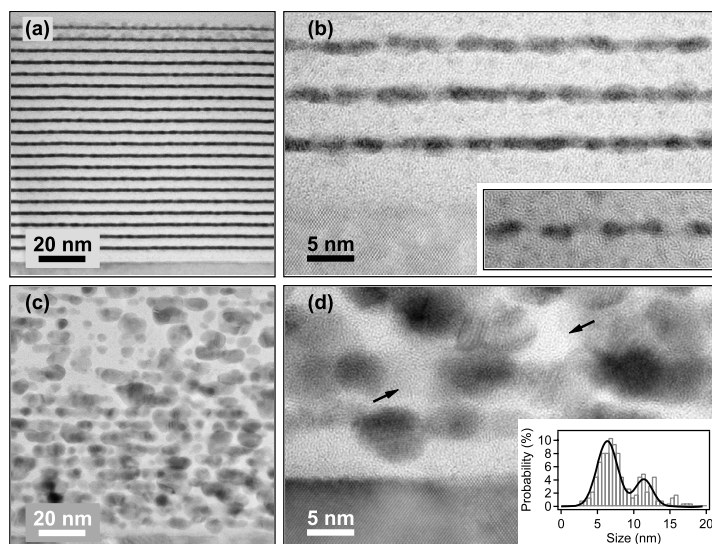


Figure 1. Microstructure of $(C/FePt)_{20}$ multilayers observed by low-magnification and high-resolution TEM cross-section. (a), (b) As-deposited specimen. The inset in (b) shows disconnected FePt nanoparticles observed in a zone of high electron-transparency. (c), (d) Specimen post-annealed at 1070 K for 1 h. The inset in (d) displays the size distribution of the annealed FePt nanoparticles. Arrows in (d) indicate the presence of graphite-like structures.

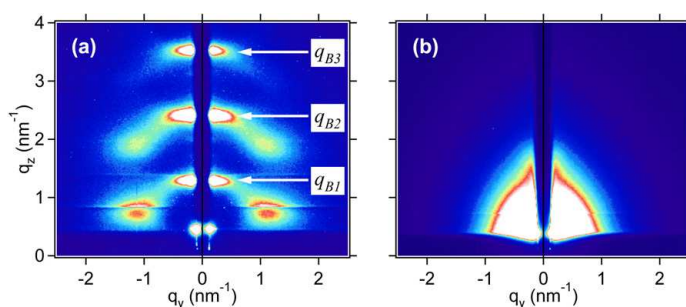


Figure 2. 2D GISAXS patterns of $(C/FePt)_{20}$ multilayers: (a) as-deposited and (b) post-annealed at 1070 K for 1 h.

alternate deposition of thin FePt layers and thicker carbon layers produces a layered structure (figure 1(a)), which appears as planes of dark FePt nanograins separated by amorphous carbon layers (figure 1(b)). The FePt nanograins have the shape of oblate spheroids with lateral diameter around 3 nm and aspect ratio (height/diameter) of about 2/3. However, despite the presence of isolated particles observed in zones of high electron-transparency (inset) and owing to projection effects inherent to TEM observations, it is hard to determine whether they are interconnected or not. After annealing at 1070 K for 1 h, the FePt layers are completely broken whereas the vertical periodicity tends to be destroyed (figure 1(c)). The HRTEM micrograph of the annealed specimen (figure 1(d)) reveals that the size of the FePt nanograins increases both in lateral and vertical dimensions and that the distribution is bimodal (inset),

i.e. grains with size between 5 and 8 nm are present together with grains exceeding 10 nm. Furthermore, annealing results in the partial graphitization of the carbon matrix as seen from the formation of nanocrystalline graphite-like domains and onion-like structures.

3.2. *Ex situ* GISAXS measurements

To further highlight the differences between the as-deposited and post-annealed $(C/FePt)_{20}$ multilayers, *ex situ* 2D GISAXS patterns collected from a large sample area of about 15 mm² are compared in figure 2. In both cases, the vertical beam-stop located around $q_y = 0$ masked the transmitted and specularly reflected intensities. Nevertheless, in the pattern of the as-deposited sample (figure 2(a)), it is immediately

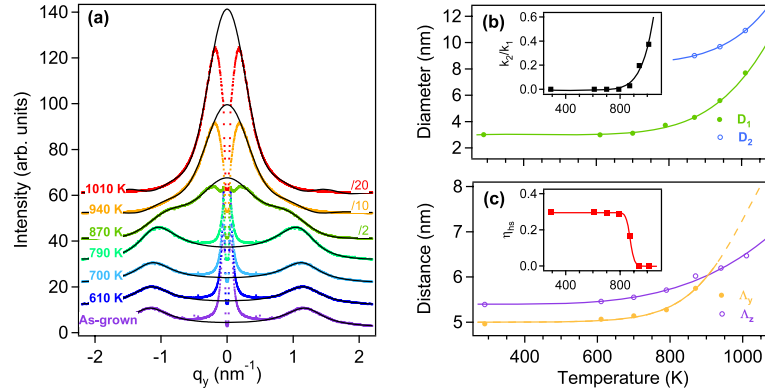


Figure 3. (a) 1D horizontal cross-sections (dots) from 2D GISAXS patterns collected during *in situ* annealing at different temperatures. The solid lines are the best fits using the model described in the text. (b) Temperature dependence of the nanoparticle morphology (D_1 , D_2 , and k_2/k_1) and (c) organization (Λ_z , Λ_y , and η_{hs}). The solid lines are a guide for the eye.

apparent that there is an intense nonspecular diffuse scattering at low q_y giving rise to three transverse Bragg peaks. Their presence at well-defined q_z -positions (labeled q_{B_1} , q_{B_2} , and q_{B_3}) is typical of a highly periodic system with period $\Lambda_z = 2n\pi/q_{B_n} = 5.4$ nm corresponding to the nominal bilayer thickness ($t_C + t_{FePt}$). Conversely, the absence of transverse Bragg peaks in the 2D GISAXS pattern of the multilayer annealed at 1070 K for 1 h (figure 2(b)) is characteristic of a poor vertical organization of the particles, in agreement with TEM observations (figure 1). Another distinctive feature in figure 2(a) is a coherent small-angle scattering from self-organized nanoparticles [30] giving rise to four diffuse spots centered around $q_y = \pm 1.10$ nm⁻¹ and $q_z \approx q_{B_1}/2$ (first order) and $q_z \approx (q_{B_1} + q_{B_2})/2$ (second order). In contrast, the 2D GISAXS pattern of the multilayer annealed at 1070 K for 1 h shows an intense signal close to the origin of the reciprocal space, typical of large uncorrelated particles [31].

3.3. *In situ* GISAXS measurements

To study in real-time the kinetics of particle growth, (C/FePt)₄₀ multilayers were characterized by *in situ* GISAXS measurements under annealing from RT to 1010 K. Figure 3(a) shows a series of 1D horizontal cross-sections performed at $q_z = q_{B_1}/2$ from 2D GISAXS patterns collected during annealing at different temperatures, T_a . It illustrates the progressive transformation of the granular multilayer from a system of small correlated nanoparticles at low T_a (≤ 790 K) to a system of large uncorrelated nanoparticles at higher T_a (≥ 940 K). To obtain further information on the nanoparticle size, interparticle distance and spatial organization from GISAXS measurements, we assumed the scattered intensity $I(\mathbf{q})$ originating from a bimodal distribution of spheroidal particles (as supported by TEM observations, section 3.1) isotropically distributed in a thick carbon layer. $I(\mathbf{q})$ has been decomposed into two independent parts: one from k_1 small correlated nanoparticles with in-plane diameter D_1 ,

in-plane interparticle distance Λ_y , and hard sphere packing fraction η_{hs} (that characterizes the local arrangement of nanoparticles relative to one another [28, 32]), and one from k_2 larger uncorrelated nanoparticles with in-plane diameter D_2 . Figures 3(b) and (c) display the evolution of the parameters retrieved from the best fits to the experimental GISAXS data shown in figure 3(a) as a function of T_a . For annealing temperatures between RT and 790 K, only small correlated nanoparticles are present in the granular multilayer ($k_2 = 0$). In this temperature range, their in-plane diameter D_1 increases significantly from 3.0 to 3.7 nm, while the bilayer thickness ($\Lambda_z \approx 5.5$ nm), the in-plane interparticle distance ($\Lambda_y \approx 5.1$ nm), and the in-plane local arrangement of the particles ($\eta_{hs} \approx 0.295$) are subjected to very slight variations (<5%). This indicates that the volume fraction of nanoparticles formed in the as-deposited state is increased by post-annealing. Therefore, we can suggest that significant numbers of Fe and Pt atoms do not participate in the formation of the as-deposited nanoparticles seen by GISAXS and TEM, and that the coarsening of the post-annealed particles first results from thermally activated migration of atoms which were initially dissolved in the matrix. In contrast, for annealing temperatures from 790 up to 1010 K, D_1 and Λ_y increase continuously whereas η_{hs} decreases abruptly to reach zero at $T_a = 940$ K. Furthermore, associated with the coarsening of the nanoparticles with in-plane diameter D_1 , and the destruction of the organization, is the progressive formation of many larger uncorrelated nanoparticles with in-plane diameter D_2 varying from 9.0 nm at $T_a = 870$ K to about 11 nm at $T_a = 1010$ K. This phenomenon is progressive, as seen in the gradual increase of k_2/k_1 (inset of figure 3(b)), which represents the ratio of the number of uncorrelated nanoparticles over the number of correlated nanoparticles. In this sense, we can speculate that the bimodal distribution results from the coarsening of the post-annealed particles, which occurs mainly by coalescence phenomena at high temperatures (>790 K). It is also worth noting that in this temperature range, the

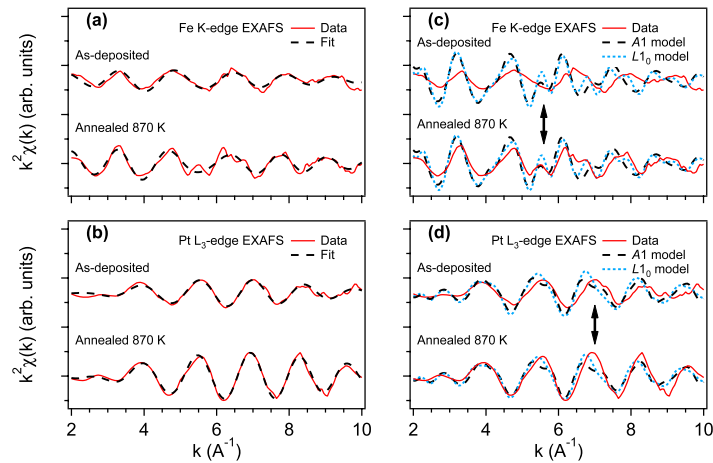


Figure 4. EXAFS spectra at (a) Fe K and (b) Pt L_3 edges of $(C/FePt)_{40}$ multilayers as-deposited and post-annealed at 870 K for 1 h. First shell fits are superposed on the data. Comparison of experimental EXAFS spectra at (c) Fe K and (d) Pt L_3 edges with calculations assuming A1 and $L1_0$ phases. The regions around 5.6 \AA^{-1} at the Fe K edge and around 7.0 \AA^{-1} at the Pt L_3 edge (indicated by arrows) are very sensitive to the order of the first coordinating atomic shells.

Table 1. Results obtained from the quantitative analysis performed simultaneously on the Pt and Fe EXAFS signals: type and number of nearest neighbors, corresponding distance and mean square relative displacement σ^2 .

Sample	Type of neighbors	Coordination number	Distance (\AA)	σ^2 (10^{-2} \AA^2)
$(C/FePt)_{40}$ multilayer (As-deposited)	Fe–Fe	3.6 ± 0.4	2.55 ± 0.03	2.4 ± 0.4
	Fe–Pt	2.2 ± 0.4	2.56 ± 0.01	1.1 ± 0.2
	Pt–Pt	3.6 ± 0.4	2.67 ± 0.05	1.1 ± 0.6
$(C/FePt)_{40}$ multilayer (Annealed 870 K)	Fe–Fe	5.4 ± 0.3	2.66 ± 0.03	3.2 ± 0.4
	Fe–Pt	4.0 ± 0.3	2.63 ± 0.01	0.9 ± 0.1
	Pt–Pt	5.4 ± 0.3	2.68 ± 0.01	0.7 ± 0.1

partial graphitization of the carbon matrix leads to a significant increase of the bilayer thickness Λ_z [33].

4. Local atomic order and chemical ordering

4.1. Ex situ EXAFS measurements

EXAFS data obtained from $(C/FePt)_{40}$ multilayers as-deposited and post-annealed at 870 K for 1 h are presented in figure 4. EXAFS signals of the as-deposited multilayer measured at both the Fe K and Pt L_3 edges are characteristic of an amorphous-like structure with disordered outer coordination shells. In a first stage, quantitative analysis was performed simultaneously on the Pt and Fe EXAFS signals by using the IFEFFIT and AUTOBK codes [34] to fit the experimental data (figures 4(a) and (b)). The results listed in table 1 reveal that a model including only the first coordination shell leads to a consistent solution at both the Fe K and Pt L_3 edges. For the as-deposited $(C/FePt)_{40}$ multilayer, the structure was expected to be fcc with Pt and Fe atoms randomly distributed over equivalent positions, i.e. six hetero-atomic (Fe–Pt) and six homo-atomic (Fe–Fe or Pt–Pt) neighbors. However, our

results show a reduction of the total coordination number N_{tot} to 5.8 (i.e. 3.6 homo-pairs and 2.2 hetero-pairs). Such a decrease of N_{tot} can be explained by the presence of Fe and Pt atoms dissolved in the matrix and by the small particle size. Moreover the large values of mean square relative displacement, σ^2 , confirm that the as-deposited nanoparticles are poorly crystallized. After annealing at 870 K for 1 h, coordination numbers rise, whereas σ^2 values associated to Fe–Pt and Pt–Pt distances drop to reach values characteristic of well-crystallized systems. However, the σ^2 value remains large for Fe–Fe pairs, indicating a broad distribution of Fe–Fe distances even after annealing. This can be related to the fact that Pt atoms have a larger atomic radius than Fe atoms, but another possible reason could be the formation of carbon-encapsulated FePt nanoparticles with an amorphous iron-rich interface [35]. It is worth noting that annealing also causes an expansion of the Fe–Fe and Fe–Pt distances, and an increase of the coordination number ratio between the number of hetero-atomic and homo-atomic neighbors from 0.61 to 0.74. However, the ratio remains far from the value of 2 expected for a perfect $L1_0$ phase (8 Fe–Pt and 4 Fe–Fe).

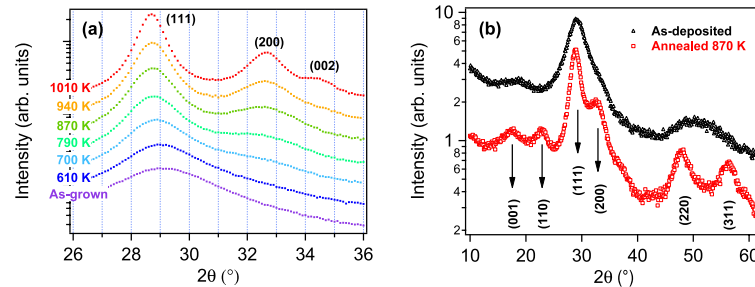


Figure 5. (a) *In situ* GIXRD data for (C/FePt)₄₀ multilayers annealed in vacuum. (b) *Ex situ* GIXRD data for (C/FePt)₄₀ multilayers as-deposited and post-annealed at 870 K for 1 h.

In order to prove that the structure of our annealed nanoparticles approaches that of the L1₀ phase, *ab initio* EXAFS calculations including more coordination shells were performed by FEFF 8 with self-consistent potentials [36]. Theoretical signals resulting from A1 and L1₀ clusters are compared with experimental data in figures 4 (c) and (d). Both models do not fit the data perfectly, especially at the Fe K edge due to the strong σ^2 value. However, specific features of the A1 phase fine structure in the region around 7.0 \AA^{-1} at the Pt L₃ edge are observed in the data of the as-deposited multilayer. Meanwhile, the calculated L1₀ data at both the Fe K edge (around 5.6 \AA^{-1}) and Pt L₃ edge (around 7.0 \AA^{-1}) match well the experimental data for the post-annealed multilayer. EXAFS measurements thus suggest that thermal annealing induces a transformation from a poorly structured FePt phase to an ordered L1₀-like phase. Furthermore, it is important to notice that EXAFS measurements, which are an average over all Fe and Pt atoms, can also detect fractions of oxides or carbides (usually not less than 5%). Nonetheless, x-ray absorption near-edge structures at both the Fe K and Pt L₃ edges are characteristic of metallic binary alloys, indicating that the nanoparticles are well protected from oxidation by the carbon matrix.

4.2. *In situ* GIXRD measurements

In situ GIXRD data presented in figure 5(a) show that the as-deposited film consists of disordered fcc FePt grains with only a very broad (111) peak due to the small size and amorphous-like structure of the grains. However, it may be noticed that its shape is asymmetrical, extending to the higher angle values, which could be explained by the contribution of the (200) peak to the total diffracted intensity. The lattice parameter $a = 3.790 \text{ \AA}$ deduced from the position of the (111) Bragg reflection is smaller than the lattice constant of the disordered A1 FePt phase $a_{\text{bulk}} = 3.816 \text{ \AA}$. This lattice contraction of $\sim 0.7\%$ may be attributed to small size effects [37] or to the presence of compressive stress commonly observed in ion-beam sputtered films [38, 39]. Furthermore, the apparent mismatch between the EXAFS and the diffraction local structure ($a_{\text{XRD}} > a_{\text{EXAFS}}$) confirms the important disorder occurring in these materials [40]. As the annealing

temperature increases, the (111) peak sharpens due to grain coarsening and its position shifts to lower angle values, which can be related to thermal expansion effects and/or relief of in-plane compressive stress. Beyond $T_a = 790 \text{ K}$, the (200) reflection becomes clearly visible and shifts to higher angle values as the temperature increases, despite thermal dilatation. At $T_a = 1010 \text{ K}$ the splitting of the (200)–(002) reflections in the GIXRD pattern attests that the L1₀ phase has formed. The lattice parameters deduced from the positions of the (200) and (002) Bragg reflections corrected for thermal expansion effects are $a \approx 3.886 \text{ \AA}$ and $c \approx 3.700 \text{ \AA}$, which corresponds to a tetragonality ratio c/a of 0.95 close to the bulk L1₀ one ($a_{\text{bulk}} = 3.853 \text{ \AA}$, $c_{\text{bulk}} = 3.713 \text{ \AA}$, $c/a = 0.96$).

4.3. *Ex situ* XRD measurements

In order to obtain quantitative information on the chemical order parameter S , additional *ex situ* XRD experiments were carried out on a wider angular range to cover the (001), (110), (200), (002), (220), and (202) Bragg reflections. It is worth noting that from the intensity ratio of the XRD peaks in both Bragg–Brentano and grazing incidence geometries, the FePt grains were indicated to be randomly oriented. In qualitative agreement with the EXAFS and *in situ* GIXRD results, the *ex situ* GIXRD pattern of the as-deposited (C/FePt)₄₀ multilayer (figure 5(b)) shows reflections corresponding to a poorly crystallized fcc structure with a lattice parameter $a = 3.790 \text{ \AA}$. However, two bumps located around $2\theta \approx 18^\circ$ and around $2\theta \approx 52^\circ$ are observed. The latter can be interpreted as the merging of the (220), (311), and (202) peaks into one because of an amorphous-like structure of the FePt grains, as suggested by EXAFS measurements. The former might be due to nanometric graphite-like domains present in the carbon matrix or to the formation of poorly crystallized tetragonal FePt grains. Meanwhile, the formation of the ordered L1₀ FePt phase characterized by the appearance of the (001) and (110) superstructure peaks is clearly evidenced in the *ex situ* GIXRD pattern of the (C/FePt)₄₀ multilayer post-annealed at 870 K for 1 h (figure 5(b)). From the positions of the (001) and (110) reflections, respectively, values of $c \approx 3.610 \text{ \AA}$ and $a \approx 3.952 \text{ \AA}$ can be determined, which attest to a strong tetragonality of the L1₀ FePt phase ($c/a \sim 0.91$) at

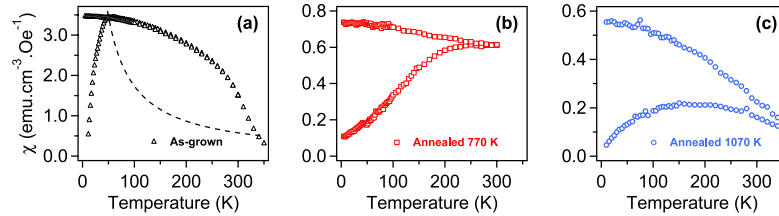


Figure 6. ZFC–FC magnetization curves of $(\text{C}/\text{FePt})_{20}$ multilayers: (a) as-deposited multilayer measured in a field of 200 Oe (the dotted line represents the susceptibility given by a Curie-type law), (b) post-annealed at 770 K for 2 h, and (c) post-annealed at 1070 K for 1 h measured in a field of 100 Oe.

$T_a = 870$ K. It is here important to point out that the estimation of the chemical order parameter from the c/a ratio [41] would lead to $S = 2$, which is physically impossible (S may vary between 0 for a fully disordered FePt alloy to 1 for the perfectly ordered alloy). Actually, the a and c values obtained in our study are consistent with the positions found for the (111) and (200) reflections, but do not match that of the (220) and (311) reflections. This suggests that, despite the strong tetragonality of the L1_0 FePt phase, only partial chemical ordering has taken place at 870 K and that some FePt grains remain disordered. Therefore the observed (220) and (311) reflections correspond to an average of the diffracted intensity from L1_0 ordered and A_1 disordered FePt grains. The chemical order parameter S was thus estimated from the ratio of the integrated intensities of the (001) and (110) superstructure peaks versus the (002) and (220) fundamental peaks following the analysis described in [42, 43], and assuming that partial ordering occurred homogeneously within all FePt grains. According to the EXAFS data (see table 1), we also assumed that $\sigma_{\text{Fe}}^2 = 2\sigma_{\text{Pt}}^2$. The theoretical integrated intensity ratios I_{001}/I_{002} and I_{110}/I_{220} were fitted to the experimental ones corrected from the Lorentz-polarization contribution. Best-fit values yield $S = 0.54$, $\sigma_{\text{Fe}}^2 = 4.2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^2$, and $\sigma_{\text{Pt}}^2 = 2.1 \times 10^{-2} \text{ \AA}^2$. This S value, which is consistent with the data reported in the literature for 5 nm-FePt nanoparticles embedded in carbon [20], confirms that partial ordering takes place at 870 K. The σ^2 values, although relatively high, are also consistent with those derived from the EXAFS analysis (see table 1) and are of the same order of magnitude as those obtained by Gehanno *et al* [44] in epitaxial FePd alloy thin films. Finally, it is worth noting that the full widths at half-maximum determined from the (001) superstructure and (200) fundamental reflections are $\sim 4^\circ$ and $\sim 2^\circ$, respectively, which means that the in-plane coherency length of the ordered domains is half that of the disordered ones. Taking into account that the grain size distribution is bimodal, it may be inferred that L1_0 ordering first takes place in the smallest grains (< 4 nm) as already suggested by Christodoulides *et al* [20].

5. Magnetic properties

The temperature dependence of the magnetic susceptibility $\chi(T)$ collected both after zero-field cooling (ZFC) and field cooling (FC) is displayed in figure 6 for as-deposited and

post-annealed $(\text{C}/\text{FePt})_{20}$ multilayers. As commonly observed in granular magnetic systems [45, 46], the ZFC curve of the as-deposited multilayer exhibits a peak in magnetization at $T_B \sim 50$ K, the blocking temperature below which the magnetization of most of the nanoparticles is blocked. In addition, as expected for superparamagnetic systems, the ZFC and the FC curves show strong irreversibility below T_B . However, although the magnetization exhibits a reversible behavior above T_B , $\chi(T)$ cannot be described by a Curie-type law (i.e. $1/\chi$ is not linear in T). Furthermore, as reported in a previous paper [33], the magnetization curves $M(H)$ of the as-deposited multilayer measured above T_B cannot be fitted by a Langevin function. These results suggest that strong interactions exist between as-deposited FePt nanoparticles due to their proximity.

After annealing at 770 K for 2 h, the ZFC–FC curve of the multilayer displayed in figure 6(b) reveals an obvious irreversibility below $T_B \sim 250$ K. Besides, the magnetization curve $M(H)$ measured at RT (figure 7(a)) shows a soft magnetic feature with zero remanence and coercivity, suggesting that the nanoparticles are thermally unstable, i.e. they are in the superparamagnetic state. Under the assumption of weak interparticle interactions, the magnetization curve $M(H)$ of such a superparamagnetic system can be described by a weighted sum of Langevin functions that takes into account a distribution of magnetic moments due to the particle size distribution $N(V)$:

$$M(H) = M_s \int_0^\infty \left[\coth(x) - \frac{1}{x} \right] N(V) dV, \quad (1)$$

where $x = M_s V H / k_B T$, M_s is the saturation magnetization, k_B is the Boltzmann constant, and V is the particle volume. Assuming a Gaussian distribution of spherical particles with diameter D , the fit to the experimental data yields an average diameter $\langle D \rangle = 6.0$ nm and a standard deviation $\sigma = 1.5$ nm. This magnetic size (D) is found to be slightly higher than the structural size determined by *ex situ* GISAXS ($D_1 = 4.0$ nm and $D_2 = 5.7$ nm with $k_2/k_1 = 0.04$), suggesting that the magnetic particles are weakly coupled. In figure 6(c), the ZFC curve of the multilayer annealed at 1070 K for 1 h displays a very broad peak at ~ 190 K. However, most of the particles remain blocked at 350 K so that the film shows hard magnetic properties even at RT.

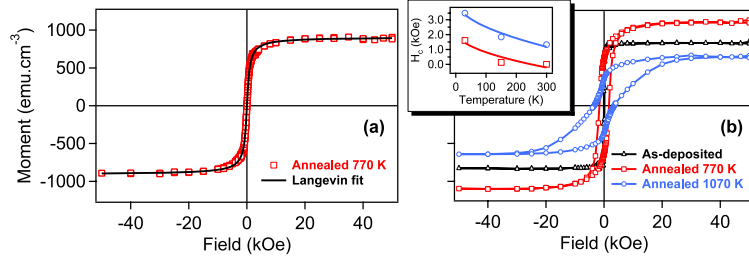


Figure 7. (a) Hysteresis loop of the (C/FePt)₂₀ multilayer post-annealed at 770 K for 2 h measured at RT. The solid line is the best fit to the experimental data using equation (1). (b) Hysteresis loops of as-deposited and post-annealed (C/FePt)₂₀ multilayers measured at 30 K. Temperature dependence of the coercivity is shown in the inset (the solid lines are the best fits to the experimental data using equation (2)).

Table 2. Magnetic properties of as-deposited and post-annealed (C/FePt)₂₀ multilayers determined from hysteresis loops measured at various temperatures. H_c : coercivity in Oe; M_r/M_s : remanence ratio; μ_{at}/μ_B : average magnetic moment per atom (including both Fe and Pt atoms) in units of Bohr magneton.

	H_c (Oe)			M_r/M_s			μ_{at}/μ_B		
	300 K	150 K	30 K	300 K	150 K	30 K	300 K	150 K	30 K
As-deposited	19	14	121	0.29	0.61	0.71	0.66	1.09	1.24
Annealed 770 K	0	132	1603	0	0.12	0.57	1.33	1.57	1.65
Annealed 1070 K	1325	1842	3435	0.30	0.42	0.56	0.66	0.88	0.97

Hysteresis loops of the as-deposited and post-annealed (C/FePt)₂₀ multilayers were measured at 300, 150, and 30 K in order to determine the coercivity, H_c , the average magnetic moment per atom (including both Fe and Pt atoms), μ_{at} , and the remanence ratio, M_r/M_s , of the films. The corresponding values are listed in table 2, while magnetization curves $M(H)$ measured at 30 K are shown in figure 7(b) as a typical example. From these measurements, the temperature dependence of H_c is obtained, which is expected to behave according to equation (2) for superparamagnetic systems [47]:

$$H_c(T) = H_0 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_B}} \right), \quad (2)$$

where H_0 is the zero temperature (intrinsic) coercivity and T_B is the blocking temperature. The solid lines in the inset of figure 7 are fits of equation (2) to the experimental data from which the zero temperature coercivity and the blocking temperature are determined to be $H_0 = 2.2$ kOe and $T_B = 250$ K for the multilayer post-annealed at 770 K and $H_0 = 4.3$ kOe and $T_B = 568$ K for the multilayer post-annealed at 1070 K, respectively. It is interesting to note that the T_B value obtained for the multilayer annealed at 770 K is in excellent agreement with the value determined from the ZFC–FC curve. Furthermore, both H_0 and T_B increase with T_a because of the gradual transformation of the soft fcc FePt phase to the hard fct FePt phase. For spherical particles the rotational energy barrier to alignment is given by the magnetic anisotropy energy per unit volume K multiplied by the particle volume V . For SQUID measurements, the blocking temperature should roughly satisfy the relationship

$$T_B = \frac{K \langle V \rangle}{25k_B}. \quad (3)$$

Using the $\langle V \rangle$ value determined from the Langevin fit displayed in figure 7(a), we calculate a magnetic anisotropy energy $K = 7.6 \times 10^6$ erg cm⁻³ for the multilayer post-annealed at 770 K for 2 h. This K value is found to be one order of magnitude smaller than the magnetocrystalline anisotropy energy of the FePt binary alloy with L1₀ phase ($K_1 = 7 \times 10^7$ erg cm⁻³) [48], but one order of magnitude higher than the effective magnetic anisotropy estimated for FePt nanoparticles with A1 phase ($K_{eff} = 3.6 \times 10^5$ erg cm⁻³) [26]. This might be due to incomplete L1₀ ordering at this annealing temperature as observed by XRD ($S = 0.54$). On the other hand, the K value of the multilayer post-annealed at 1070 K for 1 h derived from equation (3) using the $\langle V \rangle$ value determined by GISAXS is decreased to $K = 4.5 \times 10^6$ erg cm⁻³. It can also be seen that a shoulder tends to develop in the magnetization curve near $H = 0$. These results suggest the presence of a soft magnetic phase that is not exchange coupled to the hard phase. The most likely explanation is that annealing at 1070 K causes chemical interaction of FePt layers with the Si substrate as revealed unambiguously by complementary RBS and energy filtered TEM experiments [33].

The variations of the remanence ratio M_r/M_s gathered in table 2 also provide interesting information since the Stoner–Wohlfarth model predicts a value of 0.5 for noninteracting single domain particles with easy axes randomly oriented [49]. At 300 K, the remanence ratio of the as-deposited and post-annealed multilayers is smaller than 0.5 because of the existence of superparamagnetic particles and/or dipolar interactions. A general trend is that M_r/M_s increases as T decreases due to the gradual blocking of the FePt nanoparticles. However, while M_r/M_s reaches ~ 0.5 for post-annealed multilayers at 30 K, a value of 0.71 is found for the

as-deposited multilayer, thus confirming that strong exchange coupling exists between magnetic particles.

The last point to discuss is the evolution of the average magnetic moment per atom μ_{at} upon thermal annealing. As seen in table 2, the μ_{at} value of the as-deposited multilayer determined from the hysteresis loop measured at 30 K (figure 7(b)) is $1.24 \mu_{\text{B}}$, which is less than the value of $1.54 \mu_{\text{B}}$ expected for disordered fcc FePt [28]. This reduction may be due to the presence of a significant amount of Fe and Pt atoms dissolved in the matrix, as revealed by the GISAXS measurements. A further reason might be attributed to the presence of carbon atoms in the FePt phase or to reduced moments for the atoms at the surface of the nanoparticles resulting in a magnetic dead layer as suggested by the EXAFS measurements. After annealing at 770 K for 2 h, the average magnetic moment per atom rises to $\mu_{\text{at}} = 1.65 \mu_{\text{B}}$ at 30 K, which is approaching the bulk value of $1.71 \mu_{\text{B}}$ for $L1_0$ FePt. This result confirms not only that partial $L1_0$ ordering occurs, but also that Fe and Pt atoms previously incorporated in the carbon matrix precipitate upon annealing. However, although H_0 and T_B increase steadily with T_a because of the progressive $L1_0$ ordering of the FePt nanoparticles, the diffusion of Fe atoms into the substrate at 1070 K [7, 33, 50] leads to a strong decrease of the μ_{at} value to $0.97 \mu_{\text{B}}$ at 30 K.

6. Conclusion

We have investigated the growth kinetics, chemical ordering, and magnetic properties of carbon-encapsulated FePt nanoparticles subjected to thermal annealing by combining *ex situ* and *in situ* measurements. HRTEM and GISAXS show that the as-deposited granular films are composed of isolated FePt nanoparticles of approximately 3 nm in size and surrounded by an amorphous carbon matrix. Our structural data provide evidence that coarsening of the post-annealed particles first takes place mainly through collecting Fe and Pt dissolved in the matrix. At temperatures above 870 K, particles combine to form larger entities by coalescence while carbon atoms precipitate to form graphite-like nanostructures. EXAFS and XRD demonstrate that the FePt nanoparticles, which are well protected from oxidation, undergo a gradual phase transition from a poorly crystallized fcc structure (disordered) to a fct structure (ordered) under annealing. SQUID magnetometry reveals that this phase transition causes magnetic hardening characterized by a strong enhancement of the blocking temperature and coercivity. Anomalous variations of saturation magnetization and magnetocrystalline anisotropy energy at high annealing temperatures (~ 1070 K) are ascribed to chemical interaction of Fe atoms with the Si substrate. Thus a close relationship exists between the structural and magnetic properties of these carbon-encapsulated FePt nanoparticles, which may be tuned using appropriate annealing conditions. In that sense, the use of dedicated *ex situ* and *in situ* techniques provides valuable information for investigating chemically ordered magnetic binary alloys in nanoparticle form that present a strong potential for future magnetic recording media.

Acknowledgments

The authors thank P Gu erin for his help during the preparation of the C/FePt multilayers. We are grateful to M-F Denanot for performing the HRTEM characterizations. We acknowledge the assistance of O Lyon and E Welter during the GISAXS and EXAFS experiments at LURE and HASYLAB.

References

- [1] Weiss N, Kren T, Epple M, Rusponi S, Baudot G, Rohart S, Tajeda A, Repain V, Rousset S, Ohresser P, Scheurer F, Bencok P and Brune H 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 157204
- [2] Liou S H, Liu Y, Malhotra S S, Yu M and Sellmyer D J 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 5060
- [3] Sun S, Murray C B, Weller D, Folks L and Moser A 2000 *Science* **287** 1989
- [4] Kaitsu I, Inomata A, Okamoto I and Shinohara M 1998 *IEEE Trans. Magn.* **34** 1591
- [5] Ichihara K, Kikitsu A, Yusu K, Nakamura F and Ogiwara H 1998 *IEEE Trans. Magn.* **34** 1603
- [6] Luo C P and Sellmyer D J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3162
- [7] Kuo C M and Kuo P C 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 419
- [8] Watanabe M, Masumoto T, Ping D H and Hono K 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3971
- [9] Ping D H, Ohnuma M, Hono K, Watanabe M, Isawa T and Masumoto T 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4708
- [10] Luo C P, Liou S H, Gao L, Liu Y and Sellmyer D J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2225
- [11] Yan M L, Zeng H, Powers N and Sellmyer D J 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8471
- [12] Chen S C, Kuo P C, Lie C T and Hua J T 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **236** 151
- [13] Karanasos V, Panagiotopoulos I, Niarchos D, Okumura J and Hadjipanayis G C 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **236** 234
- [14] Sajurai R, Yamamoto Y, Chen C, Hashimoto M, Shi J, Nakamura Y and Nittono O 2004 *Thin Solid Films* **459** 208
- [15] Takahashi Y K, Ohkubo T, Ohnuma M and Hono K 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7166
- [16] Christodoulides J A, Huang Y, Zhang Y, Hadjipanayis G C, Panagiotopoulos I and Niarchos D 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 6938
- [17] Daniil M, Farber P A, Okumura H, Hadjipanayis G C and Weller D 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **246** 297
- [18] Delaunay J J, Hayashi T, Tomita M, Hirono S and Umemura S 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 3427
- [19] Yu M, Liu Y, Moser A, Weller D and Sellmyer D J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3992
- [20] Christodoulides J A, Bonder M J, Huang Y, Zhang Y, Stoyanov S, Hadjipanayis G C, Simopoulos A and Weller D 2003 *Phys. Rev. B* **68** 054428
- [21] Perumal A, Ko H S and Shin S C 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3326
- [22] Xu Y, Yan M L, Zhou J and Sellmyer D J 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 10J320
- [23] Mi W B, Liu H, Li Z Q, Wu P, Jiang E Y and Bai H L 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 124303
- [24] Hayashi T, Hirono S, Tomita M and Umemura S 1996 *Nature* **381** 772
- [25] Babonneau D, Briatico J, Petroff F, Cabioc'h T and Naudon A 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 3432
- [26] Rellinghaus B, Stappert S, Acet M and Wassermann E F 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **266** 142
- [27] Takahashi Y K, Koyama T, Ohnuma M, Ohkubo T and Hono K 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 2690
- [28] Thomson T, Lee S L, Toney M F, Dewhurst C D, Ogrin F Y, Oates C J and Sun S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 064441

- [29] Barradas N P, Alves E and Babonneau D 2004 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **219/220** 919
- [30] Naudon A, Babonneau D, Petroff F and Vaurès A 1998 *Thin Solid Films* **319** 81
- [31] Babonneau D, Camelio S, Girardeau T, Jaouen M and Lyon O 2003 *J. Appl. Crystallogr.* **36** 430
- [32] Babonneau D, Pailloux F, Eymery J P, Denanot M F, Guérin P, Fonda E and Lyon O 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035430
- [33] Babonneau D, Pailloux F, Abadias G, Petroff F, Barradas N P and Alves E 2007 *Rev. Adv. Sci. Mater.* **15** 198
- [34] Newville M 2001 *J. Synchrotron Radiat.* **8** 322
- [35] Delalande M, Marcoux P R, Reiss P and Samson Y 2007 *J. Mater. Chem.* **17** 1579
- [36] Ankudinov A L, Ravel B, Rehr J J and Conradson S D 1998 *Phys. Rev. B* **58** 7565
- [37] Henry C R 1998 *Surf. Sci. Rep.* **31** 231
- [38] Windischmann H 1992 *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **17** 547
- [39] Debelle A, Abadias G, Michel A and Jaouen C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5034
- [40] Moscovici J, Rougier A, Laruelle S and Michalowicz A 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 124505
- [41] Christodoulides J A, Farber P, Daniil M, Okomura H, Hadjipanayis G C, Skumryev V, Simopoulos A and Weller D 2001 *IEEE Trans. Magn.* **37** 1292
- [42] Cebollada A, Farrow R F C and Toney M F 2002 *Magnetic Nanostructures* ed H S Nalwa (Stevenson Ranch, CA: American Scientific Publishers)
- [43] Warren B E 1990 *X-ray Diffraction* (New York: Dover)
- [44] Gehanno V, Revenant-Brizard C, Marty A and Gilles B 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 2316
- [45] Chien C L 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 5267
- [46] Wang J Q and Xiao G 1994 *Phys. Rev. B* **49** 3982
- [47] Kneller E F and Luborski F E 1963 *J. Appl. Phys.* **34** 656
- [48] Ivanov O A, Solina L V, Demshina V A and Magat L M 1973 *Phys. Met. Metallogr.* **35** 81
- [49] Stoner E C and Wohlfarth E P 1948 *Phil. Trans. R. Soc. A* **240** 599
- [50] Thomson T, Terris B D, Toney M F, Raoux F, Baglin J E E, Lee S L and Sun S 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 6738

Bibliographie

- [1] A. GUINIER AND G. FOURNET. *Small-Angle Scattering of X-rays* (John Wiley & Sons, New York, 1955).
- [2] J. R. LEVINE, J. B. COHEN, Y. W. CHUNG, AND P. GEORGOPOULOS. *Grazing-incidence small-angle X-ray scattering : new tool for studying thin film growth*. J. Appl. Crystallogr., **22**, (1989) pp. 528–532.
- [3] J. R. LEVINE, J. B. COHEN, AND Y. W. CHUNG. *Thin film island growth kinetics : a grazing incidence small angle X-ray scattering study of gold on glass*. Surface Science, **248**, (1991) pp. 215–224.
- [4] A. NAUDON AND D. THIAUDIÈRE. *Grazing-Incidence Small-Angle Scattering. Morphology of Deposited Clusters and Nanostructure of Thin Films*. J. Appl. Crystallogr., **30**, (1997) pp. 822–827.
- [5] A. NAUDON AND D. BABONNEAU. *Characterization of aggregates in very thin layers by small-angle X-ray scattering using grazing incidence*. Z. Metallkd., **88**, (1997) pp. 596–600.
- [6] M. SCHMIDBAUER, T. WIEBACH, H. RAIDT, M. HANKE, R. KÖHLER, AND H. WAWRA. *Ordering of self-assembled $Si_{1-x}Ge_x$ islands studied by grazing incidence small-angle x-ray scattering and atomic force microscopy*. Phys. Rev. B, **58**, (1998) pp. 10523–10531.
- [7] M. RAUSCHER, R. PANIAGO, H. METZGER, Z. KOVATS, J. DOMKE, J. PEISL, H.-D. PFANNES, J. SCHULZE, AND I. EISELE. *Grazing incidence small angle x-ray scattering from free-standing nanostructures*. J. Appl. Phys., **86**, (1999) pp. 6763–6769.
- [8] J. STANGL, V. HOLY, P. MIKULIK, G. BAUER, I. KEGEL, T. H. METZGER, O. G. SCHMIDT, C. LANGE, AND K. EBERL. *Self-assembled carbon-induced germanium quantum dots studied by grazing-incidence small-angle x-ray scattering*. Appl. Phys. Lett., **74**, (1999) pp. 3785–3787.
- [9] J. STANGL, V. HOLÝ, T. ROCH, A. DANIEL, G. BAUER, J. ZHU, K. BRUNNER, AND G. ABSTREITER. *Grazing incidence small-angle x-ray scattering study of buried and free-standing SiGe islands in a SiGe/Si superlattice*. Phys. Rev. B, **62**, (2000) pp. 7229–7236.
- [10] V. HOLÝ, T. ROCH, J. STANGL, A. DANIEL, G. BAUER, T. H. METZGER, Y. H. ZHU, K. BRUNNER, AND G. ABSTREITER. *Grazing incidence small-angle x-ray scattering study of self-organized SiGe wires*. Phys. Rev. B, **63**, (2001) p. 205318.
- [11] S. BESSON, T. GACOIN, C. JACQUIOD, C. RICOLLEAU, D. BABONNEAU, AND J.-P. BOILOT. *Structural study of 3D-hexagonal mesoporous spin-coated sol-gel films*. J. Mater. Chem., **10**, (2000) pp. 1331–1336.
- [12] A. GIBAUD, D. GROSSO, B. SMARSLY, A. BAPTISTE, J. BARDEAU, F. BABONNEAU, D. DOSHI, Z. CHEN, C. BRINKER, AND C. SANCHEZ. *Evaporation-Controlled Self-Assembly of Silica Surfactant Mesophases*. J. Phys. Chem. B, **107**, (2003) pp. 6114–6118.

- [13] A. GIBAUD, A. BAPTISTE, D. A. DOSHI, C. J. BRINKER, L. YANG, AND B. OCKO. *Wall thickness and core radius determination in surfactant templated silica thin films using GISAXS and X-ray reflectivity*. Europhys. Lett., **63**, (2003) pp. 833–839.
- [14] K. OMOTE, Y. ITO, AND S. KAWAMURA. *Small angle x-ray scattering for measuring pore-size distributions in porous low-kappa films*. Appl. Phys. Lett., **82**, (2003) pp. 544–546.
- [15] B. LEE, I. PARK, S. PARK, J. YOON, J. KIM, K.-W. KIM, T. CHANG, AND M. REE. *Structural Analysis of Block Copolymer Thin Films with Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering*. Macromolecules, **38**, (2005) pp. 4311–4323.
- [16] P. BUSCH, D. POSSELT, D.-M. SMILGIES, M. RAUSCHER, AND C. PAPADAKIS. *Inner Structure of Thin Films of Lamellar Poly(styrene-*b*-butadiene) Diblock Copolymers As Revealed by Grazing-Incidence Small-Angle Scattering*. Macromolecules, **40**, (2007) pp. 630–640.
- [17] L. MOTTE, F. BILLOUDET, D. THIAUDIÈRE, A. NAUDON, AND M.-P. PILENI. *Characterization of Ordered 3D Arrays of Ag₂S Nanocrystallites*. J. Phys. III, **7**, (1997) pp. 517–527.
- [18] J. MANE MANE, C. S. COJOCARU, A. BARBIER, J.-P. DEVILLE, B. JEAN, T. H. METZGER, B. THIODJIO SENDJA, AND F. LE NORMAND. *GISAXS study of carbon nanotubes grown by CVD*. Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters, **1**, (2007) pp. 122–124.
- [19] Y. WANG, E. WATKINS, J. ILAVSKY, T. METROKE, P. WANG, B. LEE, AND D. SCHAEFER. *Water-Barrier Properties of Mixed Bis[trimethoxysilylpropyl]amine and Vinyltriacetoxysilane Films*. J. Phys. Chem. B, **111**, (2007) pp. 7041–7051.
- [20] C. NICOLINI AND E. PECHKOVA. *Structure and growth of ultrasmall protein microcrystals by synchrotron radiation : I. μ GISAXS and μ diffraction of P450scc*. J. Cell. Biochem., **97**, (2006) pp. 544–552.
- [21] E. PECHKOVA AND C. NICOLINI. *Structure and growth of ultrasmall protein microcrystals by synchrotron radiation : II. μ GISAX and microscopy of lysozyme*. J. Cell. Biochem., **97**, (2006) pp. 553–560.
- [22] H. K. BACA, C. ASHLEY, E. CARNES, D. LOPEZ, J. FLEMMING, D. DUNPHY, S. SINGH, Z. CHEN, N. LIU, H. FAN, G. P. LÓPEZ, S. M. BROZIK, M. WERNER-WASHBURNE, AND C. J. BRINKER. *Cell-Directed Assembly of Lipid-Silica Nanostructures Providing Extended Cell Viability*. Science, **313**, (2006) pp. 337–341.
- [23] G. RENAUD, R. LAZZARI, C. REVENANT, A. BARBIER, M. NOBLET, O. ULRICH, F. LEROY, J. JUPILLE, Y. BORENSZTEIN, C. R. HENRY, J.-P. DEVILLE, F. SCHEURER, J. MANE-MANE, AND O. FRUCHART. *Real-Time Monitoring of Growing Nanoparticles*. Science, **300**, (2003) pp. 1416–1419.
- [24] C. REVENANT, F. LEROY, R. LAZZARI, G. RENAUD, AND C. R. HENRY. *Quantitative analysis of grazing incidence small-angle x-ray scattering : Pd/MgO(001) growth*. Phys. Rev. B, **69**, (2004) p. 035411.
- [25] N. JEDRECY, G. RENAUD, R. LAZZARI, AND J. JUPILLE. *Flat-top silver nanocrystals on the two polar faces of ZnO : An all angle x-ray scattering investigation*. Phys. Rev. B, **72**, (2005) p. 045430.
- [26] R. WINANS, S. VAJDA, B. LEE, S. RILEY, S. SEIFERT, G. TIKHONOV, AND N. TOMCZYK. *Thermal Stability of Supported Platinum Clusters Studied by in Situ GISAXS*. J. Phys. Chem. B, **108**, (2004) pp. 18105–18107.
- [27] S. NARAYANAN, D. R. LEE, R. S. GUICO, S. K. SINHA, AND J. WANG. *Real-Time Evolution of the Distribution of Nanoparticles in an Ultrathin-Polymer-Film-Based Waveguide*. Phys. Rev. Lett., **94**, (2005) p. 145504.

-
- [28] B. LEE, J. YOON, W. OH, Y. HWANG, K. HEO, K. JIN, J. KIM, K.-W. KIM, AND M. REE. *In-Situ Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering Studies on Nanopore Evolution in Low-k Organosilicate Dielectric Thin Films*. *Macromolecules*, **38**, (2005) pp. 3395–3405.
- [29] A. GIBAUD, S. DOURDAIN, O. GANG, AND B. M. OCKO. *In situ grazing incidence small-angle x-ray scattering real-time monitoring of the role of humidity during the structural formation of templated silica thin films*. *Phys. Rev. B*, **70**, (2004) p. 161403.
- [30] R. WINANS, S. VAJDA, G. BALLENTINE, J. ELAM, B. LEE, M. PELLIN, S. SEIFERT, G. TIKHONOV, AND N. TOMCZYK. *Reactivity of supported platinum nanoclusters studied by in situ GISAXS : Clusters stability under hydrogen*. *Topics in Catalysis*, **39**, (2006) pp. 145–149.
- [31] M.-C. SAINT-LAGER, A. BAILLY, M. MANTILLA, S. GARAUDEE, R. LAZZARI, P. DOLLE, O. ROBACH, J. JUPILLE, I. LAOUFI, AND P. TAUNIER. *Looking by grazing incidence small angle x-ray scattering at supported gold nanoparticles on rutile TiO₂(110) during CO oxidation*. *Gold Bulletin*, **41**, (2008) pp. 159–166.
- [32] P. MÜLLER-BUSCHBAUM, S. V. ROTH, M. BURGHAMMER, A. DIETHERT, P. PANAGIOTOU, AND C. RIEKEL. *Multiple-scaled polymer surfaces investigated with micro-focus grazing-incidence small-angle X-ray scattering*. *Europhys. Lett.*, **61**, (2003) pp. 639–645.
- [33] S. V. ROTH, M. BURGHAMMER, C. RIEKEL, P. MÜLLER-BUSCHBAUM, A. DIETHERT, P. PANAGIOTOU, AND H. WALTER. *Self-assembled gradient nanoparticle-polymer multilayers investigated by an advanced characterization method : microbeam grazing incidence x-ray scattering*. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, (2003) pp. 1935–1937.
- [34] A. V. ZOZULYA, O. M. YEFANOV, I. A. VARTANYANTS, K. MUNDBOTH, C. MOCUTA, T. H. METZGER, J. STANGL, G. BAUER, T. BOECK, AND M. SCHMIDBAUER. *Imaging of nanoislands in coherent grazing-incidence small-angle x-ray scattering experiments*. *Phys. Rev. B*, **78**, (2008) p. 121304.
- [35] R. LAZZARI. *IsGISAXS : a program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis of supported islands*. *J. Appl. Crystallogr.*, **35**, (2002) pp. 406–421.
- [36] Y. YONEDA. *Anomalous Surface Reflection of X Rays*. *Phys. Rev.*, **131**, (1963) pp. 2010–2013.
- [37] D. BABONNEAU, A. NAUDON, D. THIAUDIÈRE, AND S. LEQUIEN. *Morphological characterization of ion-sputtered C–Ag, C/C–Ag and Ag/C films by GISAXS*. *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, (1999) pp. 226–233.
- [38] D. BABONNEAU, M.-F. BEAUFORT, A. DECLEMY, J.-F. BARBOT, AND J.-P. SIMON. *Grazing incidence small-angle x-ray scattering from defects induced by helium implantation in silicon*. *J. Appl. Phys.*, **99**, (2006) p. 113507.
- [39] J. WANG, M. BEDZYK, AND M. CAFFREY. *Resonance-enhanced x-rays in thin films : a structure probe for membranes and surface layers*. *Science*, **258**, (1992) pp. 775–778.
- [40] I. KEGEL, T. H. METZGER, A. LORKE, J. PEISL, J. STANGL, G. BAUER, J. M. GARCÍA, AND P. M. PETROFF. *Nanometer-Scale Resolution of Strain and Interdiffusion in Self-Assembled InAs/GaAs Quantum Dots*. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, (2000) pp. 1694–1697.
- [41] Z. KOVATS, M. RAUSCHER, H. METZGER, J. PEISL, R. PANIAGO, H.-D. PFANNES, J. SCHULZE, I. EISELE, F. BOSCHERINI, AND S. FERRER. *Residual strain in Ge pyramids on Si(111) investigated by x-ray crystal truncation rod scattering*. *Phys. Rev. B*, **62**, (2000) pp. 8223–8231.
- [42] R. LAZZARI, F. LEROY, AND G. RENAUD. *Grazing-incidence small-angle x-ray scattering from dense packing of islands on surfaces : Development of distorted wave Born approximation and correlation between particle sizes and spacing*. *Phys. Rev. B*, **76**, (2007) p. 125411.

- [43] J. S. PEDERSEN. *Determination of size distribution from small-angle scattering data for systems with effective hard-sphere interactions*. J. Appl. Crystallogr., **27**, (1994) pp. 595–608.
- [44] E. CATTARUZZA, F. D'ACAPITO, F. GONELLA, A. LONGO, A. MARTORANA, G. MATTEI, C. MAURIZIO, AND D. THIAUDIÈRE. *GISAXS study of Cu–Ni alloy clusters obtained by double ion implantation in silicate glasses*. J. Appl. Crystallogr., **33**, (2000) pp. 740–743.
- [45] D. BABONNEAU, I. R. VIDENOVIĆ, M. G. GARNIER, AND P. OELHAFEN. *Morphology and size distribution of gold nanoclusters in a – C : H films studied by grazing incidence small-angle x-ray scattering*. Phys. Rev. B, **63**, (2001) p. 195401.
- [46] D. BABONNEAU, T. CABIOC'H, A. NAUDON, J. C. GIRARD, AND M. F. DENANOT. *Silver nanoparticles encapsulated in carbon cages obtained by co-sputtering of the metal and graphite*. Surface Science, **409**, (1998) pp. 358–371.
- [47] D. BABONNEAU, A. NAUDON, T. CABIOC'H, AND O. LYON. *Morphology of encapsulated iron nanoparticles obtained by co-sputtering and implantation : a GISAXS study*. J. Appl. Crystallogr., **33**, (2000) pp. 437–441.
- [48] S. K. SINHA, E. B. SIROTA, S. GAROFF, AND H. B. STANLEY. *X-ray and neutron scattering from rough surfaces*. Phys. Rev. B, **38**, (1988) pp. 2297–2311.
- [49] M. RAUSCHER, T. SALDITT, AND H. SPOHN. *Small-angle x-ray scattering under grazing incidence : The cross section in the distorted-wave Born approximation*. Phys. Rev. B, **52**, (1995) pp. 16855–16863.
- [50] B. KUTSCH, O. LYON, M. SCHMITT, M. MENNIG, AND H. SCHMIDT. *Small-Angle X-ray Scattering Experiments in Grazing Incidence on Sol–Gel Coatings Containing Nano-Scaled Gold Colloids : a New Technique for Investigating Thin Coatings and Films*. J. Appl. Crystallogr., **30**, (1997) pp. 948–956.
- [51] D. BABONNEAU, S. PERIPOLLI, M.-F. BEAUFORT, J.-F. BARBOT, AND J.-P. SIMON. *GISAXS study of cavities and 113 defects induced by neon and helium implantation in silicon*. J. Appl. Crystallogr., **40**, (2007) pp. s350–s354.
- [52] H. YOKOYAMA, C. DUTRIEZ, L. LI, T. NEMOTO, K. SUGIYAMA, S. SASAKI, H. MASUNAGA, M. TAKATA, AND H. OKUDA. *Grazing incident small angle x-ray scattering study of polymer thin films with embedded ordered nanometer cells*. J. Chem. Phys., **127**, (2007) p. 014904.
- [53] P. BUSCH, M. RAUSCHER, D.-M. SMILGIES, D. POSSELT, AND C. M. PAPADAKIS. *Grazing-incidence small-angle X-ray scattering from thin polymer films with lamellar structures – the scattering cross section in the distorted-wave Born approximation*. J. Appl. Crystallogr., **39**, (2006) pp. 433–442.
- [54] Q.-Y. TONG, K. GUTJAHR, S. HOPFE, U. GOSELE, AND T.-H. LEE. *Layer splitting process in hydrogen-implanted Si, Ge, SiC, and diamond substrates*. Appl. Phys. Lett., **70**, (1997) pp. 1390–1392.
- [55] B. ASPAR, M. BRUEL, H. MORICEAU, C. MALEVILLE, T. POUMEYROL, A. M. PAPON, A. CLAVERIE, G. BENASSAYAG, A. J. AUBERTON-HERVÉ, AND T. BARGE. *Basic mechanisms involved in the Smart-Cut[®] process*. Microelectronic Engineering, **36**, (1997) pp. 233 – 240.
- [56] D. M. FOLLSTAEDT, S. M. MYERS, G. A. PETERSEN, AND J. W. MEDERNACH. *Cavity formation and impurity gettering in He-implanted Si*. J. Elec. Mater., **25**, (1996) pp. 157–164.
- [57] C. C. GRIFFIOEN, J. H. EVANS, P. C. D. JONG, AND A. V. VEEN. *Helium desorption/permeation from bubbles in silicon : A novel method of void production*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **27**, (1987) pp. 417–420.

-
- [58] V. RAINERI, P. G. FALLICA, G. PERCOLLA, A. BATTAGLIA, M. BARBAGALLO, AND S. U. CAMPISANO. *Gettering of metals by voids in silicon*. J. Appl. Phys., **78**, (1995) pp. 3727–3735.
- [59] P. F. P. FICHTNER, J. R. KASCHNY, R. A. YANKOV, A. MUCKLICH, U. KREISSIG, AND W. SKORUPA. *Overpressurized bubbles versus voids formed in helium implanted and annealed silicon*. Appl. Phys. Lett., **70**, (1997) pp. 732–734.
- [60] E. OLIVIERO, M. F. BEAUFORT, AND J. F. BARBOT. *Dislocations induced by bubble formation in high energy He implantation in silicon*. J. Appl. Phys., **89**, (2001) pp. 5332–5338.
- [61] R. DELAMARE, E. NTSOENZOK, F. LABOHM, A. VAN VEEN, J. GRISOLIA, AND A. CLAVERIE. *Anormal growth of cavities in MeV He implanted Si covered with a thin Al foil*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **186**, (2002) pp. 324 – 328.
- [62] S. FRABONI, F. CORNI, C. NOBILI, R. TONINI, AND G. OTTAVIANI. *Nanovoid formation in helium-implanted single-crystal silicon studied by in situ techniques*. Phys. Rev. B, **69**, (2004) p. 165209.
- [63] M. BEAUFORT, S. DONNELLY, S. ROUSSELET, M. DAVID, AND J. BARBOT. *Extended-type defects created by high temperature helium implantation into silicon*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **242**, (2006) pp. 565–567.
- [64] E. OLIVIERO, S. PERIPOLLI, L. AMARAL, P. F. P. FICHTNER, M. F. BEAUFORT, J. F. BARBOT, AND S. E. DONNELLY. *Damage accumulation in neon implanted silicon*. J. Appl. Phys., **100**, (2006) p. 043505.
- [65] J. F. ZIEGLER, J. P. BIERSACK, AND U. LITTMARK. *The Stopping and Range of Ions in Solids*, volume 1 of series *Stopping and Ranges of Ions in Matter* (Pergamon Press, New York, 1984).
- [66] M. L. DAVID, M. F. BEAUFORT, AND J. F. BARBOT. *Effect of implant temperature on defects created using high fluence of helium in silicon*. J. Appl. Phys., **93**, (2003) pp. 1438–1442.
- [67] D. J. EAGLESHAM, A. E. WHITE, L. C. FELDMAN, N. MORIYA, AND D. C. JACOBSON. *Equilibrium shape of Si*. Phys. Rev. Lett., **70**, (1993) pp. 1643–1646.
- [68] L. CAPELLO, F. RIEUTORD, A. TAUZIN, AND F. MAZEN. *Quantitative study of hydrogen-implantation-induced cavities in silicon by grazing incidence small angle x-ray scattering*. J. Appl. Phys., **102**, (2007) p. 026106.
- [69] T. CABIOC’H, A. NAUDON, M. JAUEN, D. THIAUDIÈRE, AND D. BABONNEAU. *Co-sputtering C-Cu thin film synthesis : Microstructural study of copper precipitates encapsulated into a carbon matrix*. Phil. Mag. B, **79**, (1999) pp. 501–516.
- [70] D. BABONNEAU, J. BRIATICO, F. PETROFF, T. CABIOC’H, AND A. NAUDON. *Structural and magnetic properties of Fe_x-C_{1-x} nanocomposite thin films*. J. Appl. Phys., **87**, (2000) pp. 3432–3443.
- [71] C. R. HENRY. *Morphology of supported nanoparticles*. Prog. Surf. Sci., **80**, (2005) pp. 92–116.
- [72] R. LAZZARI, G. RENAUD, J. JUPILLE, AND F. LEROY. *Self-similarity during growth of the Au/TiO₂(110) model catalyst as seen by the scattering of x-rays at grazing-angle incidence*. Phys. Rev. B, **76**, 125412.
- [73] V. HOLÝ AND T. BAUMBACH. *Nonspecular x-ray reflection from rough multilayers*. Phys. Rev. B, **49**, (1994) pp. 10668–10676.
- [74] D. R. LEE, S. K. SINHA, C. S. NELSON, J. C. LANG, C. T. VENKATARAMAN, G. SRAJER, AND R. M. OSGOOD. *X-ray resonant magnetic scattering from structurally and magnetically rough interfaces in multilayered systems. II. Diffuse scattering*. Phys. Rev. B, **68**, (2003) p. 224410.

- [75] B. LEE, S. SEIFERT, S. J. RILEY, G. TIKHONOV, N. A. TOMCZYK, S. VAJDA, AND R. E. WINANS. *Anomalous grazing incidence small-angle x-ray scattering studies of platinum nanoparticles formed by cluster deposition*. J. Chem. Phys., **123**, (2005) p. 074701.
- [76] T.-W. HUANG, K.-L. YU, Y.-F. LIAO, AND C.-H. LEE. *Anomalous grazing-incidence small-angle X-ray scattering investigation on the surface morphology of an FePt magnetic nanoparticle monolayer on functional modulated substrates*. J. Appl. Crystallogr., **40**, (2007) pp. s480–s484.
- [77] F. LEROY, G. RENAUD, A. LETOUBLON, AND R. LAZZARI. *Growth of Co on Au(111) studied by multiwavelength anomalous grazing-incidence small-angle x-ray scattering : From ordered nanostructures to percolated thin films and nanopillars*. Phys. Rev. B, **77**, (2008) p. 235429.
- [78] J.-P. SIMON, D. BABONNEAU, M. DROUET, AND O. LYON. *Anomalous grazing incidence small-angle X-ray scattering of carbon-encapsulated Au and Cu clusters*. J. Appl. Crystallogr., **42**, (2009) pp. 312–322.
- [79] E. KENTZINGER, U. RUCKER, B. TOPERVERG, F. OTT, AND T. BRÜCKEL. *Depth-resolved investigation of the lateral magnetic correlations in a gradient nanocrystalline multilayer*. Phys. Rev. B, **77**, (2008) p. 104435.
- [80] T. HAYASHI, S. HIRONO, M. TOMITA, AND S. UMEMURA. *Magnetic thin films of cobalt nanocrystals encapsulated in graphite-like carbon*. Nature, **381**, (1996) pp. 772–774.
- [81] J.-J. DELAUNAY, T. HAYASHI, M. TOMITA, AND S. HIRONO. *Formation and microstructural analysis of co-sputtered thin films consisting of cobalt nanograins embedded in carbon*. J. Appl. Phys., **82**, (1997) pp. 2200–2208.
- [82] S. H. TSAI, C. L. LEE, C. W. CHAO, AND H. C. SHIH. *A novel technique for the formation of carbon-encapsulated metal nanoparticles on silicon*. Carbon, **38**, (2000) pp. 781–785.
- [83] H. S. KO, A. PERUMAL, AND S.-C. SHIN. *Fine control of L_{10} ordering and grain growth kinetics by C doping in FePt films*. Appl. Phys. Lett., **82**, (2003) pp. 2311–2313.
- [84] Y. ZHANG, J. WAN, M. J. BONDER, G. C. HADJIPANAYIS, AND D. WELLER. *Formation of FePt nanoparticles in annealed FePt/C multilayers*. J. Appl. Phys., **93**, (2003) pp. 7175–7177.
- [85] Y. H. LEE, T. C. HAN, J. C. A. HUANG, AND C. R. LIN. *Analysis of microstructure of magnetic Fe_3C nanograins embedded in amorphous carbon films*. J. Appl. Phys., **94**, (2003) pp. 1975–1978.
- [86] F. THIÈRY, Y. PAULEAU, J. J. GROBB, AND D. BABONNEAU. *Structural characteristics of copper/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by microwave plasma-assisted deposition processes from methane-argon and acetylene-argon gas mixtures*. Thin Solid Films, **466**, (2004) pp. 10–15.
- [87] C. HE, X. DU, J. DING, C. SHI, J. LI, N. ZHAO, AND L. CUI. *Low-temperature CVD synthesis of carbon-encapsulated magnetic Ni nanoparticles with a narrow distribution of diameters*. Carbon, **44**, (2006) pp. 2330–2333.
- [88] R. S. RUOFF, D. C. LORENTS, B. CHAN, R. MALHOTRA, AND S. SUBRAMONEY. *Single Crystal Metals Encapsulated in Carbon Nanoparticles*. Science, **259**, (1993) pp. 346–348.
- [89] M. TOMITA, Y. SAITO, AND T. HAYASHI. *LaC_2 Encapsulated in Graphite Nano-Particle*. Jpn. J. Appl. Phys., **32**, (1993) pp. L280–L282.
- [90] C. GUERRET-PIECOURT, Y. BOUAR, A. LOISEAU, AND H. PASCARD. *Relation between metal electronic structure and morphology of metal compounds inside carbon nanotubes*. Nature, **372**, (1994) pp. 761–765.

-
- [91] V. P. DRAVID, J. J. HOST, M. H. TENG, B. ELLIOTT, J. HWANG, D. L. JOHNSON, T. O. MASON, AND J. R. WEERTMAN. *Controlled-size nanocapsules*. *Nature*, **374**, (2006) p. 602.
- [92] S. SERAPHIN, D. ZHOU, AND J. JIAO. *Filling the carbon nanocages*. *J. Appl. Phys.*, **80**, (1996) pp. 2097–2104.
- [93] T. HIRANO, T. OKU, AND K. SUGANUMA. *Formation of gold and iron oxide nanoparticles encapsulated in boron nitride sheets*. *J. Mater. Chem.*, **9**, (1999) pp. 855 – 857.
- [94] A. GAVRIN AND C. L. CHIEN. *Fabrication and magnetic properties of granular alloys*. *J. Appl. Phys.*, **67**, (1990) pp. 938–942.
- [95] C. CHEN, O. KITAKAMI, AND Y. SHIMADA. *Particle size effects and surface anisotropy in Fe-based granular films*. *J. Appl. Phys.*, **84**, (1998) pp. 2184–2188.
- [96] H. KARAMON, T. MASUMOTO, AND Y. MAKINO. *Magnetic and electrical properties of Fe-B-N amorphous films*. *J. Appl. Phys.*, **57**, (1985) pp. 3527–3532.
- [97] A. S. EDELSTEIN, B. N. DAS, R. L. HOLTZ, N. C. KOON, M. RUBINSTEIN, S. A. WOLF, AND K. E. KIHLMSTROM. *Phase-separated Fe and Co particles in a BN matrix*. *J. Appl. Phys.*, **61**, (1987) pp. 3320–3322.
- [98] V. PAPAETHYMIU, A. TSOUKATOS, G. HADJIPANAYIS, A. SIMOPOULOS, AND A. KOSTIKAS. *Mössbauer studies in granular solids*. *J. Magn. Magn. Mater.*, **140-144**, (1995) pp. 397 – 398.
- [99] D. BABONNEAU, M. JAOUEN, M.-F. DENANOT, P. GUERIN, AND F. PETROFF. *Nanostructure and magnetic properties of BN-encapsulated Fe(B) and Fe₂N nanoparticles prepared by dual ion-beam sputtering*. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, (2003) pp. 3056–3058.
- [100] D. BABONNEAU, F. PAILLOUX, J.-P. EYMERY, M.-F. DENANOT, P. GUERIN, E. FONDA, AND O. LYON. *Spontaneous organization of columnar nanoparticles in Fe-BN nanocomposite films*. *Phys. Rev. B*, **71**, (2005) p. 035430.
- [101] D. BABONNEAU, G. ABADIAS, J. TOUDERT, T. GIRARDEAU, E. FONDA, J. S. MICHA, AND F. PETROFF. *Effects of thermal annealing on C/FePt granular multilayers : in situ and ex situ studies*. *J. Phys. : Condens. Matter*, **20**, (2008) p. 035218.
- [102] N. JAOUEN, D. BABONNEAU, J. M. TONNERRE, D. CARBONE, F. WILHELM, A. ROGALEV, T. K. JOHAL, AND G. VAN DER LAAN. *Spin and orbital magnetic moments in carbon-encapsulated Fe₅₀Pt₅₀ nanoparticles*. *Phys. Rev. B*, **76**, (2007) p. 104421.
- [103] T. OKU, T. KUSUNOSE, K. NIIHARA, AND K. SUGANUMA. *Chemical synthesis of silver nanoparticles encapsulated in boron nitride nanocages*. *J. Mater. Chem.*, **10**, (2000) pp. 255 – 257.
- [104] H. ZHANG, K. P. LOH, W. CHEN, C. K. TAN, Y. W. KOH, C. H. SOW, AND C. W. LIM. *Ferromagnetic dot encapsulated Boron Nitride nano-structured arrays*. *Diam. Relat. Mater.*, **13**, (2004) pp. 1116 – 1119.
- [105] B. BOKHONOV, M. KORCHAGIN, AND Y. BORISOVA. *Formation of nanosized particles encapsulated in boron nitride during low-temperature annealing of mechanochemically treated Fe-BN mixtures*. *J. Alloys Comp.*, **372**, (2004) pp. 141 – 147.
- [106] I. NARITA, T. OKU, H. TOKORO, AND K. SUGANUMA. *Synthesis of Co nanocapsules coated with BN layers by annealing of KBH₄ and [Co(NH₃)₆]/Cl₃*. *Sol. State Commun.*, **137**, (2006) pp. 44 – 48.
- [107] J. W. GOODMAN. *Introduction to Fourier Optics, Physical and Quantum Electronics Series* (McGraw-Hill, San Francisco, 1968).

- [108] G. Y. FAN AND J. M. COWLEY. *Auto-correlation analysis of high resolution electron micrographs of near-amorphous thin films*. Ultramicroscopy, **17**, (1985) pp. 345–355.
- [109] J. NETER, W. WASSERMAN, AND G. A. WHITMORE. *Applied Statistics* (Allyn and Bacon, Newton, MA, 1988).
- [110] G. ABRASONIS, M. KRAUSE, A. MÜCKLICH, K. SEDLAČKOVÁ, G. RADNÓCZI, U. KREISSIG, A. KOLITSCH, AND W. MÖLLER. *Growth regimes and metal enhanced 6-fold ring clustering of carbon in carbon-nickel composite thin films*. Carbon, **45**, (2007) pp. 2995 – 3006.
- [111] D. BABONNEAU, T. CABIOC'H, M.-F. DENANOT, AND A. NAUDON. *Microstructural study of a C-Fe alloy synthesized by ion-beam sputtering co-deposition*. Appl. Phys. Lett., **74**, (1999) pp. 800–802.
- [112] C. P. BEAN AND J. D. LIVINGSTON. *Superparamagnetism*. J. Appl. Phys., **30**, (1959) pp. S120–S129.
- [113] J.-Q. WANG AND G. XIAO. *Transition-metal granular solids : Microstructure, magnetic properties, and giant magnetoresistance*. Phys. Rev. B, **49**, (1994) pp. 3982–3996.
- [114] K. A. MURPHY AND N. HERSHKOWITZ. *Temperature-Dependent Hyperfine Interactions in Fe₂B*. Phys. Rev. B, **7**, (1973) pp. 23–31.
- [115] C. L. CHIEN, D. MUSSER, E. M. GYORGY, R. C. SHERWOOD, H. S. CHEN, F. E. LUBORSKY, AND J. L. WALTER. *Magnetic properties of amorphous Fe_xB_{100-x} (72 ≤ x ≤ 86) and crystalline Fe₃B*. Phys. Rev. B, **20**, (1979) pp. 283–295.
- [116] R. W. CHANTRELL AND E. P. WOHLFARTH. *Dynamic and static properties of interacting fine ferromagnetic particles*. J. Magn. Magn. Mater., **40**, (1983) pp. 1–11.
- [117] D. A. DIMITROV AND G. M. WYSIN. *Effects of surface anisotropy on hysteresis in fine magnetic particles*. Phys. Rev. B, **50**, (1994) pp. 3077–3084.
- [118] M. JAMET, W. WERNSDORFER, C. THIRION, V. DUPUIS, P. MELINON, A. PEREZ, AND D. MAILLY. *Magnetic anisotropy in single clusters*. Phys. Rev. B, **69**, (2004) p. 024401.
- [119] N. WEISS, T. CREN, M. EPPLE, S. RUSPONI, G. BAUDOT, S. ROHART, A. TEJEDA, V. REPAIN, S. ROUSSET, P. OHRESSER, F. SCHEURER, P. BENCOK, AND H. BRUNE. *Uniform Magnetic Properties for an Ultrahigh-Density Lattice of Noninteracting Co Nanostructures*. Phys. Rev. Lett., **95**, (2005) p. 157204.
- [120] S. SUN, C. B. MURRAY, D. WELLER, L. FOLKS, AND A. MOSER. *Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices*. Science, **287**, (2000) pp. 1989–1992.
- [121] C. ANTONIAK, J. LINDNER, M. SPASOVA, D. SUDFELD, M. ACET, M. FARLE, K. FAUTH, U. WIEDWALD, H.-G. BOYEN, P. ZIEMANN, F. WILHELM, A. ROGALEV, AND S. SUN. *Enhanced Orbital Magnetism in Fe₅₀Pt₅₀ Nanoparticles*. Phys. Rev. Lett., **97**, (2006) p. 117201.
- [122] R. F. C. FARROW, D. WELLER, R. F. MARKS, M. F. TONEY, S. HOM, G. R. HARP, AND A. CEBOLLADA. *Growth temperature dependence of long-range alloy order and magnetic properties of epitaxial Fe_xPt_{1-x} (x ≈ 0.5) films*. Appl. Phys. Lett., **69**, (1996) pp. 1166–1168.
- [123] J. A. CHRISTODOULIDES, M. J. BONDER, Y. HUANG, Y. ZHANG, S. STOYANOV, G. C. HADJIPANAYIS, A. SIMOPOULOS, AND D. WELLER. *Intrinsic and hysteresis properties of FePt nanoparticles*. Phys. Rev. B, **68**, (2003) p. 054428.
- [124] A. PERUMAL, H.-S. KO, AND S.-C. SHIN. *Magnetic properties of carbon-doped FePt nanogranular films*. Appl. Phys. Lett., **83**, (2003) pp. 3326–3328.
- [125] Y. XU, M. L. YAN, J. ZHOU, AND D. J. SELLMYER. *Magnetic properties of dilute FePt :C nanocluster films*. J. Appl. Phys., **97**, (2005) p. 10J320.

-
- [126] J.-J. DELAUNAY, T. HAYASHI, M. TOMITA, S. HIRONO, AND S. UMEMURA. *CoPt-C nanogranular magnetic thin films*. Appl. Phys. Lett., **71**, (1997) pp. 3427–3429.
- [127] M. YU, Y. LIU, A. MOSER, D. WELLER, AND D. J. SELLMYER. *Nanocomposite CoPt :C films for extremely high-density recording*. Appl. Phys. Lett., **75**, (1999) pp. 3992–3994.
- [128] R. LAMBER, N. JAEGER, AND G. SCHULZ-EKLOFF. *Electron microscopy study of the interaction of Ni, Pd and Pt with carbon : I. Nickel catalyzed graphitization of amorphous carbon*. Surface Science, **197**, (1988) pp. 402 – 414.
- [129] R. LAMBER, N. JAEGER, AND G. SCHULZ-EKLOFF. *Electron microscopy study of the interaction of Ni, Pd and Pt with carbon : II. Interaction of palladium with amorphous carbon*. Surface Science, **227**, (1990) pp. 15 – 23.
- [130] T. J. KONNO AND R. SINCLAIR. *Crystallization of amorphous carbon in carbon-cobalt layered thin films*. Acta Metall. Mater., **43**, (1995) pp. 471 – 484.
- [131] I. S. MCLINTOCK AND J. C. ORR. *Chemistry and Physics of Carbon* (Dekker, New York, 1973).
- [132] D. BABONNEAU, F. PETROFF, J.-L. MAURICE, F. FETTAR, A. VAURES, AND A. NAUDON. *Evidence for a self-organized growth in granular Co/Al₂O₃ multilayers*. Appl. Phys. Lett., **76**, (2000) pp. 2892–2894.
- [133] B. RELLINGHAUS, S. STAPPERT, M. ACET, AND E. F. WASSERMANN. *Magnetic properties of FePt nanoparticles*. J. Magn. Magn. Mater., **266**, (2003) pp. 142 – 154.
- [134] E. C. STONER AND E. P. WOHLFARTH. *A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys*. Phil. Trans. R. Soc. A, **240**, (1948) pp. 599–642.
- [135] T. THOMSON, S. L. LEE, M. F. TONEY, C. D. DEWHURST, F. Y. OGRIN, C. J. OATES, AND S. SUN. *Agglomeration and sintering in annealed FePt nanoparticle assemblies studied by small angle neutron scattering and x-ray diffraction*. Phys. Rev. B, **72**, (2005) p. 064441.
- [136] E. F. KNELLER AND F. E. LUBORSKY. *Particle Size Dependence of Coercivity and Remanence of Single-Domain Particles*. J. Appl. Phys., **34**, (1963) pp. 656–658.
- [137] D. WELLER. *Prospects and Challenges of FePt Self Organized Magnetic Array Media for Magnetic Data Storage* (Self Organized Nanostructures Summer School, Cargèse, 2005).
- [138] B. T. THOLE, P. CARRA, F. SETTE, AND G. VAN DER LAAN. *X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization*. Phys. Rev. Lett., **68**, (1992) pp. 1943–1946.
- [139] P. CARRA, B. T. THOLE, M. ALTARELLI, AND X. WANG. *X-ray circular dichroism and local magnetic fields*. Phys. Rev. Lett., **70**, (1993) pp. 694–697.
- [140] I. GALANAKIS, M. ALOUANI, AND H. DREYSSÉ. *Calculated magnetic properties of low-dimensional systems : the AuCu- and AuCu₃-type ferromagnets*. J. Magn. Magn. Mater., **242-245**, (2002) pp. 27 – 32.
- [141] L. FAVRE, V. DUPUIS, E. BERNSTEIN, P. MELINON, A. PEREZ, S. STANESCU, T. EPICIER, J.-P. SIMON, D. BABONNEAU, J.-M. TONNERRE, AND J.-L. HODEAU. *Structural and magnetic properties of CoPt mixed clusters*. Phys. Rev. B, **74**, (2006) p. 014439.
- [142] J. Q. XIAO AND C. L. CHIEN. *Radio frequency reactive sputtered iron nitrides using ammonia gas : Structure and magnetic properties*. Appl. Phys. Lett., **64**, (1994) pp. 384–386.
- [143] H. BERNAS, J.-P. ATTANÉ, K.-H. HEINIG, D. HALLEY, D. RAVELOSONA, A. MARTY, P. AURIC, C. CHAPPERT, AND Y. SAMSON. *Ordering Intermetallic Alloys by Ion Irradiation : A Way to Tailor Magnetic Media*. Phys. Rev. Lett., **91**, (2003) p. 077203.
- [144] J. FASSBENDER, D. RAVELOSONA, AND Y. SAMSON. *Tailoring magnetism by light-ion irradiation*. J. Phys. D : Appl. Phys., **37**, (2004) pp. R179–R196.

- [145] K. SATO, M. FUJIYOSHI, M. ISHIMARU, AND Y. HIROTSU. *Effects of additive element and particle size on the atomic ordering temperature of $L1_0$ -FePt nanoparticles*. Scripta Mater., **48**, (2003) pp. 921 – 927.
- [146] J. HARRELL, D. NIKLES, S. KANG, X. SUN, Z. JIA, S. SHI, J. LAWSON, G. B. THOMPSON, C. SRIVASTAVA, AND N. V. SEETALA. *Effect of metal additives on $L1_0$ ordering of chemically synthesized FePt nanoparticles*. Scripta Mater., **53**, (2005) pp. 411 – 416.
- [147] M. L. YAN, H. ZENG, N. POWERS, AND D. J. SELLMYER. *$L1_0$, (001)-oriented FePt : B_2O_3 composite films for perpendicular recording*. **91**, (2002) pp. 8471–8473.
- [148] O. DMITRIEVA, M. ACET, G. DUMPICH, J. KASTNER, C. ANTONIAK, M. FARLE, AND K. FAUTH. *Enhancement of $L1_0$ phase formation in FePt nanoparticles by nitrogeneration*. J. Phys. D : Appl. Phys., **39**, (2006) pp. 4741–4745.
- [149] S. OKAMOTO, O. KITAKAMI, N. KIKUCHI, T. MIYAZAKI, Y. SHIMADA, AND Y. K. TAKAHASHI. *Size dependences of magnetic properties and switching behavior in FePt $L1_0$ nanoparticles*. Phys. Rev. B, **67**, (2003) p. 094422.
- [150] R. SAKURAI, Y. YAMAMOTO, C. CHEN, M. HASHIMOTO, J. SHI, Y. NAKAMURA, AND O. NITTONO. *Structure and magnetic behavior of reactive sputter deposited nanocomposite FePt-TiN films*. Thin Solid Films, **459**, (2004) pp. 208 – 211.
- [151] S. OKAMOTO, O. KITAKAMI, T. MIYAZAKI, Y. SHIMADA, Y. K. TAKAHASHI, AND K. HONO. *Assembly of FePt $L1_0$ nanoparticles grown on MgO(110) with self-organized groove structure*. J. Appl. Phys., **96**, (2004) pp. 5217–5221.
- [152] Z. GAI, J. Y. HOWE, J. GUO, D. A. BLOM, E. W. PLUMMER, AND J. SHEN. *Self-assembled FePt nanodot arrays with mono-dispersion and -orientation*. Appl. Phys. Lett., **86**, (2005) p. 023107.
- [153] U. KREIBIG AND M. VOLLMER. *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, Berlin, 1995).
- [154] S. NIE AND S. R. EMORY. *Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering*. Science, **275**, (1997) pp. 1102–1106.
- [155] P. CHAKRABORTY. *Metal nanoclusters in glasses as non-linear photonic materials*. J. Mater. Sci., **33**, (1998) pp. 2235–2249.
- [156] J. C. MAXWELL-GARNETT. *Colours in metal glasses and metal films*. Philos. Trans. R. Soc. London A, **3**, (1904) pp. 385–420.
- [157] P. SUTTER AND M. G. LAGALLY. *Embedding of Nanoscale 3D SiGe Islands in a Si Matrix*. Phys. Rev. Lett., **81**, (1998) pp. 3471–3474.
- [158] A. RASTELLI, M. KUMMER, AND H. VON KÄNEL. *Reversible Shape Evolution of Ge Islands on Si(001)*. Phys. Rev. Lett., **87**, (2001) p. 256101.
- [159] A. HESSE, J. STANGL, V. HOLÝ, T. ROCH, G. BAUER, O. SCHMIDT, U. DENKER, AND B. STRUTH. *Effect of overgrowth on shape, composition, and strain of SiGe islands on Si(001)*. Phys. Rev. B, **66**, (2002) p. 085321.
- [160] G. COSTANTINI, A. RASTELLI, C. MANZANO, P. ACOSTA-DIAZ, R. SONGMUANG, G. KATSAROS, O. G. SCHMIDT, AND K. KERN. *Interplay between Thermodynamics and Kinetics in the Capping of InAs/GaAs(001) Quantum Dots*. Phys. Rev. Lett., **96**, (2006) p. 226106.
- [161] C. LANG, S. KODAMBAKA, F. M. ROSS, AND D. J. H. COCKAYNE. *Real Time Observation of GeSi/Si(001) Island Shrinkage due to Surface Alloying during Si Capping*. Phys. Rev. Lett., **97**, (2006) p. 226104.

-
- [162] E. NAVARRO, Y. HUTTEL, C. CLAVERO, A. CEBOLLADA, AND G. ARMELLES. *Magnetic coupling between Fe nanoislands induced by capping-layer magnetic polarization*. Phys. Rev. B, **69**, (2004) p. 224419.
- [163] F. LUIS, F. BARTOLOMÉ, F. PETROFF, J. BARTOLOMÉ, L. M. GARCÍA, C. DERANLOT, H. JAFFRÈS, M. J. MARTÍNEZ, P. BENCOK, F. WILHELM, A. ROGALEV, AND N. B. BROOKES. *Tuning the magnetic anisotropy of Co nanoparticles by metal capping*. Europhys. Lett., **76**, (2006) pp. 142–148.
- [164] E. FORT, C. RICOLLEAU, AND J. SAU-PUEYO. *Dichroic Thin Films of Silver Nanoparticle Chain Arrays on Faceted Alumina Templates*. Nano Lett., **3**, (2003) pp. 65–67.
- [165] F. CUCCUREDDU, S. MURPHY, I. V. SHVETS, M. PORCU, AND H. W. ZANDBERGEN. *Plasmon Resonance in Silver Nanoparticles Arrays Grown by Atomic Terrace Low-Angle Shadowing*. Nano Lett., **8**, (2008) pp. 3248–3256.
- [166] T. W. H. OATES, A. KELLER, S. FACSOKO, AND A. MÜCKLICH. *Aligned Silver Nanoparticles on Rippled Silicon Templates Exhibiting Anisotropic Plasmon Absorption*. Plasmonics, **2**, (2007) pp. 47–50.
- [167] A. TOMA, D. CHIAPPE, D. MASSABO, C. BORAGNO, AND F. B. DE MONGEOT. *Self-organized metal nanowire arrays with tunable optical anisotropy*. Appl. Phys. Lett., **93**, (2008) p. 163104.
- [168] J. TOUDERT, D. BABONNEAU, S. CAMELIO, T. GIRARDEAU, F. YUBERO, J. P. ESPINOS, AND A. R. GONZALEZ-ELIPE. *Using ion beams to tune the nanostructure and optical response of co-deposited Ag:BN thin films*. J. Phys. D : Appl. Phys., **40**, (2007) pp. 4614–4620.
- [169] A. DAKKA, J. LAFAIT, C. SELLA, S. BERTHIER, M. ABD-LEFDIL, J.-C. MARTIN, AND M. MAAZA. *Optical Properties of Ag-TiO₂ Nanocermet Films Prepared by Cosputtering and Multilayer Deposition Techniques*. Appl. Opt., **39**, (2000) pp. 2745–2753.
- [170] M. VOLMER. *Kinetic Der Phasenbildung* (Steinkopf, Dresden, 1939).
- [171] J. A. VENABLES, G. D. T. SPILLER, AND M. HANBUCKEN. *Nucleation and growth of thin films*. Rep. Prog. Phys., **47**, (1984) pp. 399–459.
- [172] C. T. CAMPBELL. *Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces : structural, electronic and chemisorptive properties*. Surf. Sci. Rep., **27**, (1997) pp. 1–111.
- [173] C. R. HENRY. *Surface studies of supported model catalysts*. Surf. Sci. Rep., **31**, (1998) pp. 231–325.
- [174] F. A. NICHOLS. *Coalescence of Two Spheres by Surface Diffusion*. J. Appl. Phys., **37**, (1966) pp. 2805–2808.
- [175] R. KERN. *Morphology of Crystals* (Terra Scientific, Tokyo, 1987).
- [176] J. TOUDERT, S. CAMELIO, D. BABONNEAU, M.-F. DENANOT, T. GIRARDEAU, J. P. ESPINOS, F. YUBERO, AND A. R. GONZALEZ-ELIPE. *Morphology and surface-plasmon resonance of silver nanoparticles sandwiched between Si₃N₄ and BN layers*. J. Appl. Phys., **98**, (2005) p. 114316.
- [177] T. YAMAGUCHI, S. YOSHIDA, AND A. KINBARA. *Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films*. Thin Solid Films, **21**, (1974) pp. 173–187.
- [178] S. A. BRADLEY, M. J. COHN, AND S. J. PENNYCOOK. *Z-contrast imaging of supported Pt and Pd clusters*. Microscopy Research and Technique, **28**, (1994) pp. 427–429.
- [179] P. D. NELLIST AND S. J. PENNYCOOK. *Direct Imaging of the Atomic Configuration of Ultra-dispersed Catalysts*. Science, **274**, (1996) pp. 413–415.
- [180] I. ARSLAN, T. J. V. YATES, N. D. BROWNING, AND P. A. MIDGLEY. *Embedded Nanostructures Revealed in Three Dimensions*. Science, **309**, (2005) pp. 2195–2198.

- [181] J. LIU. *Characterization of Nanophase Materials* (Wiley, VCH Verlag GmbH, 2000).
- [182] D. LANTIAT, D. BABONNEAU, S. CAMELIO, F. PAILLOUX, AND M.-F. DENANOT. *Evidence for capping-layer effects on the morphology and plasmon excitation of Ag nanoparticles*. J. Appl. Phys., **102**, 113518.
- [183] D. BABONNEAU, D. LANTIAT, S. CAMELIO, J. TOUDERT, L. SIMONOT, F. PAILLOUX, M.-F. DENANOT, AND T. GIRARDEAU. *Gold and silver nanoparticles embedded in dielectric-capping layers studied by HAADF-STEM*. Eur. Phys. J. Appl. Phys., **44**, (2008) pp. 3–9.
- [184] F. LEROY, G. RENAUD, A. LETOUBLON, R. LAZZARI, C. MOTTET, AND J. GONIAKOWSKI. *Self-Organized Growth of Nanoparticles on a Surface Patterned by a Buried Dislocation Network*. Phys. Rev. Lett., **95**, (2005) p. 185501.
- [185] J. CORAUX, H. RENEVIER, V. FAVRE-NICOLIN, G. RENAUD, AND B. DAUDIN. *In situ resonant x-ray study of vertical correlation and capping effects during GaN/AlN quantum dot growth*. Appl. Phys. Lett., **88**, (2006) p. 153125.
- [186] H. SCHIFT. *Nanoimprint lithography : An old story in modern times ? A review*. J. Vac. Sci. Technol. B, **26**, (2008) pp. 458–480.
- [187] A. SIDORENKO, I. TOKAREV, S. MINKO, AND M. STAMM. *Ordered Reactive Nanomembranes/Nanotemplates from Thin Films of Block Copolymer Supramolecular Assembly*. J. Am. Chem. Soc., **125**, (2003) pp. 12211–12216.
- [188] S. ROUSSET, V. REPAIN, G. BAUDOT, H. ELLMER, Y. GARREAU, V. ETGENS, J. M. BERROIR, B. CROSET, M. SOTTO, P. ZEPPEFELD, J. FERRÉ, J. P. JAMET, C. CHAPPERT, AND J. LECOEUR. *Self-ordering on crystal surfaces : fundamentals and applications*. Mater. Sci. Eng. B, **96**, (2002) pp. 169–177.
- [189] H. BRUNE, M. GIOVANNINI, K. BROMANN, AND K. KERN. *Self-organized growth of nanostructure arrays on strain-relief patterns*. Nature, **394**, (1998) pp. 451–453.
- [190] V. A. SHCHUKIN AND D. BIMBERG. *Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces*. Rev. Mod. Phys., **71**, (1999) pp. 1125–1171.
- [191] W. L. CHAN AND E. CHASON. *Making waves : Kinetic processes controlling surface evolution during low energy ion sputtering*. J. Appl. Phys., **101**, (2007) p. 121301.
- [192] S. CAMELIO, D. BABONNEAU, D. LANTIAT, AND L. SIMONOT. *Self-organized growth and optical properties of silver nanoparticle chains and stripes*. Europhys. Lett., **79**, (2007) p. 47002.
- [193] A. SUGAWARA AND M. R. SCHEINFEIN. *Room-temperature dipole ferromagnetism in linear-self-assembling mesoscopic Fe particle arrays*. Phys. Rev. B, **56**, (1997) pp. R8499–R8502.
- [194] U. VALBUSA, C. BORAGNO, AND F. B. DE MONGEOT. *Nanostructuring surfaces by ion sputtering*. J. Phys. : Condens. Matter, **14**, (2002) pp. 8153–8175.
- [195] S. RUSPONI, C. BORAGNO, AND U. VALBUSA. *Ripple Structure on Ag(110) Surface Induced by Ion Sputtering*. Phys. Rev. Lett., **78**, (1997) pp. 2795–2798.
- [196] J. ERLEBACHER, M. J. AZIZ, E. CHASON, M. B. SINCLAIR, AND J. A. FLORO. *Spontaneous Pattern Formation on Ion Bombarded Si(001)*. Phys. Rev. Lett., **82**, (1999) pp. 2330–2333.
- [197] B. ZIBERI, F. FROST, T. HOICHE, AND B. RAUSCHENBACH. *Ripple pattern formation on silicon surfaces by low-energy ion-beam erosion : Experiment and theory*. Phys. Rev. B, **72**, (2005) p. 235310.
- [198] C. C. UMBACH, R. L. HEADRICK, AND K.-C. CHANG. *Spontaneous Nanoscale Corrugation of Ion-Eroded SiO₂ : The Role of Ion-Irradiation-Enhanced Viscous Flow*. Phys. Rev. Lett., **87**, (2001) p. 246104.

-
- [199] H. ZHOU, Y. WANG, L. ZHOU, R. L. HEADRICK, A. S. ÖZCAN, Y. WANG, G. ÖZAYDIN, J. KARL F. LUDWIG, AND D. P. SIDONS. *Wavelength tunability of ion-bombardment-induced ripples on sapphire*. Phys. Rev. B, **75**, (2007) p. 155416.
- [200] F. LEROY, R. LAZZARI, AND G. RENAUD. *Effects of near-neighbor correlations on the diffuse scattering from a one-dimensional paracrystal*. Acta Crystallogr. A, **60**, (2004) pp. 565–581.
- [201] R. LAZZARI, J. JUPILLE, AND Y. BORENSZTEIN. *In situ study of a thin metal film by optical means*. Appl.d Surf. Sci., **142**, (1999) pp. 451 – 454.
- [202] N. DIETZ. *Real-time optical characterization of thin film growth*. Mater. Sci. Eng. B, **87**, (2001) pp. 1 – 22.
- [203] H. PROEHL, R. NITSCHKE, T. DIENEL, K. LEO, AND T. FRITZ. *In situ differential reflectance spectroscopy of thin crystalline films of PTCDA on different substrates*. Phys. Rev. B, **71**, (2005) p. 165207.
- [204] J. NELAYAH, M. KOZIAK, O. STÉPHAN, F. J. GARCÍA DE ABAJO, M. TENCÉ, L. HENRARD, D. TAVERNA, I. PASTORIZA-SANTOS, L. M. LIZ-MÁRZAN, AND C. COLLIEX. *Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle*. Nat. Phys., **3**, (2007) pp. 348–353.
- [205] M. BOSMAN, V. J. KEAST, M. WATANABE, A. I. MAAROOF, AND M. B. CORTIE. *Mapping surface plasmons at the nanometre scale with an electron beam*. Nanotechnology, **18**, (2007) p. 165505.
- [206] F. YUBERO, J. M. SANZ, B. RAMSKOV, AND S. TOUGAARD. *Model for quantitative analysis of reflection-electron-energy-loss spectra : Angular dependence*. Phys. Rev. B, **53**, (1996) pp. 9719–9727.
- [207] F. YUBERO, D. FUJITA, B. RAMSKOV, AND S. TOUGAARD. *Experimental test of model for angular and energy dependence of reflection-electron-energy-loss spectra*. Phys. Rev. B, **53**, (1996) pp. 9728–9732.
- [208] F. J. GARCÍA DE ABAJO AND A. HOWIE. *Relativistic Electron Energy Loss and Electron-Induced Photon Emission in Inhomogeneous Dielectrics*. Phys. Rev. Lett., **80**, (1998) pp. 5180–5183.
- [209] I. SIMONSEN, R. LAZZARI, J. JUPILLE, AND S. ROUX. *Numerical modeling of the optical response of supported metallic particles*. Phys. Rev. B, **61**, (2000) pp. 7722–7733.
- [210] F. J. GARCÍA DE ABAJO AND A. HOWIE. *Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics*. Phys. Rev. B, **65**, (2002) p. 115418.
- [211] R. LAZZARI, J. JUPILLE, AND J.-M. LAYET. *Electron-energy-loss channels and plasmon confinement in supported silver particles*. Phys. Rev. B, **68**, (2003) p. 045428.
- [212] F. ABÉLÈS. *Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoidales dans les milieux stratifiés*. Ann. de Physique, **5**, (1950) pp. 596–640, 706–782.
- [213] M. BORN AND E. WOLF. *Principle of Optics* (Pergamon, London, 1959).
- [214] A. GIBAUD. *X-ray and Neutron Reflectivity : Principles and Applications* (Springer, Paris, 1999).
- [215] J. K. PERCUS AND G. J. YEVICK. *Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates*. Phys. Rev., **110**, (1958) pp. 1–13.