



**HAL**  
open science

# Etude des corrélations entre les propriétés morphologiques, structurales et plasmoniques au cours de la croissance de nanoparticules d'or sur TiO<sub>2</sub>(110)

Antoine Abisset

► **To cite this version:**

Antoine Abisset. Etude des corrélations entre les propriétés morphologiques, structurales et plasmoniques au cours de la croissance de nanoparticules d'or sur TiO<sub>2</sub>(110). Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAY018 . tel-01895289

**HAL Id: tel-01895289**

**<https://theses.hal.science/tel-01895289>**

Submitted on 15 Oct 2018

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Physique de la matière condensée et du rayonnement**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Antoine Abisset**

Thèse dirigée par **Yvonne Soldo-Olivier** et  
codirigée par **Marie-Claire Saint-Lager**

préparée au sein de l'**Institut Néel**  
dans l'**École Doctorale de physique**

## **Étude des corrélations entre les propriétés morphologiques, structurales et plasmoniques au cours de la croissance de nanoparticules d'or sur TiO<sub>2</sub>(110)**

## **Study of the correlations between morphological, structural and plasmonic properties during gold nanoparticles growth on TiO<sub>2</sub>(110)**

Thèse soutenue publiquement le **26 juin 2018**,  
devant le jury composé de :

**Monsieur Bruno Gilles**

Directeur de recherche, Science et ingénierie des matériaux et procédés,  
Président du Jury

**Monsieur David Babonneau**

Directeur de recherche, Institut P', rapporteur

**Monsieur Yves Garreau**

Professeur, Laboratoire matériaux et phénomènes quantiques,  
rapporteur

**Monsieur Mathias Perrin**

Chargé de recherche, Laboratoire ondes et matières d'Aquitaine,  
examineur

**Madame Odile Robach**

Ingénieur CEA, Institut des nanosciences et de cryogénie, examinatrice





Étude des corrélations entre les propriétés morphologiques,  
structurales et plasmoniques au cours de la croissance de  
nanoparticules d'or sur  $\text{TiO}_2$  (110)



# Remerciements

Cette thèse a été réalisée à l'Institut Néel au sein du département Quest (ex-MCMF). Je suis reconnaissant aux directeurs successifs Laurence Magaud et Alain Ibanez, de m'avoir accueilli et permis de travailler dans ce laboratoire.

Je souhaite remercier avant tout Yvonne Soldo-Olivier et Marie-Claire Saint-Lager qui m'ont donné l'occasion d'effectuer cette thèse sous leur direction. Je les remercie de m'avoir initié à la science des surfaces, pour tout le savoir et la rigueur qu'elles ont bien voulu me transmettre et pour leur patience. Je les remercie sincèrement d'avoir toujours été présentes et positives pour avancer dans les difficultés.

J'exprime ma gratitude aux personnes qui ont bien voulu accepter de constituer mon jury. Comme rapporteurs et dans un délai d'évaluation réduit, M. David Babonneau et M. Yves Garreau. Comme examinateurs : Mme Odile Robach, M. Bruno Gilles, et M. Mathias Perrin.

Je remercie les nombreux membres de l'Institut Néel avec qui j'ai pu collaborer. Merci à Stéphanie Garaudée pour l'aide quotidienne et son soutien sur la chambre UHV du laboratoire ; merci aux gens de microscopie, notamment à Sébastien Pairis et Simon Le-Denmat ; merci aux membres du SERAS qui ont réalisé les pièces du montage d'optique et notamment Jérôme Lacipiere.

Je remercie tous les membres de l'équipe SIN pour leur accueil sympathique. J'ai eu l'occasion de collaborer avec un certain nombre d'entre eux qui m'ont aidé et ont contribué à faire avancer cette thèse, Aude Bailly, Maurizio De Santis, Yves Joly et Farid Fettar. J'ai pu profiter du travail réalisé par Selvakumar Maragadham en lien avec ce sujet et lui exprime ma reconnaissance.

Je remercie également l'ensemble des membres de la ligne SIXS du Synchrotron SOLEIL, notamment Alessandro Coati et Benjamin Voisin, pour leur accueil et leur aide précieuse lors des campagnes de

mesures que nous y avons réalisées.

Un merci chaleureux à tous les thésards que j'ai pu côtoyer pendant ces années à Néel et notamment aux doctorants de la première heure ainsi qu'aux résidents du bureau F401.

Enfin je remercie ma famille qui m'a permis d'arriver jusque-là et pour son soutien constant.

# Table des matières

<b>I</b>	<b>État de l’art et méthodes</b>	<b>11</b>
<b>1</b>	<b>Description du système Au/TiO<sub>2</sub> (110) et bibliographie</b>	<b>13</b>
1.1	Résonances plasmons de surface localisés . . . . .	13
1.1.1	Permittivité diélectrique dans les métaux . . . . .	13
1.1.2	LSPR d’une sphère métallique nanométrique . . . . .	16
1.1.3	Effet de la morphologie . . . . .	19
1.1.4	Effet de la taille . . . . .	20
1.1.5	Effet du substrat . . . . .	23
1.2	Propriétés du TiO <sub>2</sub> (110) . . . . .	25
1.2.1	Propriétés structurales . . . . .	25
1.2.2	Réductibilité du TiO <sub>2</sub> massif . . . . .	27
1.2.3	Réoxydation de la surface . . . . .	29
1.2.4	Propriétés optiques . . . . .	30
1.2.4.1	Transmission et réflexion à l’interface entre deux milieux . . . . .	31
1.3	Nanoparticules d’or sur TiO <sub>2</sub> (110) : propriétés structurales . . . . .	34
1.4	Mesure de propriétés optiques de NP sur substrats plans . . . . .	38
<b>2</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>47</b>
2.1	Caractérisation structurale et morphologique des NP par rayonnement synchrotron . . . . .	47
2.1.1	Incidence rasante des rayons X . . . . .	47

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	4
2.1.2 GISAXS et GIXD dans le réseau réciproque du TiO <sub>2</sub> (110)	48
2.1.3 Intensité GIXD	50
2.1.4 Intensité GISAXS	52
2.1.4.1 Approximations de la fonction d'interférence	54
2.1.5 Géométrie expérimentale GISAXS et GIXD	57
2.1.5.1 Géométrie du diffractomètre	58
2.1.5.2 Cas du GIXD	60
2.1.5.3 Cas du GISAXS	61
2.2 Caractérisation optique des NP par SDRS	62
2.2.1 Géométrie et montage	62
2.2.2 Biréfringence du TiO <sub>2</sub> (110)	66
2.2.3 Couplage GISAXS-SDRS	67
2.3 Spécificité des dispositifs d'ultravide	68
2.3.1 Préparation des monocristaux	73
2.3.2 Dépôts par épitaxie par jet moléculaire	74
2.4 Liste des échantillons étudiés	76
<b>II Résultats</b>	<b>78</b>
<b>3 Caractérisation optique du TiO<sub>2</sub>(110) par réflectance différentielle</b>	<b>80</b>
3.1 Suivi d'une surface propre lors d'un recuit sous oxygène	80
3.2 Suivi d'une surface avec de l'or, bombardée puis recuite	81
3.3 Suivi d'une surface bombardée puis recuite sous UHV et sous O <sub>2</sub>	83
3.4 Conclusion	84
<b>4 Croissance suivie par GISAXS</b>	<b>86</b>
4.1 Mesures et traitement des données	87

4.1.1	Géométrie expérimentale . . . . .	87
4.1.2	Procédure d'analyse . . . . .	88
4.2	Isotropie des NP supportées . . . . .	90
4.3	Évolution du GISAXS pendant la croissance . . . . .	92
4.4	Informations dans l'espace réel issues de la littérature . . . . .	95
4.5	Choix de la fonction d'interférence . . . . .	97
4.6	Choix pour le facteur de forme . . . . .	99
4.6.1	Limite du modèle de sphères tronquées . . . . .	99
4.6.2	Régime de Porod . . . . .	102
4.6.3	Ajustements avec un modèle de cylindre . . . . .	104
4.7	Comparaison des paramètres déduits des deux formes . . . . .	107
4.8	Conclusion . . . . .	111
<b>5</b>	<b>Cristallographie par GIXD</b>	<b>114</b>
5.1	Relations d'épitaxie . . . . .	114
5.1.1	Analyse des épitaxies principales . . . . .	118
5.1.2	Vue hors plan . . . . .	123
5.2	Domaines de cohérence . . . . .	124
5.3	Conclusion . . . . .	127
<b>6</b>	<b>Caractérisation optique de la croissance par SDRS</b>	<b>128</b>
6.1	Signal SDRS pendant la croissance . . . . .	128
6.2	Réponse plasmonique en fonction de l'angle azimutal . . . . .	131
6.3	Étude de la réponse optique . . . . .	132
6.3.1	Contributions interbandes . . . . .	132
6.3.2	Contribution de l'excitation plasmonique . . . . .	134
6.4	Conclusion . . . . .	138

## Liste des acronymes

Nous donnons ici la liste des acronymes utilisés dans ce manuscrit. Une bonne partie provient de l'anglais, afin de ne pas dépayser le lecteur :

- CFC : cubique à faces centrées
- CNPT : conditions normales de pression et de température
- DA : decoupling approximation
- (TD)DFT : (time-dependent) density functional theory
- DWBA : distorted wave Born approximation
- ÉM : électromagnétique
- GISAXS : grazing incidence small angle x-ray scattering
- GIXD : grazing incidence x-ray diffraction
- GIWAXS : grazing incidence wide angle x-ray scattering
- HAADF-STEM : high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy
- LMA : local monodisperse approximation
- LSPR : localized surface plasmon resonance
- MBE : molecular beam epitaxy
- NP : nanoparticule(s)
- QSE : quantum size effect
- SDRS : surface differential reflectance spectroscopy
- SEM : scanning electron microscopy
- STM : scanning tunneling microscopy
- TDLDA : time-dependent local density approximation
- (HR)TEM : (high resolution) transmission electron microscopy
- UHV : ultra-haut vide
- XPS : X-ray photoelectron spectroscopy
- u.r.r. : unité du réseau réciproque
- UV-VIS : ultraviolet-visible

# Introduction

Dans le contexte actuel favorable aux énergies renouvelables, la radiation solaire au travers de l'utilisation de la lumière ultraviolette et visible (UV-VIS) représente une ressource énergétique gratuite, renouvelable et respectueuse de l'environnement. Malheureusement son exploitation et le stockage restent difficiles. Des solutions efficaces pour l'exploitation de la lumière solaire sont donc des problèmes clefs pour nos sociétés industrielles. Au-delà de la conversion photovoltaïque ou thermique, domaines largement explorés, la transformation de l'énergie solaire, en particulier dans la gamme du visible, en énergie chimique est un domaine où les enjeux sont très importants.

Dans cette perspective, les semi-conducteurs (SC) ont été intensivement étudiés dans les dernières décennies en raison de leur capacité à absorber les photons et à créer des électrons actifs et des trous capables d'intervenir dans les réactions de réduction ou d'oxydation. Malheureusement, la réponse des matériaux les plus actifs est limitée à la gamme ultra-violette (UV), limitant la possibilité d'utiliser efficacement la lumière du soleil ( $\sim 5\%$  UV,  $\sim 45\%$  VIS,  $\sim 50\%$  infrarouge). Plusieurs voies ont été explorées afin de surmonter cette difficulté, mais l'efficacité (SC dopés) et la stabilité (matériaux organiques) demeurent des problématiques à résoudre.

Très récemment, une nouvelle approche prometteuse a émergé, tirant parti de la capacité unique de certaines nanoparticules métalliques, typiquement Au, Ag et Cu, d'absorber la lumière à des longueurs d'onde spécifiques à travers la partie visible du spectre électromagnétique. Cette spécificité est due aux résonances des plasmons de surface localisés (localized surface plasmon resonance, LSPR) : c'est une oscillation collective des électrons de conduction dans les NP métalliques, en phase avec le champ électrique de la lumière visible incidente. En effet, plusieurs auteurs ont démontré que des NP métalliques

supportées sur un catalyseur photo-conducteur peuvent permettre une forte amélioration de la photo-réactivité sous la lumière VIS. Par exemple Mukherjee et coll. [49] ont rapporté la dissociation du dihydrogène par photo-catalyse à l'aide de poudres de NP d'or sur dioxyde de titane, illuminées par un laser. De même, Sarina et coll. [63] ont étudié diverses réactions (Suzuki-Miyaura, oxydation sélectives d'alcools, ...) en utilisant comme catalyseur différentes compositions de NP d'or-palladium sur dioxyde de zirconium irradiées par de la lumière UV-VIS. Ils ont obtenu un gain de d'activité à toutes les compositions des NP étudiées.

Plusieurs mécanismes sont possibles : génération d'électrons/trous alimenté par LSPR, effet de chauffage local, champ électrique local amélioré... Cependant, la compréhension physique de la photocatalyse plasmoniques est loin d'être complète. Les fréquences des résonances LSPR dans une NP dépendent de manière très importante de sa taille, de sa forme et de son environnement. On s'attend alors à pouvoir concevoir des systèmes métal noble/semi-conducteur capables de profiter du spectre solaire dans sa globalité. L'or en tant que métal noble est bien connu pour ses propriétés plasmoniques. De plus, dans des proportions nanoscopiques, sa remarquable réactivité a été mise en évidence [22]. Il est par exemple un bon catalyseur par rapport à d'autres éléments pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone en dessous de 500 °C [60]. Le choix du dioxyde de titane comme support pour les NP permet de coupler ses capacités de photocatalyseur dans l'UV à celles des NPs dans le visible. Notons que le dioxyde de titane est en outre un support dont le processus de fabrication est bien maîtrisé et a déjà été le sujet de nombre d'études [14].

Dans ce contexte cherchant à établir des connaissances de base pour mieux comprendre les mécanismes gouvernant la photocatalyse assistée par les plasmons de surface localisés [43], notre approche consiste en l'étude de systèmes modèles sous forme de NPs d'or que l'on fait croître par épitaxie par jet moléculaire (MBE) sur une surface de monocristal de  $\text{TiO}_2(110)$  dans un environnement contrôlé Ultra-vide (UHV). Dans cette démarche, une première étape consiste à étudier la relation existante entre les propriétés structurales et morphologiques des NP et leurs propriétés optiques (plasmoniques). Pendant le travail de cette thèse nous avons donc étudié la croissance des NP d'or sur  $\text{TiO}_2(110)$  à l'aide de caractérisations expérimentales structurales et optiques *in situ*. En ce sens notre choix a porté

sur des techniques de surface de diffusion de rayons X, en configuration réflexion, aux petits et grand angles et de spectroscopie optique différentielle afin de réaliser des mesures couplées selon les contraintes de *in situ*, aussi capables de s'adapter facilement aux contraintes de l'operando pour des mesures en milieu réactif.

Ce manuscrit s'organise selon six chapitres, séparés en deux parties successivement «Méthodes» et «Résultats» :

**Méthodes** Le chapitre un vise à donner une connaissance de base sur le système Au/TiO<sub>2</sub> (110). Il évoque l'état des connaissances au travers des références bibliographiques. Nous commençons par introduire le phénomène de résonances plasmons dans les nanoparticules, et les paramètres susceptibles de les modifier. Nous décrivons ensuite les propriétés structurales et optiques du substrat TiO<sub>2</sub> (110) et des nanoparticules d'or supportées. Le chapitre deux décrit les méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse pour la synthèse et la caractérisation du système Au/TiO<sub>2</sub> (110). Tout d'abord nous donnons les concepts de base qui ont trait à la mise en place et l'interprétation des techniques de diffusion de rayonnement X en incidence rasante aux petits angles (*Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering*, GISAXS) et aux grands angles (*Grazing Incidence X-Ray Diffraction*, GIXD). Nous évoquons aussi des éléments de théorie pour interpréter les résultats des expériences. De même nous montrons ensuite la mise en place de la technique *Surface Differential Reflectivity Spectroscopy* (SDRS), et le couplage réalisé avec les techniques de rayonnement X afin de pouvoir faire des mesures *in situ*.

**Résultats** Nous commençons par le suivi de la surface nue de TiO<sub>2</sub> par réflectance différentielle. Les chapitres suivants portent sur l'étude de la croissance des NP d'or. Dans le quatrième, nous discutons les mesures GISAXS et les renseignements obtenus sur la morphologie des NP et leurs répartitions sur la surface. Nous y discutons notamment les schémas d'approximation que nous avons faits pour l'ajustement de nos données. Le cinquième présente la caractérisation structurelle des NP supportées par GIXD. Nous étudions notamment les relations d'épitaxies entre les NP et le monocristal de TiO<sub>2</sub>, et vérifions la cohérence des résultats avec ceux du GISAXS. Enfin, le chapitre six aborde les résultats obtenus pour la caractérisation de la croissance par spectroscopie différentielle et son couplage avec le GISAXS et le GIXD.



# Première partie

## État de l'art et méthodes



# Chapitre 1

## Description du système Au/TiO<sub>2</sub> (110) et bibliographie

### 1.1 Résonances plasmons de surface localisés

Dans cette première section nous introduisons le concept d'excitation plasmonique et de résonance liée à ce type d'excitation dans des nanostructures. Pour le raisonnement physique, nous commençons par quelques rappels sur la notion de permittivité diélectrique dans le cas de métaux.

#### 1.1.1 Permittivité diélectrique dans les métaux

L'information sur les propriétés optiques de la matière est portée par la permittivité diélectrique  $\epsilon$ <sup>1</sup>. C'est une grandeur complexe, sa partie imaginaire étant liée à l'absorption :

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \tag{1.1.1}$$

---

1. Mentionnons qu'au vu des matériaux étudiés les effets magnétiques ne seront pas traités ici, et que nous ne considérons que des champs électromagnétiques induisant des réponses linéaires.

$\epsilon$  est reliée à l'indice optique (ou indice de réfraction complexe)  $N$  par :

$$N = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} = n + ik \quad n = \sqrt{\frac{\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}}{2\epsilon_0}} \quad k = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1}{2\epsilon_0}} \quad (1.1.2)$$

avec  $n$  l'indice de réfraction réel et  $k$  le coefficient d'atténuation. Le nombre sans dimension  $\epsilon/\epsilon_0$  est appelée permittivité diélectrique relative. Par la suite, par extension, on nommera la grandeur physique permittivité dans tous les cas (la normalisation pouvant être implicite).

Étant donné un matériau traversé par un champ électromagnétique, l'épaisseur de peau  $l_p$  est la distance parcourue par ce champ au bout de laquelle son intensité est atténuée d'un facteur  $1/e$ . Cette distance est reliée à la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe par l'expression suivante :

$$l_p = \frac{c}{\omega k} \quad (1.1.3)$$

Pour les métaux, aux longueurs d'onde optiques, elle est d'environ 30 nm [29]. La lumière peut donc se propager et être absorbée à travers toutes les NP appartenant au domaine des tailles inférieures à 10 nm que nous considérons dans cette thèse.

Un modèle élémentaire pour décrire les propriétés optiques de métaux est celui de la fonction diélectrique d'un système d'électrons quasi-libres (Drude, Sommerfeld) [4] :

$$\epsilon_{\text{qlib}} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^2} + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega (\omega^2 + \tau^2)} \quad \omega_p^2 = \frac{n_0 e^2}{\epsilon_0 m_{e,\text{eff}}} \quad (1.1.4)$$

avec  $\omega_p$  la pulsation dite plasma et  $\tau$  la pulsation correspondante au temps de libre parcours moyen entre collisions électroniques inélastiques. Le rôle du réseau atomique dans de telles considérations se ramène à une modification de la masse des électrons  $m_{e,\text{eff}}$  par rapport à celle au repos  $m_{e,0}$  dans l'expression de  $\omega_p$ . Les électrons de cœur jouent un rôle dans les propriétés optiques des métaux nobles. Leur contribution peut être prise en compte en substituant l'unité dans l'éq. 1.1.4 par un terme  $\epsilon_\infty$  [46].

Mais ce modèle ne suffit pas à décrire la réponse à une sollicitation optique des métaux nobles, car dans ce cas, les niveaux électroniques de leur dernière couche  $d$  remplies sont relativement proches de la

bande de conduction, et les électrons  $d$  peuvent passer au-delà du niveau de Fermi dans les niveaux libres. Il est nécessaire d'introduire un terme  $\epsilon_{IB}$  à l'équation (1.1.4) pour prendre en compte les transitions interbandes :

$$\epsilon = \epsilon_{q\text{lib}} + \epsilon_{IB} \quad (1.1.5)$$

Etchegoin et coll. [17] ont proposé une expression semi-analytique de la permittivité de l'or, retenant cette décomposition en parties quasi-libre et interbande, capable de reproduire les valeurs expérimentales de Johnson et Christy [28]. La contribution interbande se décompose en deux transitions à  $\lambda \approx 330$  nm (2,65 eV) et  $\lambda \approx 470$  nm (3,75 eV). Les parties réelle et imaginaire de la permittivité, déduites des mesures d'indice optique de Johnson et Christy, sont représentées figure 1.1.1 ; ainsi que leur décomposition en parties quasi-libre (basées sur les paramètres ajustés par Echegoin et coll.) et interbande (obtenue comme différence entre la valeur expérimentale et la contribution quasi-libre). La partie imaginaire de  $\epsilon_{q\text{lib}}$  étant négligeable dans cette gamme (figure 1.1.1b), on a  $\epsilon_{IB} \approx \epsilon_{2,\text{exp}}$  et l'on voit que  $\epsilon_{2,\text{exp}}$  contient effectivement dans cet intervalle les deux contributions aux positions en énergie citées ci-dessus.

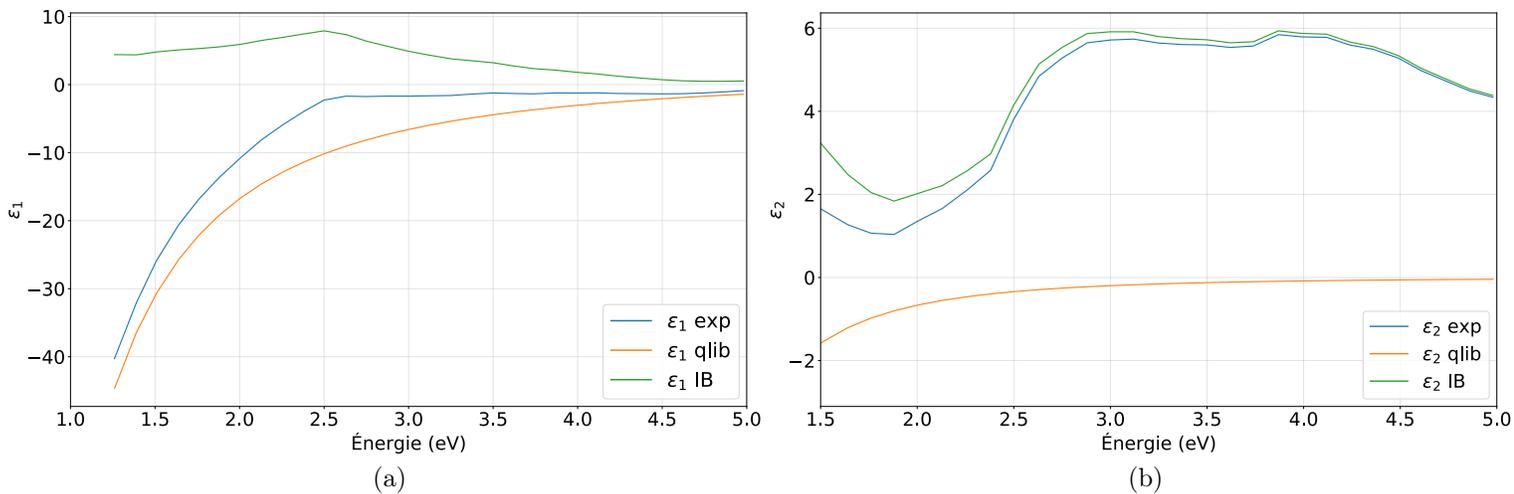


FIGURE 1.1.1 – Permittivité diélectrique expérimentale et théorique de l'or massif. (a) partie réelle : expérimentale [28] (bleu), contribution des électrons quasi-libres [17] (orange), et partie intrabande (obtenue comme différence des deux précédentes) (vert). (b) partie imaginaire, même code couleur.

### 1.1.2 LSPR d'une sphère métallique nanométrique

Les propriétés optiques des métaux sont déterminées principalement par la réponse des électrons occupant les bandes de conduction. Les plasmons sont des modes d'excitation collective de ces électrons, correspondant à des oscillations de charges induites typiquement par un champ électromagnétique par rapport à un état de repos [31, 52]. On peut classer les plasmons en trois catégories [46] :

- plasmons dans un volume : ils peuvent être décrits comme les excitations collectives d'un gaz d'électrons libres, où les oscillations de charge sont longitudinales (de ce fait étudiés avec des faisceaux incidents d'électrons et non d'ondes électromagnétiques) ;
- plasmons-polaritons de surface : ce sont des excitations électromagnétiques, où des ondes transverses se propageant le long de l'interface conducteur/diélectrique sont confinées par rapport à la direction perpendiculaire à cette interface.
- résonances de plasmons de surface localisés (*localised surface plasmon resonance, LSPR*) : il s'agit d'excitations plasmoniques dans des particules de taille nanométrique où le confinement induit par cette échelle de taille donne lieu à des résonances spécifiques. Dans notre travail nous nous intéressons aux LSPR dans les NP de tailles inférieures à environ 10 nm.

Nous allons décrire la LSPR pour une NP sphérique métallique placée dans un milieu diélectrique, soumise à un champ électromagnétique harmonique. Diverses propriétés optiques des particules métalliques sphériques, comme les sections efficaces d'absorption  $\sigma_{\text{abs}}$  et de diffusion  $\sigma_{\text{dif}}$ , ont été prédites avec la théorie de Mie [8] qui traite du cas où le diamètre  $D$  est quelconque vis-à-vis de la longueur d'onde incidente  $\lambda_{\text{inc}}$ .

Pour des tailles  $D$  comparables ou plus grandes que la longueur d'onde, les modes de polarisation multipolaires doivent être pris en compte. *A contrario*, lorsque le diamètre est inférieur aux longueurs d'ondes optiques ( $D \ll \lambda_{\text{inc}}$ ), ce qui pour la lumière visible correspond à  $D \lesssim 20$  nm, le champ peut être considéré homogène à l'échelle de  $D$  : ceci définit l'approximation quasi-statique, où les modes dipolaires dominant largement. Les tailles de NP discutées dans ce manuscrit permettront toujours de se placer dans ce régime. Dans celui-ci, les électrons de la NP ressentent un champ électrique  $\mathbf{E}$  homogène qui

oscille avec une pulsation  $\omega$ . Les électrons de conduction du métal sont entraînés successivement d'un côté puis de l'autre, tandis que les électrons de cœur sont ici considérés comme liés.

Un schéma du processus est affiché figure 1.1.2. Dans l'approximation quasi-statique, ce mouvement induit par le champ incident crée un dipôle [26] dont le moment  $\mathbf{p}$  s'écrit :

$$\mathbf{p} = \epsilon_0 \epsilon_a \alpha \mathbf{E} \quad \alpha = 4\pi R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_a}{\epsilon + 2\epsilon_a} \quad (1.1.6)$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide,  $\epsilon_a$  la permittivité du milieu diélectrique,  $\epsilon$  celle de la NP,  $R$  son rayon, et où l'on a introduit la polarisabilité  $\alpha$ .

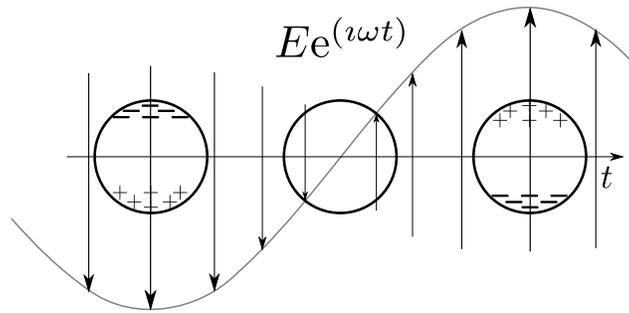


FIGURE 1.1.2 – Représentation schématique de l'oscillation de charge symbolisé par les signes + et - d'un plasmon de surface localisé dans une NP sous l'effet d'un champ électrique harmonique de pulsation  $\omega$ . Représentation non à l'échelle : la taille caractéristique de la NP est très petite devant la longueur d'onde du champ dans le cas de l'approximation quasi-statique ici discutée.

L'équation (1.1.6) montre que le moment dipolaire devient très grand lorsque le module du dénominateur  $|\epsilon + 2\epsilon_a| = \sqrt{(\epsilon_1 + 2\epsilon_a)^2 + \epsilon_2^2}$  est minimal. Par exemple si  $\epsilon_2$  ou sa dépendance en pulsation est faible, la condition de Frölich :  $\epsilon_1 = -2\epsilon_a$  correspond à un phénomène de résonance. Les électrons de conduction de la NP oscillent alors collectivement à une pulsation  $\omega_{sp}$ . Cette résonance est appelée résonance plasmon de surface localisé (LSPR). Dans le cas simple des électrons libres, elle s'écrit  $\omega_{sp} = \omega_p / \sqrt{1 + 2\epsilon_a}$  avec  $\omega_p$  la pulsation plasma de volume (1.1.4). Pour l'or  $\hbar\omega_p$  vaut 9,2 eV ; dans le modèle des électrons libres  $\hbar\omega_{sp}$  vaut 5,3 eV dans le vide ( $\epsilon_a = 1$ ). En réalité, elle se situe à une énergie beaucoup plus basse (2,43 eV) du fait de l'influence des électrons  $d$ . La figure 1.1.3 montre l'absorption calculée par Garcia et coll. [19] pour des NP d'argent et d'or dans la gamme UV-Vis, mettant en

évidence la fréquence de résonance plasmon et la contribution interbande. Pour l'argent, la longueur d'onde de résonance plasmon se dégage de la contribution des interbandes, alors que, dans le cas de l'or, les contributions se superposent autour de 400 nm à 500 nm.

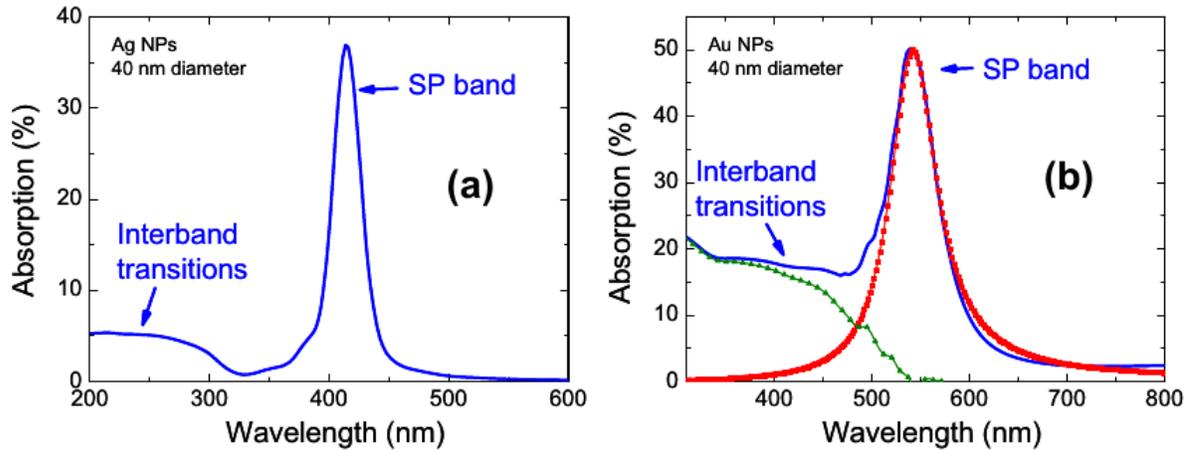


FIGURE 1.1.3 – Spectres d'absorption calculés [19] pour une NP d'argent (a) ou d'or (b) de 40 nm de taille enterrée dans une matrice de silice (SiO<sub>2</sub>). En bleu le signal d'absorption, en rouge la contributions des électrons libres avec le pic de résonance plasmon («SP band») et en vert la contribution des transitions interbandes.

Dans ce cadre théorique, les expressions des sections efficaces d'absorption  $\sigma_{\text{abs}}$  et de diffusion  $\sigma_{\text{dif}}$  d'une NP sphérique de rayon  $R$  sont [18] :

$$\sigma_{\text{abs}} = 4\pi k R^3 \text{Im} \left( \frac{\epsilon - \epsilon_a}{\epsilon + 2\epsilon_a} \right) \quad \sigma_{\text{dif}} = \frac{8\pi}{3} k^4 R^6 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_a}{\epsilon + 2\epsilon_a} \right|^2 \quad (1.1.7)$$

où  $k$  est la norme du vecteur d'onde incident. La somme de ces deux sections efficaces est appelée section efficace d'extinction  $\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{dif}}$ . Pour les petites tailles, la section efficace de diffusion  $\sigma_{\text{dif}}$  est négligeable par rapport à  $\sigma_{\text{abs}}$ , comme on peut le voir à l'examen de la dépendance en  $R$  dans les expressions de ces sections efficaces. Pour une NP d'or de diamètre  $D = 4$  nm dans le vide, le calcul de la section efficace d'absorption  $\sigma_{\text{abs}}$  fait apparaître un pic d'absorption vers 500 nm, c'est-à-dire dans le visible. L'égalité (1.1.7) montre que le milieu environnant joue un rôle important sur la condition de résonance. Nous avons tracé sur la figure 1.1.4 les sections efficaces  $\sigma_{\text{abs}}$  et  $\sigma_{\text{dif}}$  d'une NP d'or de diamètre  $D = 4$  nm dans l'air et enterrée dans du dioxyde de titane. Cela permet de souligner l'influence

de l'environnement : la position du pic passe d'environ <sup>2</sup> 500 nm (2,48 eV) dans l'air à 700 nm (1,77 eV) dans du dioxyde de titane. Remarquons que le décalage induit par l'environnement dégage le pic plasmon de la contribution des interbandes, provoquant un accroissement de son intensité.

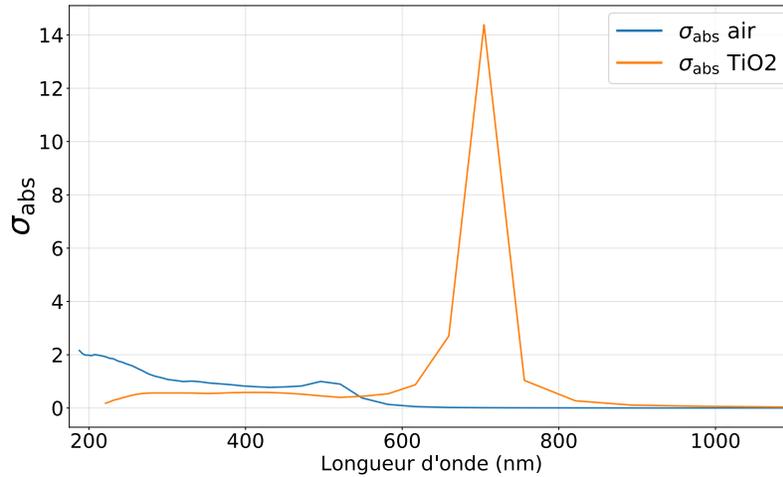


FIGURE 1.1.4 – Sections efficaces d'absorption calculées pour une NP d'or de 4 nm de diamètre dans l'air et enterrée dans du dioxyde de titane.

Nous allons discuter dans les trois sous-sections suivantes la manière dont la morphologie des NP et un environnement plus complexe modifient la position spectrale de la LSPR.

### 1.1.3 Effet de la morphologie

La morphologie de la NP a une influence importante sur les résonances plasmoniques. Ceci se comprend intuitivement : si la taille de la NP n'est pas isotrope, il en va de même pour la fréquence des oscillations plasma. Par exemple, pour une NP de forme ellipsoïdale, il y a plusieurs résonances qui dépendent de la longueur des axes de l'ellipsoïde et peuvent être décrites par une généralisation du modèle de Mie, comme l'ont utilisée Valamalesh et coll. [67]. Des géométries plus complexes sont à étudier au cas par cas et l'utilisation de méthodes numériques de résolution des équations de Maxwell de type

2. Pour le rayonnement électromagnétique, la correspondance entre longueur d'onde  $\lambda$  et énergie  $E$  se fait selon :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda \approx \frac{12398,5}{E} \quad (\lambda \text{ en \AA} \text{ et } E \text{ en eV}) \quad (1.1.8)$$

où  $h$  est la constante de Planck et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide.

éléments finis ou FDTD (*finite difference time domain*) peuvent devenir nécessaires [62].

### 1.1.4 Effet de la taille

Nous avons vu dans la sous-section 1.1.2 que le champ électrique ne peut pas être considéré comme homogène sur toute la particule pour des tailles comparables ou plus grandes de la longueur d'onde de la lumière incidente. Dans ce cas, les effets de retard à travers la particule induisent un décalage du LSPR vers les plus basses énergies (*red shift*) avec l'augmentation de la taille.

Du côté des très petites nanoparticules, la théorie des bandes ne devient plus valide et les niveaux d'énergie électroniques se discrétisent. Cette limite peut être évaluée à partir de la condition relevé par Kubo [32] :  $\langle \delta E \rangle \gtrsim k_B T$ , où  $\langle \delta E \rangle$  est l'espacement moyen entre niveaux électroniques autour du niveau de Fermi,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Le lien avec le nombre d'atomes composant une NP est donné par :  $\langle \delta E \rangle = 4E_F/3N_{\text{at}}$  avec  $N_{\text{at}}$  le nombre d'atome dans la NP et  $E_F$  l'énergie de Fermi [32]. Pour l'or  $\langle \delta E \rangle \approx 25,7$  meV à température ambiante : cela correspond à  $N_{\text{at}} \approx 290$  avec  $E_F = 5,5$  eV. Pour des NP d'or, les niveaux électroniques se discrétisent alors pour des tailles inférieures à environ 2 nm (voir figure 1.1.5), tailles globalement plus petite que celles des NP que nous discutons dans ce manuscrit. Mentionnons que les descriptions quantiques de la réponse optique des NP en utilisant des méthodes *ab initio* telles la TDDFT (*time dependent density functional theory*) ou la TDLDA (*time-dependent local density approximation*) se limitent en générale à des tailles très petites, inférieures au nanomètre [68].

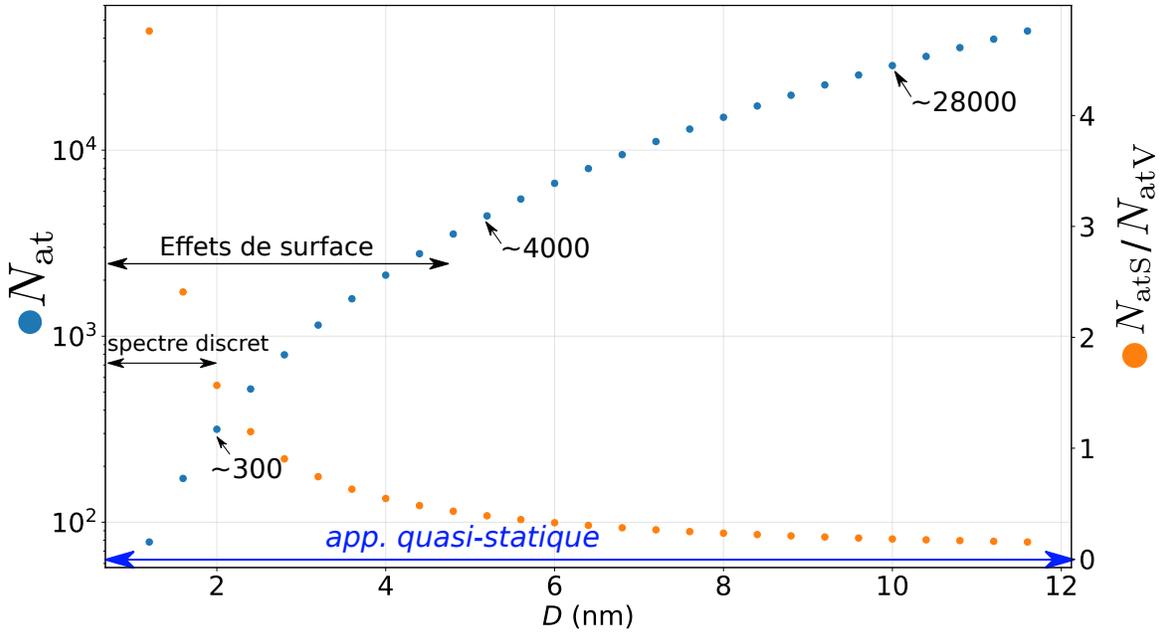


FIGURE 1.1.5 – Estimation en fonction du diamètre  $D$  du nombre d’atomes d’or dans une NP cuboctaédrale (bleu) et de la proportion d’atomes de surface sur ceux de volume (orange). Des échelles caractéristiques sont indiquées dans la figure.

Le système que nous étudions dans cette thèse se situe entre deux limites : il vérifie l’approximation quasi-statique ( $D < 20$  nm) et les effets de discrétisation sont négligeables ( $D \geq 2$  nm).

Nous avons calculé, figure 1.1.5, le nombre d’atomes  $N_{at}$  contenu dans une NP d’or cuboctaédrale (cette forme d’équilibre thermodynamique et le cas plus simple de la sphère donnent des résultats très proches), ainsi que le rapport entre le nombres d’atomes de surface  $N_{atS}$  et de volume  $N_{atV}$ , en fonction de la taille de la NP [21]. Le nombre d’atomes en surface est supérieur à celui en volume pour des diamètres inférieurs à environ 2,5 nm. Au-dessus de cette taille, le rapport  $N_{atS}/N_{atV}$  est non-négligeable jusqu’à quelques nm, puisque à 6 nm il est encore d’environ 0,2. On s’attend donc à ce que les effets de surface jouent un rôle, notamment sur la fréquence LSPR, dans la gamme de taille inférieure à 6 nm qui, comme nous le verrons, correspond aux tailles de NP que nous étudions.

Expérimentalement, il a été observé un décalage de la fréquence du LSPR en correspondance d’une diminution de la taille des NP, sa valeur dépendant de la nature chimique de la NP. Pour les alcalins, la fréquence se décale vers les plus basses énergies. En revanche, les métaux nobles sont caractérisés par un décalage vers le bleu et sa valeur dépend de l’élément : elle est par exemple de plusieurs dixièmes

d'eV pour l'or et très faible pour l'argent (figure 1.1.6).

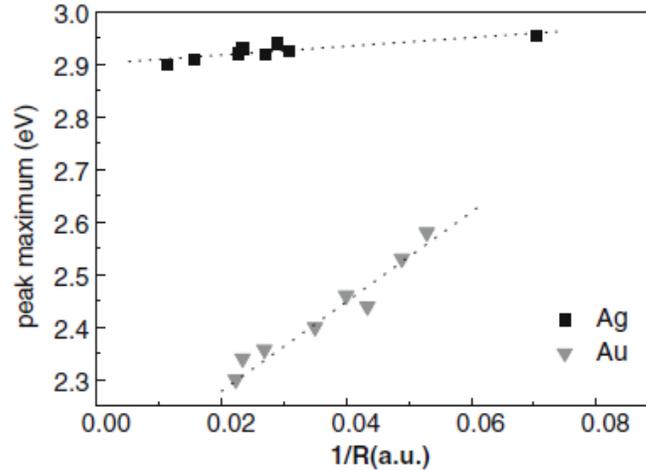


FIGURE 1.1.6 – Évolution mesurée expérimentalement de la position du pic plasmon en fonction de la taille pour des NP d'or (triangles) et d'argent (carrés) enterrées dans une matrice de dioxyde d'aluminium ; extraite de [13].

La théorie classique de Mie ne peut pas rendre compte de ces variations de pics plasmon en fonction de la taille des NP. Kreibig et coll. [30] ont proposé d'introduire dans le modèle de Drude un paramètre phénoménologique qui rend compte du fait que, pour les petites NP, le libre parcours moyen électronique est limité par la surface de la NP (*surface scattering limited mean free path effect*). La fréquence de collision des électrons  $\gamma$  ( $\gamma = 1/\tau$ , avec  $\tau$  le temps de libre parcours moyen électronique (1.1.4)) est alors modifiée de la manière suivante :

$$\gamma = \gamma + \frac{Av_F}{R} \quad (1.1.9)$$

avec  $R$  rayon de la NP,  $v_F$  la vitesse de Fermi,  $A$  une constante phénoménologique (typiquement  $A \approx 1$ ). Ce modèle provoque un décalage vers le rouge, et il ne permet donc pas de reproduire les décalages observés vers le bleu des nanoparticules de métaux nobles. Dans ce cas les effets quantiques ne peuvent pas être négligés [13].

Cottancin et coll. [13] ont proposé une approche semi-quantique pour modéliser les deux effets principaux :

- la diminution de l'écrantage des électrons  $d$  à la surface de la NP, induisant un décalage vers le bleu. Ce comportement a été discuté par ailleurs par Weissker et Mottet [68].
- le *spill out*, processus où des électrons  $s$  débordent au-delà du rayon de la NP, induisant un décalage vers le rouge. Cet effet a aussi été mis en évidence avec des modèles dit non-locaux de permittivité diélectrique [48].

Ces deux phénomènes sont en compétition. Monreal et coll. [47] ont proposé un modèle qui permet de calculer la contribution de ces deux effets en fonction de la taille et qui reproduisent correctement les résultats expérimentaux de Cottancin et coll. Le *spill out* induisant un décalage vers le rouge est similaire pour l'or et l'argent. En revanche la réduction de l'écrantage est nettement plus marquée pour l'or que l'argent, en raison de la proximité plus grande de la bande de conduction des niveaux  $d$ . Cet effet domine ainsi pour l'or et donne un décalage net vers le bleu qui augmente quand la taille décroît. Pour l'argent les deux effets se compensent et donnent *in fine* une faible variation de la position du pic plasmon en fonction de la taille.

### 1.1.5 Effet du substrat

Nous considérons maintenant le cas des NP supportées sur un substrat. Cette configuration est nettement plus complexe que le cas de NP enterrées dans un milieu continu. Cela est dû à la symétrie brisée à la surface du substrat, avec, d'une part deux milieux diélectriques différents (le vide et le substrat), et d'autre part la forme dissymétrique de la nanoparticule, proche d'une sphère tronquée dans notre cas. D'un point de vue expérimental, la longueur d'onde de l'excitation plasmonique mesurée pour des NP supportées est différente par rapport à celle d'une NP enterrée. Par exemple, dans le cas de nanoparticules d'or de diamètre 4 nm supportés sur de l'oxyde de titane P25 ( mélange de rutile et d'anatase), elle est de 570 nm [9], intermédiaire entre celle des NP d'or dans le vide (500 nm) et celle de NP enterrées dans du TiO<sub>2</sub> (voir figure 1.1.4).

Une manière très approximative de rendre compte de l'influence du substrat sur les propriétés optiques des NP supportées est de se ramener au cas de NP enterrées dans un milieu dont l'indice effectif

correspond à la moyenne des indices du substrat et du vide [20]. Monreal et coll. [47] ont utilisé cette description pour des sphères d'argent déposées sur des feuillets de carbone.

Yamaguchi et coll. [69] ont été les premiers à introduire la méthode des images dans l'approximation quasi-statique pour décrire l'interaction de NP sphériques ou ellipsoïdales avec le substrat. La particule est représentée par un dipôle ponctuel. Elle est accompagnée d'un dipôle ponctuel image, représentant l'influence du substrat (approximation «sphérique dipolaire»). Seule l'interaction du dipôle avec sa propre image est prise en compte et l'effet global obtenu est un déplacement de la résonance plasmon vers le rouge, mais d'une amplitude largement surestimée par rapport aux résultats expérimentaux.

Bobbert et Vlieger [7] ont montré qu'un traitement plus exact de ce problème exige de tenir compte des distributions de charge multipolaires à la surface de la nanoparticule pour prendre en compte son interaction avec le substrat. Cette approche est basée sur une série infinie de multipôles localisés au centre de la nanoparticule et des multipôles images dans le substrat. La distribution de multipôles sphériques doit être remplacée par une distribution de multipôle sphéroïdales dans le cas de particules de forme allongée pour éviter une surestimation de l'interaction NP-substrat. Valamanesh et coll. [67] ont étudié expérimentalement par spectroscopie d'absorption l'effet d'un substrat d'alumine sur des NP d'argent oblates (aplaties) supportées. Ils ont appliqué cette méthode de série tronquée de modes multipolaires sphéroïdaux pour décrire leurs signaux optiques. En meilleure adéquation avec leurs résultats expérimentaux, ils rapportent que, l'ordre dipolaire étant toujours dominant, le déplacement vers le rouge est beaucoup moins important qu'avec les multipôles sphériques, traduisant une influence du substrat plus modérée.

Lermé et coll. [39] ont calculé le spectre de la section efficace d'extinction en incidence normale d'une sphère de rayon  $R = 10$  nm, située juste au dessus d'un substrat, en utilisant un développement en multipôles sphériques exact. Ils obtiennent deux comportements très différents pour les NP d'or et d'argent en fonction de l'indice de réfraction du substrat. Dans le cas de l'argent, l'excitation plasmonique se décale vers le rouge quand l'indice croît et un dédoublement de fréquence induit par le substrat apparaît. Pour l'or, seul un léger déplacement vers le rouge du pic plasmon est observé. Les auteurs attribuent ces observations au fait que l'interaction avec le substrat est «brouillée» par les transitions

interbandes de l'or.

Bedeau et Vlieger [5] ont quant à eux proposé un modèle plus élaboré qui repose sur la notion de champ en excès. Cette approche consiste à reformuler les équations de Maxwell en termes de différence entre les champs réels liés à la présence des nanoparticules à l'interface substrat-vide, et ceux obtenus dans le cas d'une interface abrupte idéale. Cette différence peut être traitée comme une perturbation. Cette méthode a été appliquée par Lazzari et coll. [35] pour l'étude de la croissance de nanoparticules d'argent et d'or sur différents substrats. Nous y revenons dans la section 1.4.

## 1.2 Propriétés du TiO<sub>2</sub> (110)

Nous décrivons dans cette section les informations structurales et optiques sur le rutile, issues de la littérature, qui serviront à analyser nos résultats.

### 1.2.1 Propriétés structurales

Rappelons au préalable quelques définitions cristallographiques. Soient  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  trois vecteurs réels non colinéaires. L'ensemble des éléments  $\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ , où  $u, v, w \in \mathbb{Z}$ , forment un *réseau*. On utilise la notation  $[uvw]$  pour indiquer une direction de l'espace tridimensionnel (*direct*) contenant ce réseau. Un plan perpendiculaire à cette direction est quant à lui noté  $(hk\ell)$ . Leurs équivalents par symétries sont respectivement notés  $\langle hk\ell \rangle$  et  $\{hk\ell\}$ .

Le dioxyde de titane massif possède trois phases solides stables avec des structures cristallographiques différentes : rutile, anatase et brookite. Les substrats utilisés dans notre travail sont la phase rutile, de structure cristalline  $P4_2/mnm$  [1, 14]. La maille conventionnelle, c'est-à-dire le parallélogramme porté par les vecteurs  $\mathbf{a}_v$ ,  $\mathbf{b}_v$ , et  $\mathbf{c}_v$ , est quadratique. Nous la dénommons maille de volume du TiO<sub>2</sub>. Elle est schématisée figure 1.2.1a. En diffraction de surface pour simplifier l'indexation dans l'espace réciproque, nous utilisons plutôt la maille quadratique de surface, portée par les vecteurs  $\mathbf{a}_s$ ,  $\mathbf{b}_s$ ,  $\mathbf{c}_s$ . Ils sont reliés à

ceux de volume par les relations :

$$\mathbf{a}_s := \mathbf{c}_v \quad \mathbf{b}_s := \mathbf{a}_v - \mathbf{b}_v \quad \mathbf{c}_s := \mathbf{a}_v + \mathbf{b}_v \quad (1.2.1)$$

Dans cette maille deux vecteurs de base appartiennent au plan de la surface et le troisième lui est perpendiculaire. Elle est schématisée figure 1.2.1b.

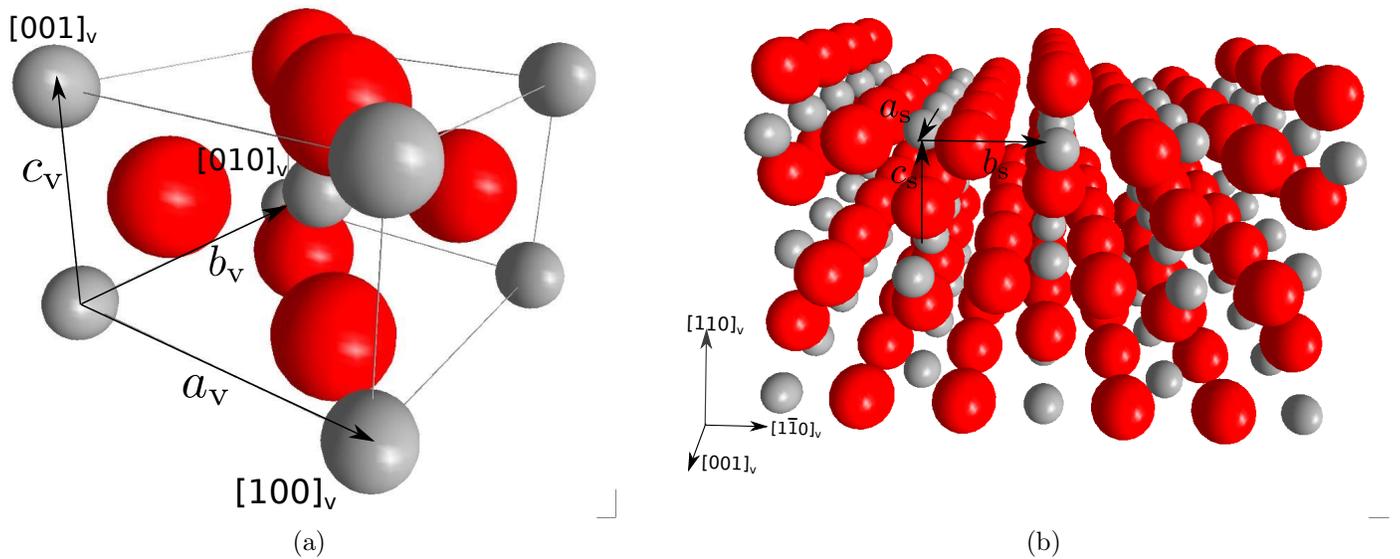


FIGURE 1.2.1 – Représentation de la structure atomique du TiO<sub>2</sub> (110). Les atomes de titane sont en gris et les atomes d’oxygène en rouge. (a) Maille de volume : les vecteurs de bases  $\mathbf{a}_v$ ,  $\mathbf{b}_v$ , et  $\mathbf{c}_v$  sont resp. portée par les directions  $[100]_v$ ,  $[010]_v$  et  $[001]_v$ . (b) Maille de surface : les vecteurs de bases  $\mathbf{a}_s$ ,  $\mathbf{b}_s$ ,  $\mathbf{c}_s$  sont respectivement portés par les directions  $[001]_v$ ,  $[1\bar{1}0]_v$ ,  $[110]_v$ .

Remarquons que tout point de l’espace direct peut s’écrire sous la forme :  $\mathbf{x} = h\mathbf{a}_s + k\mathbf{b}_s + \ell\mathbf{c}_s$  où  $h, k, \ell \in \mathbb{R}$ . Les paramètres de réseau de ces deux mailles (à température ambiante) sont les suivants :

$$a_v = b_v = 4,590 \text{ \AA} \quad c_v = 2,953 \text{ \AA} \quad a_s = 2,953 \text{ \AA} \quad b_s = c_s = 6,491 \text{ \AA} \quad (1.2.2)$$

La vue en perspective de la figure 1.2.1b est en fait celle de la surface neutre et stœchiométrique, encore schématisée selon la direction  $[001]_v$  sur la figure 1.2.2a. Elle se caractérise par des atomes d’oxygène

pontants, formant des rangées le long de  $[001]_v$ , que nous appellerons par la suite rangées d'oxygène. C'est le principal modèle de surface, noté  $\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$ . Selon les procédures de préparation de surface, une reconstruction  $(1 \times 2)$  peut apparaître [10, 14], dont le modèle de terminaison de surface correspondant est schématisé figure 1.2.2b.

Dans ce travail, l'hypothèse initiale est celle d'une surface  $(1 \times 1)$ .

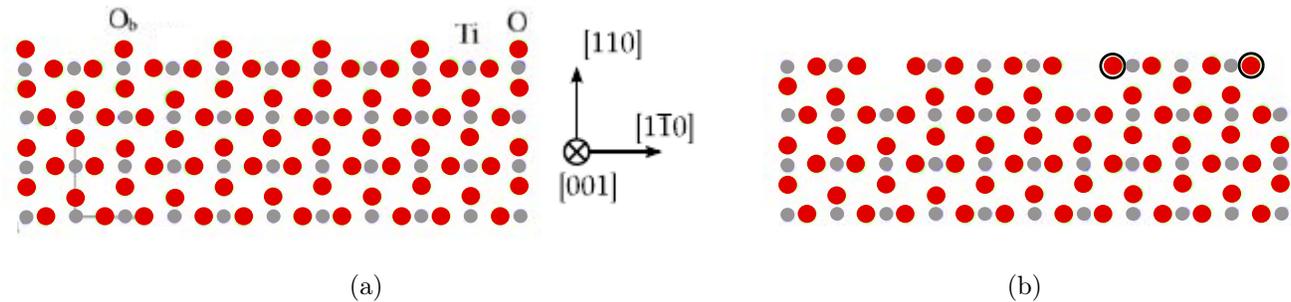


FIGURE 1.2.2 – Schéma des principaux modèles de surface de  $\text{TiO}_2(110)$ . (a) Modèle  $(1 \times 1)$ . Les atomes d'oxygène désignés par  $O_b$  constituent les rangées denses de surface. Une surface réduite s'obtient préférentiellement en enlevant ces atomes, donnant une surface plus plane. (b) Modèle  $(1 \times 2)$  dit de rangée supplémentaire. Une surface réduite s'obtient en enlevant les atomes d'oxygène tels que ceux entourés en noir. Tiré de [10].

## 1.2.2 Réductibilité du $\text{TiO}_2$ massif

Le rutile, utilisé au cours de ce travail, est stable dans la gamme de température qui nous concerne, de l'ambiante à  $900^\circ\text{C}$ . La valence du Ti y est de  $(+4)$ . Cette valence étant maximale, le rutile est propice à réduction. Des oxydes comme par exemple  $\text{TiO}$  ou  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  peuvent se former en fonction du rapport  $\text{O}/\text{Ti}$  et de la température, comme on peut le voir sur le diagramme de phase  $\text{Ti}-\text{O}$  de la figure 1.2.3.

Le rutile peut être réduit en quelques heures sous UHV pour des températures au-delà d'environ  $700^\circ\text{C}$  [41], car dans ces conditions se créent des défauts tels que des lacunes d'O et  $\text{Ti}^{3+}$  ou  $\text{Ti}^{4+}$  interstitiels. Ils donnent un surplus de charges négatives modifiant la conductivité du cristal : c'est le dopage de type n du rutile. Des propriétés macroscopiques telles que la couleur ou la résistance varient en fonction de l'état de réduction du rutile.

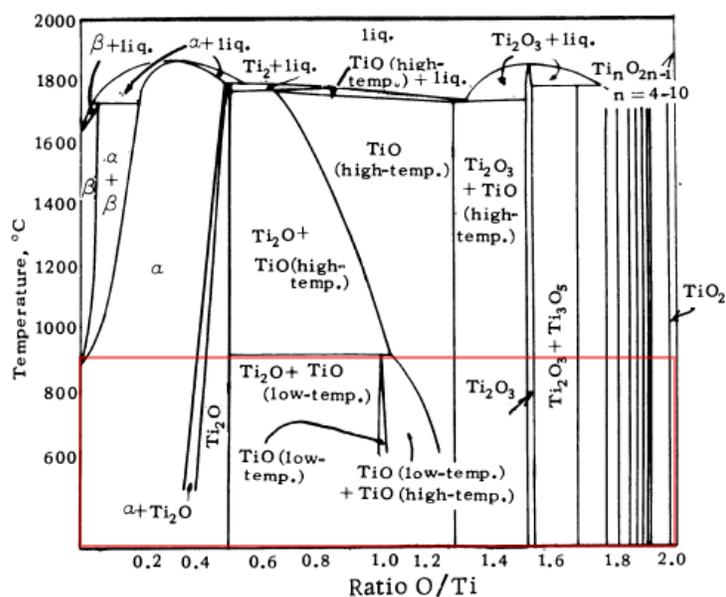


FIGURE 1.2.3 – Diagramme de phase Ti – O. Les valeurs dans la gamme de température explorée au cours de cette étude sont encadrées en rouge [61].

Le changement de couleur du TiO<sub>2</sub> est attribué aux modifications des bandes d'absorption dans le visible, induites par la création des lacunes d'O/Ti interstitiels. À mesure que ces lacunes augmentent, le cristal passe du blanc transparent au bleuté pour aboutir au noir dans sa forme la plus réduite. La résistance électrique, diminue quand le cristal se réduit, comportement caractéristique d'un semi-conducteur avec des défauts, créant de nouveaux niveaux d'énergie accessibles pour les électrons de la bande de valence. Un lien semi-quantitatif entre stœchiométrie - déduite à partir de la densité de défaut et leurs types - et la couleur ainsi que la résistance a été établi par Li et coll. [41]. Les mesures de résistivité  $\rho$  ont été faites sur des cubes de rutile ayant subi diverses conditions de recuit. En particulier :

- pour un cristal blanc transparent recuit et réoxydé à l'air à environ 1180 °C,  $\rho \approx 2000 \Omega \cdot \text{cm}$  ;
- pour un cristal bleu clair peu réduit recuit environ une heure à environ 1080 °C,  $\rho \approx 100 \Omega \cdot \text{cm}$ .

Il est donc possible d'estimer le degré d'oxydation du rutile en observant sa couleur et en mesurant sa résistance.

### 1.2.3 Réoxydation de la surface

En science des surfaces, le procédé de bombardement ionique suivi d'un recuit est une étape obligée dans la préparation UHV d'une surface utilisée comme substrat pour la croissance de NPs. Dans le cas du rutile, la morphologie et la stœchiométrie de la surface obtenue dépendent fortement de l'état d'oxydation du massif, mais aussi des conditions de température et de pression appliquées.

Typiquement, un bombardement de plusieurs minutes affecte la surface sur quelques dizaines de nm. Il permet d'éliminer de la surface les dépôts présents. En même temps il favorise, sur cette échelle de profondeur, la formation de sous-oxydes (plus faibles en oxygène) de type  $Ti_aO_b$  où  $b/2 \leq a \leq b$ . Il est admis [14] que, pendant un bombardement, la surface de rutile (110) montre une préférence pour la perte d'atomes d'oxygène.

Il a aussi été rapporté [23, 42, 41] que la stœchiométrie de cette zone de TiO<sub>2</sub> bombardée peut être restaurée par un recuit. La réoxydation de la surface consiste en l'augmentation du rapport O/Ti ramenant les valeurs de  $a$  et  $b$  à respectivement 1 et 2. L'étude faite sur des cristaux quasi-stœchiométriques par suivi isotopique par Henderson et coll. [23] a montré que, parmi les mécanismes imaginés lors de recuits en UHV, c'est la migration d'ions  $Ti^{3+}$  de surface vers le volume qui se produit majoritairement (voir figure 1.2.4). De leur côté, sans statuer sur l'un (O) ou l'autre (Ti) de ces migrations d'ions, Diebold et coll. [14] recommandent, en travaillant sur des monocristaux légèrement bleutés, de faire des cycles de bombardement puis recuit sous O<sub>2</sub>, car en suivant ce protocole ils obtiennent des reconstructions  $(1 \times 1)$  stœchiométriques d'après leurs mesures en STM. En effet, ils ont mis en évidence que la reconstruction de surface obtenue par ces recuits dépend de l'état de réduction du volume [41]. Lorsque le cristal est proche de la stœchiométrie en volume, la reconstruction  $(1 \times 1)$  survient après recuit sous O<sub>2</sub> ou UHV. Lorsque le cristal est réduit en volume, cette reconstruction s'accompagne de la reconstruction  $(1 \times 2)$  ou par des formes plus complexes, telles des rosettes ou îlots de TiO<sub>2</sub>. Ces variations de structure des derniers plans sont attribuées à la différence de taux d'arrivée des Ti de la sub-surface vers la surface, taux dépendant de la densité de défauts. De faibles taux produisent une croissance par avancée de bord de marche (2D), tandis que de plus forts taux produisent des nucléations sur les terrasses (3D). Afin de

conserver un volume stœchiométrique, il paraît donc souhaitable de recuire sous O<sub>2</sub>.

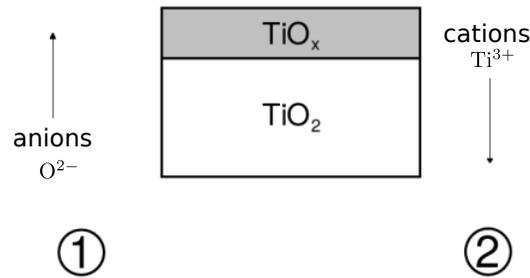


FIGURE 1.2.4 – Schéma des mécanismes possibles de diffusion de charges entre les ions de la surface bombardée (TiO<sub>x</sub>) et le massif (TiO<sub>2</sub>) durant un recuit sous UHV : ① migration des anions O<sup>2-</sup> vers la surface ou ② migration des cations Ti<sup>3+</sup> vers le volume ; adaptée de [23].

## 1.2.4 Propriétés optiques

Rappelons que la polarisation d'un matériau par un champ électrique externe  $\mathbf{E}$  est accompagnée d'un champ de polarisation électrique  $\mathbf{P}$  [26].  $\mathbf{P}$  est reliée à  $\mathbf{E}$  par la susceptibilité diélectrique  $\chi$  et la somme des champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{P}$  définit l'induction électrique  $\mathbf{D}$ , reliée à  $\mathbf{E}$  par la permittivité diélectrique  $\epsilon$  :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad \mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E} \quad (1.2.3)$$

Par définition (1.1.2), l'indice optique  $N$  est égal à  $\sqrt{1 + \chi}$ .

La polarisation des charges dans un matériau dépend de sa symétrie structurale. Le dioxyde de titane, par sa symétrie quadratique, est un matériau anisotrope où l'indice  $N$  décrivant les phénomènes optiques dépend de la direction du champ incident ( $N$  est un tenseur). Pour le TiO<sub>2</sub> (110), un champ électrique se propageant dans la direction  $[001]_v$ , direction de l'axe optique du TiO<sub>2</sub> (110), voit un indice  $N = N_o$  (valeur ordinaire) et se propagera sans déformation. Pour toute autre direction d'incidence, le champ voit un indice dépendant de cette direction et de son état de polarisation. Lors de la traversée du matériau, le faisceau est séparé en deux : c'est le phénomène de biréfringence. Dans le TiO<sub>2</sub>, une valeur particulière d'indice  $N = N_e$  (valeur extraordinaire) est celle des directions perpendiculaires à l'axe optique. Les indices optiques ordinaires et extraordinaires du dioxyde de titane (rutile) sont tracés

figure 1.2.5 à partir des mesures expérimentales de Jellison et coll. [27].

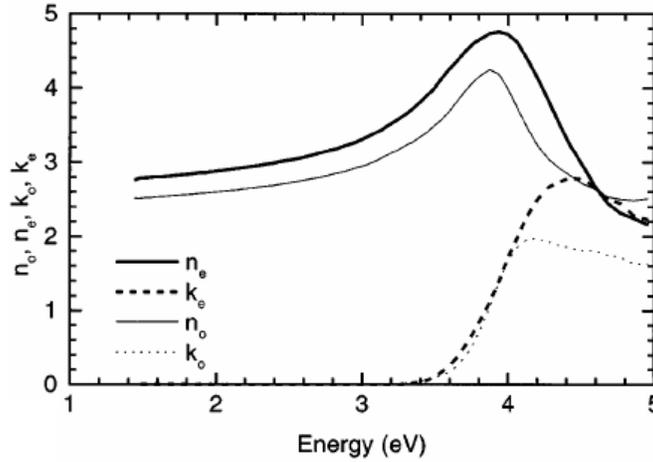


FIGURE 1.2.5 – Indices optiques extraordinaire (e) et ordinaire (o) du rutile. Les parties réelles sont notées  $n$  et les parties imaginaires  $k$  [27].

#### 1.2.4.1 Transmission et réflexion à l'interface entre deux milieux

Afin de voir les spécificités de la réflexion de la lumière par le dioxyde de titane, nous définissons les concepts de transmission et réflexion d'onde électromagnétique à l'interface entre deux milieux. L'onde plane monochromatique, décrivant un champ électrique se propageant dans un milieu d'indice  $N$  en fonction de la position  $\mathbf{r}$  et du temps  $t$ , peut s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{u}_E E \exp \left[ i \frac{\omega}{c} (N \mathbf{u}_k \cdot \mathbf{r} - ct) \right] \quad (1.2.4)$$

où  $\mathbf{u}_E$  est le vecteur unitaire de la direction du champ,  $E$  son amplitude,  $\omega$  sa pulsation,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide,  $\mathbf{u}_k$  le vecteur unitaire portant le vecteur d'onde.

Supposons que cette onde arrive à l'interface entre un milieu d'indice optique  $N_a$  et un milieu d'indice optique  $N_s$ , tels que représentés sur la figure 1.2.6.

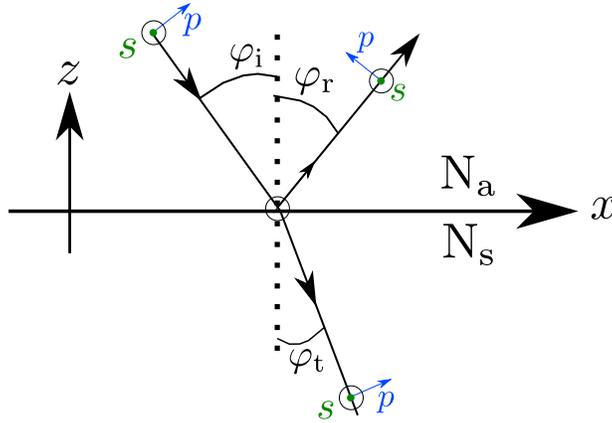


FIGURE 1.2.6 – Géométrie pour la déduction des relations de Fresnel.

Le système est supposé invariant selon la direction  $y$ . Les champs électriques incident (i), réfléchi (r) et transmis (t) peuvent s'écrire :

$$\mathbf{E}_{i/r/t}(x, z, t) = \mathbf{u}_{E_{i/r/t}} E_{i/r/t} \exp [i (k_{x,i/r/t} x + k_{z,i/r/t} z - \omega t)] \quad (1.2.5)$$

On appellera plan d'incidence le plan défini par la direction du faisceau incident et la normale à l'interface.

Le rayonnement électromagnétique est transverse. L'oscillation de l'amplitude du champ électrique peut être décomposée sur la base de deux états de polarisation : polarisation  $s$ , où le champ électrique oscille perpendiculairement au plan d'incidence (direction  $y$  dans notre description), et polarisation  $p$ , où le champ électrique oscille dans ce même plan.

L'angle de réflexion  $\varphi_r$  est égal à l'angle d'incidence, et l'angle de réfraction  $\varphi_t$  peut être déduit [26] de la loi de Snell-Descartes avec des indices de réfractifs complexes :

$$N_a \sin \varphi_i = N_s \sin \varphi_t \quad (1.2.6)$$

Dans le cas de la polarisation  $s$ , les conditions de bord impliquent que la composante  $y$  du champ électrique et la composante  $z$  du champ magnétique soient continues. Pour la polarisation  $p$ , ce sont la composante  $x$  du champ électrique et la composante  $y$  du champ magnétique qui sont continues. Le

champ magnétique étant proportionnel à  $\mathbf{k} \wedge \mathbf{E}$ , ces relations s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 \text{polarisation } s : \quad & E_i + E_r = E_t \quad \text{et} \quad -E_i N_a \cos \varphi_i + E_r N_a \cos \varphi_r = E_t N_s \cos \varphi_t \\
 \text{polarisation } p : \quad & E_i \cos \varphi_i + E_r \cos \varphi_r = E_t \cos \varphi_t \quad \text{et} \quad E_i N_a - E_r N_a = E_t N_s \quad (1.2.7)
 \end{aligned}$$

En utilisant  $\varphi_i = \varphi_r$  il est possible d'obtenir les coefficients de Fresnel de réflexion  $r$  et de transmission  $t$  pour les polarisations  $s$  et  $p$ . En particulier :

$$r_s = \left( \frac{E_r}{E_i} \right)_s = \frac{N_a \cos \varphi_i - N_s \cos \varphi_t}{N_a \cos \varphi_i + N_s \cos \varphi_t} \quad r_p = \left( \frac{E_r}{E_i} \right)_p = \frac{N_a \cos \varphi_t - N_s \cos \varphi_i}{N_s \cos \varphi_i + N_a \cos \varphi_t} \quad (1.2.8)$$

$$t_s = \left( \frac{E_t}{E_i} \right)_s = \frac{2N_a \cos \varphi_i}{N_a \cos \varphi_i + N_s \cos \varphi_t} \quad t_p = \left( \frac{E_t}{E_i} \right)_p = \frac{2N_a \cos \varphi_i}{N_s \cos \varphi_i + N_a \cos \varphi_t} \quad (1.2.9)$$

Ces résultats sont utilisés dans le calcul de la réflectance  $\mathcal{R}$  et de la transmittance  $\mathcal{T}$  définis comme :

$$\mathcal{R}_{s,p} = |r_{s,p}|^2 \quad \mathcal{T}_{s,p} = \frac{N_s \cos \varphi_t}{N_a \cos \varphi_i} |t_{s,p}|^2 \quad (1.2.10)$$

Remarquons qu'expérimentalement on mesure une intensité  $I$ , proportionnelle au carré du module de l'amplitude du champ électrique.

L'équation (1.2.6) permet de déterminer l'angle de Brewster  $\varphi_B$  pour lequel la lumière réfléchie et la lumière transmise possèdent des propriétés de polarisation particulière : à cet angle la proportion de lumière incidente polarisée  $p$  réfléchie est nulle, dans le cas d'un milieu non absorbant à la longueur d'onde considérée.  $\varphi_B$  est donné par :

$$\varphi_B = \arctan \left[ \frac{\text{Re}(N_s)}{\text{Re}(N_a)} \right] \quad (1.2.11)$$

Sa valeur en fonction de la longueur d'onde dans le cas du TiO<sub>2</sub> est tracé figure 1.2.7a, à partir des valeurs de la référence [27]. Que ce soit pour l'indice ordinaire ou extraordinaire, la valeur de  $\varphi_B$  est autour de 70° dans la gamme [400 – 900] nm. La réflectance à 588 nm tracée en fonction de l'angle

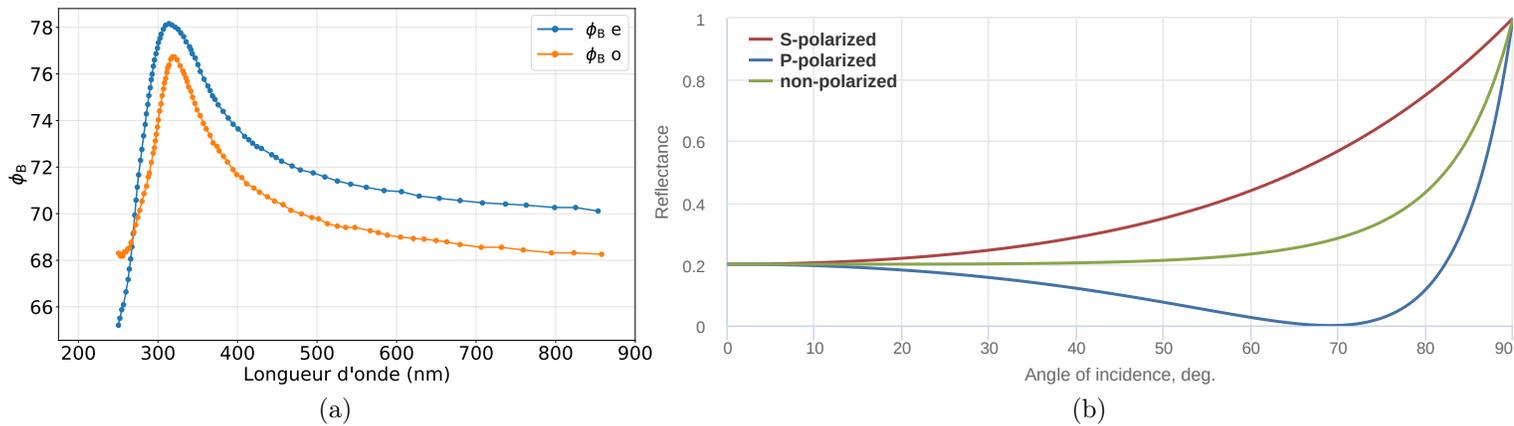


FIGURE 1.2.7 – Angle de Brewster pour le TiO<sub>2</sub>. (a) angle de Brewster du dioxyde de titane en fonction de la longueur d'onde pour l'indice extraordinaire (bleu) et ordinaire (orange). (b) Réflectance à 588 nm en fonction de l'angle d'incidence et selon la polarisation incidente dans le cas ordinaire, tiré de [53].

d'incidence, figure 1.2.7b, met en évidence qu'en polarisation  $p$  la réflectance diminue avec l'angle, pour s'annuler à la valeur de Brewster.

### 1.3 Nanoparticules d'or sur TiO<sub>2</sub> (110) : propriétés structurales

Nous décrivons dans cette section les informations structurales du système Au/TiO<sub>2</sub> issues de la littérature.

L'or massif cristallise dans la structure cubique face centrée (CFC)  $Fm\bar{3}m$  [1, 45]. Sa maille est représentée figure 1.3.1. Dans le cas de très petites NP les formes icosaédriques et décaédriques sont possibles [71]. Cependant, l'ordre cristallin retrouve la structure CFC du massif [60] au-delà de la taille du nanomètre.

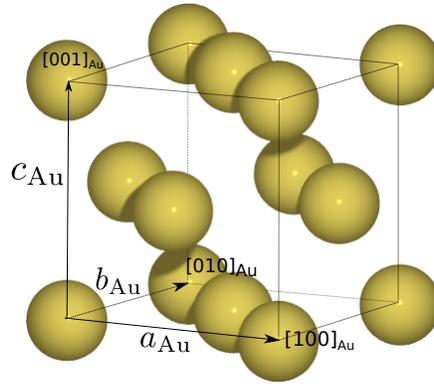


FIGURE 1.3.1 – Maille de l’or : les vecteurs de bases  $\mathbf{a}_{\text{Au}}$ ,  $\mathbf{b}_{\text{Au}}$ , et  $\mathbf{c}_{\text{Au}}$  sont respectivement portés par les directions  $[100]_{\text{Au}}$ ,  $[010]_{\text{Au}}$  et  $[001]_{\text{Au}}$ .

Le paramètre de maille du massif est :

$$a_{\text{Au}} = 4,078 \text{ \AA} \quad (1.3.1)$$

Quand on fait croître des NP sur un cristal, elles peuvent avoir tendance à s’orienter selon des directions privilégiées, à la différence par exemple d’un substrat amorphe. Les mesures de diffraction par une assemblée de NP supportées font ressortir les relations épitaxiales moyennes des NP par rapport au substrat. L’orientation de NP d’or sur du TiO<sub>2</sub> (110) a été étudiée par différents groupes et résumé par Cosandrey, avec différentes méthodes de préparation de surface, différents types de substrat (poudres, monocristaux, massif) et types de dépôt (MBE (*molecular beam epitaxy*), déposition-précipitation, implantation) (table 1 de la réf. [10]). Remarquons que, dans les études évoquées, plusieurs auteurs recuisent les échantillons après avoir déposé l’or, ceci afin d’observer des épitaxies plus marquées. Ils ont montré que les axes de l’or  $\langle 110 \rangle$  ont tendance à s’aligner avec la direction  $[001]_{\text{v}}$  du dioxyde de titane. Cela peut être attribué à la forte anisotropie de la surface  $(1 \times 1)$  avec ses rangées d’oxygène pontant - ou de tranchées dans le cas  $(1 \times 2)$  - le long de cette direction [10]. Des études DFT [55, 56] indiquent que les petits agrégats d’or nucléent préférentiellement dans les lacunes d’oxygène pontant, en s’alignant ainsi avec  $[001]_{\text{v}}$ . De plus, le désaccord de maille entre  $\langle 110 \rangle_{\text{Au}}$  et  $[001]_{\text{v}}$  est faible comparé aux autres configurations [50]. À partir de là, les nanocristaux peuvent croître selon diverses orientations autour

de cet axe fixe.

La direction de croissance  $[111]_{\text{Au}}$  - les plans (111) de l'or sont parallèles aux plans (110) du dioxyde de titane - est la plus communément observée quelles que soient les méthodes de préparation de surface et de dépôt. Dans le cas des études sur monocristaux [36, 12], la direction  $[112]_{\text{Au}}$  a aussi été mise en évidence. Les deux axes de croissance sont représentés sur la figure 1.3.2. Rappelons que connaître un axe de l'or dans le plan de la surface du substrat (par exemple  $\langle 110 \rangle_{\text{Au}} \parallel [001]_{\text{v}(\text{TiO}_2)}$ ), et un axe de l'or perpendiculaire à la surface (par exemple l'axe de croissance  $[111]_{\text{Au}}$ ) suffisent à définir une épitaxie.

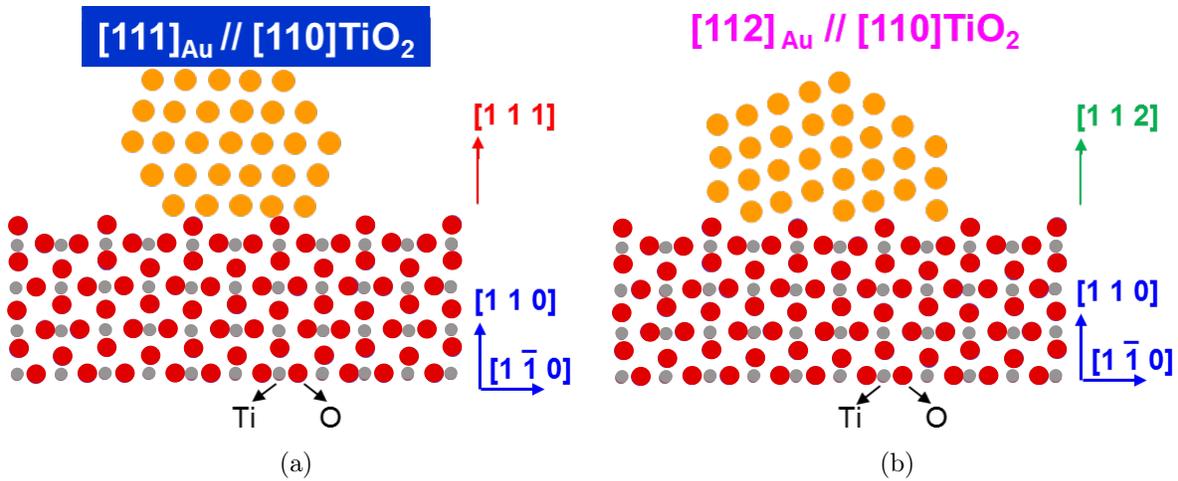


FIGURE 1.3.2 – Schéma des directions de croissances (a) direction  $[111]_{\text{Au}}$  et (b) direction  $[112]_{\text{Au}}$  de NP d'or sur une surface de TiO<sub>2</sub> (110).

Des clichés de croissance de NP d'or TiO<sub>2</sub> (110) en microscopie (TEM) sont montrés sur la figure 1.3.3. Concernant la croissance selon  $[111]_{\text{Au}}$ , le substrat est un cristal de TiO<sub>2</sub> (110) qui a été aminci par polissage mécanique et bombardement d'Ar<sup>+</sup>. Il a été recuit à 873-1073K à l'air pendant 4h avant de déposer l'au par PVD (*physical vapor deposition*), puis enfin recuit à l'air à 573 – 673 K après dépôt, avant mesures [2]. Pour le cliché de croissance  $[112]_{\text{Au}}$ , les auteurs sont partis d'une surface stœchiométrique de TiO<sub>2</sub> (110) qu'ils ont recuit sous UHV à 770 K avant dépôt. Ils mentionnent qu'ils attendent 10 à 20 % de lacunes d'oxygènes en surface [10]. La croissance  $[111]_{\text{Au}}$  est plutôt attribuée aux surfaces stœchiométriques (1 × 1), tandis que les conditions d'apparition de la  $[112]_{\text{Au}}$  dépendraient de la température de dépôt ou de la concentration en défauts de surface [12]. Une explication encore

suggérée concernant l'observation de la présence simultanée de ces deux directions est que leurs énergies interfaciales Au/TiO<sub>2</sub> sont proches [10].

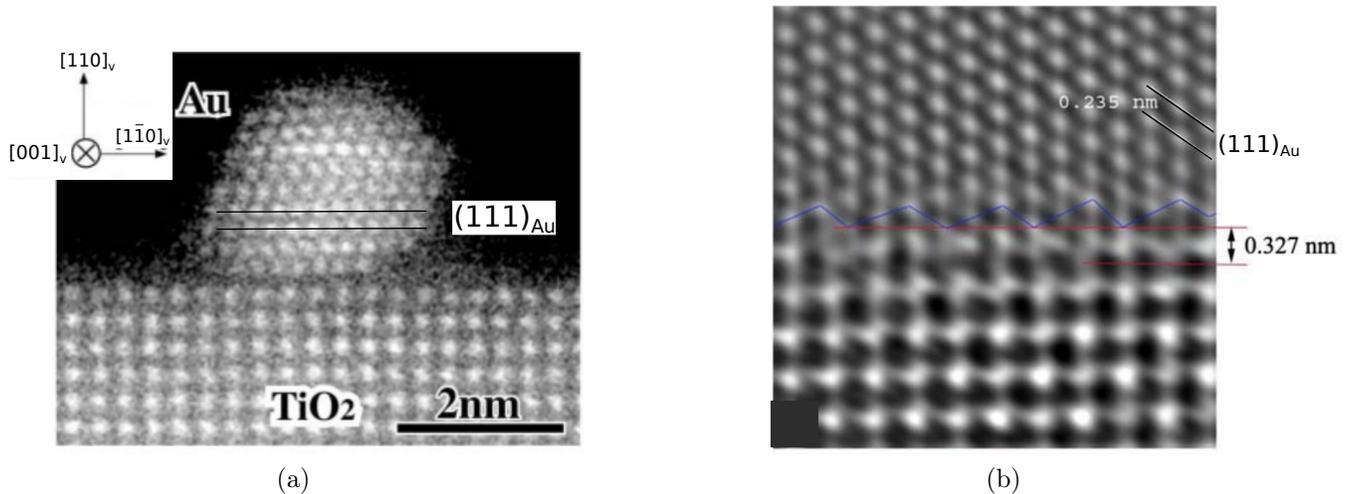


FIGURE 1.3.3 – (a) Cliché HAADF-STEM selon  $[001]_v$  d'une croissance  $[111]_{Au} \parallel [110]_{TiO_2}$ ; extraite de [2]. (b) Cliché HRTEM d'une croissance  $[112]_{Au} \parallel [110]_{TiO_2}$ ; en bleu est tracé la limite des atomes d'Au avec ceux du TiO<sub>2</sub>; extraite de [10].

Ces deux épitaxies ne sont pas les seules observées et certains groupes ont même trouvé un ordre épitaxial assez faible [51, 11]. Ainsi, Akita et coll. [2] rapportent qu'après dépôt à température ambiante (sans recuit), la plupart des agrégats croissent préférentiellement le long des marches en surface avec des orientations assez quelconques (voir figure 1.3.4). Notons tout de même que les clichés de bords de marche présentés dans la réf. [2] sont orienté selon  $[001]_v$ . Ces exemples montrent que les épitaxies dépendent donc sensiblement des substrats.

Remarquons de plus que, même en chambres UHV, la présence d'éléments étrangers telles les molécules d'eau peut encore influencer sur la nucléations des NP, comme cela a été mis en évidence dans une étude [25] liants mesures STM et calculs DFT montrant l'effet favorable de groupes hydroxyles sur l'adsorbition de l'or.

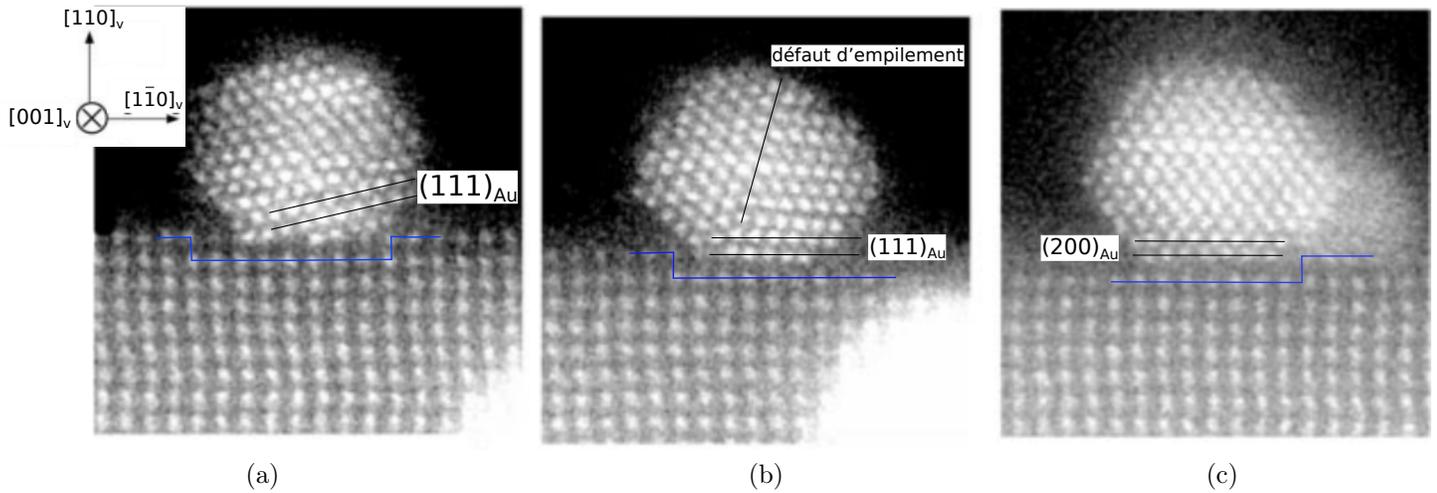


FIGURE 1.3.4 – Clichés HAADF-STEM selon  $[001]_v$  de croissance Au/TiO<sub>2</sub> (110) en bord de marche où (a) les plans (111) sont inclinés de  $15^\circ$ ; (b) un défaut d'empilement est présent; (c) on a une croissance  $[200]_{Au} \parallel [110]_{TiO_2}$ . Les lignes bleues indique la surface de TiO<sub>2</sub>. Images extraites de [2].

## 1.4 Mesure de propriétés optiques de NP sur substrats plans

Lazzari et coll. [35] ont étudié la croissance de NP métalliques supportées sur diélectrique par SDRS (*Surface Differential Reflectance Spectroscopy*), à la fois expérimentalement et théoriquement. Nous effectuons une brève revue de leur approche pour mentionner quelques résultats qui serviront de comparaison avec nos mesures.

La spectroscopie SDRS consiste en la mesure différentielle de l'intensité lumineuse réfléchiée par un échantillon  $\mathcal{R}$ , entre un certain état de la surface à l'instant  $t$  et un état de référence mesuré à l'instant  $t_{ref}$ . Comme nous l'avons vu sous-section 1.2.4.1, le lien entre intensité mesurée et réflectance est direct et l'expression de la grandeur à laquelle on s'intéresse en SDRS, que l'on notera  $\frac{\Delta\mathcal{R}}{\mathcal{R}}$ , est :

$$\frac{\Delta\mathcal{R}}{\mathcal{R}}(t) = \frac{\mathcal{R}(t) - \mathcal{R}(t_{ref})}{\mathcal{R}(t_{ref})} \quad (1.4.1)$$

Une illustration de ces mesures est donnée figure 1.4.1. Nous revenons sur cette technique et la description de l'instrumentation pour la mesure de cette grandeur dans la section 2.2.

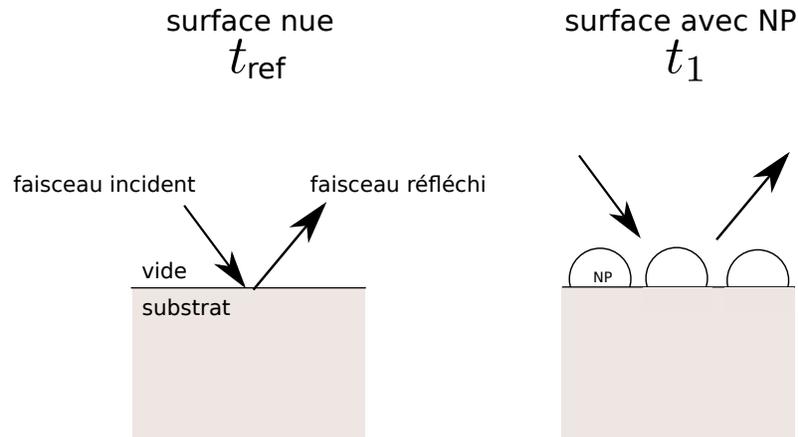


FIGURE 1.4.1 – Exemple de mesure SDRS. À  $t_{\text{ref}}$  le substrat est nu et sert de référence par rapport aux mesures successives. À  $t_1$  de la matière a été déposée à la surface donnant lieu à la formation de NP.

Dans leur étude, ces auteurs ont été pionniers dans la prise en compte d'une géométrie adaptée au fait que les NP sont supportées; en particulier, ils ont considéré une forme de sphère tronquée, très proche de celle mise en évidence lors de la croissance de NP d'or sur TiO<sub>2</sub> par microscopie. Pour décrire les propriétés optiques de ce genre de couches minces, ils utilisent le modèle de Bedeaux et Vlioger [5], qui met en jeu la notion de «champs en excès». Ces champs sont obtenus comme la différence entre les champs réels modifiés par la présence des NP à l'interface substrat/vide et ceux obtenus dans le cas d'une interface abrupte idéale. Cette zone effective est schématisée dans le cas d'un «film» de NP, figure 1.4.2.

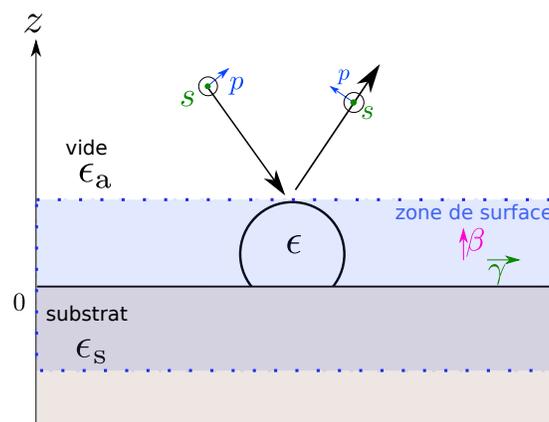


FIGURE 1.4.2 – Schématisation de l'interface vide-substrat avec NP dans le modèle de Bedeaux et Vlioger [5]. La permittivité du vide est  $\epsilon_a$ , celle du substrat est  $\epsilon_s$  et celle de la NP  $\epsilon$ . Une zone de surface est définie à l'interface, ici en bleuté, décrite à l'aide des susceptibilités effectives  $\gamma$  et  $\beta$ .

Les champs «en excès» sont reliés en première approximation à des «susceptibilités interfaciales»  $\gamma$  et  $\beta$  liés respectivement à la polarisation parallèle et perpendiculaire à la surface. Cela permet la description optique de ces NP supportées. Il est alors possible d'exprimer les coefficients de réflexion et de transmission pour les deux états de polarisation  $s$  et  $p$  par des expressions dépendantes de  $\gamma$  et  $\beta$ , de forme plus élaborée que le cas simple (1.2.8,1.2.9) d'une interface plane et abrupte entre deux milieux, et qui s'y ramène lorsque  $\gamma$  et  $\beta$  sont nuls.

Dans l'approximation quasi-statique, la réflectance différentielle peut s'exprimer à partir d'un développement de  $\mathcal{R}_s$  et  $\mathcal{R}_p$  au premier ordre en  $\gamma, \beta$ , menant aux expressions suivantes :

$$\frac{\Delta \mathcal{R}_s}{\mathcal{R}_s} = 4 \frac{\omega}{c} N_a \cos \varphi_i \operatorname{Im} \left[ \frac{\gamma}{\epsilon_s - \epsilon_a} \right] \quad \frac{\Delta \mathcal{R}_p}{\mathcal{R}_p} = 4 \frac{\omega}{c} N_a \cos \varphi_i \operatorname{Im} \left[ \frac{(\epsilon_s - \epsilon_a \sin^2 \varphi_i) \gamma - \epsilon_s^2 \epsilon_a \sin^2 \varphi_i \beta}{(\epsilon_s - \epsilon_a) (\epsilon_s \cos^2 \varphi_i - \epsilon_a \sin^2 \varphi_i)} \right] \quad (1.4.2)$$

avec  $\varphi_i$  l'angle d'incidence et  $N_a$  l'indice optique de l'environnement.

Nous voyons notamment que la susceptibilité parallèle  $\gamma$  est directement reliée à la réflectance de la polarisation  $s$ , tandis que la polarisation  $p$  fait intervenir les susceptibilités parallèle  $\gamma$  et perpendiculaire  $\beta$ . Dans l'approximation quasi-statique,  $\gamma$  et  $\beta$  sont reliées aux composantes moyennes parallèle  $\langle \alpha_{\parallel} \rangle$  et perpendiculaire  $\langle \alpha_{\perp} \rangle$  de la polarisabilité des NP par :

$$\gamma = \rho \langle \alpha_{\parallel} \rangle \quad \beta = \rho \langle \alpha_{\perp} \rangle / \epsilon_a \quad (1.4.3)$$

où  $\rho$  est la densité de NP.

Pour remonter aux susceptibilités interfaciales  $\gamma$  et  $\beta$  de leurs données expérimentales SDRS, Lazzari et coll. ont appliqué un algorithme d'inversion [38] des coefficients de réflexion, basé sur des relations de type Kramers-Kronig. Ces susceptibilités, en fonction de la pulsation  $\omega$ , sont ensuite décomposées par ajustement en somme d'oscillateurs harmoniques amortis :

$$\gamma(\omega) = \gamma_{\text{IB}} + \sum_j f_j \Gamma_j \frac{\sqrt{4\omega_j^2 - \Gamma_j}}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma_j \omega} \quad (1.4.4)$$

La force d'oscillateur  $f_j$ , sa pulsation  $\omega_j$  et son amortissement  $\Gamma_j$  caractérisent les modes d'absorptions du système des NP supportées.  $\gamma_{\text{IB}}$  est le terme décrivant les contributions interbandes.

Ces auteurs ont appliqué cette approche à plusieurs systèmes, en particulier Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) et Au/TiO<sub>2</sub> (110). Nous allons d'abord évoquer l'argent sur dioxyde d'alumine qui nous servira ensuite pour mieux comprendre le cas plus complexe d'Au/TiO<sub>2</sub>. Les partie imaginaires  $\gamma$  et  $\beta$  liées à l'absorption, obtenues après "inversion", sont tracées figure 1.4.3. Sont aussi affichés les ajustements sur la décomposition en oscillateurs (1.4.4). Ils trouvent une contribution négligeable de la partie interbande (vert) dans la gamme où se situent les pics d'absorption, ainsi que deux modes d'absorption parallèles à la surface  $A_{\parallel}$  et  $B_{\parallel}$  pour  $\gamma$ , et deux modes perpendiculaires à la surface  $A_z$  et  $B_z$  pour  $\beta$ .

La comparaison avec des simulations basées sur le modèle de Bedeau et Vlieger, pour des sphères tronquées supportées avec des paramètres correspondant à la situation expérimentale, leur permet une identification de ces modes. En effet, la résolution des équations pour le potentiel intervenant dans ce modèle permet de tracer les cartes équipotentielles correspondantes à chaque mode. Les lignes équipotentielles entourant les sources de champs permettent de caractériser les distributions de charges de polarisation associées à ces modes d'absorption (encarts de la figure (1.4.3)).

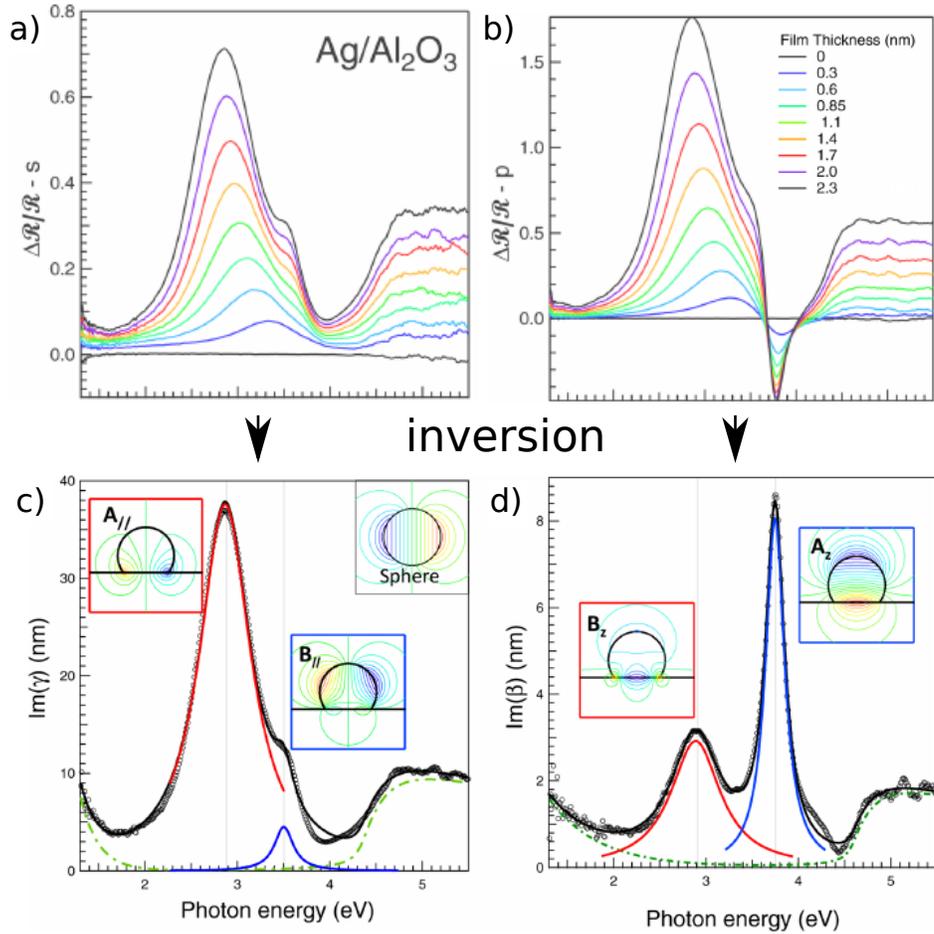


FIGURE 1.4.3 – Modes d’absorptions contribuant aux susceptibilités interfaciales associés aux spectres SDRS mesurés pour Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), extraits de la référence [35]. Spectres SDRS à plusieurs étapes de croissances en polarisation *s* (a), et en polarisation *p* (b); partie imaginaire de  $\gamma$  (c) et de  $\beta$  (d) obtenues par inversion, pour 2, 3 nm d’épaisseur équivalente. Les points expérimentaux sont en noir, les ajustements des modes en traits continus (en noir l’ajustement total) et le fond décrivant les transitions interbandes en trait tireté vert. En encart sont tracées les isopotentielles entourant les sources des champs, correspondant à un mode de vibration donné pour une NP supportée (en encart en haut à droite figure (c) le cas d’une NP sphérique dans le vide).

Dans le cas parallèle, les distributions de charge sont antisymétriques par rapport au plan normal à la figure (1.4.3) et passant par le centre des NP.  $A_{||}$  présente des charges localisées à l’interface vide-NP-substrat tandis que  $B_{||}$  présente des charges localisées aux bords des NP, un peu décalées par rapport à la mi-hauteur, ainsi qu’à l’interface avec le substrat. Dans le cas perpendiculaire, les distributions de charge sont symétriques par rapport à l’axe normal à la surface du substrat passant par le centre d’une

NP.  $A_z$  localise les charges au sommet de la NP et à l'interface avec le substrat, tandis que  $B_z$  présente des charges localisées à l'interface avec le substrat et à la frontière vide-NP-substrat. Les modes  $A$  et  $B$  ont respectivement un caractère dipolaires et quadripolaires.

Les valeurs en énergie des modes sont compilées dans le tableau 1.4.1 pour des grandes quantités nominale de matière déposée, 2,3 nm dans le cas de l'argent et 1,7 nm dans le cas de l'or. Notons que dans leur modélisation les auteurs ignorent en partie les effets de taille.

systemes \ modes (eV)	$A_{  }$	$B_{  }$	$A_z$	$B_z$	vide	enterré
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9	3,6	3,5	3,1	3,5	2,9
Au/TiO <sub>2</sub>	1,9		2,5		2,43	1,9

TABLE 1.4.1 – Valeurs en énergie des principaux modes d'absorption identifiés pour Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) et d'Au/TiO<sub>2</sub> (110) (voir figures 6 et 10 de la référence [35], et figures 1.1.4 et 1.1.6).

La position en énergie du mode parallèle dominant  $A_{||}$  est proche de celle de la configuration NP enterrée dans Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenue par Cottancin et coll. (figure 1.1.6). La position en énergie de  $B_{||}$  est elle proche d'une NP dans le vide [29]. Pour les modes perpendiculaires, on observe un comportement différent. Le mode dominant  $A_z$  est plus proche de la valeur d'une NP dans le vide, tandis que le mode  $B_z$  est plus proche de la fréquence de celle d'une NP enterrée dans Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les auteurs ont aussi réalisé des mesures de croissance de l'or sur dioxyde de titane Au/TiO<sub>2</sub> (110), préparé de manière réduite (bombardement Ar<sup>+</sup> d'énergie cinétique 800 eV et recuits ultravides  $\geq$  800 °C). Ils parviennent à appliquer leur procédure itérative d'inversion pour remonter à  $\gamma$ , mais rapportent des problèmes de convergence dans le cas de  $\beta$ . Ils peuvent alors seulement utiliser des simulations pour l'analyse de ces modes. Ils relèvent que dans ce dernier cas l'analyse des résultats se complexifie. En effet, comme nous l'avons mentionné dans les sous-sections précédentes, la partie interbande de l'or est non-négligeable dans la gamme où se situent les résonances plasmons. De plus le TiO<sub>2</sub> a son gap ( $\approx$  3 eV) dans cette même gamme. Les auteurs évoquent encore l'interface métal/semi-conducteur et les transferts de charges possibles entre l'or et le dioxyde de titane comme source de modification des spectres optiques.

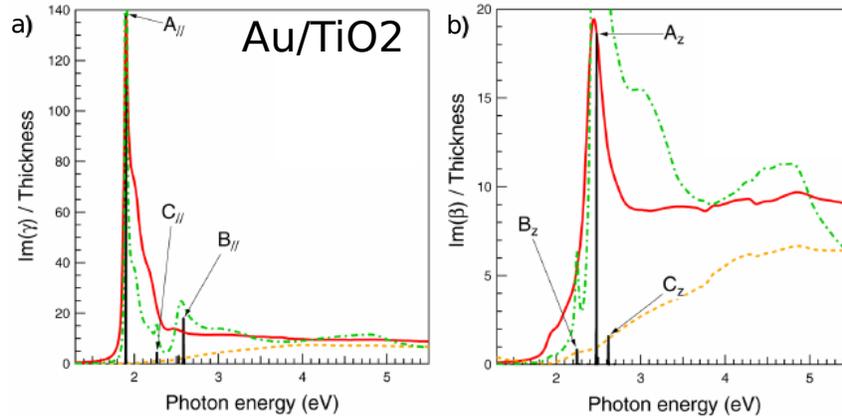


FIGURE 1.4.4 – Modes d’absorptions contribuant aux susceptibilités interfaciales pour Au/TiO<sub>2</sub>, extraits de la référence [35]. (a) partie imaginaire de  $\gamma$  rapporté à l’épaisseur équivalente obtenue par simulation et (b) partie imaginaire de  $\beta$  [37]. En rouge la contribution totale de la fonction diélectrique de l’or, en vert seulement une fraction (25%), et en orange seulement la partie interbande. Les traits noirs repèrent la position et l’amplitude des modes d’absorption.

La partie imaginaire de  $\gamma$  et celle de  $\beta$ , sont tracées respectivement figure 1.4.4-a figure 1.4.4-b. Les auteurs déterminent un mode dominant  $A_{\parallel}$  dans le cas parallèle et un mode dominant  $A_z$  dans le cas perpendiculaire. Leurs représentations en terme d’équipotentielles sont semblables à leurs homologues pour Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De la même manière que pour Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la position en énergie de  $A_{\parallel}$ , tableau 1.4.1, est proche du cas de NP enterrée dans du TiO<sub>2</sub> (figure 1.1.4) et la valeur de  $A_z$  se rapproche du cas NP dans le vide (figure 1.1.4). Remarquons que sa magnitude est faible en comparaison de  $A_{\parallel}$ .

En résumé, Lazzari et coll. ont ainsi proposé une caractérisation de la réponse optique pendant la croissance de NP sur substrats monocristallins suivie par SDRS à l’aide d’une décomposition spectrale des modes d’absorption. Les deux cas évoqués ici d’Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d’Au/TiO<sub>2</sub> font ressortir une tendance où un champ de polarisation  $s$  excite un mode principal parallèle à la surface, d’énergie proche du cas de NP enterrée dans une matrice du même matériau que le substrat. Un champ de polarisation  $p$  excite lui aussi le mode parallèle, mais en plus induit un mode perpendiculaire dont la fréquence est plus proche de celle du vide.

L’étude théorique faite par Lermé et coll. [39] sur la réponse optique des NP particules d’or sphériques

à l'approche de substrats modèles en fonction de l'indice optique  $N$  ne voit pas de variation de la position du pic plasmon de l'or, quelque soit l'indice du substrat diélectrique, contrairement aux observations. La comparaison avec l'étude présentée ici met ainsi en évidence le rôle majeur de la géométrie de sphère tronquée sur la position des résonances plasmons.



# Chapitre 2

## Techniques expérimentales

### 2.1 Caractérisation structurale et morphologique des NP par rayonnement synchrotron

#### 2.1.1 Incidence rasante des rayons X

Nous abordons dans ce chapitre les méthodes expérimentales utilisées dans cette thèse. Lorsqu'il y a lieu, des concepts théoriques de base, notamment pour la diffusion de rayons X, sont présentés. Commençons par rappeler l'intérêt de travailler en incidence rasante dans les mesures de diffusion de rayons X sur les surfaces.

Pour notre étude, la longueur d'onde du faisceau incident est  $\lambda \approx 0,67 \text{ \AA}$ . À cette longueur d'onde, les phénomènes d'absorption par le dioxyde de titane ou l'or sont négligeables. L'indice optique dans la gamme des rayons X est légèrement inférieur à 1 :  $N_s = 1 - \delta$ ,  $\delta$  étant de l'ordre de  $10^{-5}$ . D'après les lois de l'optique, à cette longueur d'onde il existe un angle d'incidence critique  $\alpha_c$  au-dessous duquel il y a réflexion totale du faisceau incident. Pour un angle d'incidence voisin de l'angle critique, seule une onde évanescente pénètre dans le matériau. La longueur de pénétration dans le matériau est minimale et optimise par conséquent la proportion de signal provenant de la surface. Notre objet d'étude étant des NP supportées, nous avons donc intérêt à nous placer dans cette configuration. Pour nos expériences,

nous avons choisi un angle d'incidence  $\alpha_i = 0,13^\circ$ , correspondant à l'angle critique du  $\text{TiO}_2(110)$  à  $\lambda \approx 0,67 \text{ \AA}$ .

Précisons que la surface dite optique d'un monocristal est le plan qui définit l'interface entre le matériau et l'environnement ultra-vide. La surface dite réticulaire est quant à elle définie par l'orientation du plan (110) de  $\text{TiO}_2$ . En première approximation nous pourrions les confondre. En réalité il peut exister un petit angle entre ces deux surfaces appelé angle de coupe ( $< 1^\circ$ ) : si nécessaire, nous les spécifierons dans les sections suivantes.

### 2.1.2 GISAXS et GIXD dans le réseau réciproque du $\text{TiO}_2(110)$

Présentons maintenant les grandes lignes de la diffusion élastique en incidence rasante aux petits (GISAXS) ou aux grands angles (GIXD). Expérimentalement nous avons accès à l'intensité diffusée par l'échantillon. Elle dépend du transfert d'impulsion  $\mathbf{q}$  défini par :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \quad (2.1.1)$$

où  $\mathbf{k}_i$  est le vecteur d'onde du flux de rayons X arrivant sur l'échantillon, et  $\mathbf{k}_f$  celui du flux réfléchi par l'échantillon en direction du détecteur.

Pour un réseau R défini par trois vecteurs  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ , et  $\mathbf{c}$ , le réseau réciproque  $R^*$  est le réseau défini par les trois vecteurs de bases  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{c}^*$  tels que :

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{(\mathbf{b} \wedge \mathbf{c})}{V} \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{(\mathbf{c} \wedge \mathbf{a})}{V} \quad \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b})}{V} \quad V = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}) \quad (2.1.2)$$

Tout point de l'espace réciproque peut s'écrire sous la forme :  $x\mathbf{a}^* + y\mathbf{b}^* + z\mathbf{c}^*$  où  $x, y, z \in \mathbb{R}$ . Quand  $x, y, z$  sont entiers et correspondent au réseau réciproque, on note en cristallographie ces coefficients  $h, k, \ell$ . Par la suite on utilisera cette notation, que les coefficients soient entiers ou non.

À partir du réseau de surface du  $\text{TiO}_2(110)$  défini section 1.2, le réseau réciproque est défini par les vecteurs  $\mathbf{a}_s^*$ ,  $\mathbf{b}_s^*$ ,  $\mathbf{c}_s^*$  de module :

$$a_s^* = 2,141 \text{ \AA}^{-1} \quad b_s^* = c_s^* = 0,9671 \text{ \AA}^{-1} \quad (2.1.3)$$

L'exploration de l'espace réciproque permet de caractériser les échantillons au travers de l'analyse de l'intensité diffusée en fonction du vecteur  $\mathbf{q}$ . L'intensité mesurée varie dans l'espace réciproque et est particulièrement importante au niveau des pics de Bragg générés par un ordre cristallin, qui crée des interférences constructives des ondes diffusées. Les trois principaux «objets» que nous étudions avec les rayons X dans l'espace réciproque sont schématisés figure 2.1.1.

Lorsque la gamme de  $q$  est  $\approx [10; 100] \text{ nm}^{-1}$ , nous pouvons étudier la diffraction par les plans atomiques du cristal. En pratique, cela correspond à placer le détecteur aux grands angles (voir figure 2.1.5). Les positions des pics de Bragg du substrat se trouvent aux coordonnées  $h, k, \ell$  entières (nous sommes dans le repère du  $\text{TiO}_2$ ) et caractérisent sa structure. Ils sont représentés par des points rouges sur la figure 2.1.1. Ces pics sont intenses et étroits de par la taille millimétrique du substrat cristallin. Les pics de Bragg dus à la diffusion par les nanoparticules se trouvent en des valeurs  $h, k, \ell$  fractionnaires, dépendant de leur structure (taches bleues sur la figure 2.1.1). Ils sont plus larges comparés aux pics de Bragg du substrat car l'échelle d'ordre cristallin est là nanométrique.

La diffusion diffuse rencontrée autour des pics de Bragg donne des informations sur le degré d'ordre dans le système étudié. Un cas particulier est la diffusion diffuse autour de l'origine de l'espace réciproque, encore qualifiée de diffusion centrale (zone jaune sur la figure 2.1.1). Ce domaine est contenu entre le faisceau direct et les premiers pics de diffraction ( $\approx [10^{-5}; 10] \text{ nm}^{-1}$ ). Cette gamme est atteinte lorsque le rayonnement émergent fait un petit angle avec la surface de l'échantillon. Cette diffusion provient essentiellement des variations spatiales de la densité électronique ; elle caractérise une éventuelle structuration de la matière au-delà de l'échelle interatomique, telles les assemblées de nanoparticules supportées.

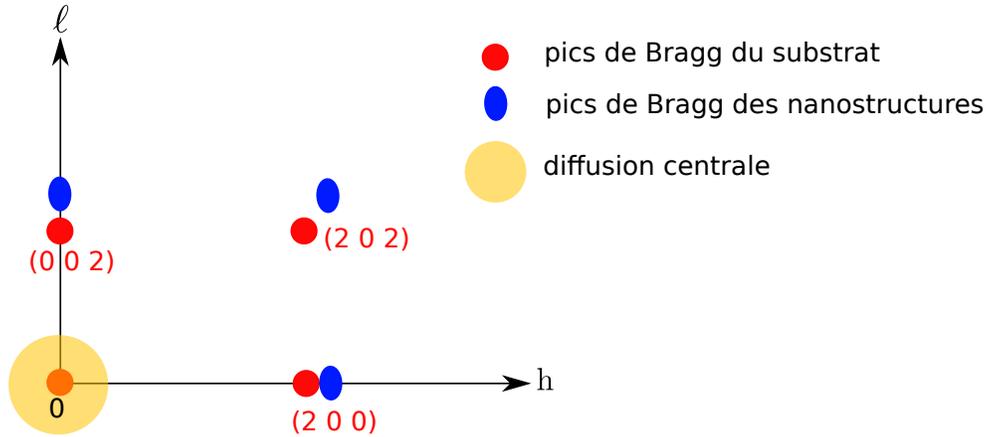


FIGURE 2.1.1 – Schéma de l’intensité diffusée par une surface de  $\text{TiO}_2$  (110) supportant des nanoparticules d’or ; plan perpendiculaire à la surface de l’espace réciproque en  $k = 0$ . Les diffusions bleues et rouges sont étudiées par la technique GIXD ; le jaune par la technique GISAXS.

### 2.1.3 Intensité GIXD

Revenons sur les concepts sous-jacents à l’interprétation de l’intensité observée en GIXD. En diffraction X, l’intensité diffusée élastiquement  $I_e$  peut généralement se calculer dans l’approximation de Born [3]. Elle considère que l’onde diffusée est le produit d’une seule interaction entre l’onde incidente et le diffuseur (on verra que cette approximation n’est plus valide en GISAXS). L’intensité diffractée est proportionnelle au module au carré de l’amplitude de diffusion, cette dernière correspondant à la transformée de Fourier (T.F.) de la densité de charge électronique du diffuseur.

1. Dans le cas d’un atome, l’amplitude  $f^0$  (facteur de forme atomique) est donnée par :

$$f^0(\mathbf{q}) = \int_V d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \tag{2.1.4}$$

où  $\rho$  est la densité de charge électronique et  $V$  un volume contenant l’atome.

2. Pour quelques atomes, en supposant que les densités électroniques atomiques soient indépendantes, l’amplitude de diffusion  $f_m$  associée est simplement la somme sur ces atomes. Ainsi pour

une maille élémentaire d'atomes indexés par  $j$  nous avons :

$$f_m(\mathbf{q}) = \sum_j f_j^0(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (2.1.5)$$

Pour un système cristallin, où la périodicité concerne la maille élémentaire, l'amplitude de diffusion  $f_{\text{cris}}$  est :

$$f_{\text{cris}}(\mathbf{q}) = \sum_p f_m(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_p} \quad (2.1.6)$$

où  $p$  indexe les mailles du cristal. Lors de l'itération, la somme  $\sum_p$  pour une direction d'un vecteur de base de la maille élémentaire, disons  $\mathbf{a}$ , produit dans l'expression (2.1.6) un terme :

$$\sum_{p_a=1}^{N_a} e^{-ip_a q_a a} = \frac{1 - e^{-ip_a q_a a}}{1 - e^{-iq_a a}} = \frac{\sin\left(\frac{1}{2}N_a q_a a\right)}{\sin\left(\frac{1}{2}q_a a\right)} \quad (2.1.7)$$

où  $p_a$  indexe le nombre  $N_a$  de mailles dans la direction de  $\mathbf{a}$  et  $q_a = \mathbf{q} \cdot \mathbf{a} / |\mathbf{a}|$ .

Finalement, l'intensité diffractée par un cristal est proportionnelle au carré du module de l'amplitude de diffusion de la maille  $f_m$  :

$$I_e \propto |f_m|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_a \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_b \mathbf{q} \cdot \mathbf{b}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_c \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}\right)} \quad (2.1.8)$$

où  $N_a, N_b, N_c$  sont le nombre de mailles respectivement dans les directions des vecteurs de base  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  de la maille élémentaire. Cette expression (2.1.8) a des maxima lorsqu'au moins une des conditions de Laue est remplie :

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a} = 2\pi h \quad \text{ou} \quad \mathbf{q} \cdot \mathbf{b} = 2\pi k \quad \text{ou} \quad \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} = 2\pi \ell \quad (2.1.9)$$

Ces maxima sont les pics de Bragg, reflets de la périodicité des diffuseurs selon une direction.

Dans notre système, on part de l'idée que chaque NP est un petit cristal. L'intérêt de faire croître des NP sur substrat monocristallin est que l'on espère former des particules ayant une structure cristalline

commune, avec des épitaxies préférentielles. L'intensité intégrée d'un certain pic de Bragg est proportionnelle au nombre de nanocristaux dont la structure et l'épitaxie sont susceptibles de produire un tel pic. Ce pic de Bragg est d'autant plus intense que le nombre de NP avec les mêmes caractéristiques cristallographiques est grand.

### 2.1.4 Intensité GISAXS

Dans le cas du GISAXS, l'approximation de Born (BA) utilisée en diffraction se révèle insuffisante à reproduire les figures d'intensité calculées [70]. En effet, les angles entre le substrat et les faisceaux incident et réfléchis étant très petits, il faut prendre en compte la réflexion et la réfraction des ondes électromagnétiques aux interfaces. C'est ce que permet l'approximation de l'onde tordue de Born (DWBA) [65, 54], qui est une théorie de perturbation généralisant celle de Born. Nous allons évoquer les étapes importantes de la modélisation de l'intensité diffusée à petits angles, adaptée aux NP supportées.

Une première étape consiste à poser le problème sous forme d'une équation d'Helmoltz pour déterminer la propagation de l'amplitude du champ électromagnétique dans un matériau. La prise en compte d'indice optique  $N_s$  du substrat se fait en ajoutant un terme  $\mathcal{V}_1 = k_i^2 (1 - N_s^2)$  dans l'équation d'Helmoltz :

$$(\Delta + k_i^2 - \mathcal{V}_1) \psi = 0 \quad (2.1.10)$$

À ce terme  $\mathcal{V}_1$  qui correspond au substrat on peut ajouter un terme  $\mathcal{V}_2$  qui représente les NP comme des variations de l'indice optique. Ces variations sont traitées comme des perturbations par rapport à l'état de référence qu'est le substrat nu. Pour une onde plane d'amplitude  $\psi_i$  arrivant sur une surface plane, la solution de cette équation donne une onde réfléchie et une onde transmise, pondérées respectivement par les coefficients de réflexion  $r$  et de transmission  $t$ . Si  $\psi_f$  est l'amplitude de l'onde émergente non perturbée, alors l'amplitude de diffusion  $\phi$  par le substrat recouvert de NP est donné au premier ordre par :

$$\phi = \int_V d\mathbf{r} \psi_f^*(\mathbf{r}) \mathcal{V}_2(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.1.11)$$

où  $V$  est le volume sondé. On peut encore établir la relation suivante [57] :

$$\begin{aligned}
 \phi(\mathbf{q}_{\parallel}, k_z^i, k_z^f) &= \varphi(\mathbf{q}_{\parallel}, k_{f,z} - k_{i,z}) \\
 &+ r(\alpha_i) \varphi(\mathbf{q}_{\parallel}, k_{f,z} + k_{i,z}) \\
 &+ r(\alpha_f) \varphi(\mathbf{q}_{\parallel}, -k_{f,z} - k_{i,z}) \\
 &+ r(\alpha_i) r(\alpha_f) \varphi(\mathbf{q}_{\parallel}, -k_{f,z} + k_{i,z})
 \end{aligned} \tag{2.1.12}$$

où  $k_i$  désigne le vecteur d'onde incident,  $k_f$  le vecteur d'onde émergent,  $r(\alpha)$  le coefficient de réflexion,  $\alpha_i$  l'angle d'incidence et  $\alpha_f$  l'angle d'émergence, et les indices  $z$  et  $\parallel$  désignent les projections perpendiculaire et parallèle à la surface du substrat.  $\varphi$  est le facteur de forme de l'approximation de Born, transformée de Fourier de la densité électronique moyenne de la NP.

La variable  $\phi$ , que nous appellerons aussi par la suite facteur de forme, est la somme de quatre termes, chacun d'eux représentant un processus de diffusion, représentés schématiquement figure 2.1.2. Le premier terme (a) est celui de diffusion simple par la particule (BA), le second (b) décrit la réflexion par la surface puis par la particule, le troisième (c) décrit la diffusion d'abord par la particule puis par la surface, enfin le quatrième (d) terme décrit une diffusion par la surface puis la particule et de nouveau la surface. Une particularité de l'approximation DWBA est la possibilité de décrire un pic d'intensité diffusée lorsque  $\alpha_f = \alpha_c$ . Ce phénomène, bien visible expérimentalement, résulte de l'interférence constructive entre ces quatre processus de diffusion ; il est appelé pic de Yoneda [70].

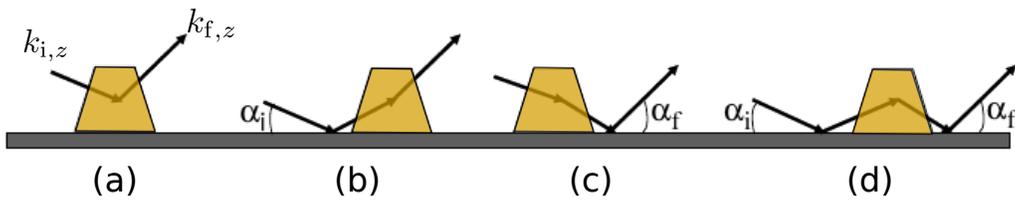


FIGURE 2.1.2 – Schéma des différents processus de diffusion intervenant dans l'approximation DWBA pour des NP supportées, adapté de [34]. Les plots représentent les NP et la bande sombre le substrat.

1. Pour une NP, l'intensité diffusée  $I_d$  vérifie :

$$I_d(\mathbf{q}) \propto \left| \phi(\mathbf{q}_{\parallel}, k_z^i, k_z^f) \right|^2 \quad (2.1.13)$$

2. Pour une assemblée de NP nanométriques indexées par  $j$ , l'intensité est proportionnelle au module au carré de l'amplitude de diffusion totale :

$$I_d(\mathbf{q}) \propto \left| \sum_j \phi_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \right|^2 \quad (2.1.14)$$

Notons que dans les conditions expérimentales usuelles en synchrotron, la longueur  $L_c$  de cohérence du faisceau X est bien plus petite que celle de la zone éclairée  $A$ . Typiquement  $A \sim 100 \mu\text{m}$ ,  $L_c \sim 1 \mu\text{m}$ . Aussi l'intensité mesurée est plutôt la somme des intensités réfléchies par des zones distinctes de l'échantillon. On remonte donc à des informations statistiques sur l'aire éclairée par le faisceau X :

$$I_d(\mathbf{q}) \propto \left\langle \left| \sum_j \phi_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \right|^2 \right\rangle \quad (2.1.15)$$

$\langle \bullet \rangle$  désigne un moyennage.

Dans l'expression de cette intensité (2.1.15), il est nécessaire d'introduire une fonction d'interférence  $S$ , décrivant essentiellement la répartition spatiale des NP. Cette fonction d'interférence est un terme complexe que l'on doit estimer lorsque l'on compare l'intensité expérimentale et l'intensité calculée. Nous donnons dans la sous-section suivante des détails sur son calcul.

#### 2.1.4.1 Approximations de la fonction d'interférence

Dans un solide cristallin, l'arrangement global des diffuseurs est périodique, figure 2.1.3a. Il dépend de la nature du système que l'on étudie.

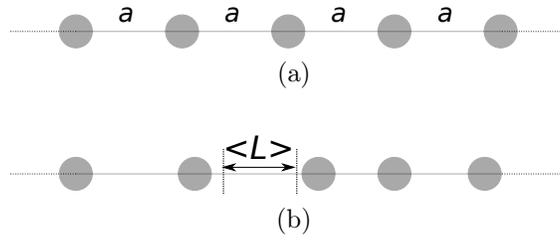


FIGURE 2.1.3 – (a) cristal monodimensionnel de période  $a$ . (b) paracristal de distance moyenne  $\langle L \rangle$  entre deux nœuds.

Pour une assemblée de NP supportées l'arrangement peut être désordonné. Un modèle en vigueur est celui du paracristal monodimensionnel (*1DDL*) développé par von R. Hosemann [24], figure 2.1.3b. Contrairement au cristal, ici l'ordre à longue portée est graduellement effacé de manière probabiliste.

Par rapport à une particule origine, une seconde est placée à une distance  $x$  avec une probabilité  $\mathcal{P}(x)$ , puis une troisième à une distance  $y$  de la première et  $y-x$  de la seconde selon  $\mathcal{P}_2(y)$ . L'intégration sur toutes les valeurs de  $x$  possibles montre que  $\mathcal{P}_2(y)$  est le produit de convolution  $\mathcal{P}(x) \otimes \mathcal{P}(y)$  :

$$\mathcal{P}_2(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \mathcal{P}(x) \mathcal{P}(y-x) \quad (2.1.16)$$

Généralisons le raisonnement précédent à une rangée de particules : par rapport à une particule origine, des particules placées en avant de celle-ci permettent de construire la fonction d'autocorrélation  $g^+$  de la position [57] :

$$g^+(x) = \mathcal{P}(x) + (\mathcal{P} \otimes \mathcal{P})(x) + (\mathcal{P} \otimes \mathcal{P} \otimes \mathcal{P})(x) + \dots \quad (2.1.17)$$

et l'on peut obtenir une expression analogue  $g^-$  pour les particules en amont. Au final la transformée de Fourier de la fonction de corrélation totale  $g = g^- + \delta + g^+$  est la fonction d'interférence intervenant dans l'expression de l'intensité diffusée :

$$S(q) = 1 + \tilde{\mathcal{P}}(q) + \tilde{\mathcal{P}}(q) \tilde{\mathcal{P}}(q) + \tilde{\mathcal{P}}(q) \tilde{\mathcal{P}}(q) \tilde{\mathcal{P}}(q) + \dots \quad (2.1.18)$$

avec  $\tilde{\mathcal{P}}$  la T.F. de  $\mathcal{P}$ . Précisons que la loi  $\mathcal{P}$  doit respecter les relations suivantes :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx p(x) = 1 \quad \int_{-\infty}^{+\infty} dx xp(x) = \langle L \rangle \quad (2.1.19)$$

Un choix classique pour  $\mathcal{P}$  est de prendre la loi gaussienne :

$$\mathcal{P}(d_n) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(d_n - \langle d_n \rangle)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2.1.20)$$

avec  $d_n$  distance entre la particule  $n$  et sa voisine  $n - 1$ ,  $\langle d_n \rangle = \langle L \rangle$  et  $\sigma$  l'écart type.

Une meilleure description de ces systèmes nécessite d'introduire une corrélation entre la taille et les distances interparticules. Nous mentionnons trois approximations liant taille et distance entre deux NP :

- L'approximation de découplage (DA) fait l'hypothèse que la distance entre les particules est indépendante de leurs tailles, figure 2.1.4 (a).
- L'approximation de monodispersité locale (LMA) fait l'hypothèse que, sur le domaine de cohérence des rayons X, toutes les particules sont approximativement de la même taille, figure 2.1.4 (b).
- L'approximation de taille et d'espacement corrélés (SSCA) consiste à placer une particule en fonction de la taille de sa voisine, figure 2.1.4 (c), selon la loi de probabilité  $\mathcal{P}(d_n)$ , avec :

$$\langle d_n \rangle = \langle L \rangle + \kappa (R_{n-1} + R_n - 2\langle R_n \rangle) \quad \kappa > 0 \quad (2.1.21)$$

où  $R_n$  est la taille caractéristique de la particule  $n$ , et  $\kappa$  est le paramètre de couplage SSCA [34].

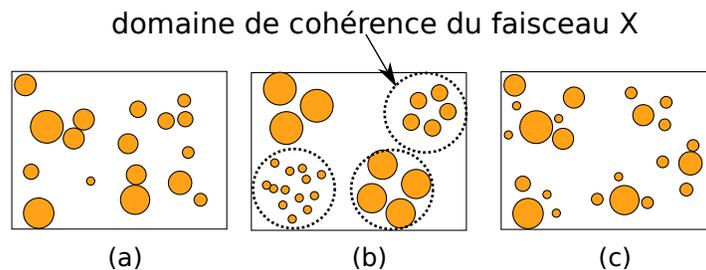


FIGURE 2.1.4 – Représentation schématique des approximations pour la fonction d'interférence GI-SAXS. (a) approximation de découplage (DA), (b) approximation de monodispersité locale (LMA), (c) approximation de corrélation taille-distance (SSCA).

En résumé l'intensité diffusée  $I_d$  est liée à la combinaison d'un facteur de forme  $\phi$  décrivant la géométrie de la NP et d'une fonction d'interférence  $S$ . Le logiciel ISGISAXS [34], que nous avons utilisé au cours de ce travail pour l'analyse quantitative des signaux GISAXS, permet d'en faire la modélisation en intégrant les approximations décrites ci-dessus.

### 2.1.5 Géométrie expérimentale GISAXS et GIXD

Nous présentons maintenant la configuration géométrique des expériences de diffusion en incidence rasante aux petits et grands angles, schématisée figure 2.1.5. Le vecteur d'onde incident  $\mathbf{k}_i$  fait un angle d'incidence  $\alpha_i$  avec sa projection  $\mathbf{k}_{i\parallel}$  sur le plan  $P_{\parallel}$  de la surface de l'échantillon. Le plan  $P_{\perp}$  est défini par  $(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_{i\parallel})$ . Deux exemples de vecteur d'onde sortant  $\mathbf{k}_f$  indicés par 1 et 2 sont tracés et représentent respectivement les cas GISAXS et GIXD. Ils font un angle  $\alpha_{f_2}$  avec leurs projections sur  $P_{\parallel}$  et un angle  $2\theta_{f_2}$  avec leurs projections sur  $P_{\perp}$ . Nous allons maintenant détailler le montage permettant de réaliser ces géométries.

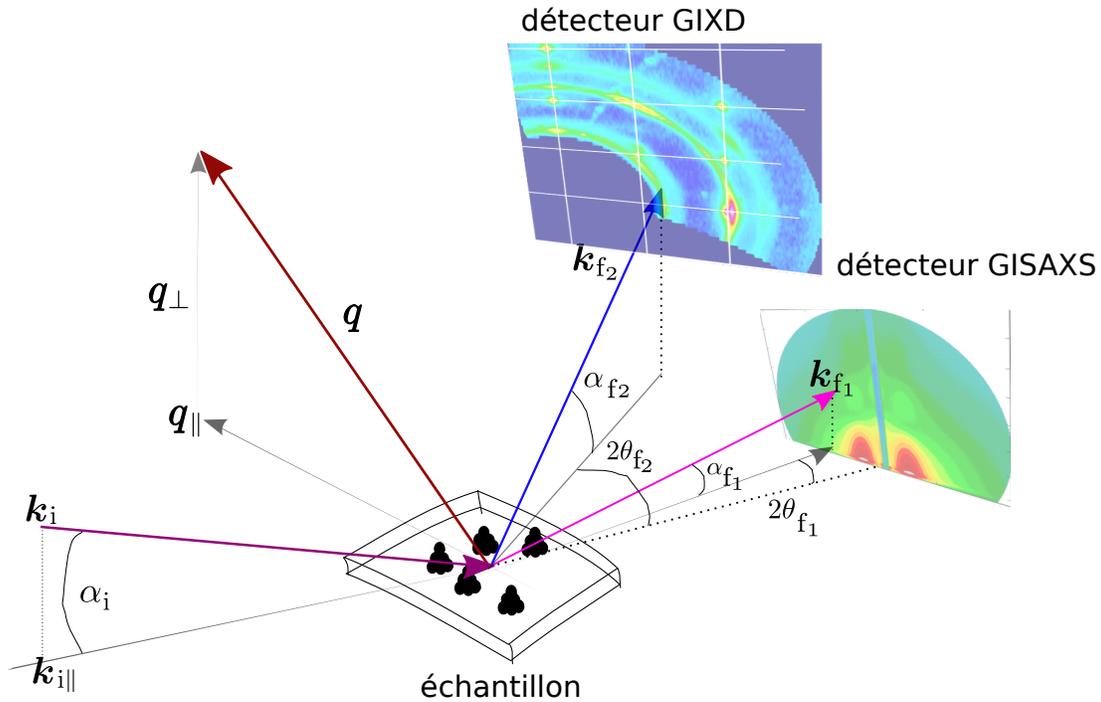


FIGURE 2.1.5 – Schéma de la géométrie expérimentale pour les mesures de diffusion de surface de rayons X. Le faisceau incident est décrit par un vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$  caractérisé par l'angle d'incidence  $\alpha_i$ . Le vecteur d'onde sortant  $\mathbf{k}_f$  est caractérisé par les angles  $\alpha_f$  et  $2\theta_f$ . Le vecteur  $\mathbf{k}_{f_1}$  pointe vers un cliché typique d'une mesure GISAXS, tandis que le vecteur  $\mathbf{k}_{f_2}$  pointe vers une compilation de mesures GIXD. Le transfert d'impulsion est dessiné dans le cas de la diffraction :  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{f_2} - \mathbf{k}_i$ . Il se décompose en  $\mathbf{q}_{\parallel}$  dans le plan de surface et  $\mathbf{q}_{\perp}$  perpendiculairement à ce plan.

### 2.1.5.1 Géométrie du diffractomètre

Les mesures expérimentales sur la ligne SIXS se font à l'aide d'un diffractomètre 6 cercles, de type *axe-z*, dans une configuration où la surface de l'échantillon est en position verticale. Ce diffractomètre positionne l'échantillon dans le faisceau X pour le GISAXS et le GIXD et porte le détecteur de GIXD. Il est schématisé figure 2.1.6.

Nous définissons le repère du laboratoire  $\mathcal{R}_{\text{lab}}$  par une origine O qui est l'homocentre du diffractomètre, et par les axes :  $x_{\text{lab}}$  suivant la verticale par rapport au sol,  $y_{\text{lab}}$  suivant le faisceau de rayons X, et  $z_{\text{lab}}$  perpendiculaire aux deux autres de sorte que l'on obtienne un repère direct.

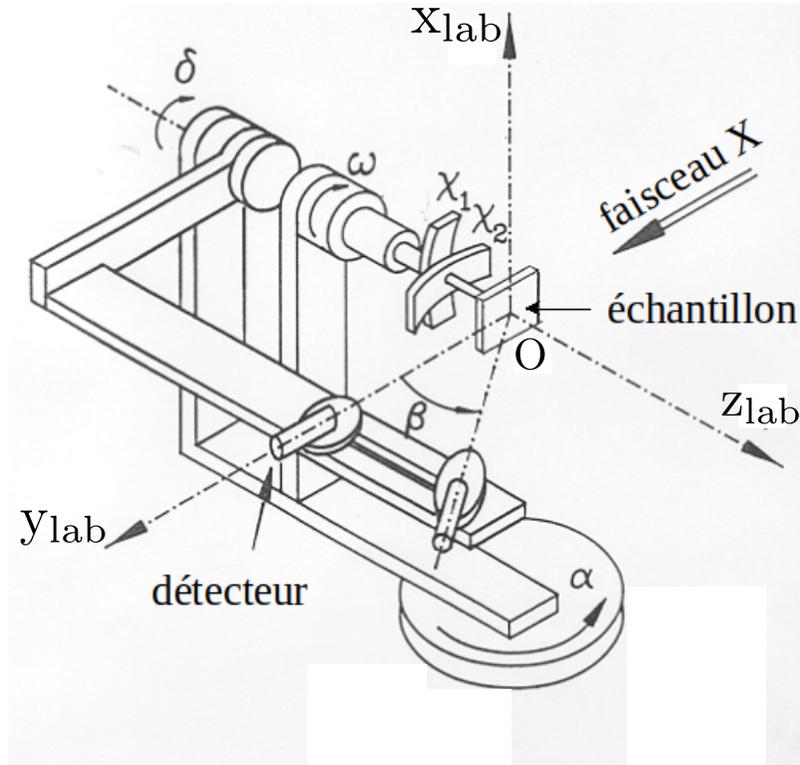


FIGURE 2.1.6 – Schéma de principe d'un diffractomètre de type axe-z; tiré de [59]. Le repère du laboratoire est  $(O, x_{\text{lab}}, y_{\text{lab}}, z_{\text{lab}})$ . Le diffractomètre de la ligne SIXS est une version moderne où les translations du porte-échantillon et berceaux  $\chi_1$  et  $\chi_2$  sont remplacés par un hexapode reproduisant ces mouvements.

Pour la description du diffractomètre, on attache à chaque cercle  $\bullet = \alpha, \beta, \delta, \omega$  un repère  $\mathcal{R}_\bullet$  ortho-normé direct, centré sur l'homocentre  $O$  et d'axes  $x_\bullet, y_\bullet$  et  $z_\bullet$ . Ce goniomètre est constitué d'un cercle de base, reposant sur le sol du laboratoire, qui porte tous les autres mouvements (empilements de cercles). Il opère une rotation d'angle  $\alpha$  autour de l'axe vertical  $x_{\text{lab}}$ , angle que fait le faisceau  $X$  incident avec la surface de l'échantillon. L'appareil peut être décomposé en deux types de mouvements :

- Les mouvements de l'échantillon. Le cercle empilé sur celui de  $\alpha$  fait une rotation  $\omega$  autour de  $z_\alpha$  et soutient un hexapode portant l'échantillon, utilisé pour son alignement : il permet les translations  $z$  et  $x, y$ , qui servent respectivement à amener la surface de l'échantillon, et à la centrer, sur l'homocentre; puis les rotations  $\chi_1, \chi_2$ , qui permettent de mettre la surface perpendiculaire à l'axe de la rotation  $\omega$ .

— Les mouvements du détecteur pour la diffraction X. Le cercle empilé sur celui de  $\alpha$  fait une rotation  $\delta$  autour de l'axe  $z_\alpha$ ; un dernier empilement permet de faire une rotation  $\beta$  autour de  $x_\delta$ .

### 2.1.5.2 Cas du GIXD

Pour repérer un point  $\mathbf{h}$  de l'espace réciproque du cristal, il faut connaître la relation entre ses coordonnées  $h, k, \ell$  et  $\alpha, \beta, \delta, \omega$ . Ceci peut se faire en suivant la procédure détaillée par Bloch ou Robach [6, 59]. Cette correspondance  $h, k, \ell \leftrightarrow \alpha, \beta, \delta, \omega$  se fait en exprimant  $\mathbf{h}$  et  $\mathbf{q}$  dans un même repère, au travers de relations matricielles. On montre alors que dans le repère  $\mathcal{R}_\omega$  du porte-échantillon, cette égalité  $\mathbf{h} = \mathbf{q}$  s'écrit :

$$\begin{cases} h_\omega = k_i [\cos \beta \sin (\delta - \omega) + \sin \omega \cos \alpha] \\ k_\omega = k_i [\cos \beta \cos (\delta - \omega) - \cos \omega \cos \alpha] \\ \ell_\omega = k_i [\sin \beta + \sin \alpha] \end{cases} \quad (2.1.22)$$

où  $h_\omega, k_\omega, \ell_\omega$  sont les coordonnées de  $\mathbf{h}$  dans  $\mathcal{R}_\omega$ , noté vectoriellement  $\mathbf{h}_\omega$ . On a quatre angles pour trois coordonnées; en pratique on travaille à angle d'incidence fixe qui rajoute la condition  $\alpha = \alpha_0$ . Ce type de diffractomètre est bien adapté aux études de surfaces car les angles d'incidence et d'émergence sont facilement accessibles, puisqu'ils correspondent directement à  $\alpha$  et  $\beta$ . Nous avons vu auparavant l'importance de travailler en incidence rasante, puisque cette configuration permet de fixer  $\alpha$  à une valeur proche de celle de  $\alpha_c$ . Un autre avantage de cette géométrie est dû au fait que, en première approximation, le plan (110) du  $\text{TiO}_2$  est confondu avec la surface optique : dans ce cas  $\ell \propto \sin \beta + \sin \alpha$  et il est possible d'explorer une direction  $\ell$  hors-spéculaire avec l'angle d'incidence fixe en faisant varier  $\beta$ .

Pour exprimer  $\mathbf{h}$  dans  $\mathcal{R}_\omega$ , on a besoin de deux matrices  $B$  et  $U$ . Elles vérifient la relation :

$$UB\mathbf{h} = \mathbf{h}_\omega \quad (2.1.23)$$

- la matrice  $B$ , passant du repère réciproque orthonormé au repère réciproque de surface défini avec  $\mathbf{a}_s^*$ ,  $\mathbf{b}_s^*$ ,  $\mathbf{c}_s^*$ . Dans notre cas elle prend la forme simple :

$$B = \begin{pmatrix} a_s^* & 0 & 0 \\ 0 & b_s^* & 0 \\ 0 & 0 & c_s^* \end{pmatrix} \quad (2.1.24)$$

- la matrice d'orientation  $U$ , qui décrit l'orientation relative du cristal par rapport au diffractomètre. Elle est déterminée expérimentalement.

La diffraction consiste essentiellement en l'étude des pics de Bragg. Elle se fait en choisissant des intervalles  $[h_1; h_2]$ ,  $[k_1, k_2]$ ,  $[\ell_1, \ell_2]$  avec un certain pas, et en balayant ces intervalles avec le détecteur GIXD. Des balayages peuvent être effectués selon un indice, ou bien deux indices. Dans ce dernier cas, on parle de cartographie (*mapping*) de l'espace réciproque (image GIXD figure 2.1.5).

### 2.1.5.3 Cas du GISAXS

En ce qui concerne le GISAXS, le détecteur est immobile (non porté par le diffractomètre), à une distance  $D_{\text{GISAXS}}$  de l'échantillon et une mesure produit une image GISAXS, telle celle montrée sur la figure 2.1.5.

Pour l'analyse on attache à l'image GISAXS un repère  $\mathcal{R}_{\text{GISAXS}}$  des vecteurs  $\mathbf{q}$ , avec les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  orienté comme indiqué figure 2.1.7. L'origine est à mi-chemin entre les points d'intersection avec le détecteur du faisceau direct et du faisceau réfléchi spéculairement.

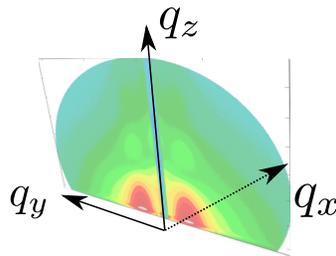


FIGURE 2.1.7 – Convention d'orientation du repère  $\mathcal{R}_{\text{GISAXS}}$  orthonormé direct. L'image est dans le plan  $(y, z)$ .

Le vecteur  $\mathbf{q}$  est alors donné par :

$$\mathbf{q} = k_i \begin{pmatrix} \cos(\alpha_f) \cos(2\theta_f) - \cos(\alpha_i) \cos(2\theta_i) \\ \cos(\alpha_f) \sin(2\theta_f) - \cos(\alpha_i) \sin(2\theta_i) \\ \sin(\alpha_i) + \sin(\alpha_f) \end{pmatrix} \quad (2.1.25)$$

En incidence rasante et aux petits angles, on peut négliger la composante normale à la surface du détecteur GISAXS  $q_x$ , et à partir de l'éq. (2.1.25), faire l'approximation :

$$q_{\parallel} \approx q_y \approx k_i \sin 2\theta_f \quad q_{\perp} \approx q_z \approx k_i \sin \alpha_f \quad (2.1.26)$$

$\theta_f$  et  $\alpha_f$  sont les angles de sortie du faisceau, respectivement parallèle et perpendiculaire à la surface. Ils correspondent à ceux indicés par "1", figure 2.1.5.

## 2.2 Caractérisation optique des NP par SDRS

### 2.2.1 Géométrie et montage

Nous passons maintenant à la description des grands lignes expérimentales de la SDRS. Cette technique a été introduite sous-section 1.4. Cette technique peu perturbatrice est adaptée aux études *in situ* et *operando*. Elle consiste en la mesure de l'intensité lumineuse réfléchie  $I(t)$  par un échantillon dans un certain état, à laquelle on soustrait la mesure l'intensité lumineuse réfléchie  $I(t_{\text{réf}})$  d'un état de référence de ce même échantillon. Cette différence est ensuite divisée par  $I(t_{\text{réf}})$ . La géométrie de mesure est illustrée figure 2.2.1.

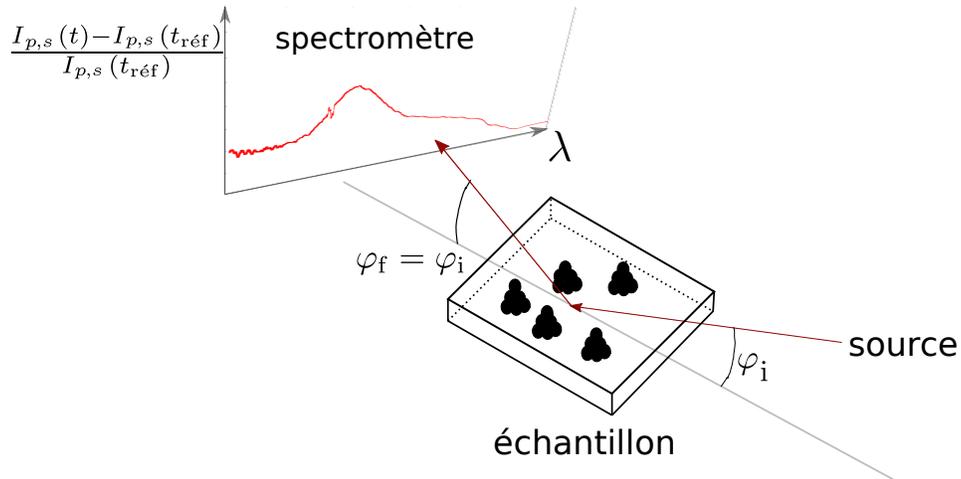


FIGURE 2.2.1 – Schéma de la géométrie de réflexion en SDRS. La ligne grise indique la projection du faisceau sur le plan porté par la surface de l'échantillon.

Le faisceau incident arrive avec un angle d'incidence  $\varphi_i$ , l'intensité du faisceau réfléchi dans le plan d'incidence optique fait un angle  $\varphi_f = \varphi_i$  avec la surface.

Pour une intensité de champ incident constante, la mesure de la variation relative d'intensité polarisé  $p$  ou  $s$  (champ électrique respectivement dans le plan d'incidence et perpendiculaire au plan d'incidence) est :

$$\frac{\Delta \mathcal{R}}{\mathcal{R}}_{p,s}(t) = \frac{I_{p,s}(t) - I_{p,s}(t_{\text{réf}})}{I_{p,s}(t_{\text{réf}})} \quad (2.2.1)$$

Cette variation relative doit mettre en exergue tout changement de comportement optique de la surface par rapport à son état initial. Dans le contexte de cette étude, elle permet d'étudier les dépôts de matière et autres opérations modifiant l'état de surface.

Pour les mesures SDRS, nous travaillons à un angle d'incidence  $\varphi_i$  d'environ  $45^\circ$  au synchrotron et  $50^\circ$  en laboratoire, s'approchant de la valeur de Brewster  $\varphi_B \approx 70^\circ$  (voir figure 1.2.7). Cela a notamment pour effet d'augmenter la sensibilité de  $\Delta \mathcal{R}/\mathcal{R}$  en polarisation  $p$  par rapport à celle en polarisation  $s$ .

Le montage SDRS utilisé dans ce travail est le suivant (figure (2.2.2)) :

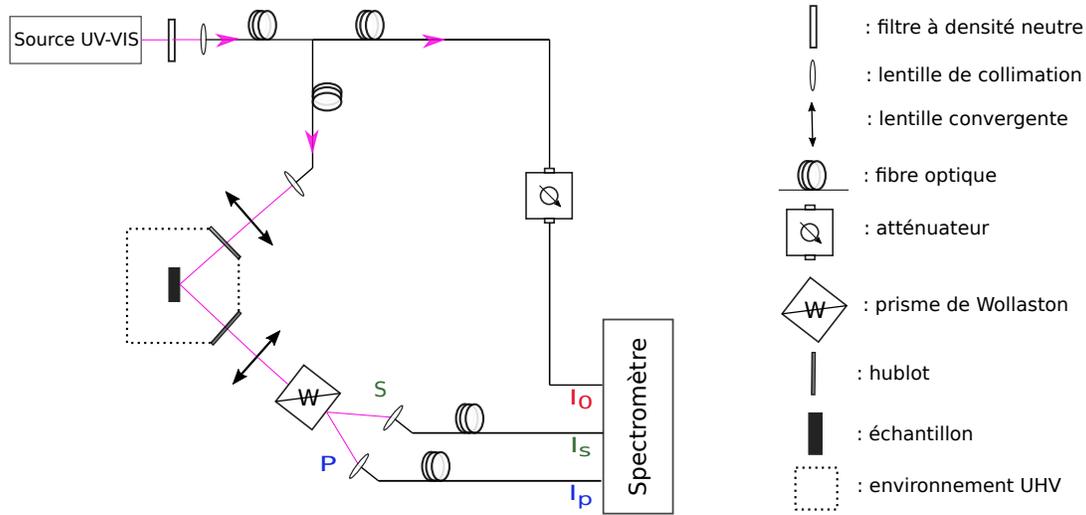


FIGURE 2.2.2 – Schéma du montage SDRS général.

Remarquons qu'une partie du trajet optique se fait au travers de fibres optiques en verre de silice, matériau possédant une bonne transmittance ( $\approx 90\%$ ) dans la gamme spectrale de notre expérience. La plupart des éléments optiques du montage, tels que les lentilles convergentes ou les hublots des chambres UHV, sont aussi en verre de silice. L'analyse des faisceaux en bout de chaîne de mesure est faite grâce à un spectromètre à 3 voies.

La lumière apolarisée UV-VIS (environ  $[200; 1100]$  nm) est émise par une source deutérium/halogène, dont une mesure est affichée figure 2.2.3. Elle passe d'abord (si besoin) au travers d'un filtre à densité neutre (absorbeur dont la transmittance est relativement constante sur la gamme spectrale étudiée) pour éviter la saturation du spectromètre. Le faisceau est alors collecté dans une première fibre et celle-ci bifurque en deux chemins optiques.

Dans un chemin, le faisceau en sortie de fibre est collimaté vers une lentille convergente (typiquement  $f = 100$  mm); celle-ci focalise la lumière vers l'échantillon qui se trouve dans une chambre UHV. Le faisceau réfléchi ressortant de la chambre est focalisé par une lentille convergente et traverse un prisme de Wollaston en borate de barium (adapté pour cette gamme de longueur d'onde [16]). Le prisme sépare le faisceau ( $15^\circ$  à 633 nm) en deux faisceaux de polarisation  $p$  et  $s$ . Ces faisceaux sont collectés dans des fibres optiques allant chacune vers une voie du spectromètre où leurs intensités  $I_p$  et  $I_s$  sont mesurées.

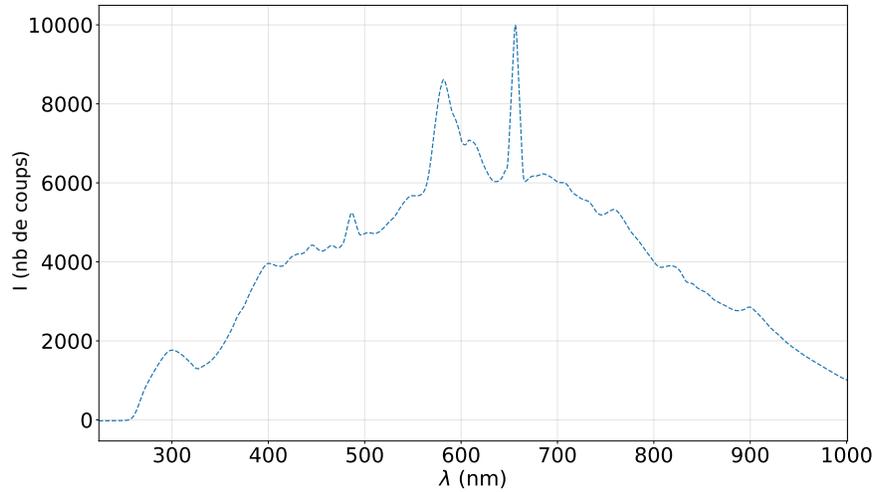


FIGURE 2.2.3 – Intensité brute typique mesurée sur l’entrée  $I_p$  du spectromètre.

Dans l’autre chemin, le faisceau passe à travers un atténuateur (diaphragme) pour éviter la saturation avant d’arriver sur une voie du spectromètre qui en mesure l’intensité  $I_0$ .

Le détecteur est un spectromètre commercial Avantes de type Czerny-Turner : la lumière incidente est collimatée par un miroir concave vers un réseau de diffraction qui décompose selon la longueur d’onde la lumière lors de sa réflexion. Le faisceau résultant est partiellement collimaté par un second miroir concave vers une barrette de capteurs CCD (charge coupled device). En tenant compte des limitations du montage optique, la gamme de longueur d’onde sondée est [270; 1100] nm. La calibration pixel/longueur d’onde est fixée en usine et vérifiée sur les lignes d’émission de la lampe. Chaque spectre correspond à la moyenne sur 800 balayages de 2,5 ms chacun, choix de compromis entre statistique de mesure et temps d’intégration. Ce montage permet donc de réaliser des mesures optiques pendant la croissance des NP *in situ* et résolues en temps à l’échelle de la seconde.

La normalisation du signal par l’intensité mesurée avant modification de la surface doit permettre de s’affranchir des effets indépendants du temps, comme les transmissions à travers les éléments optiques qui modifient le faisceau les traversant. En réalité, les expériences se déroulant sur des temps longs ( $\sim$  heures) après la mesure de la référence, plusieurs effets peuvent intervenir changeant les conditions expérimentales de mesure. L’expression (2.2.1) de la variation relative de réflectance est plutôt :

$$\frac{\Delta \mathcal{R}}{\mathcal{R}}(t) = \frac{I(t)/\kappa(t) - I(t_{\text{réf}})/\kappa(t_{\text{réf}})}{I(t_{\text{réf}})/\kappa(t_{\text{réf}})} \quad (2.2.2)$$

avec  $\kappa$  un facteur dépendant du temps, qui rend compte de tout type de correction. Par exemple une partie de ces effets, tel l'échauffement des lampes, du spectromètre, . . . , est prise en compte en évaluant l'intensité du faisceau incident avec la mesure de  $I_0$  ( $\kappa = I_0$ ). Il y en a d'autres, tels des micro-mouvements de l'échantillon, que l'on peut corriger par un réajustement de  $I(t_{\text{réf}})$  (calcul d'un  $\kappa$  adapté).

### 2.2.2 Biréfringence du $\text{TiO}_2$ (110)

Revenons sur une spécificité à prendre en compte lorsque l'on réalise des expériences d'optique avec le  $\text{TiO}_2$  (110). Comme nous l'avons vu sous-section 1.2.4, le dioxyde de titane est un matériau biréfringent avec l'axe optique dans la direction  $[001]_v$ . Une rotation azimutale (changement de l'angle  $\omega$  du diffractomètre autour de la normale à la surface) modifie donc l'indice de réfraction "vu" par le faisceau incident.

Ceci est mis en évidence expérimentalement figure 2.2.4.

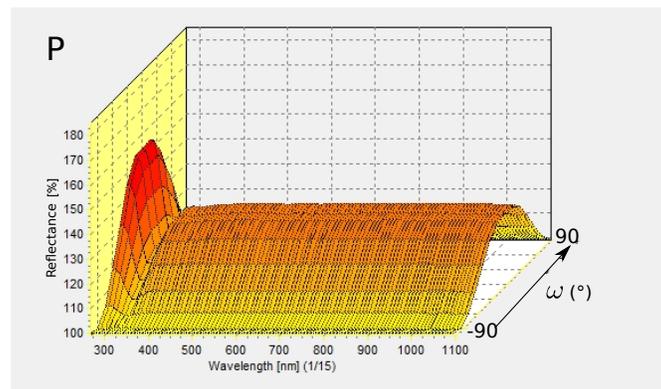


FIGURE 2.2.4 – Réflectance relative  $\mathcal{R}/\mathcal{R}_{\text{réf}}$  en polarisation  $p$  d'une surface de  $\text{TiO}_2$  (110) nue en fonction de  $\omega$ .

Elle montre la réflectance relative  $\mathcal{R}/\mathcal{R}_{\text{réf}}$  en polarisation  $p$ , où réf désigne la surface nue de  $\text{TiO}_2$  (110) à un angle de référence  $\omega_{\text{réf}}$ . L'état de surface ne subissant aucun changement pendant la rotation, on vérifie que, à  $\omega$  fixé, la réflectance relative est constante à toute longueur d'onde  $\lambda$  sauf dans l'UV. Cette

observation correspond au fait que dans cette partie du spectre électromagnétique, l'indice  $N$  subi une variation abrupte (voir figure 1.2.5).

En faisant varier  $\omega$ ,  $\mathcal{R}/\mathcal{R}_{\text{réf}}$  décrit une sinusoïde qui passe par un maximum et un minimum séparé de  $90^\circ$  dans les deux polarisations  $p$  et  $s$ , mais les positions des maxima et minima sont inversées. D'après les mesures effectuées, le minimum se produit quand l'axe optique est dans le plan d'incidence du faisceau UV-VIS en polarisation  $p$ .

En conséquence de cette dépendance en  $\omega$  de l'intensité réfléchie, l'étude de la grandeur  $\Delta\mathcal{R}/\mathcal{R}$  au cours de la croissance doit se faire au même  $\omega$  entre l'état de l'échantillon considéré et celui de référence.

### 2.2.3 Couplage GISAXS-SDRS

Lors de l'étude de la croissance des NP, nous effectuons des mesures simultanées de GISAXS et de SDRS, *in situ* et en temps réel. Cette double caractérisation implique quelques contraintes techniques sur le placement de l'échantillon qu'il faut avoir en tête pour l'analyse des résultats et que nous évoquons ici.

La projection du faisceau X sur la surface du substrat est le long de l'axe Y. Ceci n'est pas le cas pour le faisceau UV-VIS incident. Il forme une ellipse sur la surface du  $\text{TiO}_2$  (110), dont le grand axe indique sa projection sur cette surface et il fait un angle d'environ  $30^\circ$  avec celle du faisceau X, figure 2.2.5. Nous rappelons qu'en GISAXS la direction sondée est perpendiculaire au faisceau X. Pour toutes les mesures couplées de GISAXS et de SDRS, si les propriétés étudiées ne sont pas isotropes, il faut prendre en compte cette différence de géométrie où le plan de réflexion optique fait un angle de  $60^\circ$  avec la direction sondée par GISAXS.

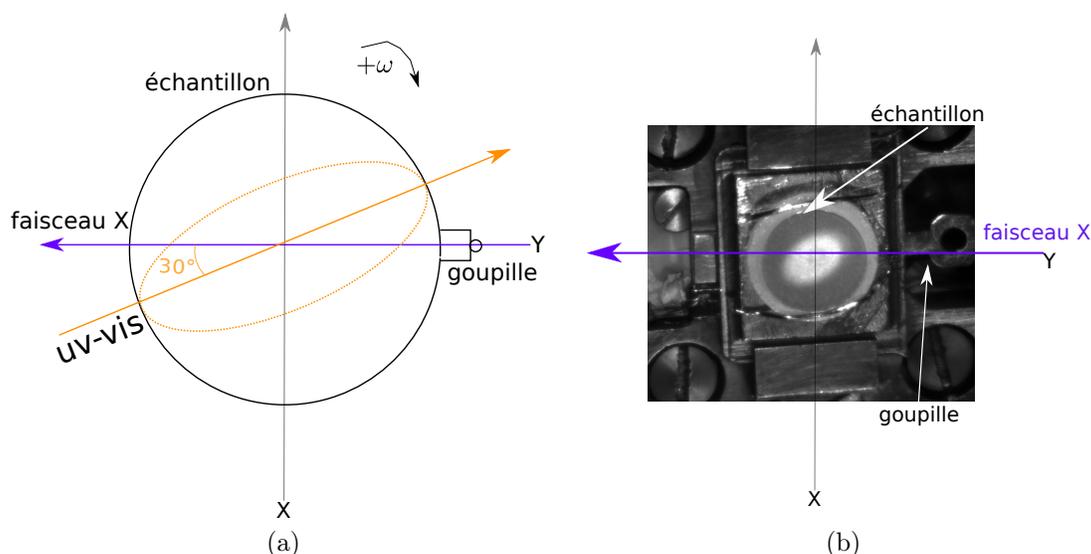


FIGURE 2.2.5 – Directions des faisceaux incidents X et UV-VIS par rapport à l’orientation du cristal de  $\text{TiO}_2$  (110). (a) Schéma dans le plan de surface du  $\text{TiO}_2$  (110). La projection du faisceau X incident sur la surface est indiquée par la flèche violette. L’ellipse orange représente la tâche que forme le faisceau UV-VIS sur l’échantillon (voir (b)). La direction de la projection sur la surface, indiquée par une flèche orange, fait un angle de  $30^\circ$  avec celle le faisceau X. (b) Photo d’un échantillon dans la chambre UHV avec la projection du faisceau UV-VIS sur sa surface.

## 2.3 Spécificité des dispositifs d’ultravide

Dans cette section nous décrivons les deux dispositifs utilisés pour cette étude : l’un en laboratoire qui permet de suivre *in situ* la préparation de surface et la croissance des NP par SDRS, et l’autre sur la ligne SIXS du synchrotron SOLEIL qui permet de suivre la croissance de NP simultanément par SDRS, GISAXS et GIXD. Ces deux dispositifs sont équipés de bâtis UHV ( $P < 10^{-8}$  mbar) où les échantillons sont préparés et mesurés. En laboratoire, le bâti est constitué d’une chambre UHV équipée :

1. d’un porte-échantillon vertical movable en translation et en rotation autour de son axe, et équipé d’un chauffage par bombardement électronique
2. d’un canon à ions pour la préparation de surface
3. d’une microbalance à quartz pour l’évaluation de la quantité de matière déposée
4. d’un dispositif LEED (low-energy electron diffraction) pour le contrôle de la qualité des surfaces

et Auger pour la vérification de l'absence de contamination

5. de sources de métal afin de déposer par évaporation de la matière sur le substrat

Nous revenons sur les étapes de préparation du substrat de  $\text{TiO}_2$  et de la croissance des NP un peu plus loin (2.3.1 et 2.3.2).

Au synchrotron, le montage est séparé en deux chambres communiquant à l'aide de cannes de transfert sous UHV. Une est dédiée à la préparation de surface, avec les éléments 1, 2, 3, 4, tandis que la chambre d'analyse est dédiée au dépôt et aux mesures X avec les éléments 1 et 5, sachant que le porte-échantillon est porté par le diffractomètre. Notons que l'enceinte de cette chambre est en partie constituée de deux fenêtres de béryllium (Be) qui permettent l'entrée et la sortie du rayonnement X. Le choix de ce matériau est dû à sa bonne transparence aux X et au fait qu'il soit mécaniquement adapté aux contraintes de l'environnement UHV.

**Montage SDRS** Le montage de spectroscopie UV-VIS est amovible et a été adapté pour son utilisation sur les deux dispositifs UHV en laboratoire et sur SIXS. Il est illustré par deux photos figure 2.3.1. Celles-ci montrent notamment le chemin optique du rayonnement UV-VIS "passant" par l'échantillon dont les éléments sont fixés sur des rails optiques, eux même soutenus par des coques fixées aux hublots des chambres.

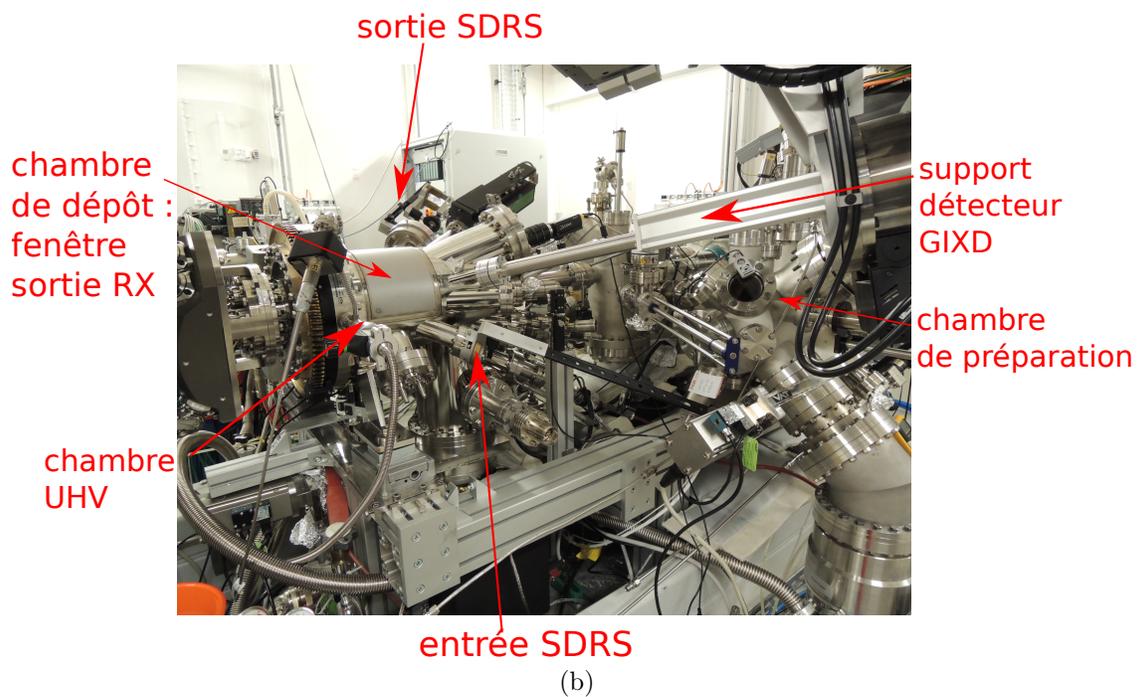
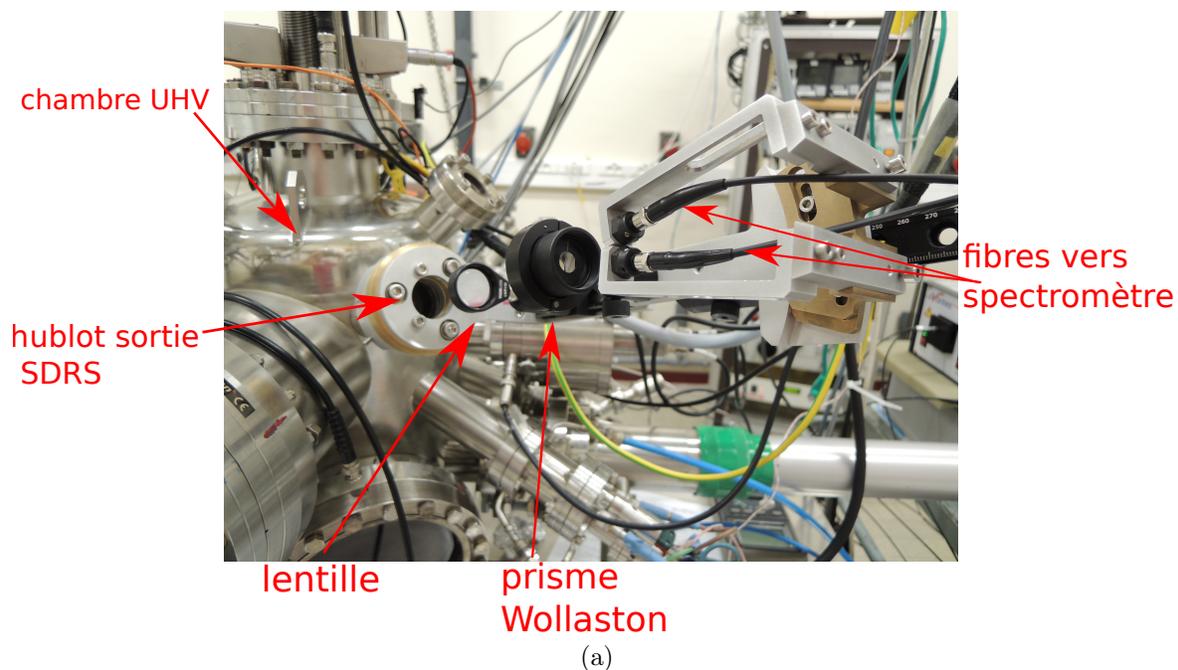


FIGURE 2.3.1 – Photos des chambres UHV utilisées au cours de ce travail. (a) chambre de préparation et dépôt en laboratoire. (b) chambre UHV de préparation et de dépôt sur la ligne de lumière SIXS au synchrotron SOLEIL.

**Dispositifs GIXD et GISAXS** Les expériences *in situ* de diffusion X ont été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière «Surfaces interfaces x-ray Scattering» (SIXS) dédiée aux études structurales des interfaces et nano-objets. Le rayonnement synchrotron est généré à l'aide du mouvement circulaire d'électrons relativistes. Lors de leur passage, en amont de la ligne SIXS, à travers d'un onduleur (succession d'aimants de pôles opposés) [3], les électrons vont émettre à chaque changement d'impulsion une succession de radiations formant un faisceau particulièrement brillant, relativement cohérent, polarisé linéairement dans le plan de la trajectoire des électrons. L'énergie de travail est sélectionnée à l'aide d'un monochromateur constitué d'une paire de monocristaux en silicium (111). Le faisceau est ensuite focalisé sur l'échantillon à l'aide de différents éléments optiques positionnés en amont de la cabane d'expérimentation.

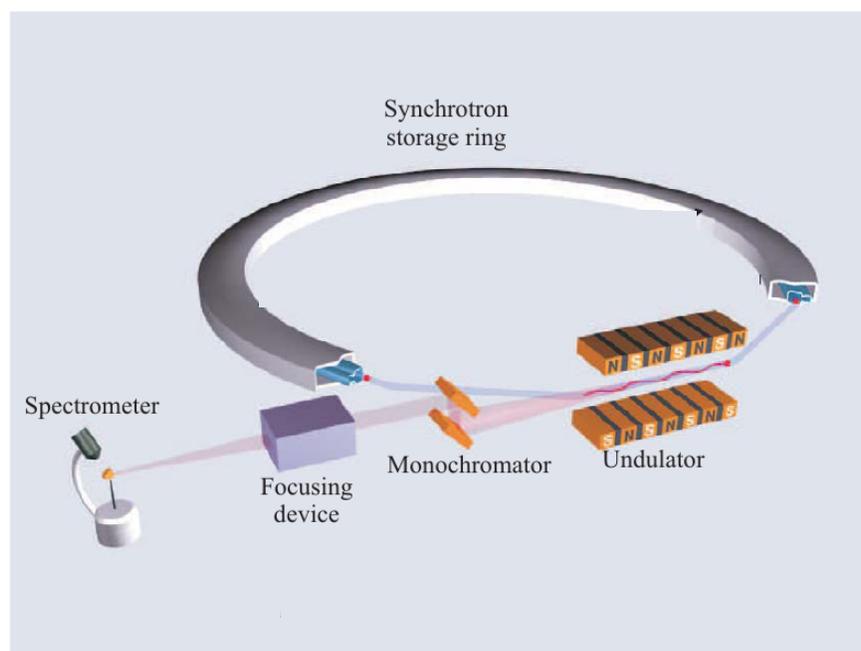


FIGURE 2.3.2 – Vue schématique d'une ligne de lumière avec onduleur (comme la ligne SIXS) d'une source synchrotron. Des électrons circulent dans un anneau constitué de sections droites, un onduleur est placé en amont de la ligne de lumière. Ce réseau d'aimants force les particules à effectuer de petites oscillations qui produisent des rayonnements X intenses. Ces radiations passent aux travers d'éléments optiques tel un monochromateur afin d'obtenir un faisceau avec les propriétés désirées (énergie, focalisation, ...); tiré de [3].

Le diffractomètre de SIXS est de type axe-z que nous avons décrit précédemment (voir figure 2.1.6).

Il porte la chambre d'analyse.

En GIXD l'intensité des rayons X diffusée est mesurée à l'aide d'un détecteur ponctuel Cyberstar composé d'un scintillateur YAP ou bien d'un détecteur bidimensionnel XPAD S140. Ce dernier est constitué de  $(240 \times 560)$  pixels, chacun de  $130 \mu\text{m}$  de taille permettant d'accroître la rapidité d'acquisition des mesures. Ces détecteurs ont une grande dynamique de comptage, permettant d'arriver bien au-delà de la dizaine de milliers de coups par secondes.

En GISAXS l'intensité que l'on cherche à mesurer est très faible autour des faisceaux très intenses réfléchis spéculaire et direct (5 ordres de grandeur d'écart). Il faut donc chercher à minimiser toutes les sources de diffusion parasites. Pour cela, du côté de l'entrée du faisceau, des fentes anti-diffusantes en tungstène (W) sont installées dans la chambre après la fenêtre d'entrée en béryllium (Be).

En sortie, après l'échantillon, un puits (W) est positionné dans la chambre juste en amont de la fenêtre en Be de sortie. Il permet d'absorber la quasi-totalité du faisceau direct. Un autre puits est placé devant le détecteur GISAXS afin d'absorber la majeure partie du faisceau réfléchis spéculaire (voir figure 2.3.3).

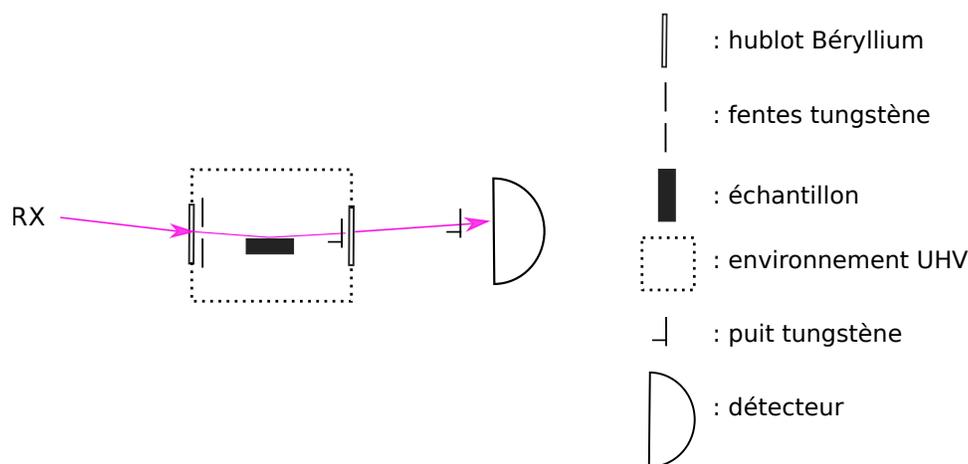


FIGURE 2.3.3 – Schéma du chemin des rayons X en GISAXS.

L'intensité des rayons X diffusés aux petits angles est mesurée avec un détecteur à transfert de charge Rayonix bidimensionnel circulaire, d'environ  $165 \text{ mm}$  de diamètre ( $2048 \times 2048$  paires de pixels faisant chacune de  $80 \mu\text{m}$  de taille), placé à une distance de l'échantillon d'environ  $2 \text{ m}$ . Cette configuration

expérimentale donne accès à une gamme de  $q$  d'un peu plus de  $4 \text{ nm}^{-1}$  par rapport à l'origine du repère réciproque GISAXS, permettant une bonne couverture des lobes de corrélation. Le temps de comptage pendant une mesure va de quelques secondes à quelques dizaines de secondes selon la quantité de matière déposée.

### 2.3.1 Préparation des monocristaux

Nous avons évoqué dans la sous-section 1.2.2 que le mode opératoire pour la préparation du cristal a un rôle majeur sur l'état de surface obtenu. Nous détaillons ici le protocole expérimental suivi. Notre objectif est d'obtenir de manière reproductible une surface stoechiométrique de  $\text{TiO}_2$  (110).

Nous avons acheté les monocristaux auprès du fournisseur MaTeck (diamètre 10,5 mm, épaisseur 1,5 mm). Ils sont reçus stoechiométriques, blancs transparents (voir photo 2.3.4). Leur forme est en double cylindre afin de s'adapter au système de fixation pour les expériences en synchrotron. Un cristal neuf subit avant tout un recuit UHV de quelques heures à environ  $600^\circ\text{C}$  afin de permettre l'évacuation d'impuretés d'autres espèces chimiques.

Avant chaque dépôt d'Au, une préparation typique consiste en deux cycles de :

1. bombardement aux ions d'argon pendant environ 25 min
2. recuit à  $T \gtrsim 780^\circ\text{C}$  sous une pression d' $\text{O}_2$  de  $10^{-6}$  mbar pendant environ 20 min
3. refroidissement sous  $\text{O}_2$  à environ  $60^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $T \approx 200^\circ\text{C}$ , puis jusqu'à l'ambiante sous UHV

Par la suite on désignera par préparation standard cette suite de deux cycles.

À la suite de ces préparations, la couleur des monocristaux est toujours grise/bleu transparent (fig. 2.3.4), ce qui correspond à un état de réduction léger, en accord avec les observations de Diebold et coll. [41]. La coloration bleu sombre typique du dioxyde de titane réduit apparaît suite à des recuits UHV prolongés de plusieurs heures.

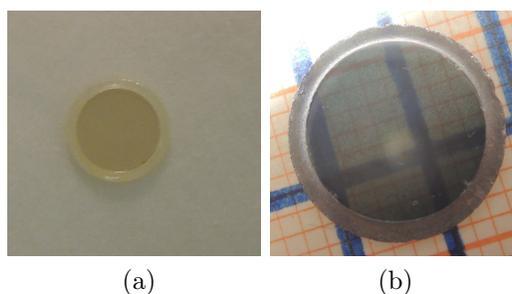


FIGURE 2.3.4 – (a) Photo d'un échantillon neuf. (b) Après deux recuits UHV et quelques cycles de préparation standard.

Une autre manière de suivre l'état de réduction du  $\text{TiO}_2$  est de mesurer sa résistance : isolant dans son état stœchiométrique, sa résistance devient petite quand il se réduit. Pour un cristal neuf, la résistance mesurée est de l'ordre du  $\text{M}\Omega$ . Après le traitement thermique que nous avons évoqué et quelques préparations standards, elle reste dans la gamme de quelques centaines de  $\text{k}\Omega$ . Elle varie d'une ou deux centaines de  $\text{k}\Omega$  entre le début et la fin d'une série d'expériences. La résistance de certains échantillons réduits de façon plus importante (recuits UHV à  $T \gtrsim 800^\circ\text{C}$  pendant environ deux heures) est descendue jusqu'à quelques  $\text{k}\Omega$ . La forme complexe de notre échantillon rend difficile le calcul de la résistivité ; il n'est donc pas possible de comparer nos mesures de résistance avec Li et coll. [41]. Néanmoins, nos mesures de résistance, validées par la couleur associée, permettent de dire que nous travaillons avec des échantillons peu réduits.

Ainsi, comme nous l'avons vu au chapitre 1, un recuit sous  $\text{O}_2$  permet d'obtenir une réoxydation de la surface bombardée et la formation de terrasses  $1 \times 1$  à l'extrême surface, tout en maintenant un faible état de réduction du cristal massif.

### 2.3.2 Dépôts par épitaxie par jet moléculaire

La croissance des NP est réalisée par épitaxie par jet moléculaire (*molecular beam epitaxy*, MBE) qui nécessite un environnement UHV. Un schéma illustratif du montage est affiché figure 2.3.5.

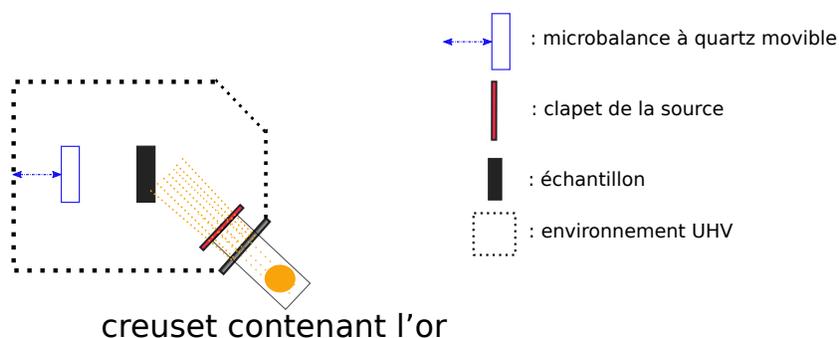


FIGURE 2.3.5 – Schéma d'une chambre UHV munie d'un dispositif pour le dépôt d'or par MBE.

Un creuset contenant le matériau (ici l'or) que l'on souhaite déposer sur le substrat est implanté sur un piquage de la chambre UHV. Le creuset est chauffé à la température de sublimation du matériau. La vapeur orientée vers la cible, pour nous le substrat de  $\text{TiO}_2$  (110), vient s'y déposer. Au-delà de cette température de sublimation, plus la température de cette source est haute, plus la mise en phase vapeur est importante, et plus court est le temps nécessaire pour déposer une certaine quantité d'or. La température de source typique que nous avons utilisée est autour de  $1180^\circ\text{C}$ .

Afin d'évaluer la vitesse de dépôt de l'or, les chambres UHV sont équipées de microbalance à quartz (Inficon SQM-160 dans la chambre UHV SIXS et MAXTEK TM-200 dans la chambre UHV laboratoire). Cet oscillateur piézo-électrique permet de relier la quantité de matière (via la masse) déposée à la variation de fréquence d'oscillation. Lorsque l'on souhaite évaluer une vitesse de dépôt, l'échantillon est rétracté et la balance avancée dans une position au plus proche (facteurs correctifs pris en compte) de celle où se trouve l'échantillon pendant le dépôt.

Nous rappelons qu'en science des surfaces la quantité de matière déposée est souvent quantifiée en nombre de monocouches (MC) de plans atomiques, correspondant au nombre d'atomes déposés dans le cas d'une croissance couche par couche. Dans le cas de l'or, nous faisons l'hypothèse d'une croissance  $\langle 111 \rangle$ . Par la suite, nous parlerons de quantité d'or déposé ou d'épaisseur équivalente. La valeur de vitesse de dépôt, estimée à l'aide de micro-balances à quartz, est d'environ  $0,38 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$  (soit  $0,16 \text{ MC} \cdot \text{min}^{-1}$ ). La variation de quantité d'or déposée pendant une mesure GISAXS-SDRS est d'environ un dixième de monocouche pour les temps de comptage les plus longs, donnant un bon compromis entre rapidité de

mesure (cette variation de quantité de matière doit rester petite) et qualité de rapport signal/bruit.

## 2.4 Liste des échantillons étudiés

Avant d'aborder les résultats, nous faisons ici quelques remarques générales sur la préparation des échantillons, et donnons les caractéristiques de ceux sélectionnés pour être présentés dans ce manuscrit.

Ils correspondent à trois substrats différents de rutile (110) :

- le substrat « S1 », qui a été utilisé pour la série d'expériences en synchrotron notée « sixs1 ». Il avait été auparavant utilisé pendant des dizaines de mesures en laboratoire comme en synchrotron et il est d'excellente qualité cristallographique en volume ;
- pour la série d'expériences en laboratoire notée « lab », deux substrats différents ont été utilisés : le même S1 décrit dans le paragraphe précédent, ainsi que « S2 », substrat qui avait subi des recuits UHV prolongés, et était visiblement plus réduit.
- le substrat « S3 », qui a été utilisé pour la série d'expériences synchrotron notée « sixs2 », était un cristal neuf avant d'être utilisé au synchrotron. Il a été utilisé après avoir subi un recuit UHV préliminaire. Il était légèrement plus réduit que le cristal S1.

Avant chaque dépôt d'or, le substrat a subi une préparation standard (voir 2.3.1). Les dépôts ont été faits à température proche de l'ambiante.

Les différents échantillons dont nous parlerons dans ce manuscrit sont récapitulés dans le tableau 2.4.1. La nomenclature des échantillons commence par le numéro du substrat « S# », suivi du nom de la série d'expérience « nom\_série » et enfin du numéro de dépôt « n°# ».

Nomenclature	$E_n$ Au (MC)	Nomenclature
S1-sixs1 n°2	5,3	S1-lab n°1
S3-sixs2 n°0	2, 51	S1-lab n°2
S3-sixs2 n°1	10,5	S2-lab n°12

(a) (b)

TABLE 2.4.1 – Caractéristiques des échantillons étudiés *in situ* par la spectroscopie optique et la diffusion des rayons X au cours de ce travail.  $E_n$  désigne l'épaisseur équivalente en MC attendue, déterminée à partir des mesures avec la microbalance à quartz. (a) Mesures effectuées au synchrotron. (b) Mesures effectuées en laboratoire.

## Deuxième partie

### Résultats



# Chapitre 3

## Caractérisation optique du $\text{TiO}_2(110)$ par réflectance différentielle

Nous étudions dans ce court chapitre la réflectance différentielle dans la gamme UV-VIS du  $\text{TiO}_2(110)$  lors des différentes étapes de sa préparation (bombardement ionique et recuit). Les mesures ont été faites en laboratoire avec les échantillons dénommés «lab» (voir la vue d'ensemble des échantillons étudiés section 2.4).

### 3.1 Suivi d'une surface propre lors d'un recuit sous oxygène

Nous avons d'abord regardé le comportement de la surface nue de  $\text{TiO}_2(110)$  en SDRS après préparation standard, en fonction de la température et sous  $\text{O}_2$  (pression partielle  $P \simeq 10^{-5}$  mbar).

Le contrôle de la température a été fait à l'aide d'un pyromètre infrarouge. La référence est le substrat après préparation, à température ambiante. La figure 3.1.1 montre les spectres SDRS pour trois étapes de la procédure : à la température ambiante avant recuit, à la température maximale de  $500^\circ\text{C}$ , et à température ambiante après refroidissement. Puisque notre référence est la surface nue de  $\text{TiO}_2(110)$ , au départ la réflectance différentielle  $\Delta R/R$  est nulle. À  $500^\circ\text{C}$ , le spectre montre une nette variation dans la zone de l'UV, avec un creux dans la zone  $[270; 370]$  nm et une remontée du signal dans

l'infrarouge. Mentionnons qu'en dessous de  $\approx 270$  nm le nombre de coups mesurés est trop faible et le signal n'est pas exploitable, voir figure 2.2.3 du chapitre 2. La variation dans l'UV peut s'interpréter comme la conséquence de la forte variation de l'indice optique en fonction de la température dans cette zone [66]. Comme dans la plupart des semi-conducteurs, cette variation dans l'UV peut être attribuée à deux processus activés par la température : le décalage vers le rouge du gap et les interactions électrons-phonons que modifient les bandes électroniques [72]. Au-dessus de 900 nm, la variation de  $\Delta R/R$  peut s'expliquer par l'émission de rayonnement infrarouge. Une indication allant dans ce sens, que l'on peut voir à l'œil nu, montre que l'échantillon commence à être légèrement rouge à mesure que l'on rentre dans cette gamme de température ( $T \geq 500$  °C). Ces effets sont réversibles puisque à température ambiante, après refroidissement,  $\Delta R/R$  revient à zéro sur toute la gamme de longueur d'onde sondée.

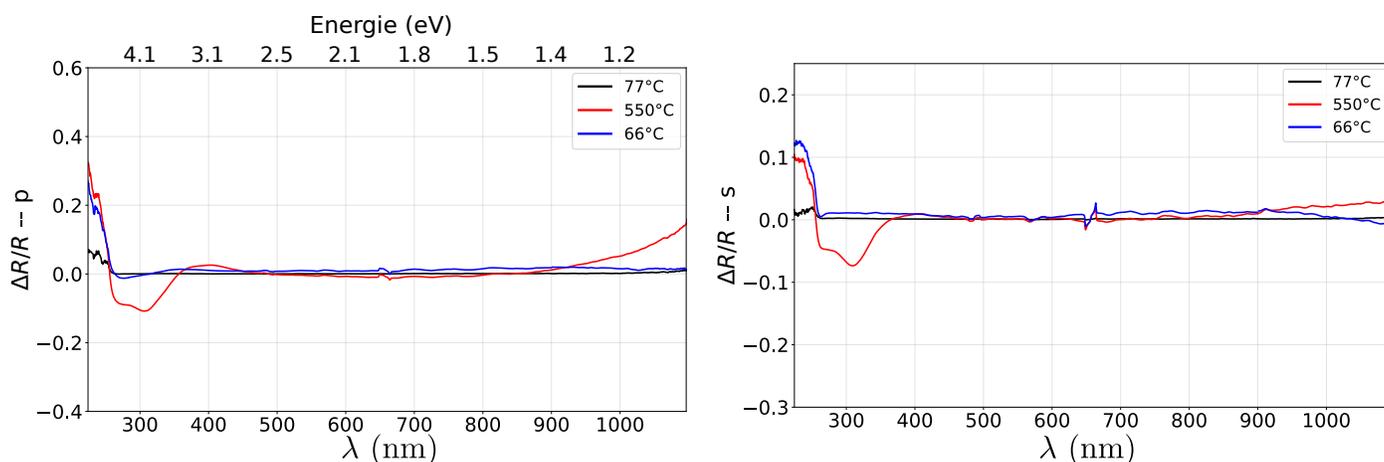


FIGURE 3.1.1 – Réflectance différentielle du  $\text{TiO}_2(110)$  pendant un recuit sous  $\text{O}_2$  en fonction de la longueur d'onde. La SDRS est décomposée selon les polarisations  $p$  (gauche) et  $s$  (droite), échantillon lab  $n^\circ 2$ . La référence a été mesurée sur le  $\text{TiO}_2(110)$  après une préparation standard à température ambiante.

## 3.2 Suivi d'une surface avec de l'or, bombardée puis recuite

Nous avons suivi l'effet du bombardement en partant d'un échantillon après le dépôt de l'or, puis l'effet du recuit sur cette surface. La référence a été faite avant le dépôt et représente donc la surface nue de  $\text{TiO}_2$  après une préparation standard (courbe noire figure 3.2.1).

La figure 3.2.1 montre l'évolution du spectre  $\Delta R/R$  après dépôt : un pic central est bien visible, dû aux propriétés plasmoniques des NP d'or. Nous y reviendrons chapitre 6. Dans le cas du bombardement ionique, ce pic disparaît très vite ( $\approx 2$  min). Le bombardement du substrat a pour effet de creuser le spectre SDRS dans l'UV et d'aboutir à une augmentation presque linéaire en fonction de la longueur d'onde. La variation proche du gap est à mettre en relation avec l'effet du bombardement qui détache préférentiellement les atomes d'oxygène. Elle conduit à une sous-stœchiométrie sur une épaisseur qui croît en fonction de la durée du bombardement, et à une modification de l'indice optique sur toute la gamme de longueur d'onde.

La courbe bleue montre la réflectance différentielle après le recuit typique d'une préparation. Elle retrouve globalement l'allure initiale avant dépôt. L'écart observé peut être attribué à des dérives du signal, due à la longueur de l'expérience ( $> 24$  h), et non-corrigées ici, entre l'état initial et l'état final. Ce résultat montre la bonne reproductibilité de la préparation de nos surfaces, au sens des propriétés optiques.

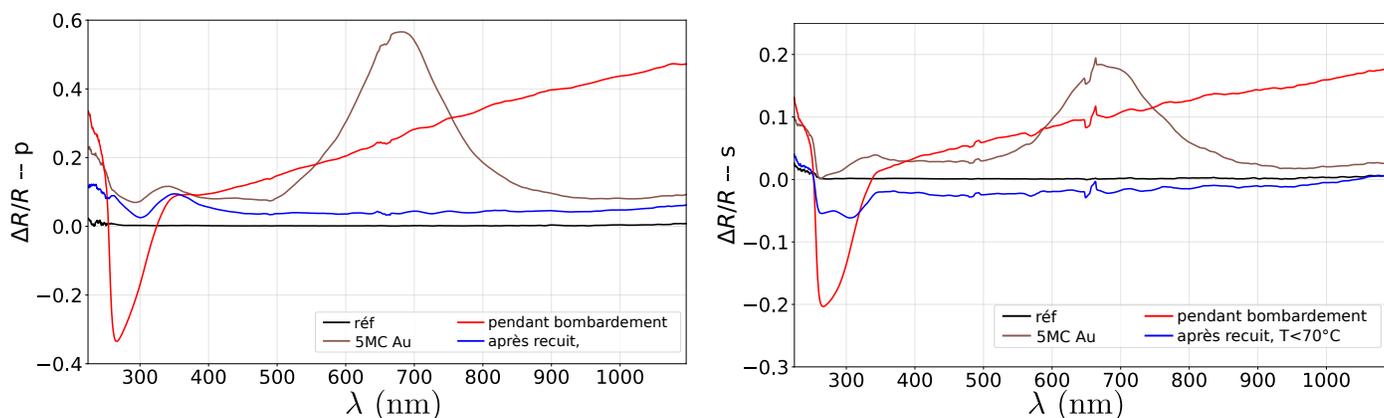


FIGURE 3.2.1 – Réflectance différentielle du  $\text{TiO}_2(110) + \text{Au}$  (5 MC) pendant un bombardement ionique puis recuit sous  $\text{O}_2$ , échantillon lab  $n^\circ 1$ . La SDRS est décomposée selon les polarisations p (haut) et s (bas). La référence est le substrat après une préparation standard.

### 3.3 Suivi d'une surface bombardée puit recuite sous UHV et sous $\text{O}_2$

Nous avons suivi l'évolution d'une surface bombardée pour deux recuits successifs : le premier en UHV et le second sous oxygène ( $P \approx 1.10^{-5}$  mbar), jusqu'à  $700^\circ\text{C}$ . Le spectre de référence a été mesuré sur la surface bombardée, à température ambiante.

Nous remarquons que, après refroidissement, les courbes des deux recuits sont confondues. Le signal SDRS présente un pic dans la zone des UV et une décroissance monotone à partir de  $400\text{ nm}$ . Ce comportement est le miroir de l'effet du bombardement sur le  $\text{TiO}_2$  propre. Cela correspond à la réoxydation de la surface. Le fait qu'il n'y ait pas de différence après un deuxième recuit, cette fois sous  $\text{O}_2$ , montre que la réoxydation est complète [23]. À haute température, la réflectance est plus faible qu'à température ambiante, ce qui correspond au creux observé dans cette zone sur la figure 3.2.1. Dans l'infrarouge, on retrouve l'augmentation de la réflectance typique de l'échantillon à haute température. Ainsi d'une préparation à l'autre, la stœchiométrie est telle que l'état de surface se retrouve au niveau optique même sur un échantillon légèrement réduit et en recuisant sous UHV.

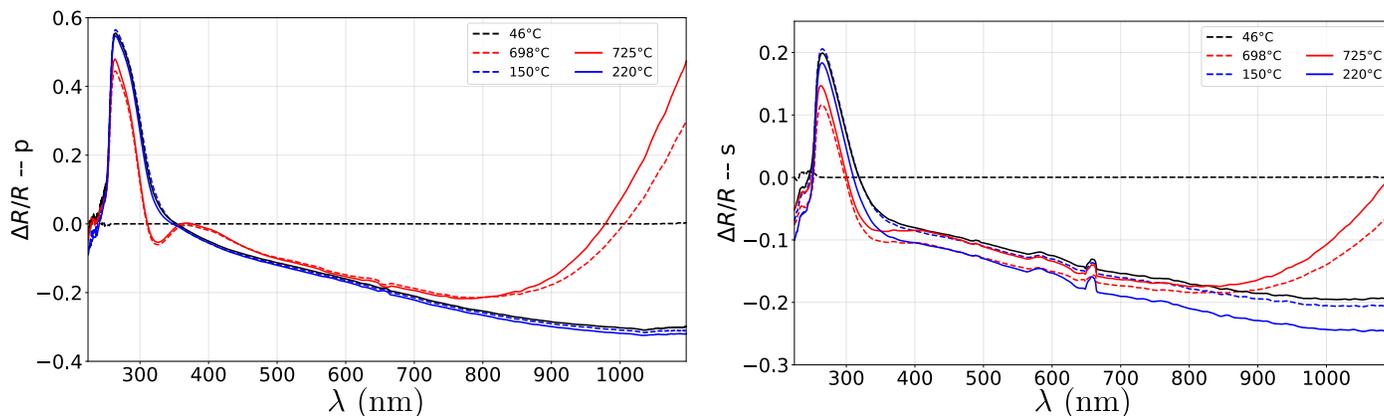


FIGURE 3.3.1 – Réflectance différentielle du  $\text{TiO}_2(110)$  pendant un recuit sous UHV (tirets rouges) suivi d'un refroidissement (tirets bleus) et après un recuit sous  $\text{O}_2$  (continu), échantillon lab  $n^\circ 12$ . La SDRS est décomposée selon les polarisations p (gauche) et s (droite). La référence est un rutile plus réduit ayant subi un bombardement, puis un recuit UHV, puis un bombardement.

## 3.4 Conclusion

En conclusion, nous avons vérifié l'effet de la température sur la réflectance du  $\text{TiO}_2$  et mis en évidence la variation d'indice optique ainsi que le phénomène d'émission d'infrarouges à haute température. Globalement nous obtenons une surface de  $\text{TiO}_2(110)$  reproductible après application de notre protocole de préparation, au niveau de la réflectance différentielle.



# Chapitre 4

## Croissance suivie par GISAXS

Nous souhaitons corréler les propriétés morphologiques et structurales des NP d'or déposées sur substrat de  $\text{TiO}_2$  (110) à leurs propriétés optiques dans l'UV-VIS. Pour ce faire, des mesures SDRS-GISAXS couplées pendant la croissance, puis GIXD après croissance, ont été réalisées sur la ligne de lumière SIXS à SOLEIL au cours des deux campagnes de mesures nommées sixs1 et sixs2.

Nous présentons dans ce chapitre les mesures GISAXS et l'analyse qui en a été faite. Leur corrélation avec les mesures SDRS sera présentée chapitre 6. La croissance d' $\text{Au}/\text{TiO}_2$  (110) à température ambiante a été suivie pour deux échantillons jusqu'à deux épaisseurs équivalentes d'or différentes : S1-sixs1 n°2 avec 5,3 MC, et S3-sixs2 n°1 avec 10,5 MC.

Nous rappelons que les substrats S1 et S3 ont un historique différent et nous renvoyons pour plus de détails à la «vue d'ensemble des échantillons étudiés» (2.4). Chaque campagne de mesure étant associée à un substrat spécifique, nous simplifions la notation sans ambiguïté en omettant le « S# » dans la nomenclature.

## 4.1 Mesures et traitement des données

### 4.1.1 Géométrie expérimentale

La configuration géométrique, montrant la relation angulaire entre le faisceau incident et l'axe  $[100]_s$  dans le plan de la surface du substrat, est schématisée sur la figure 4.1.1. Remarquons que l'angle d'incidence  $\alpha_i = 0,13^\circ$  étant rasant, nous pouvons considérer que la direction d'incidence est dans le plan de surface. Nous prenons ici l'angle azimutal  $\omega = 0^\circ$  lorsque  $[100]_s$ , la direction des chaînes d'oxygènes pontants, est parallèle à l'axe X du repère du porte-échantillon. Au cours de la croissance des NP d'or, les images GISAXS sixs1 n°2 ont été enregistrées avec la projection du faisceau X incident sur la surface de  $\text{TiO}_2(110)$  perpendiculaire à  $[100]_s$  ; celles de l'échantillon sixs2 n°1 l'ont été avec une direction du faisceau X non-remarquable ( $\omega = 38,5^\circ$ ) en raison de contraintes expérimentales.

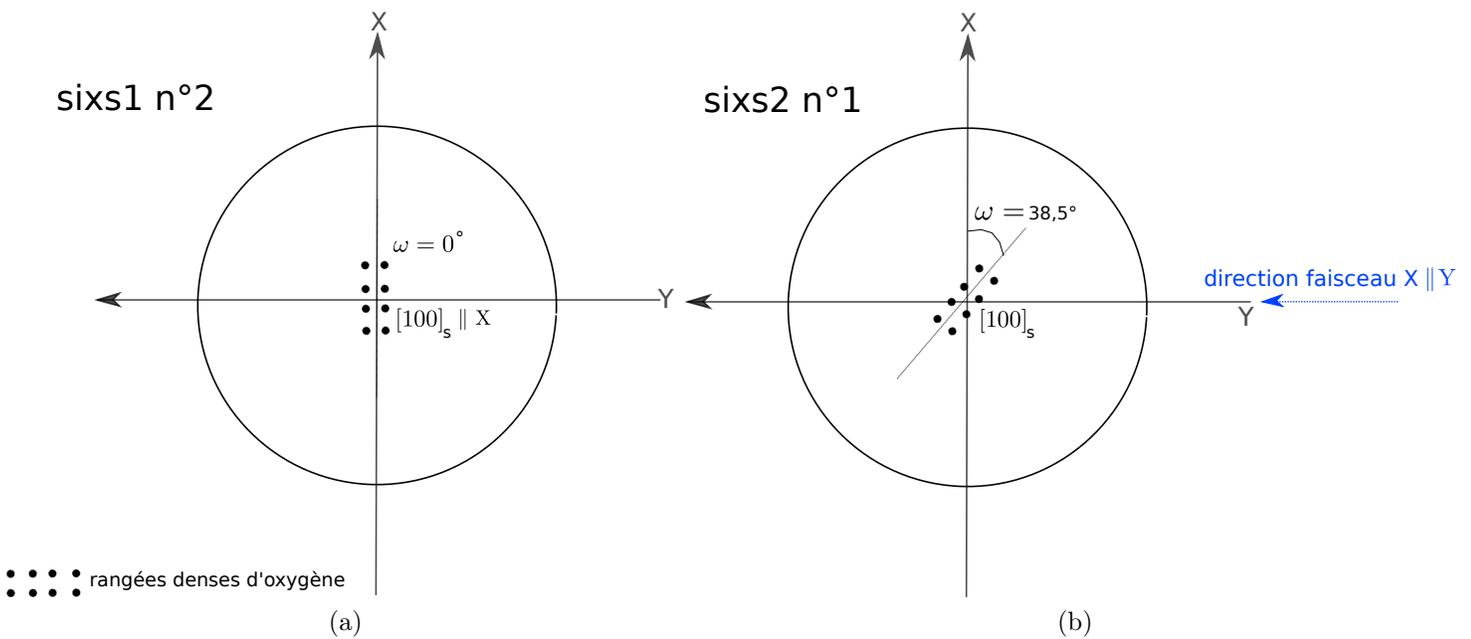


FIGURE 4.1.1 – Schéma (vue de face) de l'orientation du substrat de  $\text{TiO}_2(110)$  par rapport au faisceau X incident lors des mesures GISAXS pendant la croissance des NP. (a) Position sixs1 n°2 où la projection du faisceau X incident sur la surface du monocristal de  $\text{TiO}_2(110)$  est perpendiculaire à  $[100]_s$  ( $\omega = 0^\circ$ ). (b) Position sixs2 n°1 où la projection du faisceau X incident est dans une direction non-remarquable par rapport à  $[100]_s$  ( $\omega = 38,5^\circ$ ).

### 4.1.2 Procédure d'analyse

La technique GISAXS peut se décomposer en trois grandes étapes : la première est celle de la mesure. L'évolution des clichés lors du dépôt d'or sixs1 n°2 de 1 à 4 MC est affichée sur la figure 4.1.2 (a). La composante parallèle  $q_{\parallel}$  et perpendiculaire  $q_{\perp}$  du transfert d'impulsion se trouvent respectivement le long de l'axe des abscisses et de celui des ordonnées.

L'image typique est symétrique par rapport à l'origine du repère réciproque. Le détecteur est positionné de façon à avoir un des deux quadrants du plan  $(q_{\parallel}, q_{\perp})$  un peu plus grand, pour aller suffisamment loin dans l'espace réciproque pour l'analyse.

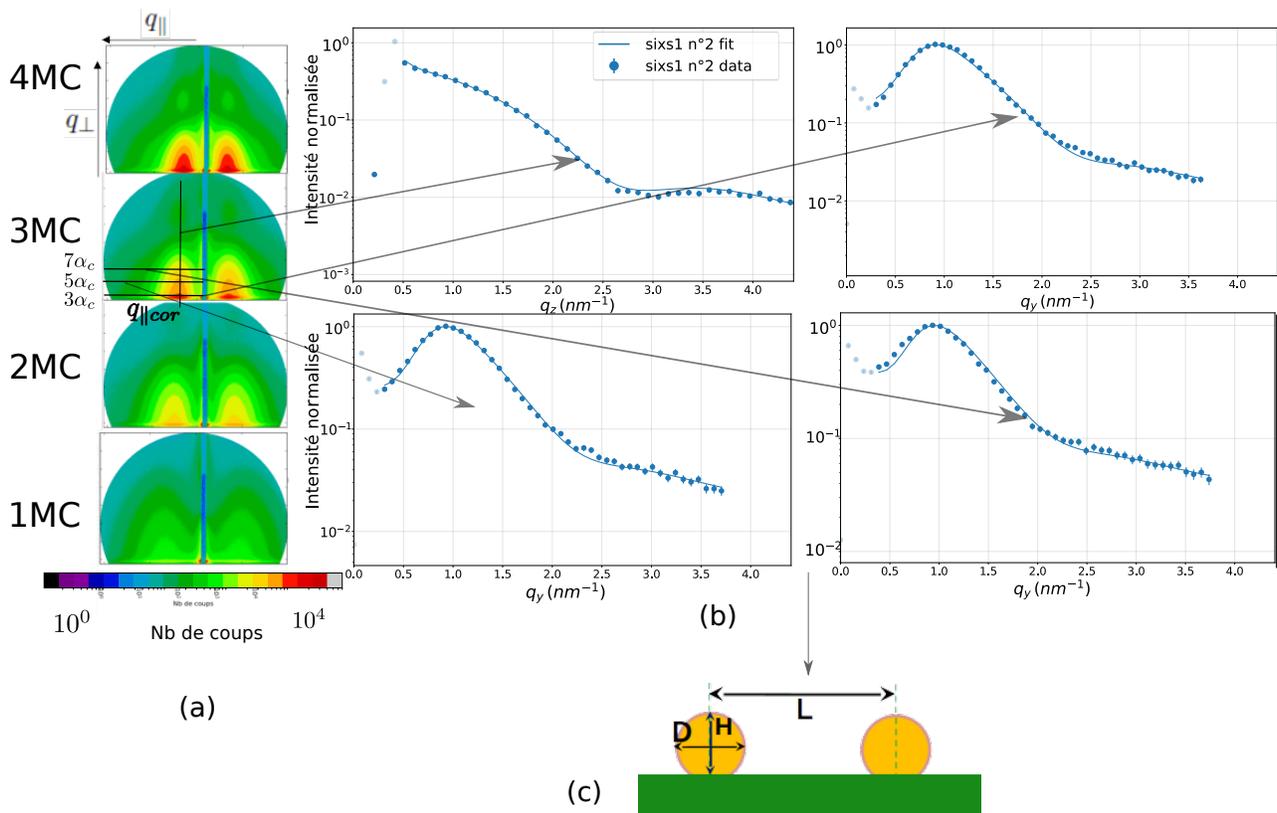


FIGURE 4.1.2 – (a) Images GISAXS enregistrées pendant la croissance d’Au/TiO<sub>2</sub> (110). Les couleurs représentent l’intensité mesurée en échelle logarithmique. (b) Ajustements à partir de coupes extraites des clichés GISAXS; en pointillés les mesures renormalisées, en continu l’ajustement. (c) Principaux paramètres des NP auxquels on remonte à l’aide des ajustements des signaux extraits des images GISAXS : diamètre  $D$ , hauteur  $H$ , distance intercentre  $L$ .

La seconde étape consiste pour chaque cliché à sélectionner des coupes, comme illustré figure 4.1.2

(b)). On effectue une coupe le long de  $q_{\perp}$  à  $q_{\parallel}$  constant : la valeur de ce dernier correspond au centre du lobe de corrélation et nous le noterons par la suite  $q_{\parallel\text{cor}}$ . Notons que la valeur de  $q_{\parallel\text{cor}}$  dépend de la quantité d'or déposée. Dans la direction horizontale, nous effectuons des coupes le long de  $q_{\parallel}$  à  $3\alpha_c$ , soit  $q_{\perp} = 0,84 \text{ nm}^{-1}$ , à  $5\alpha_c$ , soit  $q_{\perp} = 1,26 \text{ nm}^{-1}$  et à  $7\alpha_c$ , soit  $q_{\perp} = 1,68 \text{ nm}^{-1}$ .

L'étape finale consiste à ajuster des modèles d'intensité diffusée sur ces quatre coupes d'intensité expérimentale à l'aide du code IsGISAXS [34]. L'ajustement permet de déduire les grandeurs morphologiques (illustration figure 4.1.2 (c)) décrivant les NP supportées. Ces grandeurs, décrites à l'aide de distributions gaussiennes, sont le diamètre moyen  $\langle D \rangle$  et la largeur à mi-hauteur  $\Delta D$  ; le rapport d'aspect des moyennes  $\langle H \rangle / \langle D \rangle$  avec  $H$  la hauteur et la largeur à mi-hauteur  $\Delta H$  ; la distance intercentre moyenne  $\langle L \rangle$  et sa largeur à mi-hauteur  $\Delta L$ . Quand il y a lieu, des paramètres spécifiques au modèle sont aussi ajustés, tel le facteur de couplage  $\kappa$  dans l'approximation SSCA (voir section 4.5).

En pratique, nous faisons l'ajustement en utilisant un seul quadrant, celui où la mesure va le plus loin en  $q_{\parallel}$  (par convention, nous considérons que dans ce quadrant les valeurs de  $q_{\parallel}$  sont positives). Les points expérimentaux trop proches du puits ( $\leq 0,5 \text{ nm}^{-1}$ ) ont été retirés de l'ajustement. De même, le pic de Yoneda étant très étroit, les données à bas  $q_{\perp}$  n'ont pas été ajustées, même si au final le pic est assez bien reproduit.

Les principales hypothèses utilisées pour la modélisation, déjà introduites au chapitre 2 section 2.1.4, sont :

- les mesures sont réalisées avec des angles d'entrée et de sortie proches de l'angle critique ( $\alpha_i \approx \alpha_c \approx 0,13^\circ$  pour le dioxyde de titane à  $\lambda = 0,67 \text{ \AA}$ ). Nous traitons donc le processus de diffusion des rayons X par les agrégats avec l'approximation de l'onde tordue de Born (DWBA) afin de prendre en compte les effets de réflexion-réfraction [54] ;
- la répartition spatiale des NP sur le substrat est plutôt désordonnée et nous devons nous contenter d'une description statistique. Le modèle choisi pour la répartition spatiale est celui d'un paracristal monodimensionnel (1DDL) [24] ;
- cette répartition spatiale doit être complétée en faisant un choix pour la description de la relation entre tailles et interdistances des particules : approximation de découplage DA, approximation

de monodispersité locale LMA, approximation de couplage taille-espacement SSCA, ...

- nous devons aussi choisir une géométrie pour les NP qui conditionne l'expression du facteur de forme : parallélépipède, sphère, cylindre, sphère tronquée, pyramide, ...

Ces deux derniers points seront discutés dans les sous-sections 4.5 et 4.6.

## 4.2 Isotropie des NP supportées

L'intensité réfléchie détectée en GISAXS est reliée aux paramètres géométriques décrivant la surface diffusante dans la direction perpendiculaire au plan de réflexion. Puisque la surface de  $\text{TiO}_2$  (110) est anisotrope, avec notamment les rangées pontantes d'oxygène le long de l'axe  $[100]_s$ , une première question est de savoir si cette anisotropie influence la taille ou la répartition spatiale des NP pendant leur croissance.

Pour résoudre cette question, nous avons comparé en fin de croissance les mesures obtenues avec le faisceau X incident perpendiculaire ( $\omega = 0^\circ$ ) et parallèle ( $\omega = 90^\circ$ ) aux rangées  $[100]_s$  (voir géométrie figure 4.1.1) pour trois échantillons : sixs1  $n^\circ 2$ , sixs2  $n^\circ 1$ , et sixs2  $n^\circ 0$ . Dans le cas sixs2  $n^\circ 1$ , deux mesures dans des directions non-remarquables, perpendiculaires entre elles, ont été faites en plus. Elles complètent cette évaluation de la répartition spatiale des NP.

La figure 4.2.1 montre les coupes principales GISAXS pour ces échantillons, mesurées le long de  $q_{\parallel}$  à  $3\alpha_c$ , et le long de  $q_{\perp}$  à  $q_{\parallel\text{cor}}$ . Les intensités ont été normalisées par rapport au maximum de la coupe correspondante. Pour chaque échantillon, bien que les signaux mesurés dans les deux directions  $\omega = 0^\circ$  et  $\omega = 90^\circ$  aient une allure très proche, de petits écarts sont visibles entre les directions. Nous remarquons de plus que deux signaux supplémentaires de l'échantillon sixs2  $n^\circ 1$ , mesurés à  $90^\circ$  entre eux pour des directions quelconques ( $\omega = -56^\circ$  et  $\omega = 38^\circ$ , figure 4.2.1), se superposent.

Pour évaluer de manière quantitative à quelle différence morphologique peuvent correspondre ces petits écarts entre les signaux expérimentaux, nous traitons le cas sixs2  $n^\circ 0$  où cette différence est la plus marquée.

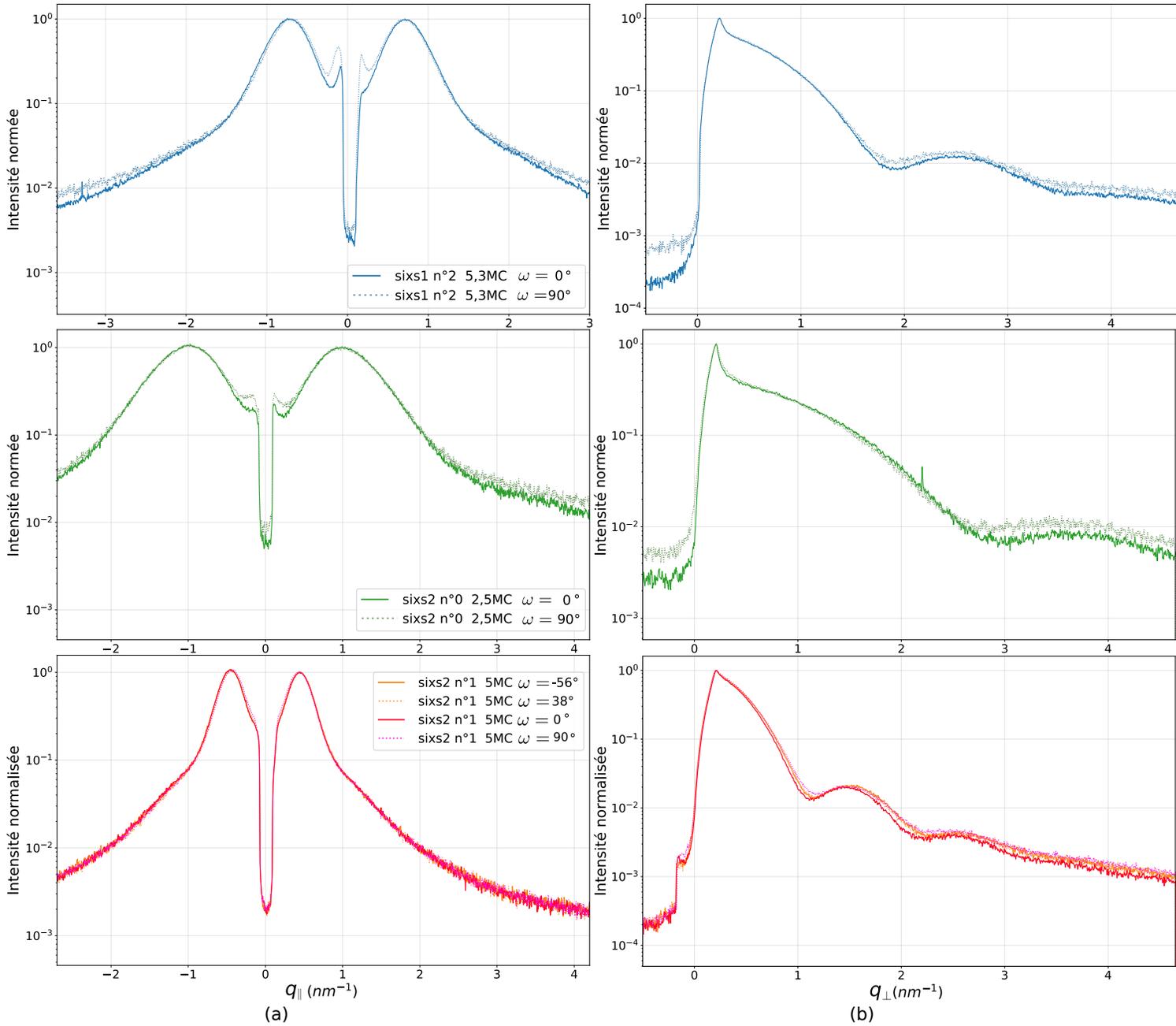


FIGURE 4.2.1 – Coupes GISAXS pour les dépôts d’or des échantillons sixs1 n°2 et sixs2 n°0 et n°1 pour différentes valeurs de l’azimut  $\omega$ , à un même stade de croissance. (a) le long de  $q_{\parallel}$  à  $q_{\perp} \propto 3\alpha_c$ , et (b) le long de  $q_{\perp}$  à  $q_{\parallel} = q_{\parallel\text{cor}}$ .

Le tableau 4.2.1 donne les valeurs obtenues avec l’ajustement des données expérimentales en utilisant le modèle de sphère tronquée en approximation SSCA (voir sections suivantes pour plus de détails), dans les directions parallèle et perpendiculaire aux rangées d’oxygène pontant.

$E_n$ (MC)	axe	$\langle D \rangle$ (nm)	$\frac{\langle H \rangle}{\langle D \rangle}$	$\langle L \rangle$ (nm)
2,5	$[010]_s$	2.8	0.8	3.8
2,5	$[100]_s$	2.8	0.8	3.6

TABLE 4.2.1 – Paramètres GISAXS obtenus par ajustements pour le dépôt sixs2 n°0.  $E_n$  est l'épaisseur équivalente nominale,  $\langle D \rangle$  est le diamètre moyen,  $\langle H \rangle / \langle D \rangle$  est le rapport d'aspect moyen où  $H$  est la hauteur,  $\langle L \rangle$  est la distance intercentre moyenne.

Les valeurs des diamètres moyens et des rapports d'aspect trouvées pour les NP sont les mêmes. Seules les distances intercentres varient légèrement selon la direction. Nous négligerons par la suite ces différences, et considérerons que, du point de vue du GISAXS, nous avons formé des assemblées de particules sur la surface de TiO<sub>2</sub> (110) aux caractéristiques morphologiques globalement isotropes. Nous pouvons nous contenter de suivre l'évolution du signal dans une seule direction qui est représentative du système.

### 4.3 Évolution du GISAXS pendant la croissance

Nous suivons maintenant l'évolution des signaux GISAXS au cours des dépôts sixs1 n°2 et sixs2 n°1.

Commençons par quelques considérations qualitatives sur les images GISAXS en elles-mêmes, illustrées pour le dépôt sixs1 n°2 sur la figure 4.1.2 (a). Ces images montrent des lobes de corrélation de part et d'autre de la réflectivité spéculaire (bande d'intensité réfléchie dans la direction  $q_{\perp}$  passant par l'origine du repère, que nous avons masquée et qui se traduit sur la figure par une bande en bleu sombre). Ces lobes de corrélation sont la manifestation d'interférences constructives entre les ondes diffusées, signature d'une assemblée de diffuseurs avec une distribution en taille assez bien définie. Au cours du dépôt, les lobes d'intensité se ressèrent en largeur et en hauteur. De plus, la distance de leur centre à l'origine du repère réciproque diminue, ce que nous pouvons interpréter comme l'augmentation en moyenne de la taille des NP et de la distance intercentre. Cette dynamique particulière est le signe d'une croissance en îlots de type Volmer-Weber [57].

En début de croissance à 0,5 MC, la figure 4.3.1 montre pour les deux dépôts sixs1 en bleu et sixs2

en orange (dans la mesure du possible nous respecterons par la suite ce code couleurs pour ces deux échantillons) les coupes le long de  $q_{\parallel}$  à  $3\alpha_c$ , et les coupes le long de  $q_{\perp}$  à  $q_{\parallel\text{cor}}$ . Le dépôt sixs2 présente un maximum marqué sur la coupe le long de  $q_{\parallel}$ , contrairement au dépôt sixs1 qui ne présente pas de pics de corrélation. Cette observation indique une dispersion des paramètres latéraux nettement plus grande sur sixs1, le long de la direction sondée. Elle semble refléter une différence entre les premiers stades de croissance sur les deux échantillons. Ceci peut provenir du fait que les deux substrats n'ont pas le même historique, sixs2 ayant subi moins de cycles de préparations (voir vue d'ensemble de l'historique des échantillons étudiés, section 2.4), et peuvent être caractérisés par des états de surfaces différents.

À plus hautes épaisseurs équivalentes, figure 4.3.1, les coupes le long de  $q_{\parallel}$  présentent un pic de corrélation bien défini pour les deux échantillons, bien qu'un peu plus proche de l'origine pour sixs2. Les coupes le long de  $q_{\perp}$  présentent des oscillations, avec de nouveau le premier minimum plus proche de l'origine pour sixs2. Cela indique que, comparées à sixs1, les tailles et les distances intercentres des NP sont, à parité de quantité d'or déposée, plus grandes pour sixs2.

Notons que l'extension des mesures en  $q$  est trop faible pour bien décrire le signal des petites épaisseurs ( $<2$  MC) par rapport à la taille des lobes, ce qui complique la détermination des paramètres pour ces échantillons.

Avant de passer à la description de l'analyse quantitative, nous allons discuter les choix initiaux de fonction d'interférence et de facteur de forme rentrant en jeu dans le calcul de l'intensité à l'aide de résultats en imagerie décrits en littérature.

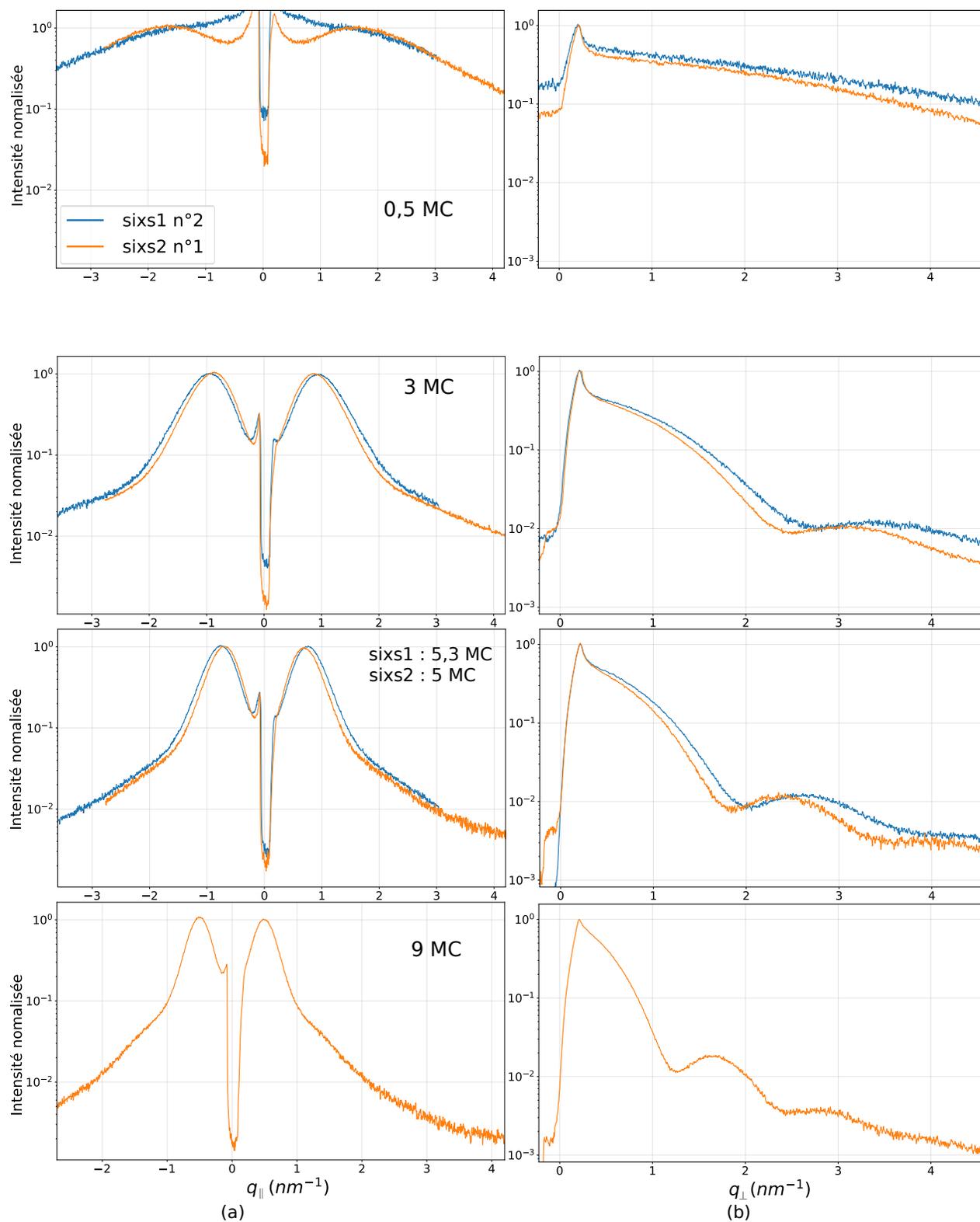


FIGURE 4.3.1 – Coupes GISAXS pour les dépôts d'or des échantillons six1 n°2 (en bleu) et six2 n°1 (en orange) à différents stades de croissance. (a) le long de  $q_{\parallel}$  à  $q_{\perp} \propto 3\alpha_c$ , et (b) le long de  $q_{\perp}$  à  $q_{\parallel} = q_{\parallel\text{cor}}$ .

## 4.4 Informations dans l'espace réel issues de la littérature

La modélisation GISAXS dans l'espace réciproque repose sur des paramètres tels que la forme moyenne des NP, leurs tailles, leurs interdistances, etc. Afin de considérer des modèles réalistes, il est utile de connaître les informations disponibles en littérature concernant la description des NP d'or sur  $\text{TiO}_2$  (110) dans l'espace réel.

Nous avons rapporté au chapitre 1 quelques résultats d'études de microscopie sur des NP d'or sur dioxyde de titane. Les images HAADF-TEM et HRTEM montrent des NP avec des formes de cuboctaèdres tronqués, (voir figures 1.3.3 ou 1.3.4), qui est la forme d'équilibre pour des particules d'or supportées nanométriques [11]. Elles montrent aussi que ces cuboctaèdres croissent avec différentes épitaxies. À la suite de ces observations, et en rappelant que le GISAXS fournit des informations moyennées sur une assemblée de particules, nous pouvons prendre comme hypothèse de départ pour la forme une sphère tronquée, forme assez proche du cuboctaèdre.

Afin d'avoir une idée sur la répartition spatiale des NP supportées, nous présentons ici quelques images faites par Lai et coll. [33] en STM, figure 4.4.1. Remarquons que la préparation de surface dans cette étude correspond à celle d'un substrat de  $\text{TiO}_2$  réduit, puisque les échantillons de  $\text{TiO}_2$  ont subi des cycles de bombardement ionique et recuit en UHV ( $727^\circ\text{C} \leq T \leq 877^\circ\text{C}$ ).

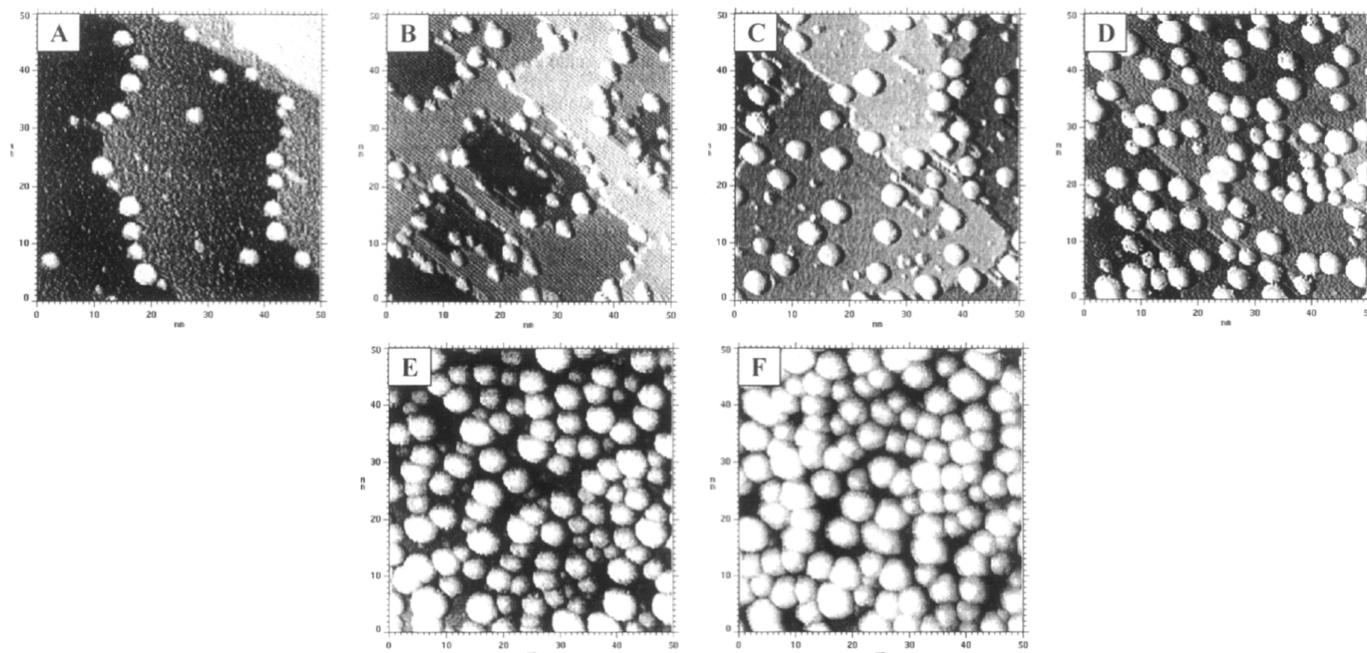


FIGURE 4.4.1 – Image STM  $50 \times 50 \text{ nm}^2$  de surface de  $\text{TiO}_2$  (110) à différentes quantités d’or déposées : (A) 0,10 MC ; (B) 0,25 MC ; (C) 0,50 MC ; (D) 1,0 MC ; (E) 2,0 MC et (F) 4,0 MC [33].

En ce qui concerne le début de la croissance, les images A et B de la figure 4.4.1 montrent que la nucléation se fait de façon anisotrope le long des marches avec une densité très grande de NP le long des marches et faible perpendiculairement. Si les marches où les nucléations se produisent ont une direction préférentielle, cela donnera en GISAXS un signal anisotrope. Par contre si les marches sont dans toutes les directions, cela donnera un signal isotrope.

D’après les auteurs, les terrasses  $(1 \times 1)$  sur la surface de  $\text{TiO}_2$  (110) présentent peu de défauts. Mais à mesure que la quantité d’or déposée augmente, les atomes viennent aussi nucléer sur les terrasses.

Sur les images A à C, plus de 60% de la surface est inoccupée, l’espacement bord-à-bord moyen  $\langle L \rangle - \langle D \rangle$  est plus grand que la taille caractéristique moyenne des NP.

Au-delà de 1 MC, images D à F, la répartition spatiale des NP apparaît isotrope, ce qui correspond à ce qui a été déduit du GISAXS dans cette gamme de taille dans la section 4.2.

Le taux de couverture en NP augmente avec l’épaisseur équivalente et la taille caractéristique des NP finit par être supérieur à l’espacement bord-à-bord. Ce taux reste important jusqu’aux plus grandes

épaisseurs équivalentes. Ces considérations vont nous être utiles pour la discussion sur la fonction d'interférence.

## 4.5 Choix de la fonction d'interférence

Comme nous l'avons mentionné en début de chapitre, différentes approximations pour la fonction d'interférence existent. L'approximation DA qui néglige toutes les corrélations entre paramètres n'est pas utilisée ici. Nous avons comparé l'approximation LMA, qui suppose des distributions de tailles monodisperses dans chaque domaine de cohérence du faisceau X, à l'approximation SSCA, qui corrèle la distance séparant deux particules à leurs tailles. Dans les deux cas la forme des NP est modélisée par une sphère tronquée.

Remarquons qu'en dessous de 2MC, quel que soit l'approximation choisie, les critères de qualité d'ajustement vérifient  $\chi^2 \ll 1$ . Cette indétermination peut être liée au fait que, comme nous l'avons mentionné précédemment, la largeur de la fenêtre en  $q$  mesurée est limitée. Les valeurs de  $\kappa$  du modèle SSCA sont dispersées, en revanche la figure 4.5.1 montre que les diamètres et distances intercentres sont semblables entre les deux modèles.

Au-delà de 2 MC, nous avons constaté que l'approximation SSCA donne globalement les meilleurs ajustements (en utilisant le critère  $\chi^2$ ), en reproduisant les caractéristiques importantes des coupes (forme du lobe de corrélation, décroissance à grands  $q$ ). Le paramètre  $\kappa$  de couplage taille-distance (voir éq. (2.1.21)) avoisine la valeur de 4 pour des épaisseurs proches ou supérieures à 2 MC (voir figure 4.5.1a). Par ailleurs cette valeur est en accord avec celle trouvée par Lazzari et coll. [36] pour le même type de système.

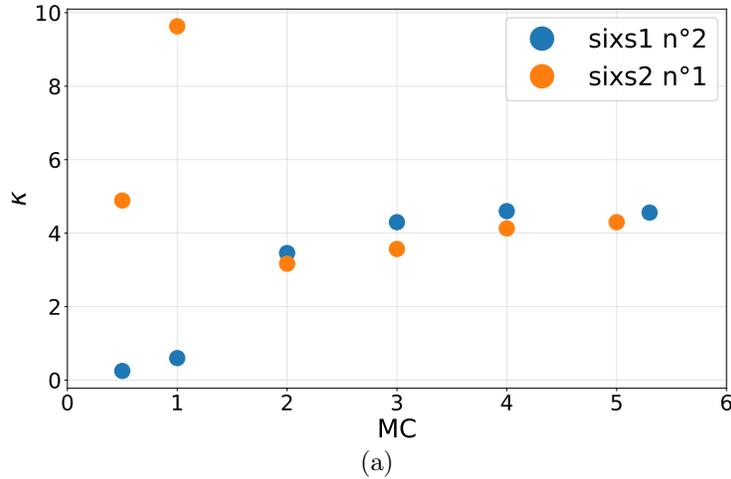


FIGURE 4.5.1 – Comparaison pour les dépôts d’or des échantillons sixs1 n°2 (bleu) et l’échantillon sixs2 n°1 (orange) du facteur de couplage SSCA  $\kappa$ .

Néanmoins il est intéressant de voir les différences de valeurs résultantes entre LMA et SSCA. Nous avons reporté sur la figure 4.5.2 les valeurs des diamètres moyens et distances intercentres moyennes obtenus en LMA et en SSCA pour sixs1 n°2. Ces résultats montrent que pour le diamètre  $\langle D \rangle$ , les deux approximations donnent des valeurs relativement proches. En revanche, elles donnent une distance intercentre moyenne  $\langle L \rangle$  plus grande en LMA qu’en SSCA à partir de 2 MC.

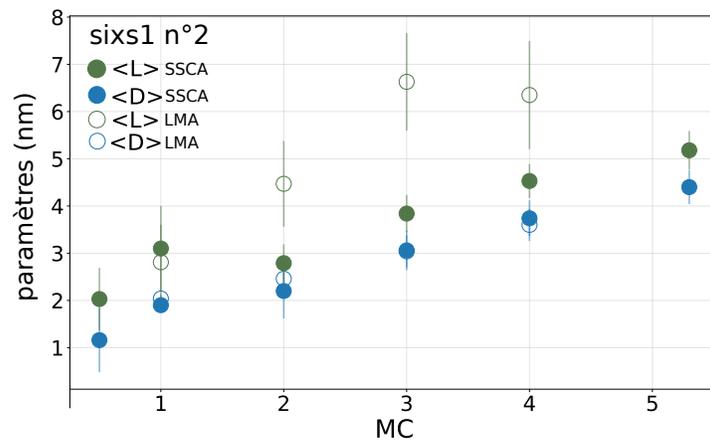


FIGURE 4.5.2 – Comparaison pour les dépôts d’or des échantillons sixs1 n°2 des diamètres moyens  $\langle D \rangle$  (bleu) et des distances intercentres moyennes  $\langle L \rangle$  (vert) entre les modèles de sphères tronquées en LMA (marqueurs vides) et en SSCA (marqueurs pleins) .

Nous avons tracé l’espacement  $\langle L \rangle - \langle D \rangle$ , c’est-à-dire la distance bord à bord moyenne entre NP, figure

4.5.3. Avec la SSCA, cet espacement est assez constant au fur et à mesure que les particules croissent, tandis que dans le cas de la LMA, cet espacement croît grosso modo dans les mêmes proportions que le diamètre au-delà de 2 MC.

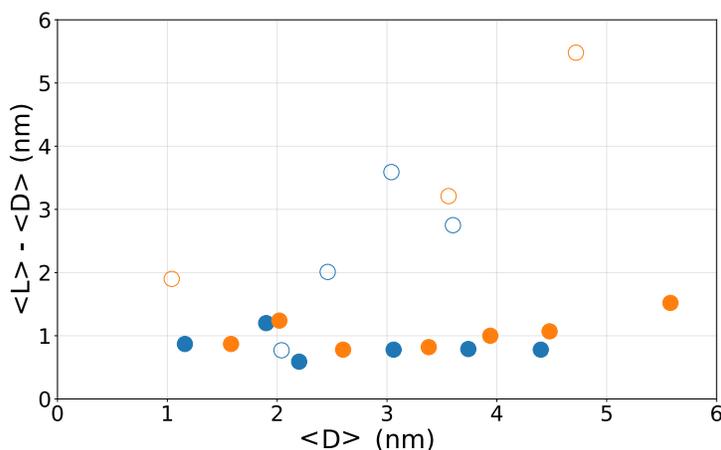


FIGURE 4.5.3 – Comparaison pour les dépôts d’or des échantillons sixs1 n°2 (bleu) et l’échantillon sixs2 n°1 (orange) de l’espacement  $\langle L \rangle - \langle D \rangle$  en fonction de  $\langle D \rangle$ . Pour l’espacement, les valeurs en LMA sont en marqueurs vides et les valeurs en SSCA en marqueurs pleins.

La confrontation de ces résultats avec les images STM (figure 4.4.1) montre que l’approximation LMA n’est pas compatible avec une description représentative du système. L’espacement croît très faiblement. Par la suite nous retiendrons donc l’approximation SSCA.

## 4.6 Choix pour le facteur de forme

### 4.6.1 Limite du modèle de sphères tronquées

Abordons maintenant la discussion sur la forme des NP pour voir dans quelle limite le modèle de sphère tronquée utilisée jusqu’à présent est valide.

Nous montrons figure 4.6.1 les ajustements des coupes GISAXS avec le modèle de sphères tronquées en SSCA. Entre 2 et 5 MC, l’accord avec les données donne un  $\chi^2$  total proche de 1. Au-delà de cette dernière épaisseur, la qualité des ajustements se dégrade notablement, ce qui rend les valeurs des paramètres obtenues peu fiables.

Nous pouvons remarquer que les oscillations sont plus marquées selon  $q_{\perp}$  que selon  $q_{\parallel}$ , ce qui indique que la dispersion de la distribution est plus étroite pour la hauteur que pour les paramètres latéraux. Or dans le modèle de la sphère tronquée il y a la contrainte  $H/D \leq 1$ . Cela se traduit par une difficulté de plus en plus grande au fur et à mesure que la quantité d'or augmente, à reproduire la différence de comportement des courbes expérimentales dans les deux directions de  $q$ .

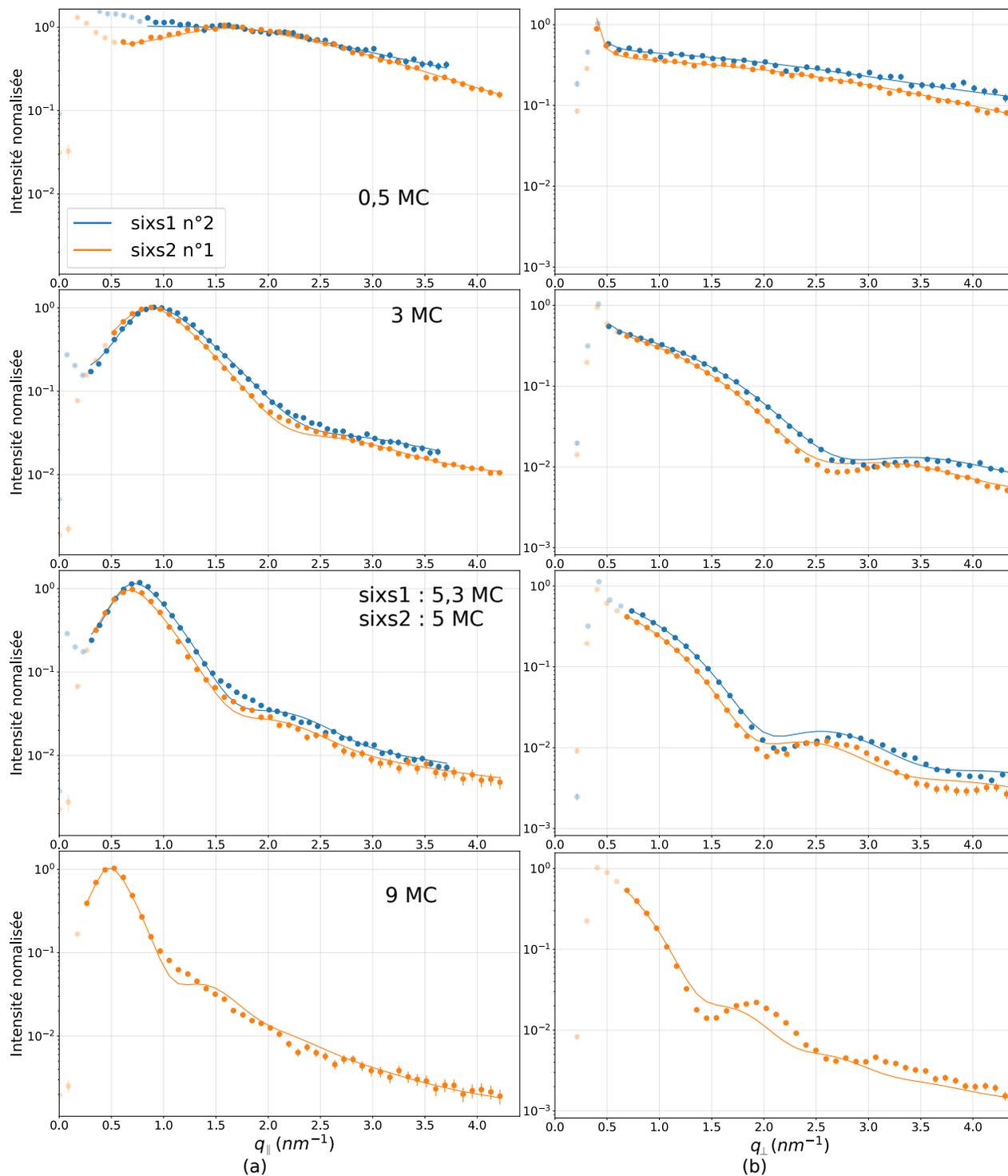


FIGURE 4.6.1 – Ajustement en SSCA avec un modèle de sphères tronquées des coupes GISAXS pour les dépôts d'or des échantillons sixs1 n°2 et sixs2 n°1 à différents stades de croissance. (a) le long de  $q_{\parallel}$  à  $3\alpha_c$ , et (b) le long de  $q_{\perp}$  à  $q_{\parallel\text{cor}}$ . Les points moins intenses n'ont pas été utilisés dans l'ajustement.

Comme nous l'avons vu à la section 4.4, des images de microscopie montrent que les particules ont une forme proche du cuboctaèdre tronqué. Une hypothèse qui peut rendre compte des différents comportements en  $q_{\parallel}$  et  $q_{\perp}$  est que les particules cuboctaédriques croissent préférentiellement selon la direction  $\langle 111 \rangle$ . Cette situation est représentée schématiquement figure 4.6.2.

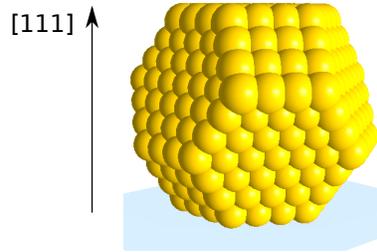


FIGURE 4.6.2 – Représentation schématique d'une NP supportée d'or en forme de cuboctaèdre, avec une croissance le long de la direction  $[111]$  perpendiculaire à la surface.

Dans ce cas, les NP présentent une terrasse sur leur partie supérieure. Cet effet de plateau est d'autant plus grand que les particules sont grosses. La forme de sphère tronquée que nous avons considérée jusqu'ici pour décrire les NP rend très mal compte de la présence d'un plan sur le haut de la NP. Nous pouvons alors penser au modèle de cylindre comme choix plus adapté, puisque cette forme permet de lever la contrainte qui relie  $H$  et  $D$ , et également d'avoir une terrasse au sommet de la NP. Afin de regarder la légitimité de ce choix nous allons tout d'abord étudier la limite de Porod dans la section suivante.

### 4.6.2 Régime de Porod

Pour des assemblées de NP sans ordre à grande distance, dans la limite des grands transferts d'impulsion, l'intensité diffusée  $I$  est dominée par le facteur de forme des particules. Ses composantes parallèle  $I_{\parallel}$  et perpendiculaire  $I_{\perp}$  suivent une loi de puissance :  $I_{\parallel} \propto q_{\parallel}^n$  et  $I_{\perp} \propto q_{\perp}^m$ , où les exposants dépendent de la forme caractéristique des nanoparticules. C'est la limite de Porod. Pour une forme sphérique, les valeurs sont ( $|n| = 4, |m| = 4$ ). Pour une hémisphère les valeurs sont ( $|n| = 4, |m| = 2$ ), tandis que pour une forme cylindrique elles valent ( $|n| = 3, |m| = 2$ ) [58].

La figure 4.6.3 montre les ajustements pour le dépôt sixs2 n°1 à 5 et 10,5 MC. Les intervalles typiques en  $q$  sont pris tels que  $q_{\parallel}R > 3,5$ , avec  $R$  le rayon, dans le cas parallèle, et  $q_{\perp}H > 3,5$  dans le cas perpendiculaire [57]. Les valeurs de  $R$  et  $H$  sont déduites des ajustements du modèle de sphère tronquée.

Pour le dépôt sixs2 n°1,  $|n| = 2,5$  à 5 MC et  $|n| = 2,8$  à 10,5 MC avec  $|m| = 2,3$  dans les deux cas. Pour le dépôt sixs1 n°2 nous trouvons  $|n| = 2,8$  et  $|m| = 2,2$  à 5,3 MC. Ces valeurs se rapprochent plutôt du cas d'objets cylindriques. Nous allons procéder aux ajustements des coupes GISAXS de la figure 4.3.1 avec un modèle de cylindres.

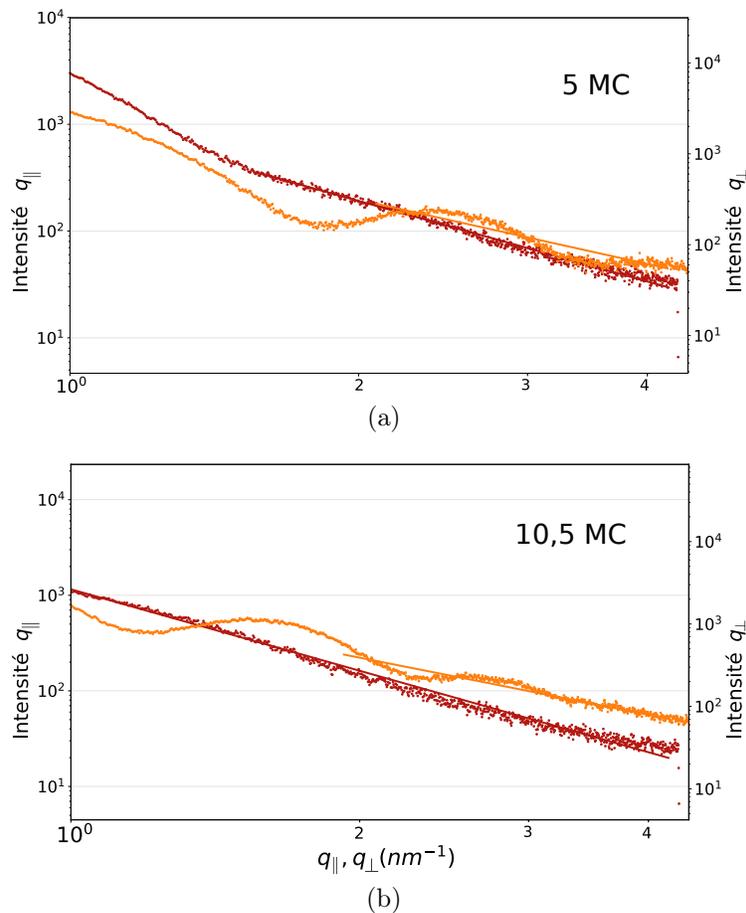


FIGURE 4.6.3 – Ajustements par une loi de puissance dans les conditions de la limite de Porod des coupes GISAXS pour le dépôt d'or de l'échantillon sixs2 n°1 à deux stades de croissance : 5 MC (a) et 10,5 MC (b). En rouge coupe le long de  $q_{\parallel}$  à  $3\alpha_c$ ; en orange coupe le long de  $q_{\perp}$  à  $q_{\parallel cor}$ .

### 4.6.3 Ajustements avec un modèle de cylindre

Les ajustements avec une forme cylindrique des coupes le long de  $q_{\perp}$  à  $q_{\parallel\text{cor}}$ , et le long de  $q_{\parallel}$  à  $3\alpha_c$ . Ils sont affichés figure 4.6.4. La comparaison avec la figure 4.6.1, où les ajustements ont été faits avec le modèle de la sphère tronquée, montre que l'oscillation d'intensité pour la coupe en  $q_{\perp}$  est nettement mieux reproduite avec le modèle du cylindre. Dans la direction  $q_{\parallel}$  à  $3\alpha_c$ , l'ajustement est aussi légèrement meilleur avec le modèle du cylindre.

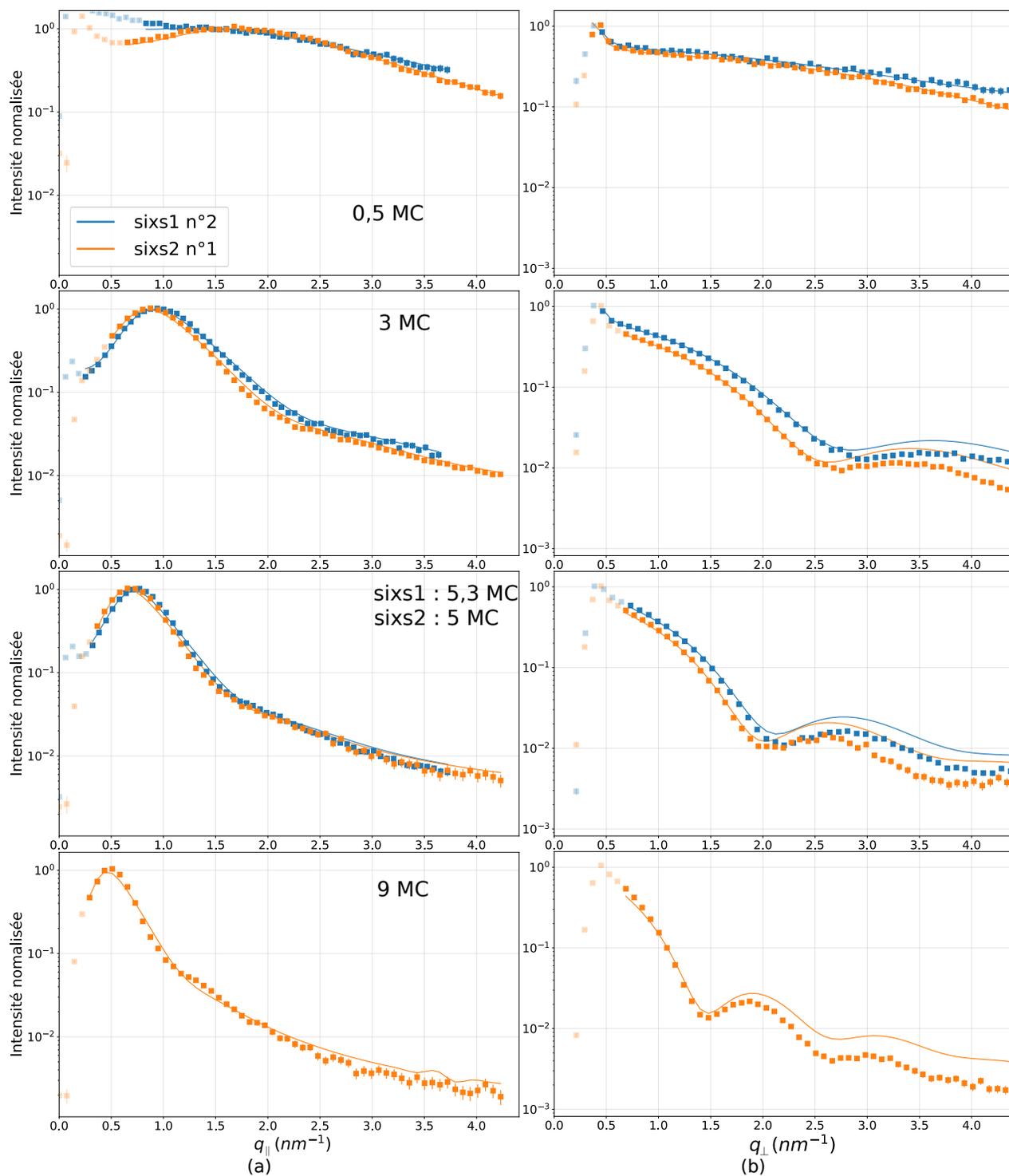


FIGURE 4.6.4 – Dépôts d’or des échantillons sixs1 n°2 et sixs2 n°1 à différents stades de croissance : ajustement en SSCA par un modèle de cylindres des coupes GISAXS pour les (a) le long de  $q_{\parallel}$  à  $3\alpha_c$ , et (b) le long de  $q_{\perp}$  à  $q_{\parallel\text{cor}}$ . Les points moins intenses ne sont pas ajustés.

En revanche l'ajustement total, qui tient compte de toutes les coupes, y compris les secondaires le long de  $q_{\parallel}$  à  $5\alpha_c$  et  $7\alpha_c$ , se dégrade de façon plus nette dans le modèle du cylindre avec la quantité d'or déposée. Cela est illustré figure 4.6.5 pour deux épaisseurs où les courbes obtenues avec le cylindre s'éloignent des points expérimentaux pour  $5\alpha_c$  et  $7\alpha_c$ , au fur et à mesure que l'épaisseur croit.

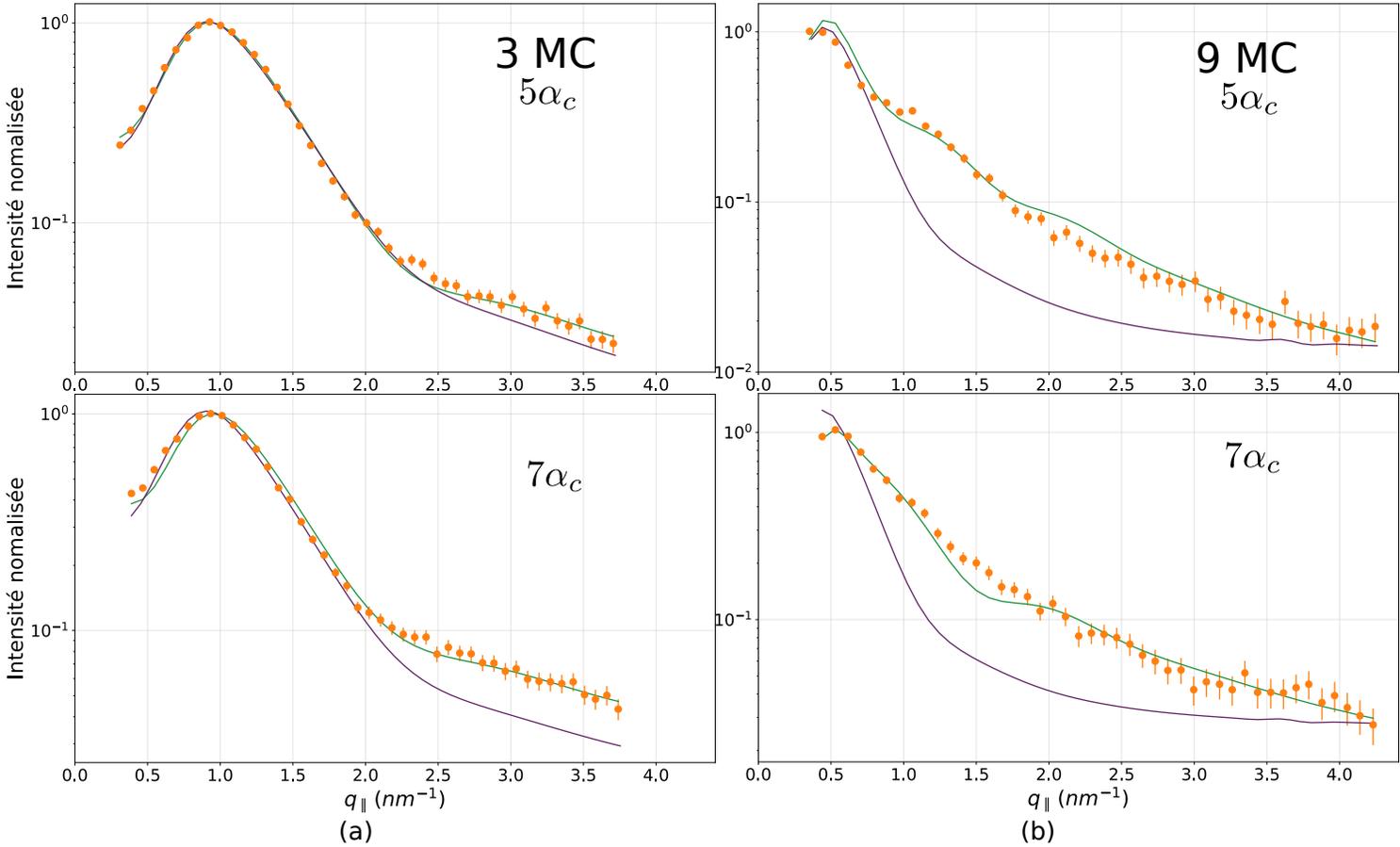


FIGURE 4.6.5 – Comparaison entre le modèle de sphères tronquées (orange) et de cylindres (violet) pour la coupe le long de  $q_{\parallel}$  à  $5\alpha_c$  (haut) et  $7\alpha_c$  (bas) pour l'échantillon sixs2 n°1 à 3 MC (a) à 9 MC (b).

Ces coupes correspondent à des valeurs intermédiaires de  $q_{\perp}$  où la forme des NP joue un rôle important dans le profil de l'intensité GISAXS [64]. Pour les points en  $q_{\parallel}$  à  $3\alpha_c$ , l'intensité  $I$  peut s'approximer comme une fonction de  $q_{\parallel}$  seul. Ce n'est plus le cas à  $5\alpha_c$  et  $7\alpha_c$  où  $I$  l'on doit prendre en compte la position en  $q_{\perp}$ .

Ainsi le modèle du cylindre va donner la hauteur et un diamètre moyen d'une particule dont on s'attend pourtant à ce que la forme soit mieux représentée par une sphère tronquée. Nous allons voir

comment relier les paramètres déduits du modèle du cylindre à ceux de la sphère tronquée, plus représentative des cas réels. Pour cela nous allons déjà commencer par comparer quantitativement les paramètres obtenus avec les deux types de forme de NP.

## 4.7 Comparaison des paramètres déduits des deux formes

Nous présentons ici les paramètres déduits par ajustement au cours de la croissance en approximation SSCA dans les modèles de sphère tronquée et de cylindre. Notons qu’afin de retenir des valeurs plausibles, nous avons vérifié systématiquement que l’épaisseur équivalente calculée reste relativement proche de celles nominale dans la limite de 10%. Les erreurs estimées sur les paramètres ajustés sont du même ordre de grandeur que leurs dispersions. Les barres d’erreur reportées sur les figures représentent la largeur à mi-hauteur de la distribution gaussienne correspondante.

Dans le cas du modèle cylindrique, le relâchement du paramètre de dispersion sur la hauteur des NP ajoute un degré de liberté et mène, dans de nombreux cas, à une non-convergence de l’algorithme d’ajustement par IsGISAXS. Nous avons choisi alors de fixer  $\kappa$  à la valeur 3,7 comme compromis entre la valeur obtenue avec la sphère ( $\kappa = 4$ ) et la valeur obtenue lors d’un cas de convergence favorable ( $\kappa = 3,4$ ).

Nous allons d’abord discuter des échantillons ayant une épaisseur équivalente d’or inférieure ou égale à 5 MC, zone où nous avons pu tirer des valeurs de paramètres géométriques dans les deux modèles.

Les diamètres moyens  $\langle D \rangle$ , tracés figure 4.7.1a, sont proches dans les deux modèles. Bien que les valeurs pour le cylindre soient systématiquement plus petites que celles pour la sphère tronquée, en revanche la hauteur moyenne  $\langle H \rangle$ , figure 4.7.1c, est sensiblement la même avec les deux modèles. Il en découle que le rapport d’aspect des moyennes  $\langle H \rangle / \langle D \rangle$  est plus grand pour le cylindre que pour la sphère (figure 4.7.1b). Il vaut environ 0,8 pour la sphère et varie de 0,9 à 1,1 pour le cylindre. Nous remarquons de plus que pour le cylindre la dispersion en  $H$  est nettement plus petite qu’en  $D$ . La distance intercentre  $\langle L \rangle$ , tracée figure 4.7.1d, croît de façon monotone et de la même manière pour les deux modèles, avec des fluctuations aux petites tailles. Voyons comment interpréter ces paramètres

déduits des ajustements au regard de la forme d'équilibre thermodynamique cuboctaédrique.

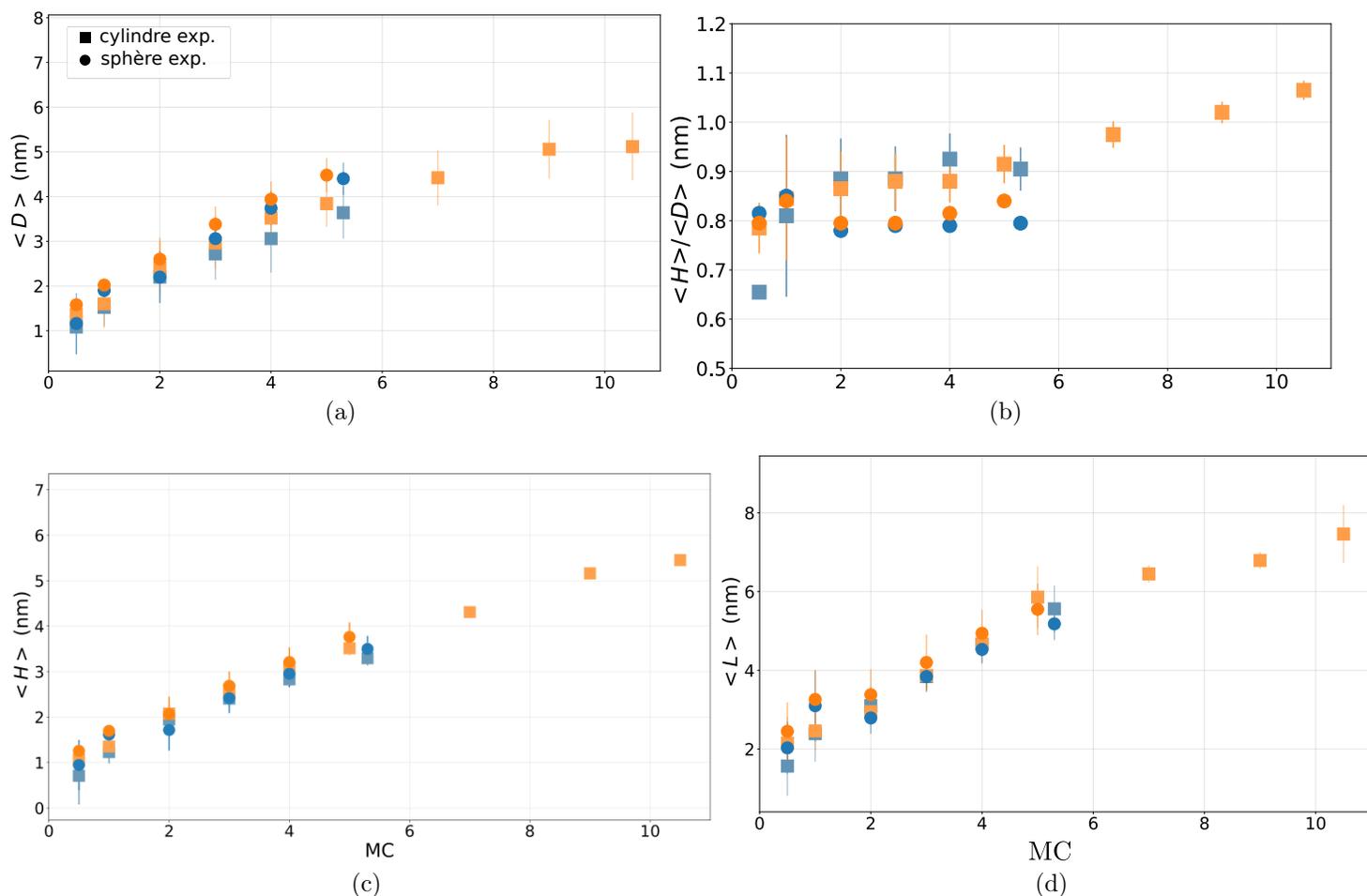


FIGURE 4.7.1 – Évolution en fonction de la quantité nominale d'or déposé (en MC) pour les dépôts sixs1 n°2 (bleu) et sixs2 n°1 (orange) : du diamètre moyen  $\langle D \rangle$  (a), du rapport d'aspect des moyennes  $\langle H \rangle / \langle D \rangle$  (b), de la hauteur  $\langle H \rangle$  (c), et de la distance intercentre moyenne entre NP  $\langle L \rangle$  (d). Les ronds représentent les valeurs déduites du modèle SSCA de sphère tronquée et les carrés celles du modèle SSCA de cylindre. Les barres verticales représentent, lorsqu'elles sont présentes, la largeur à mi-hauteur de la distribution gaussienne de valeurs.

Dans l'hypothèse où la NP cuboctaédrique croît sur le substrat dans la direction  $[111]$ , on définit le diamètre par sa dimension latérale la plus grande et la hauteur comme la distance entre la surface du substrat et la face haute du cuboctaèdre. Pour la direction  $[111]$ , la distance interplans est  $a/\sqrt{3}$  où  $a$  est le paramètre de l'or dans une structure CFC. La distance interatomique le long du diamètre est

$a/\sqrt{2}$ . Pour un tel cuboctaèdre, nous avons :

$$\frac{H}{D} = \frac{N_p \frac{a}{\sqrt{3}}}{N_d \frac{a}{\sqrt{2}}} \quad (4.7.1)$$

où  $N_d$  est le nombre d'atomes pour la plus grande longueur du cuboctaèdre,  $N_p$  le nombre de plans dans la direction perpendiculaire (voir figure 4.7.2). Dans le cas d'un cuboctaèdre complet,  $N_p = N_d$  et (4.7.1) donne  $H/D = 0,82$ . Cela correspond à la valeur tirée de l'ajustement dans le modèle de la sphère tronquée.

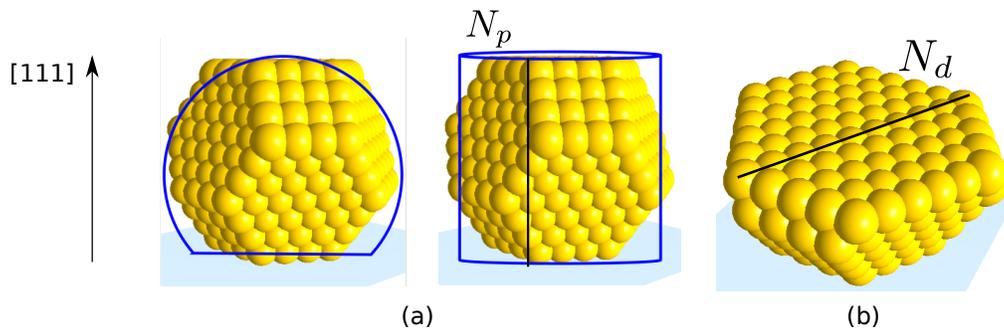


FIGURE 4.7.2 – Représentation atomique schématique (a) d'une nanoparticule d'or en forme de cuboctaèdre avec les deux formes approchées de sphère tronquée et de cylindre, et (b) de la section de cette NP selon la direction  $[111]$ .  $N_d$  est le nombre d'atomes pour la plus grande longueur du cuboctaèdre,  $N_p$  le nombre de plan dans la direction perpendiculaire.

Le dépôt d'or sur  $\text{TiO}_2$  (110) crée des NP avec une forme moyenne décrite par un cuboctaèdre, dont la forme la plus proche est celle de la sphère, mais dont la hauteur et le diamètre moyen peuvent être tirés du modèle du cylindre. La figure 4.7.2 (a) représente schématiquement une NP avec la forme d'un cuboctaèdre et son « inscription » par rapport aux formes de sphère tronquée et de cylindre (en bleu). Elle met en évidence pourquoi la détermination de la hauteur est meilleure dans le cas du cylindre.

La relation qui relie le volume  $V_{\text{tronq}}$  de la sphère tronquée à celui du cylindre  $V_c$  peut s'établir à partir du pouvoir diffusant des NP. Indépendamment de la forme exacte des NP, ce pouvoir diffusant des rayons X doit être le même dans les deux modèles. Celui-ci étant proportionnel au module carré de la densité électronique, cela revient à ce que le volume moyen dans le modèle de la sphère  $V_{\text{tronq}}$  et dans

celui du cylindre  $V_c$  doivent être identiques.

$$V_{\text{tronq}} = \frac{\pi}{3}H^2(3R_s - H) \quad \text{et} \quad V_c = \pi R_c^2 H \quad (4.7.2)$$

avec  $R_s$  le rayon de la sphère tronquée et  $R_c$  celui du cylindre. Nous avons vu que la hauteur tirée des ajustements était la même avec les deux modèles (figure 4.7.1c). Nous pouvons donc déduire le rayon équivalent  $R_{s,\text{eq}}$  de la sphère tronquée ayant même volume que le cylindre. Nous obtenons la relation suivante entre  $R_{s,\text{eq}}$  et le rayon du cylindre  $R_c$  :

$$R_{s,\text{eq}} = R_c (1/p_c + p_c/3), \quad \text{où} \quad p_c = \frac{H}{R_c} \quad (4.7.3)$$

La formule montre que  $R_{s,\text{eq}} > R_c$  d'environ 15% pour  $p_c \approx 0,85$ . La figure 4.7.3 montre que jusqu'à 5 MC,  $R_{s,\text{eq}}$  est pratiquement confondu avec la valeur de  $R_s$  déduit directement des ajustements expérimentaux. Cette équivalence étant validée pour les quantités d'or déposées inférieures à 5 MC, nous allons l'extrapoler pour les quantités déposées supérieures.

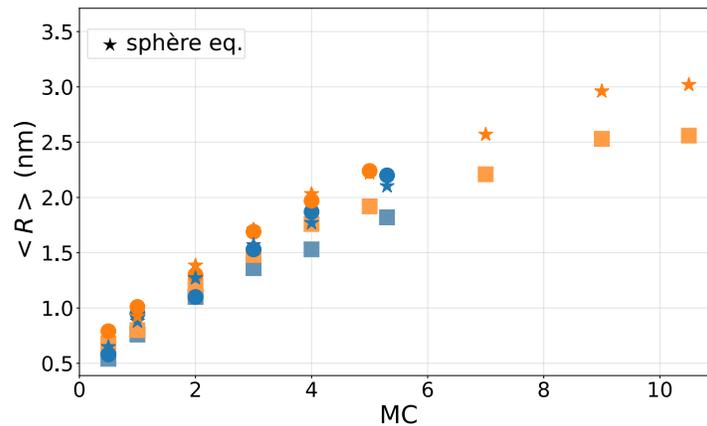


FIGURE 4.7.3 – Évolution en fonction de la quantité d'or nominale (en MC) pour les dépôts sixs1 n°2 (bleu) et sixs2 n°1 (orange) des rayons tirés directement des ajustements :  $R_s$  pour la sphère tronquée (cercles),  $R_c$  pour le cylindre (carré) et  $R_{s,\text{eq}}$  (étoiles) pour le rayon de la sphère équivalente (obtenu par l'éq. 4.7.3).

En effet dans ce cas il n'a pas été possible de tirer une valeur de rayon du modèle de la sphère tronquée. En conséquence pour des épaisseurs supérieures à 5 MC, la hauteur des NP est égale à celle

déduite du modèle de cylindre et le diamètre est tiré de la formule 4.7.3 avec  $R_c$  déduit de l'ajustement du modèle du cylindre. Les valeurs de  $R_{s,eq}$  ainsi obtenues sont affichées figure 4.7.3. Les rapports d'aspect correspondants sont toujours dans la gamme 0,8 à 0,9, compatibles avec le cuboctaèdre tronqué. Ces nouvelles valeurs de rayons permettent de réajuster la valeur de l'espacement bord-à-bord, trouvée à partir du modèle du cylindre. On obtient la figure 4.7.4 montrant que cet espacement moyen augmente légèrement de 0,5 à 3 nm sur la gamme d'épaisseur de 2 à 10 MC (les valeurs inférieures ont ici été omises).

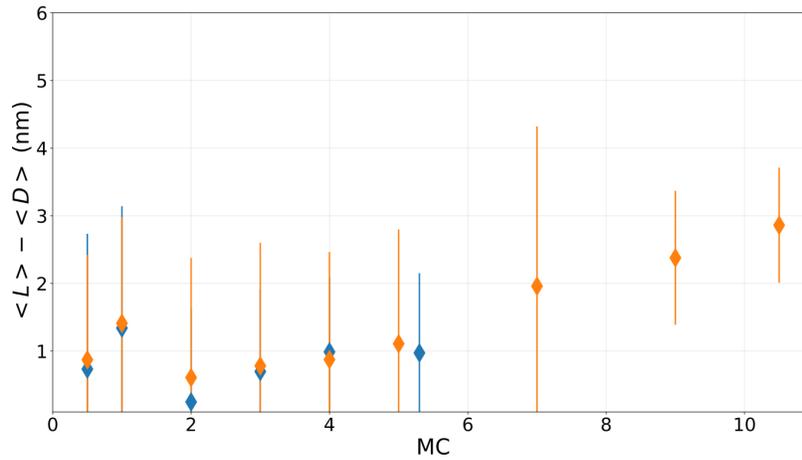


FIGURE 4.7.4 – Espacements bord-à-bord moyens représentatifs des NP en fonction de la quantité d'or nominale (en MC) pour les dépôts sixs1 n°2 (bleu) et sixs2 n°1 (orange).

## 4.8 Conclusion

Nous avons mis en évidence par GISAXS une croissance de type Volmer-Weber pour un système de NP d'or supportées. Deux comportements ont été observés : le début de croissance où l'état de surface semble conditionner la répartition spatiale des NP, et la croissance à partir 2 MC où nous pouvons considérer que les propriétés morphologiques et de répartition spatiale des NP sont isotropes.

Le cadre d'approximations envisagées a mis en évidence l'intérêt d'utiliser une fonction d'interférence prenant en compte les corrélations taille-distance, la SSCA, donnant un espacement relativement faible entre NP.

La forme moyenne approchée qui représente mieux les NP est une sphère tronquée avec un rapport

d'aspect compris entre 0,8 et 0,9. Cependant pour obtenir les valeurs des paramètres géométriques, nous avons dû passer par le modèle du cylindre. Cela suppose une tendance des NP à croître sous une forme de cuboctaèdre selon un axe commun  $\langle 111 \rangle$  (résultat à comparer à ceux en GIXD au chapitre suivant).

La figure 4.8.1 donne le diamètre moyen  $\langle D \rangle$  obtenu *in fine* à partir de nos ajustements au cours de la croissance. Dans la gamme d'épaisseurs explorées,  $\langle D \rangle$  varie de 2 à 6 nm et il est systématiquement un peu plus grand, à quantité d'or égale, pour sixs2 par rapport à sixs1. La largeur à mi-hauteur de la distribution est d'environ  $\pm 1$  nm sur toute la gamme. L'espacement moyen bord-à-bord varie de 0,5 à 3 nm.

La courbe 4.8.1 va nous permettre de relier les données SDRS, collectées dans le même temps que les images GISAXS, en fonction de la quantité d'or déposée (chapitre 6), aux paramètres géométriques qui caractérisent les NP. L'obtention de ces paramètres est nécessaire pour une bonne compréhension des propriétés optiques des NP (diamètre influençant sur la fréquence de résonance, espacement influençant l'interaction entre les particules, ...).

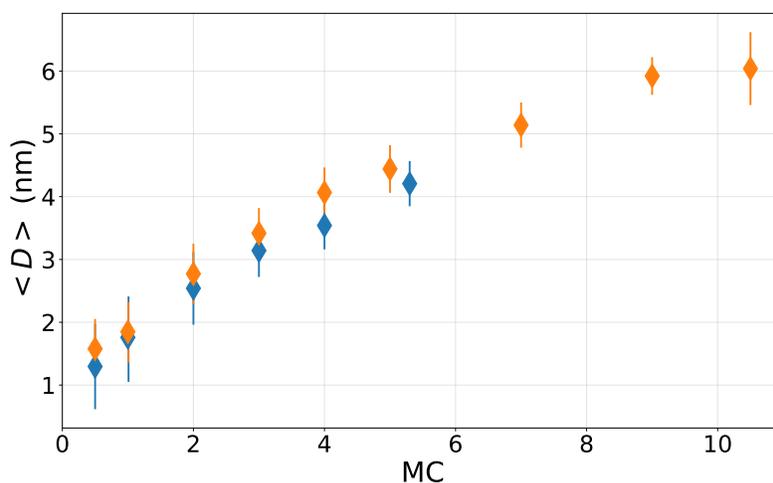


FIGURE 4.8.1 – Diamètres moyens représentatifs des NP en fonction de la quantité d'or nominale (en MC) pour les dépôts sixs1 n°2 (bleu) et sixs2 n°1 (orange).



# Chapitre 5

## Cristallographie par GIXD

Nous présentons maintenant les mesures GIXD réalisées en fin de croissance pour les dépôts sixs1 n°2 (5,3 MC :  $D_{\text{GISAXS}} = 4,2 \text{ nm}$ ,  $\Delta D_{\text{GISAXS}} = 0,2 \text{ nm}$ , où  $D_{\text{GISAXS}}$  est le diamètre obtenu par l'analyse GISAXS) et sixs2 n°1 (10,5 MC :  $D_{\text{GISAXS}} = 6,1 \text{ nm}$ ,  $\Delta D_{\text{GISAXS}} = 0,5 \text{ nm}$ ). Nous simplifions la dénomination des échantillons dans le texte en les appelant sixs1 et sixs2.

Les données GIXD sont représentées dans le repère de surface réciproque du substrat (indices  $h_s, k_s, \ell_s$ ). Pour les NP, sauf mention du contraire, les indices  $h, k, \ell$  sont dans le repère CFC de l'or. Remarquons alors que dans le cas de la symétrie cubique, les indices  $h, k, \ell$  sont permutable et que l'on peut utiliser les opposés : par exemple  $(3\bar{1}\bar{1})$  est un équivalent de  $(11\bar{3})$ .

### 5.1 Relations d'épitaxie

L'indexation des pics de diffraction des NP d'or se fait en reliant les distances interplanaires déduites de la position de ces pics aux distances interplans d'indices  $h, k, \ell$  de l'or massif notées  $d_{hkl}$ . Des balayages dans le plan de surface ( $\ell_s = 0,05$ ) le long des directions  $h_s(k_s = 0)$  et  $k_s(h_s = 0)$  pour les deux dépôts sont affichés figures 5.1.1a et 5.1.1c.

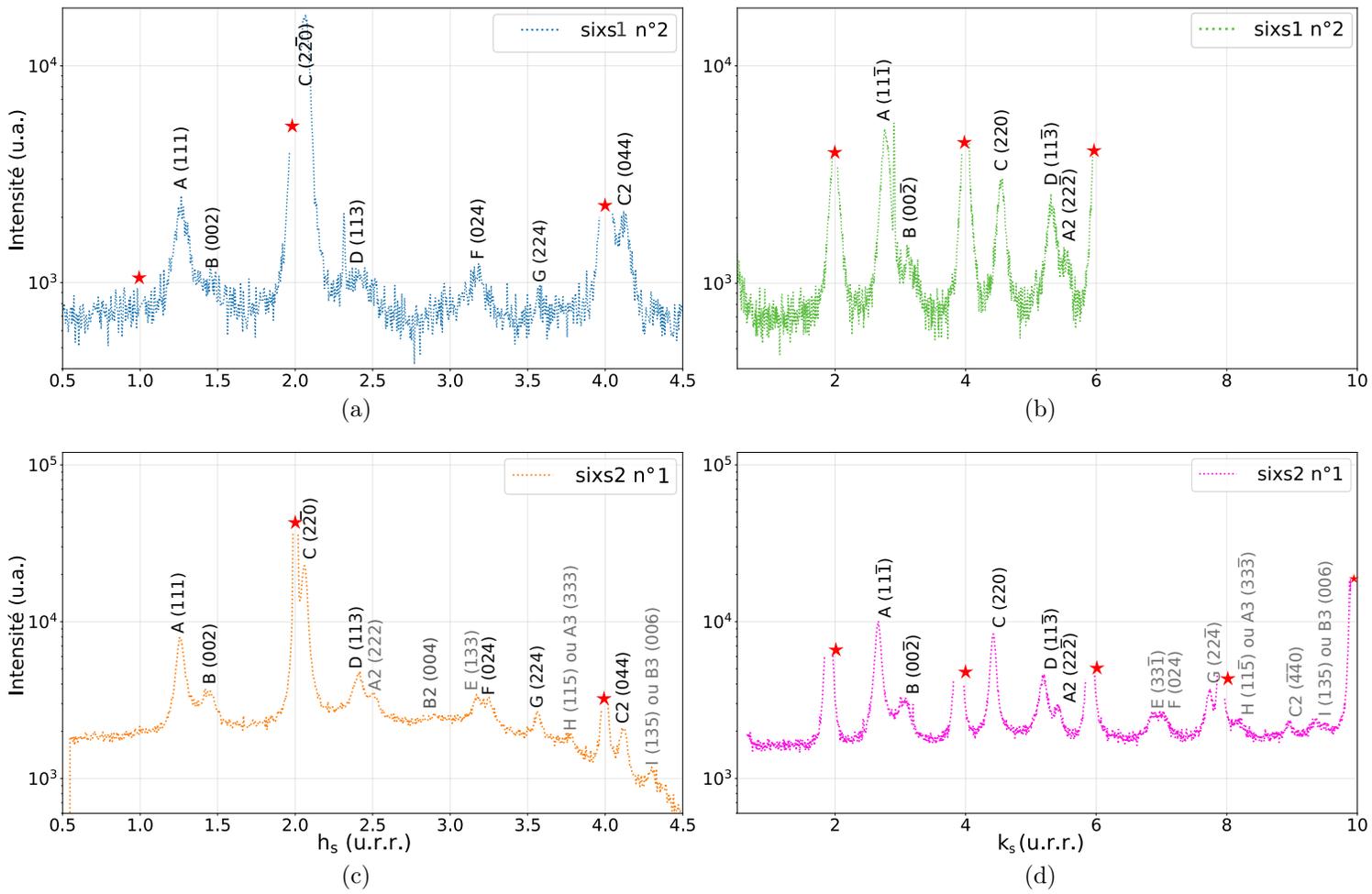


FIGURE 5.1.1 – Balayages dans le plan de surface ( $\ell_s = 0,05$ ) pour les dépôts d’or : balayage le long de  $h_s$  ( $k_s = 0$ ) pour sixs1 n°2 (a) et pour sixs2 n°1 (c) ; balayage le long de  $k_s$  ( $h_s = 0$ ) pour sixs1 n°2 (b) et pour sixs2 n°1 (d). Les étoiles rouges indiquent les positions des pics de Bragg du substrat. Sur les diffractogrammes de l’échantillon sixs2 n°1, les indices des pics supplémentaires par rapport à sixs1 n°2 sont en gris. Sur (c) la variation de fond en fonction de  $h_s$  est due à un angle de coupe de l’échantillon.

Nous vérifions immédiatement que la structure moyenne des NP est de type CFC puisque les pics observés obéissent à la règle d’extinction où les  $h, k, \ell$  sont soit tous pairs, soit tous impairs.

Pour les deux dépôts, le pic dont l’intensité est maximale est le  $(2\bar{2}0)$  dans la direction  $h_s$  : nous retrouvons l’alignement préférentiel de l’or  $\langle 110 \rangle_{Au} \parallel [100]_s$  selon les rangées d’oxygène pontant du  $TiO_2$  (110), en accord avec la littérature évoquée sous-section 1.3.

Nous déterminons alors les épitaxies principales compatibles avec cet alignement remarquable. Les pics  $0, k, \ell$  mesurés dans la direction  $k_s$  (fig. 5.1.1b et 5.1.1d) peuvent appartenir à ce groupe d’épitaxies

si les plans auxquels ils se réfèrent sont perpendiculaires à  $(1\bar{1}0)$ , autrement dit si leur produit scalaire avec  $(1\bar{1}0)$  est nul. Leurs axes de croissance respectifs se déduisent par produit vectoriel :  $[1\bar{1}0] \wedge [h, k, \ell]$ .

Tous les pics mesurés sont recensés dans le tableau 5.1.1.

pics selon $k_s$	$\begin{pmatrix} 11\bar{1} \\ 22\bar{2} \\ 33\bar{3} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 00\bar{2} \\ 00\bar{4} \\ 00\bar{6} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 220 \\ 440 \end{pmatrix}$	$(11\bar{3})$	$(33\bar{1})$	$(024)$	$(22\bar{4})$	$(11\bar{5})$	$(135)$
$\perp (1\bar{1}0)$	✓	✓	✓	✓	✓	x	✓	✓	x
axe de croissance	$[112]$	$[110]$	$[001]$	$[332]$	$[116]$		$[111]$	$[552]$	

TABLE 5.1.1 – Tableau des épitaxies compatibles avec  $\langle 110 \rangle_{Au} \parallel [100]_s$ . Première ligne :  $(hkl)$  des pics mesurés dans la direction  $k_s$  ( $h_s = 0$  et  $\ell_s = 0,05$ ) avec un choix d’indices de sorte que ceux des axes de croissances soient positifs. Deuxième ligne : orthogonalité des  $(hkl)$  avec  $(1\bar{1}0)$ . Troisième ligne : axe de croissance résultant de  $[1\bar{1}0] \wedge [h, k, \ell]$ .

Il existe ainsi plusieurs types d’épitaxies pour les NP vérifiant  $\langle 110 \rangle_{Au} \parallel [100]_s$ . Des axes de croissance trouvés sont du type  $\langle 11n \rangle$  avec  $n = 0, 1, 2, 6$ ;  $n = 3, 4, 5$  donnerait respectivement les pics  $(66\bar{4})$ ,  $(44\bar{2})$  et  $(10\ 10\ \bar{4})$  qui sont hors-échelle. Nous trouvons aussi les axes  $[001]$ ,  $[332]$  et  $[552]$ .

Tous les autres pics du balayage selon  $h_s$ , excepté bien sûr le  $(4\bar{4}0)$ , ne seront pas considérés par la suite, car, comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, ils sont pour la plupart des anneaux. Seuls les pics  $(11\bar{3})$  et  $(224)$  présents pour l’échantillon sixs2 sont des pics de Bragg, mais leur intensité est très faible.

Ceci est montré par les cartographies de l’espace réciproque pour sixs1 et sixs2 dans le plan ( $\ell_s = 0,05$ ), figure 5.1.2.

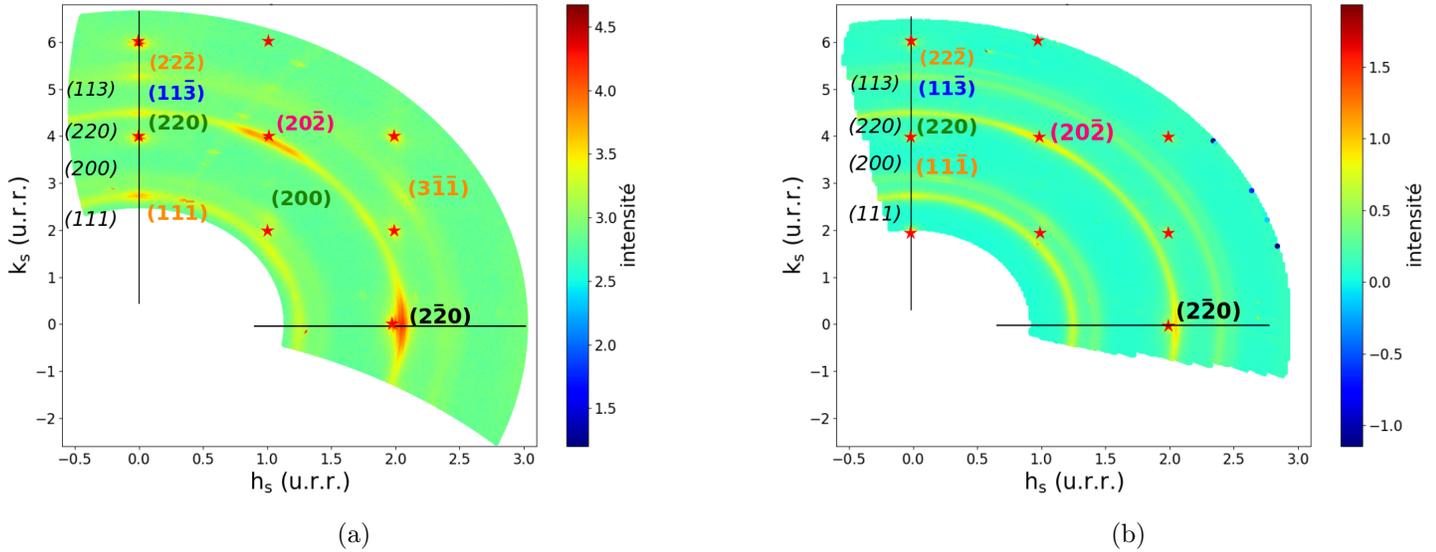


FIGURE 5.1.2 – Cartographies dans le plan de surface ( $\ell_s = 0,05$ ) pour les dépôts d’or sixs1 n°2 (a), et sixs2 n°1 (b). Les étoiles rouges indiquent les positions des pics de Bragg du substrat. Les couleurs des pics indiquent les épitaxies auxquels ils sont associés (voir code couleur tableaux 5.1.2). Les indices des anneaux sont en italique. Les lignes noires indiquent les balayages en  $h_s$  et  $k_s$  de la figure 5.1.1. La traînée de taches signalée par les pointillés en (a) est liée au substrat et ne provient pas des NP. Les zébrures sur la carte (b) sont dues à quelques pixels défectueux du détecteur. Les échelles d’intensité sont différentes entre les deux figures.

Elles présentent des tâches intenses aux coordonnées entières de tailles caractéristiques très étroites qui sont les pics de Bragg du substrat, et des taches aux coordonnées fractionnaires beaucoup plus étalées qui proviennent des pics de Bragg des NP. Nous avons classé ces derniers selon les axes de croissances dans le tableau 5.1.2. Une épitaxie est validée si tous ses pics attendus dans le plan sont observés. Pour l’échantillon sixs1, il en ressort nettement quatre axes de croissance :  $[111]$ ,  $[112]$ ,  $[332]$  et  $[001]$ . Pour l’échantillon sixs2 nous retrouvons les deux épitaxies  $[111]$  et  $[112]$ , mais la contribution de cette dernière est plus faible. En effet, contrairement à sixs1, on ne distingue que le pic  $(11\bar{1})$  et non plus ses multiples. L’épitaxie  $[332]$ , signalée par la présence du pic  $(11\bar{3})$  sur le balayage en  $k_s$ , et l’épitaxie  $[001]$ , indiquée par le pic  $(220)$  sur les balayages en  $k_s$  ainsi qu’une très faible intensité du pic  $(200)$  sur la cartographie, sont visiblement minoritaires.

axe de croissance	<u>[111]</u>	<u>[112]</u>	[001]	[332]
pics compatibles	<u>(220)</u> et <u>(202)</u>	<u>(220)</u> , <u>(111)</u> et <u>(311)</u>	(220), (200) et (220)	(220) et (113)

(a)

axe de croissance	<u>[111]</u>	<u>[112]</u>	[110]	[001]
anneaux compatibles	(220)	(220) (111) et (113)	(220) et (200)	(220)

(b)

TABLE 5.1.2 – Tableau de répartition selon les axes de croissance des pics de Bragg (a) et anneaux (b) indexés dans le plan de surface pour les dépôts d’or sixs1 n°2 et sixs2 n°1. Chaque couleur correspond à un axe différent. Le pic (220) en noir est commun à tous les axes vérifiant  $\langle 110 \rangle_{\text{Au}} \parallel [100]_{\text{s}}$ . Les épitaxies majoritaires et leurs pics associés communs aux deux dépôts sont soulignés.

Les cartographies font aussi apparaître des anneaux diffus centrés sur l’origine du réseau réciproque. Lorsque un pic sur les balayages correspond à la coupe d’un anneau, les intensités en  $h_s$  et  $k_s$  sont les mêmes. Si un pic de Bragg est présent dans une des deux directions, l’intensité est plus faible dans l’autre et représente la contribution de l’anneau (davantage visible sur la figure 5.2.1, où les balayages sont tracés en fonction de  $q_{\parallel}$ , voir explication sous-section 5.2). Les intensités de ces anneaux ne correspondent pas à une vraie poudre, puisque les rapports d’intensité des pics ne respectent pas les multiplicités prévues dans ce cas. Cependant, leur présence indique qu’un grand nombre de NP n’est pas orienté selon l’alignement remarquable  $\langle 110 \rangle_{\text{Au}} \parallel [100]_{\text{s}}$ . Les anneaux, répertoriés dans le tableau 5.1.2b, sont compatibles avec les axes de croissance évoqués précédemment, mais correspondent à des NP désorientées dans le plan de surface. Par rapport aux pics de Bragg, ils sont bien plus intenses sur sixs2, montrant un plus grand désordre orientationnel pour cet échantillon.

### 5.1.1 Analyse des épitaxies principales

Nous souhaitons étudier plus en détail les épitaxies principales décrites dans le tableau 5.1.1. L’évaluation de la proportion relative de ces épitaxies doit se faire en prenant en compte le fait que le facteur de structure dépend de  $q$ . Il faut aussi prendre en compte la largeur d’un pic selon la direction perpendi-

culaire au balayage considéré. On contourne ces problèmes en examinant les balayages dans le plan avec l'angle azimutal  $\omega$ , puisque  $q$  est constant dans ce type de balayage, figures 5.1.3 et 5.1.5. Le pic  $(2\bar{2}0)$  le long  $h_s$  étant le plus intense car commun aux épitaxies vérifiant  $\langle 110 \rangle_{Au} \parallel [100]_s$ , nous avons fait le choix pour chaque dépôt de normaliser les intensités des pics par rapport à son intensité maximale.

Considérons tout d'abord l'échantillon sixs1. Les balayages en  $\omega$  des figures 5.1.3a et 5.1.3b coupent respectivement le pic  $(11\bar{1})$  de l'épitaxie  $[112]$  et le pic  $(200)$  de l'épitaxie  $[001]$ . Par la suite on notera en indice l'axe de croissance des pics observés, ici  $(11\bar{1})_{[112]}$  et  $(200)_{[001]}$ . Les valeurs de  $q$  étant très proches entre les deux balayages, ainsi que la largeur des pics, nous pouvons directement comparer leurs intensités. Elles indiquent que l'épitaxie  $[112]$  est environ trois fois plus fréquente que l'épitaxie  $[001]$ . De la même manière on peut comparer les pics  $(11\bar{3})_{[332]}$  et  $(3\bar{1}\bar{1})_{[112]}$ , figure 5.1.3d : ils indiquent que ces deux épitaxies interviennent dans des proportions équivalentes. On notera que le pic  $(113)_{[112]}$  se trouve à  $30,9^\circ$  de l'axe  $[1\bar{1}0]_{Au} = h_s$ , proche de la valeur théorique calculée à partir du produit scalaire  $[1\bar{1}0] \cdot [11\bar{3}]$ .

Le balayage en  $\omega$  de la figure 5.1.3c passe par le pic  $(2\bar{2}0)$ . Le pic  $(20\bar{2})_{[111]}$  à  $60^\circ$  respecte la symétrie hexagonale dans le plan perpendiculaire à  $[111]$ , typique de la croissance d'un cristal CFC dans cette direction  $[60]$ . Les pics  $(2\bar{2}0)$  et  $(20\bar{2})$  de la figure 5.1.3c sont chacun la convolution de trois signaux : un pic central est accompagné de deux satellites. Les ajustements se font en prenant un modèle de 3 pseudo-voigtienes plus un fond linéaire. Le pic central du  $(20\bar{2})$  peut être attribué seulement à la croissance  $[111]$  avec  $\langle 110 \rangle_{Au} \parallel [100]_s$ . Ceci n'est pas vrai pour le pic central du  $(2\bar{2}0)$  qui intègre aussi les contributions des autres épitaxies et est de ce fait plus intense. La comparaison des intensités de ces deux pics centraux révèle que la proportion relative de l'épitaxie  $[111]$  par rapport à l'ensemble des épitaxies avec cet alignement préférentiel est d'environ un cinquième.

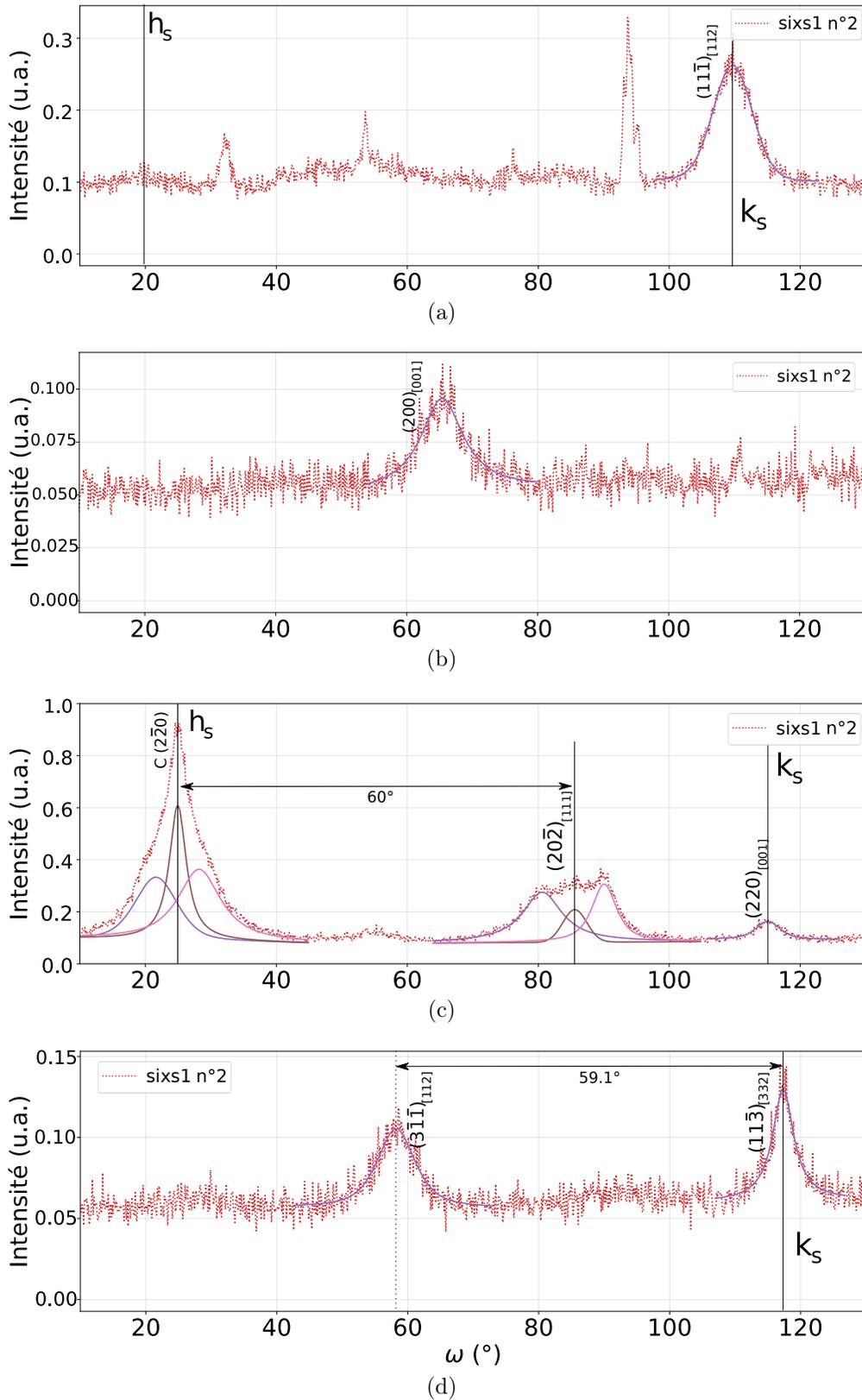


FIGURE 5.1.3 – Balayages dans le plan de surface en  $\omega$  pour le dépôt d'or sixs1 n°2 le long des anneaux (111) (a), (200) (b), (220) (c), et (113) (d). Les intensités sont normalisées au pic  $(2\bar{2}0)$  du balayage en  $h_s$  de la figure 5.2.1a. Les données expérimentales sont en rouges et les ajustements en violet (et marron et rose lorsqu'il y a lieu d'ajuster en plusieurs sous-pics). Sur la figure a, c et d, les lignes verticales annotées par  $h_s$  et  $k_s$  indiquent la correspondance avec les mesures de la figure 5.2.1.

Nous discutons maintenant l'origine de ces satellites. Ils ne sont pas présents sur les balayages en  $\omega$  autour des autres pics et sont donc propres à la croissance  $[111]$ . Leurs décalages par rapport au pic central correspondant sont compilés dans le tableau 5.1.3.

sixsl n°2	satellite bas	satellite haut
$(2\bar{2}0)$	$-3.3 \pm 1.7$	$3.3 \pm 0.9$
$(20\bar{2})$	$-5.0 \pm 0.4$	$4.5 \pm 0.2$

(a)

TABLE 5.1.3 – Décalages par rapport aux pics centraux des satellites composant les pics de Bragg  $(2\bar{2}0)$  et  $(20\bar{2})$  du dépôt d'or sixsl n°2 d'après le balayage en  $\omega$  de la figure 5.1.3c.

Les ajustements montrent qu'ils sont situés en moyenne à  $4.0 \pm 0.5^\circ$  des pics de la croissance  $[111]$  (tableau 5.1.3a). Ce décalage peut être expliqué par un alignement  $\langle 110 \rangle_{\text{Au}}$  qui n'est plus parallèle à  $[100]_s$ , mais est le long des marches du substrat  $\text{TiO}_2(110)$  dans la direction  $[110]_s$ . En effet, Diebold et al. (fig. 5.1.4) ont observé que les bords de marche se créent majoritairement non seulement selon la direction  $[100]_s$  parallèle aux oxygènes pontants, mais aussi selon la direction  $[110]_s$  et son équivalent  $[\bar{1}\bar{1}0]_s$ . Ces deux directions font respectivement un angle de  $\pm 65^\circ$  avec  $[100]_s$ .

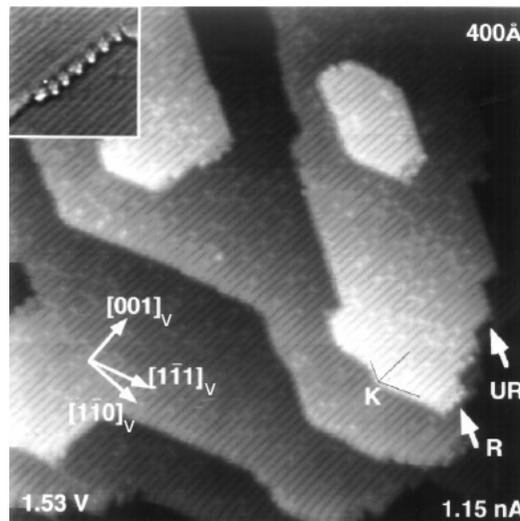


FIGURE 5.1.4 – Image STM d'une surface de  $\text{TiO}_2(110)$ . La structure des marches est dominée par des bords allant dans les directions  $\langle 1\bar{1}1 \rangle_v = \langle 110 \rangle_s$  et  $\langle 001 \rangle_v = \langle 100 \rangle_s$ . Échelle indiquée dans la figure. Tiré de [15].

Si l'alignement se fait le long de ces bords de marche avec la croissance  $[111]_{Au}$ , un pic doit alors apparaître tous les  $60^\circ$  à partir de  $\pm 65^\circ$ , en particulier à  $+5^\circ$  du  $(20\bar{2})$  et à  $-5^\circ$  du  $(2\bar{2}0)$ . La position des pics satellites que nous observons est bien en accord avec cette description. Aussi, nous remarquons que leur contribution est très importante, comme le montre la comparaison de leur amplitude avec celles des autres signaux.

Au bilan, pour l'échantillon sixs1 nous pouvons ordonner les contributions d'axes de croissance de la manière suivante :  $[111] > [112] \approx [332] > [001]$ . La majeure partie des particules avec l'axe  $[111]$  est orientée le long des marches du substrat qui sont dans la direction  $[110]_s$ , et aussi le long la direction des oxygènes pontés  $[100]_s$ . Une autre partie présente une dégénérescence d'orientation dans le plan de surface comme le montre les anneaux diffus.

Pour sixs2, l'analyse du balayage en  $\omega$  le long de l'anneau  $(220)$ , figure 5.1.5, montre que la croissance  $[111]$  est davantage dominante comparée à sixs1. Aussi, il y a un plus important désordre orientationnel dans le plan. Il pourrait s'expliquer par la présence de marches selon des directions quelconques en plus grand nombre pour sixs2. De plus, la symétrie à  $60^\circ$  de l'échantillon avec les satellites, n'est pas évidente à la vue de la forme du pic  $(2\bar{2}0)$  de sixs2, il pourrait contenir des contributions venant d'autres orientations.

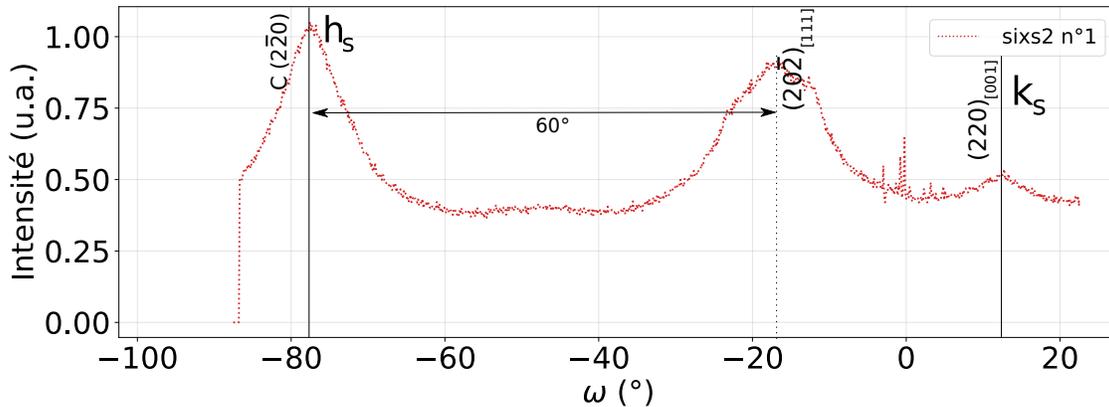


FIGURE 5.1.5 – Balayages dans le plan de surface en  $\omega$  pour le dépôt d'or sixs2 n°1 le long de l'anneau  $(220)$ . Les intensités sont normalisées au pic  $(2\bar{2}0)$  du balayage en  $h_s$  de la figure 5.2.1b. Même légende que sur la figure 5.1.3.

### 5.1.2 Vue hors plan

Nous avons pu vérifier l'ordre cristallin dans la direction verticale pour la croissance [111] dans le cas du dépôt sixs2 n°1. Cette information est obtenue avec une cartographie faite perpendiculairement au plan de surface, quand  $\ell_s \neq 0$ . Nous avons fait deux cartographies avec  $h_s = 0$  et avec  $h_s = 1,03$ , affichés figures 5.1.1a et 5.1.1c. La valeur  $h_s = 1,03$  correspond à la position de la réflexion (interdite dans un CFC)  $(1\bar{1}0)$  des NP lorsque  $\langle 110 \rangle_{\text{Au}} \parallel [100]_s$ .

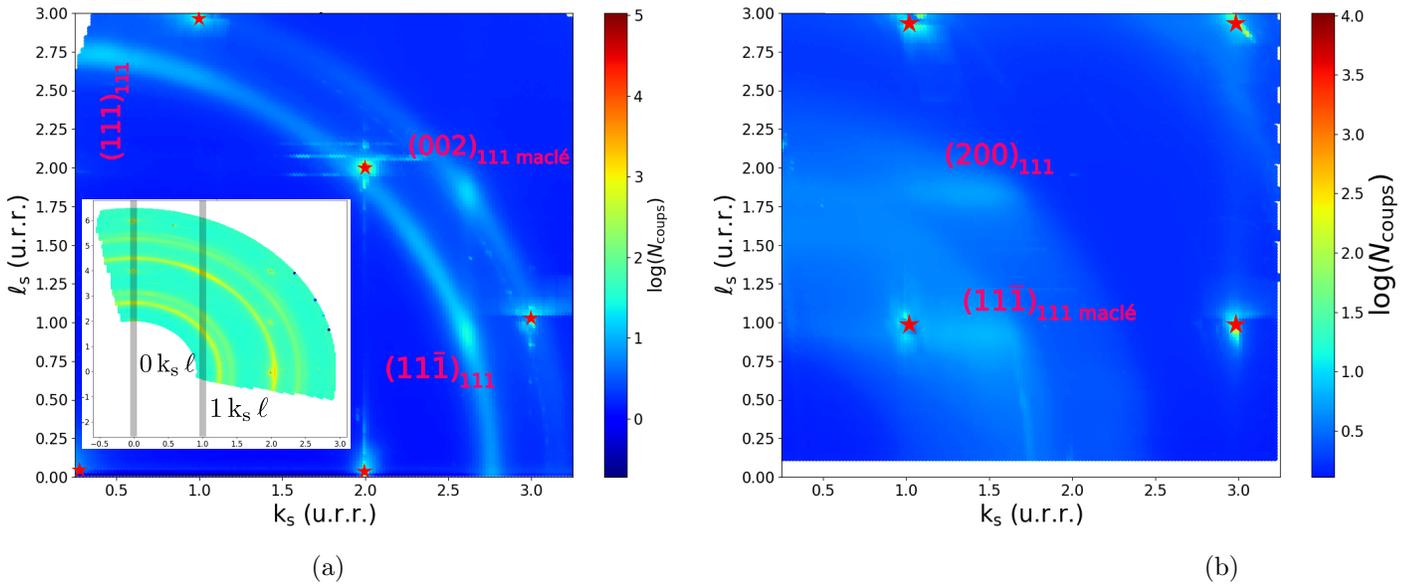


FIGURE 5.1.6 – Cartographies hors plan en  $h_s = 0$  (a) et  $h_s = 1.03$  (b) du dépôt d'or sixs2 n°1. La légende est la même que sur les figures 5.1.2. En encart dans la figure (a) sont tracées en bandes grisées les projections de ces cartographies dans le plan de surface (fig. 5.1.2.b). Les empilements du type ABC sont indicés par  $[hk\ell]_{111}$  et ceux du type ACB par  $[hk\ell]_{111 \text{ maclé}}$ . Les zébrures sur la carte sont dues aux pixel(s) défectueux du détecteur. Notons que les échelles d'intensité sont différentes entre elles et différentes de celles de la cartographie dans le plan, figure 5.1.2.b.

En  $h_s = 0$  comme en  $h_s = 1,03$  nous trouvons les pics attendus pour la croissance [111]. Dans le plan  $h_s = 1,03$ , les pics sont très larges en  $k_s$  en raison de la dispersion en  $\omega$  (voir projection dans le plan, encart de la figure 5.1.6.b). Ainsi il ressort bien un ordre hors plan selon [111] compatible avec les

données dans le plan.

Notons que selon la direction  $[111]$ , la croissance avec une structure CFC peut se décrire par un empilement de plans ABC orthogonaux à la diagonale du cube (voir figure 5.1.7), mais l'empilement ACB est équiprobable pour la croissance de NP selon cet axe. Il est aussi possible que les NP soient maclées, c'est-à-dire avec un passage d'un empilement à un autre en leur sein. Les seuls pics observés sur les cartographies sont compatibles avec la croissance  $[111]$  avec les deux types d'empilement.

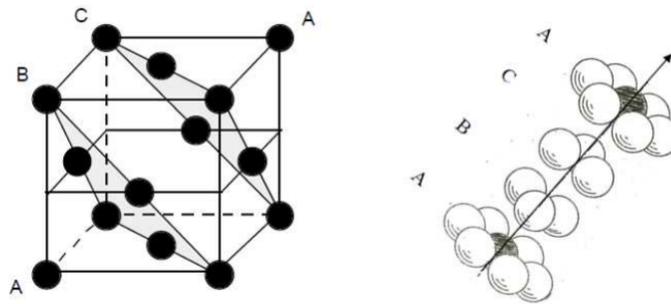


FIGURE 5.1.7 – Schéma des différents plans pour les macles vis-à-vis de la direction  $[111]$ .

Enfin nous observons aussi des anneaux diffus passant par ces pics. Leurs sources sont les différents axes de croissance évoqués dans la partie de description des cartographies dans le plan de surface.

## 5.2 Domaines de cohérence

Nous vérifions maintenant si les épitaxies étudiées correspondent ou non à des tailles de particules différentes, et si elles sont cohérentes avec les tailles obtenues par GISAXS.

Les intensités le long de  $h_s$  et  $k_s$  sont tracées en fonction de  $q_{||} = \sqrt{(h_s a_s^*)^2 + (k_s b_s^*)^2}$ , c'est-à-dire dans la même unité, ce qui fait coïncider les positions des pics dans les deux directions de balayage, figure 5.2.1.

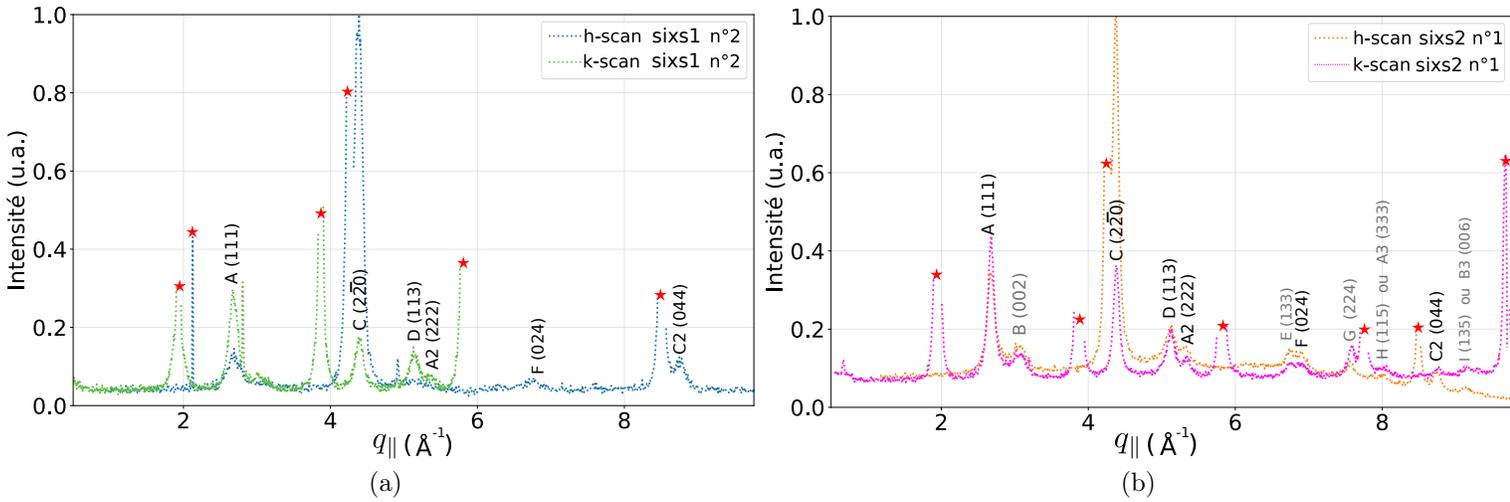


FIGURE 5.2.1 – Balayages dans le plan de surface selon  $h_s$  et  $k_s$  en fonction de  $q_{\parallel}$  pour les dépôts d’or sixs1 n°2 (a) et sixs2 n°1 (b). Même légende que sur les figures 5.1.1. Pour chaque dépôt les intensités sont normalisées au maximum du pic  $[2\bar{2}0]$  selon  $h_s$ .

On peut alors déduire la longueur des domaines de cohérence dans le plan de surface à partir de la largeur de ces pics de diffraction. Plusieurs effets entrent en jeu : mosaïcité, taille de domaine cristallin, gradient de paramètre de réseau. Pour extraire les tailles de domaines  $\xi_D$ , il convient de tracer la largeur de pic  $\Delta q_{\parallel}$  en fonction du vecteur  $q_{\parallel}$ , figure 5.2.2a dans le cas sixs1 et figure 5.2.2b dans le cas sixs2.

Pour chaque échantillon nous remarquons que les valeurs de  $\Delta q_{\parallel}$  varient peu en fonction de  $q_{\parallel}$ , et sont dispersées autour d’une valeur moyenne constante, indépendamment de l’épitaxie à laquelle le pic appartient. Nous pouvons alors relier la valeur moyenne de  $\Delta q_{\parallel}$  directement aux tailles ( $\Delta q_{\parallel} = 2\pi/\xi_{D\parallel}$ ) des domaines de cohérence dans l’espace réel. La largeur moyenne des pics ainsi que la taille moyenne des domaines de cohérence pour les échantillons sixs1 et sixs2 sont reportées dans le tableau 5.2.1. Elle ne dépend pas de la direction  $h_s$  et  $k_s$ , signifiant que la longueur de cohérence est isotrope. De plus, elle ne dépend pas ni de l’épitaxie, ni de la nature du pic qu’il soit de Bragg ou la trace d’un anneau. Un accord relativement bon avec les valeurs obtenues par GISAXS est obtenu. Ceci valide l’hypothèse faite lors de l’analyse GISAXS d’une distribution globalement unimodale et isotrope des tailles des particules. D’autre part nous déterminons les paramètres de réseau  $a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}$  correspondant à ces pics, tracés figures 5.2.2c et 5.2.2d. Nous obtenons bien des paramètres contractés [60] par rapport à celui du

massif (4,078 Å) dus à la taille nanométrique des cristaux ; et un paramètre plus petit dans le cas sixs1 puisque les particules sont plus petites comparées à sixs2 (voir tableau 5.2.1).

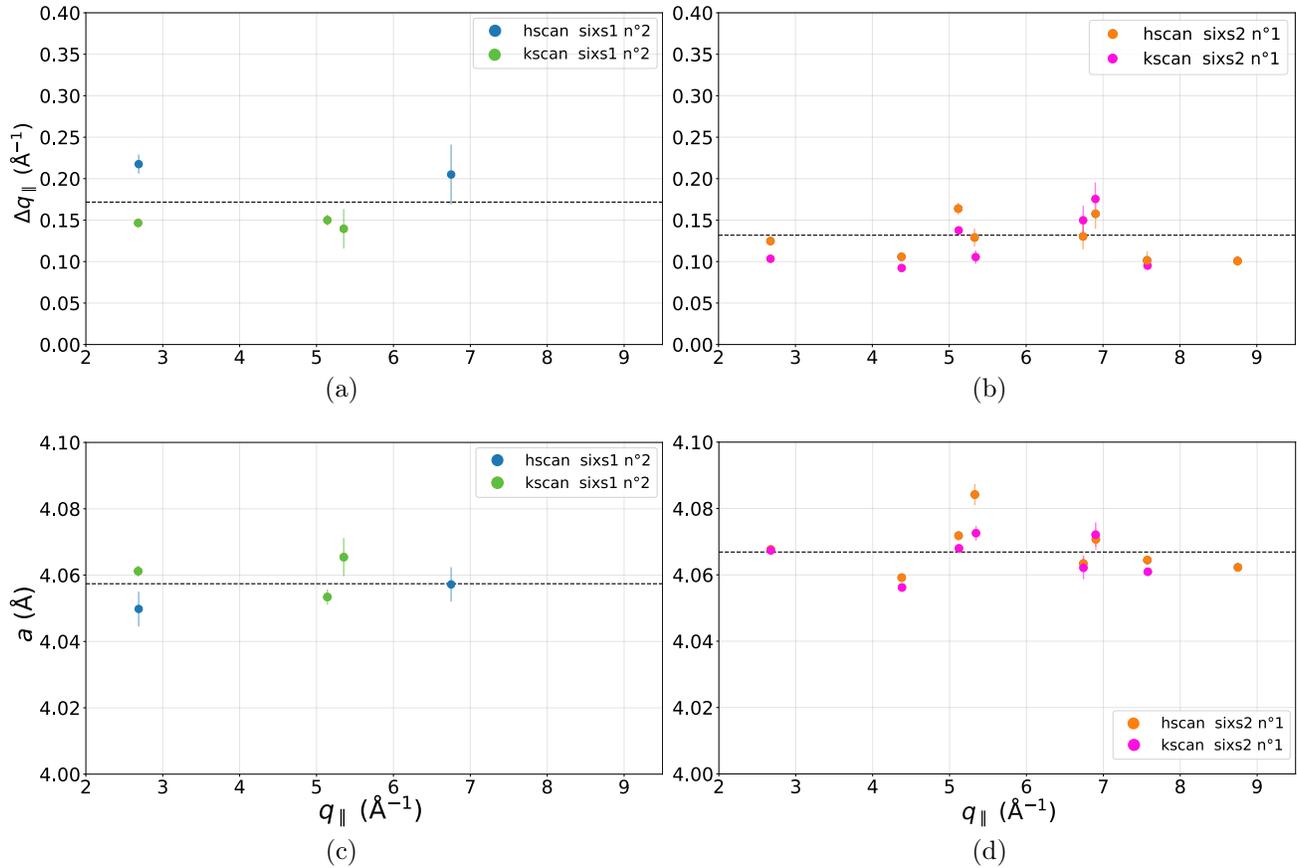


FIGURE 5.2.2 – Largeurs  $\Delta q_{||}$  des pics de diffraction en fonction de  $q_{||}$  pour les dépôts d'or sixs1 n°2 (a) et sixs2 n°1 (b) ; et paramètres de maille  $a$  associés, respectivement (c) et (d). La moyenne arithmétique est tracée en tiret.

dépôt	$\Delta q_{  }$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\xi_{D  }$ (nm)	$D_{\text{GISAXS}}$ (nm)	$a$ ( $\text{\AA}$ )
sixs1 n°2 (5,3 MC)	$0.172 \pm 0.011$	$3.7 \pm -1.9$	4,2	$4.057 \pm 0.002$
sixs2 n°1 (10,5 MC)	$0.125 \pm 0.003$	$5.0 \pm -1.1$	6,1	$4.067 \pm 0.001$

TABLE 5.2.1 – Tableau de comparaison entre la largeur de pic  $\Delta q_{||}$ , la taille de domaine  $\xi_{D||}$  et le diamètre obtenu par GISAXS  $D_{\text{GISAXS}}$  et du paramètre de maille  $a$  pour les dépôts d'or sixs1 n°2 et sixs2 n°1. Dans la colonne dépôt, les épaisseurs équivalentes nominales correspondantes sont rappelées entre parenthèses.

### 5.3 Conclusion

Au travers l'étude de deux échantillons, nous avons vu que les nanoparticules d'Or supportées sur  $\text{TiO}_2$  (110) ont une structure de type CFC avec des largeurs des pics qui évoluent peu avec  $q$ , ou avec la direction  $h_s$  ou  $k_s$  de balayage. Les longueurs des domaines de cohérence ainsi obtenues pour les deux échantillons sont isotropes et ne dépendent pas des orientations des NP. Elles sont en adéquation avec les résultats obtenus par GISAXS, validant ainsi l'hypothèse de distribution de taille monodisperse et isotrope de NP utilisée dans cette dernière analyse.

Concernant les épitaxies, il ressort globalement un axe de croissance dominant [111], validant là aussi l'hypothèse faite en GISAXS. Cette observation caractérise les deux échantillons.

Dans le cas sixs1, les NP sont caractérisées par deux types d'alignements préférentiels : l'alignement de l'axe [110] de l'or sur les rangées d'oxygène pontant du substrat  $\langle 110 \rangle_{\text{Au}} \parallel [100]_s$  met en évidence l'influence de l'anisotropie de surface sur l'orientation des NP. Nous le retrouvons pour plusieurs axes de croissance correspondants, mais celui qui domine est le [111]. Pour les autres axes, les résultats sont cohérents avec une nucléation sur les terrasses ( $1 \times 1$ ), à la faveur de défauts ponctuels telles les lacunes d'oxygène, les oxygènes ou autres molécules absorbées, comme Cosandey et Madey [11] l'ont souligné. Un autre alignement a été observé, pour l'axe de croissance [111], avec la direction  $\langle 110 \rangle_{\text{Au}}$  parallèle non plus à la rangée des oxygènes, mais aux bords de marches situées dans la direction  $[110]_s$ .

Dans le cas sixs2, les alignements préférentiels ressortent bien moins. Le désordre orientationnel dans le plan de surface autour des axes de croissance, mis en évidence par la présence d'anneaux sur les cartographies de l'espace réciproque, déjà un peu présent sur sixs1, devient ici prépondérant. Ces mesures GIXD confirment qu'il semble y avoir une proportion de marches plus grande sur cet échantillon. Cet état de surface différent est d'ailleurs cohérent avec les différences que nous avons observées en GISAXS à 0,5 MC (figure 4.3.1 chapitre 4).

# Chapitre 6

## Caractérisation optique de la croissance par SDRS

### 6.1 Signal SDRS pendant la croissance

Nous nous intéressons maintenant au suivi de la croissance des NP par SDRS, couplé *in situ* aux mesures GISAXS.

Pour chaque dépôt, la référence SDRS est mesurée sur la surface de  $\text{TiO}_2$  (110) après une préparation standard et juste avant le dépôt. Les réflectances différentielles obtenues pendant les dépôts sixs2 n°1 et sixs1 n°2 sont affichées sur la figure 6.1.1.

Regardons d'abord les mesures en polarisation  $p$ . Un large pic émerge autour de 550 nm lorsque l'épaisseur équivalente d'or dépasse 1 MC. Il peut être attribué aux résonances plasmons (encart de la figure 6.1.1). Grâce au couplage avec les mesures GISAXS, nous pouvons ainsi dire que la réponse plasmonique est déjà présente pour des NP de diamètre d'environ 2 nm. Nous remarquons que ceci correspond à une taille de NP proche de la limite entre ce que l'on considère être des agrégats «discrets» et des agrégats massifs (nano-cristaux), comme évoquée sous-section 1.1.4 chapitre 1.

Nous constatons que, quand l'épaisseur d'or déposé diminue, l'amplitude du pic plasmonique diminue et sa position en longueur d'onde se décale vers le bleu. Comme nous l'avons vu sous-section 1.1.4, un tel

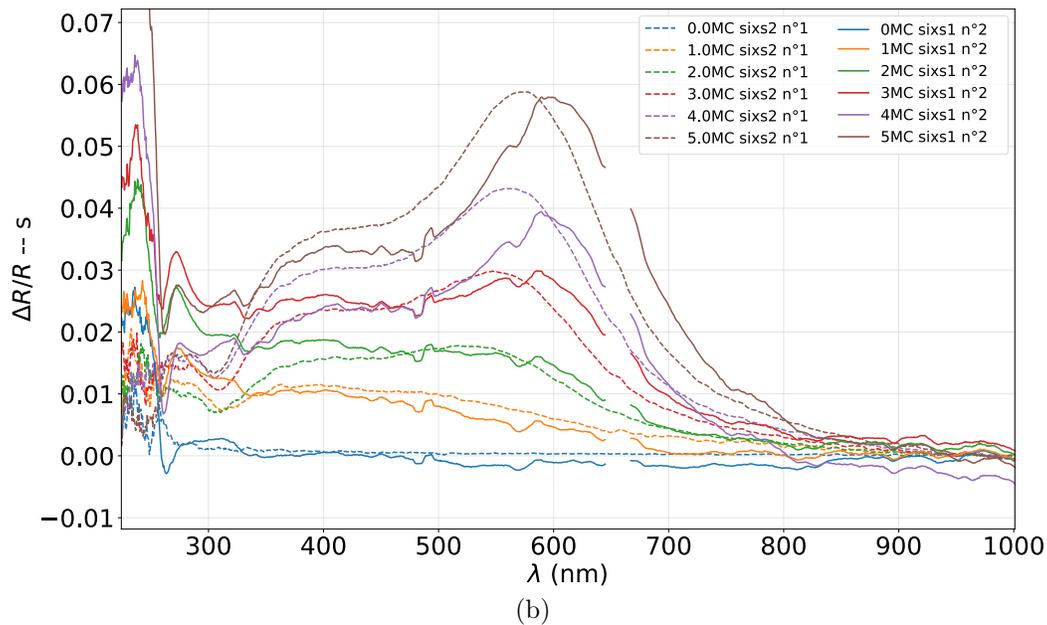
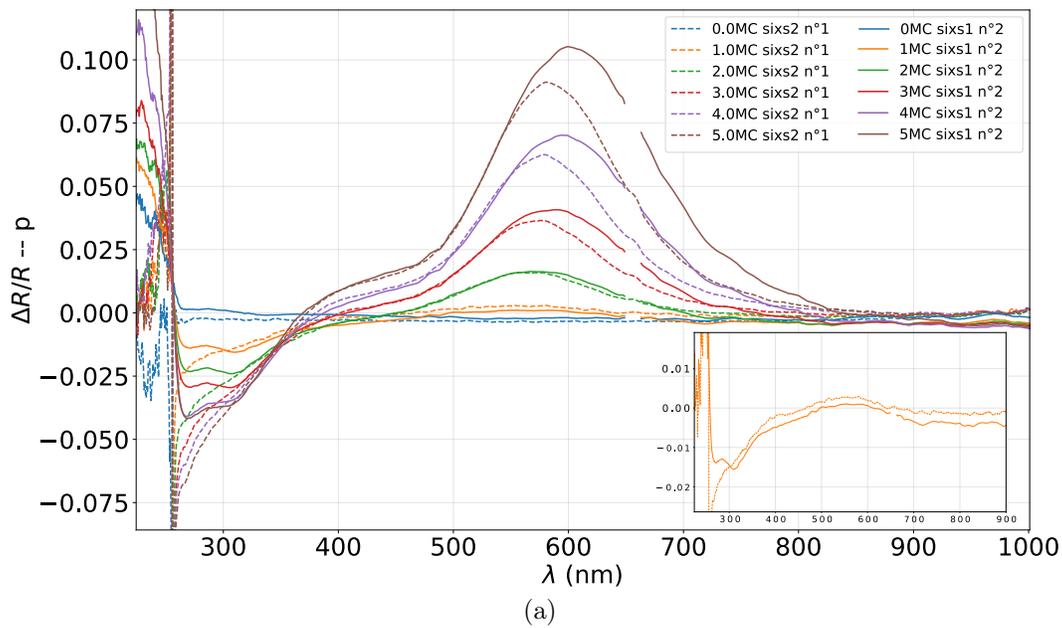


FIGURE 6.1.1 – Réflectance différentielle d’Au/TiO<sub>2</sub> (110) pendant la croissance de NP d’or en fonction de la longueur d’onde des photons détectés ; dépôt sixs2 n°1 (traits tiretés) et sixs1 n°2 (traits pleins). La SDRS est décomposée selon les polarisations p (a) et s (b). Les mesures de référence sont faites après préparation du substrat et avant dépôt.

décalage a déjà été observé et commenté [40, 13, 47] dans le cas de NP d'or enterrées dans de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) lorsque la taille des NP d'or diminue. Nous revenons sur cette évolution sous-section 6.3.2.

Dans l'intervalle [350; 500] nm, nous observons une intensité positive avec une pente relativement faible par rapport au pic central : comme nous l'avons discuté sous-section 1.1.1, ce domaine spectral correspond à la région où se situe la contribution des transitions interbandes de la figure 1.1.1.

Dans la région des proches UV, environs [260; 350] nm, la réponse optique varie lorsque l'or vient s'adsorber sur le rutile : un pic négatif se creuse au fur et à mesure que la quantité d'or déposée augmente. Sa position en longueur d'onde écarte l'idée d'une contribution de résonance plasmon ou de transition interbandes de l'or. En revanche, elle se situe dans la zone caractéristique du gap du dioxyde de titane. Le fait que l'or déposé puisse modifier l'absorption au niveau du gap de l'oxyde de titane a été suggéré par Lazzari et coll. [35]. Ces auteurs indiquent que les défauts ou la réduction de la stœchiométrie en volume du  $\text{TiO}_2$  induisent une courbure des bandes électroniques, due au gradient de défauts entre le volume et la surface. Elle est encore modifiée lorsque l'or rentre en contact avec la surface. Ils font référence à des mesures de photoémission montrant que le dépôt d'or sur le dioxyde de titane induit un transfert de charge entre le métal et les défauts de la surface, mais avec un signe qui varie selon l'état de réduction du  $\text{TiO}_2$ . L'influence de l'état de réduction sur ces transferts de charge peut expliquer l'allure différente de nos courbes dans cette zone par rapport à celles de la référence [35]. En effet la préparation de l'échantillon utilisée dans leurs expériences (recuit sous UHV) conduit à un échantillon bleu sombre et donc fortement réduit, contrairement à nos échantillons qui gardent un aspect bleu clair indiquant un état proche de la stœchiométrie (recuit sous  $\text{O}_2$ ). Pour la polarisation  $s$ , l'allure du pic plasmonique et son évolution avec l'ajout d'or sont assez semblables à celles de la polarisation  $p$ . Nous pouvons cependant remarquer que le pic se dégage de la contribution interbande à plus haute épaisseur équivalente pour  $s$  que pour  $p$ . Pour ce qui est de la partie proche UV, le creux observé en polarisation  $p$  est nettement moins marqué en polarisation  $s$ , mais la mesure de cette dernière est assez bruitée dans cette zone. Quand nous comparons la à même polarisation, la position du pic plasmon est différente entre les deux dépôts à épaisseurs équivalentes égales. Cependant l'analyse GISAXS a montré qu'il y avait de petites différences de tailles pour une même épaisseur équivalente. Nous discuterons la position

du pic plasmonique et de son évolution avec le diamètre moyen des NP et les différences observées entre les deux campagnes de mesures sixs1 et sixs2, sous-section 6.3.2.

## 6.2 Réponse plasmonique en fonction de l'angle azimutal

Nous avons vu que la réponse optique du  $\text{TiO}_2(110)$  varie en fonction de l'angle azimutal  $\omega$  du fait de la présence de l'axe de biréfringence dans son plan de surface. Nous avons donc vérifié le possible impact sur la réflectance différentielle  $\Delta\mathcal{R}/\mathcal{R}$  pour les NP d'or déposées.

Les figures 6.2.1a et 6.2.1b montrent la réflectance relative  $\mathcal{R}(\omega)/\mathcal{R}_{\text{réf}}$ , où le signal de référence  $\mathcal{R}_{\text{réf}}$  est mesuré à un angle azimutal  $\omega_{\text{réf}} = -57^\circ$ , différent de celui de la mesure du signal réfléchi après dépôt. La position du pic ne change pas. Seule son amplitude varie en fonction de  $\omega$  de la même manière que pour les mesures sur la surface nue de  $\text{TiO}_2$  (figure 2.2.4 chapitre 3) : elle passe par un minimum(maximum) et revient à la même valeur lorsque l'angle azimutal varie de  $180^\circ$  pour la polarisation  $p(s)$ .

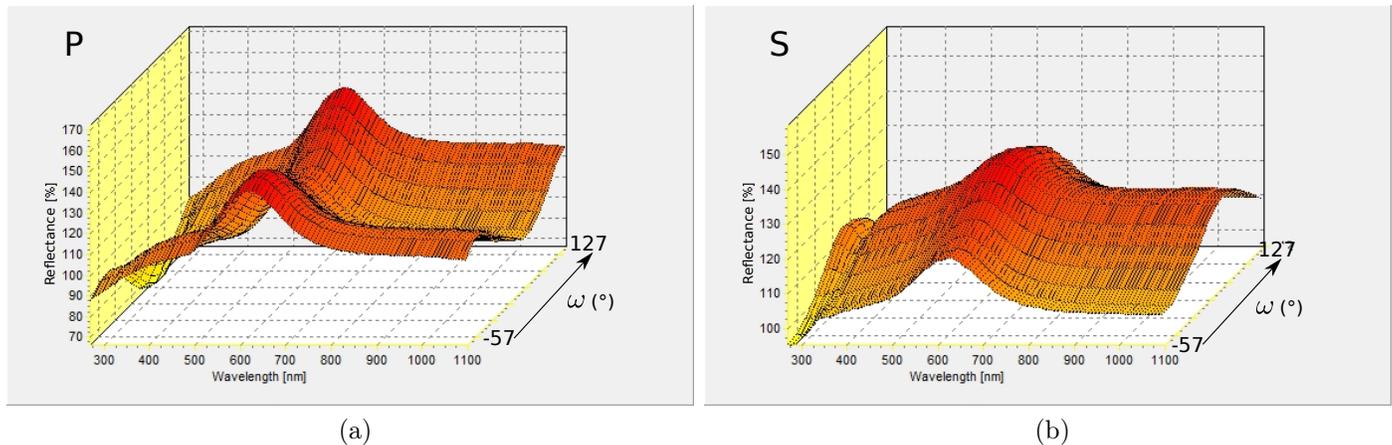


FIGURE 6.2.1 – Réflectance relative  $\mathcal{R}(\omega)/\mathcal{R}(\omega_{\text{réf}})$  d'Au/ $\text{TiO}_2(110)$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  à différents  $\omega$  ; dépôt sixs2 n°1 à 10,5 MC. (a) polarisation  $p$  et (b) polarisation  $s$ . Les références sont prises à l'angle  $\omega_{\text{réf}} = -57^\circ$  après préparation du substrat.

Sur les figures 6.2.2a et 6.2.2b sont tracées les réflectances différentielles pour le dépôt sixs2 n°1 où les signaux réfléchis de référence et du dépôt sont mesurés, cette fois-ci, à un même  $\omega$ . Les courbes montrent bien que la position du pic plasmonique est centrée à la même longueur d'onde, indépendamment de

la valeur d' $\omega$ , aux incertitudes près des mesures SDRS ( $\approx 10$  nm). Ce résultat est en accord avec les conclusions obtenues par GISAXS sur la morphologie des NP, où leur taille et la répartition spatiale sont isotropes. Nous pouvons relever les deux types de mesures indépendamment de la direction dans laquelle elles ont été réalisées.

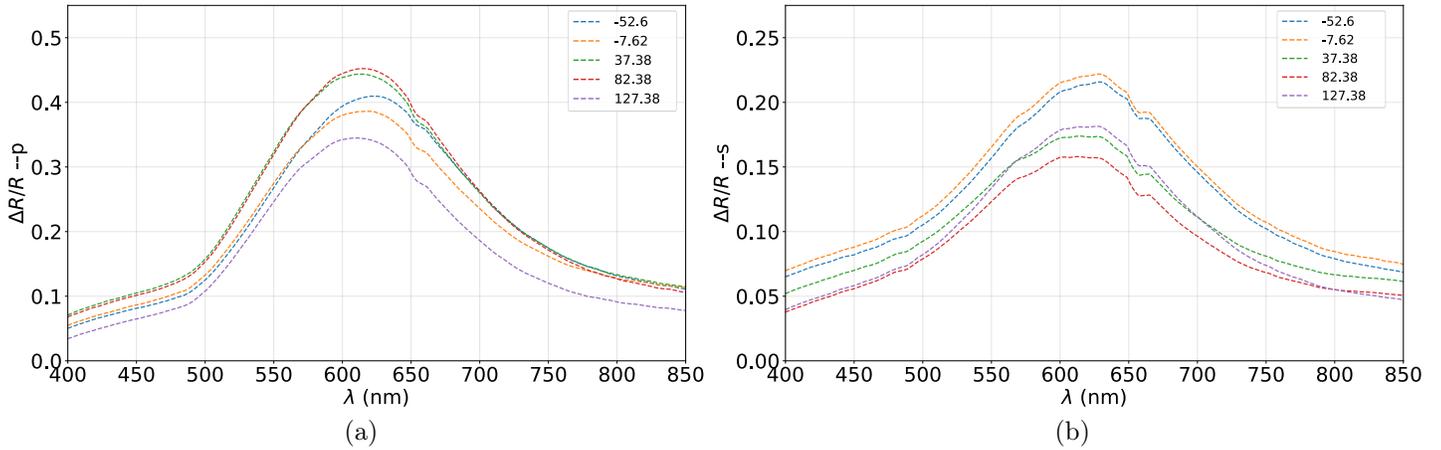


FIGURE 6.2.2 – Réflectance différentielle  $\Delta\mathcal{R}/\mathcal{R}$  d’Au/TiO<sub>2</sub>(110) en fonction de la longueur d’onde à différents  $\omega$  (voir code couleur sur la figure); dépôt sixs2 n°1 à 10,5 MC. (a) polarisation  $p$  et (b) polarisation  $s$ .

## 6.3 Étude de la réponse optique

### 6.3.1 Contributions interbandes

Avant de discuter l’évolution de la position du pic plasmonique en fonction de la polarisation et du taux d’or déposé, nous avons voulu vérifier si la convolution de ce signal avec celui des interactions interbandes de l’or a une influence sur l’estimation de sa position.

Pour ce faire, nous avons estimé la contribution des interactions interbandes à l’aide de la description introduite sous-section 1.4, où la permittivité est décomposée en une contribution parallèle à la surface,  $\gamma$ , et une contribution perpendiculaire à la surface,  $\beta$ .

Nous avons vu que, en première approximation, la partie imaginaire de  $\gamma$  est proportionnelle à  $\Delta\mathcal{R}_s/\mathcal{R}_s$  (éq. (1.4.2)); elle peut être décrite comme la somme de la contribution des électrons libres  $\gamma_l$

et des transitions interbandes  $\gamma_{\text{IB}}$  [35]. Dans l'approximation dipolaire,  $\gamma_{\text{IB}}$  peut ainsi être paramétré de la manière suivante :

$$\gamma_{\text{IB}} = \epsilon_a t_a \frac{\epsilon_{\text{IB}} - \epsilon_a}{\epsilon_a + L_{\parallel} (\epsilon_{\text{IB}} - \epsilon_a)} \quad (6.3.1)$$

où  $t_a$  est un paramètre proportionnel à l'épaisseur équivalente,  $\epsilon_a$  la permittivité du milieu ambiant,  $\epsilon_{\text{IB}}$  la contribution des transitions interbandes de l'or et  $L_{\parallel}$  un facteur de dépolarisation, dont la valeur dépend de la géométrie de la particule et des fonctions diélectriques du système étudié. Dans les formes de particules testées de sphéroïdes tronqués, ce facteur se trouve dans la gamme correspondante de  $[0; 0, 3]$ .

Nous avons calculé  $\text{Im}(\gamma_{\text{IB}})$  pour les deux épaisseurs (2MC et 3MC, polarisation  $s$ ), où la convolution entre signal interbandes et signal plasmonique est la plus forte : nous avons imposé  $\epsilon_a = 1$  (nous travaillons dans le vide),  $t_a = 1$  (le signal a été mis à l'échelle de notre signal expérimental),  $\epsilon_{\text{IB}}$  de l'or a été calculé au chapitre 1. La figure 6.3.1 montre bien que la contribution des transitions interbandes est négligeable dans la gamme de fréquences où se situe le pic plasmonique. Elle augmente avec la diminution de la valeur de  $L_{\parallel}$  mais, même dans le cas  $L_{\parallel} \approx 0$  où la contribution interbandes est la plus importante, elle reste négligeable.

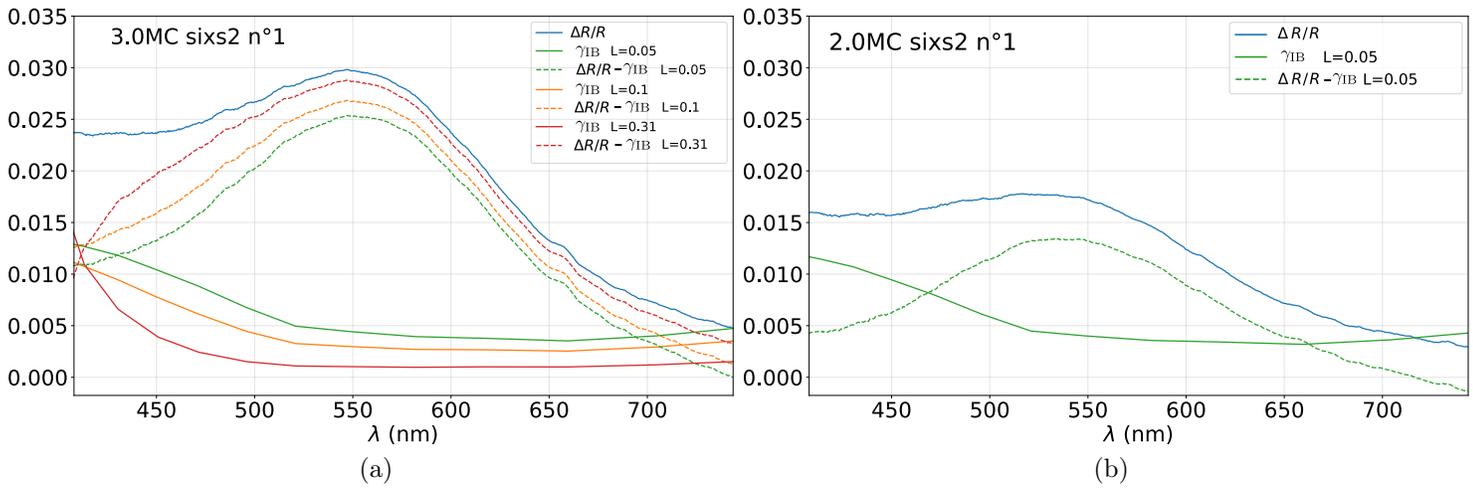


FIGURE 6.3.1 – Réflectance différentielle d’Au/TiO<sub>2</sub> (110) du dépôt sixs2 n°1 en polarisation *s* en fonction de la longueur d’onde. (a) réflectance différentielle à 3 MC d’or (trait plein bleu); contributions interbande à  $\gamma$  (mises à l’échelle du signal expérimental) pour différentes valeurs du facteur de dé-polarisation *L* (traits pleins rouge, orange, vert); et soustraction de ces contributions à la réflectance différentielle à 3 MC (traits tiretés rouge, orange, vert). (b) réflectance différentielle à 2 MC d’or (trait plein bleu), contribution interbande (trait plein vert) et soustraction (trait tiré vert).

### 6.3.2 Contribution de l’excitation plasmonique

Nous venons de vérifier que les transitions interbandes ont une contribution négligeable au pic central, qui correspond donc principalement aux résonances plasmons. Pour étudier la relation existante entre la résonance plasmonique des NP d’or et leur morphologie (taille, forme, ...) ainsi que le substrat, nous allons considérer l’évolution de sa position en fonction des diamètres moyens des NP déduits de l’analyse GISAXS.

La figure 6.3.2 montre cette évolution au cours de la croissance des NP pour les deux échantillons sixs1 et sixs2. Les positions des pics sont calculées en prenant le zéro de la dérivée de la réflectance différentielle.

Dans le cas du dépôt sixs1 n°2, à taille égale et aux incertitudes près, la position du pic est la même dans les deux polarisations *p* et *s*. Un décalage vers le bleu avec la diminution de la taille est bien visible : de 610 nm à 560 nm lorsque la taille passe de 4 à 2,5 nm. En première approximation, ce décalage apparaît linéaire, avec une pente de  $22 \pm 5$ . La variation de la position du pic plasmon pour

la polarisation  $s$  de sixs2 en fonction de la longueur d'onde suit aussi une droite avec la même pente ( $20 \pm 1$ ). Nous discuterons plus loin le cas particulier de la polarisation  $p$  de sixs2.

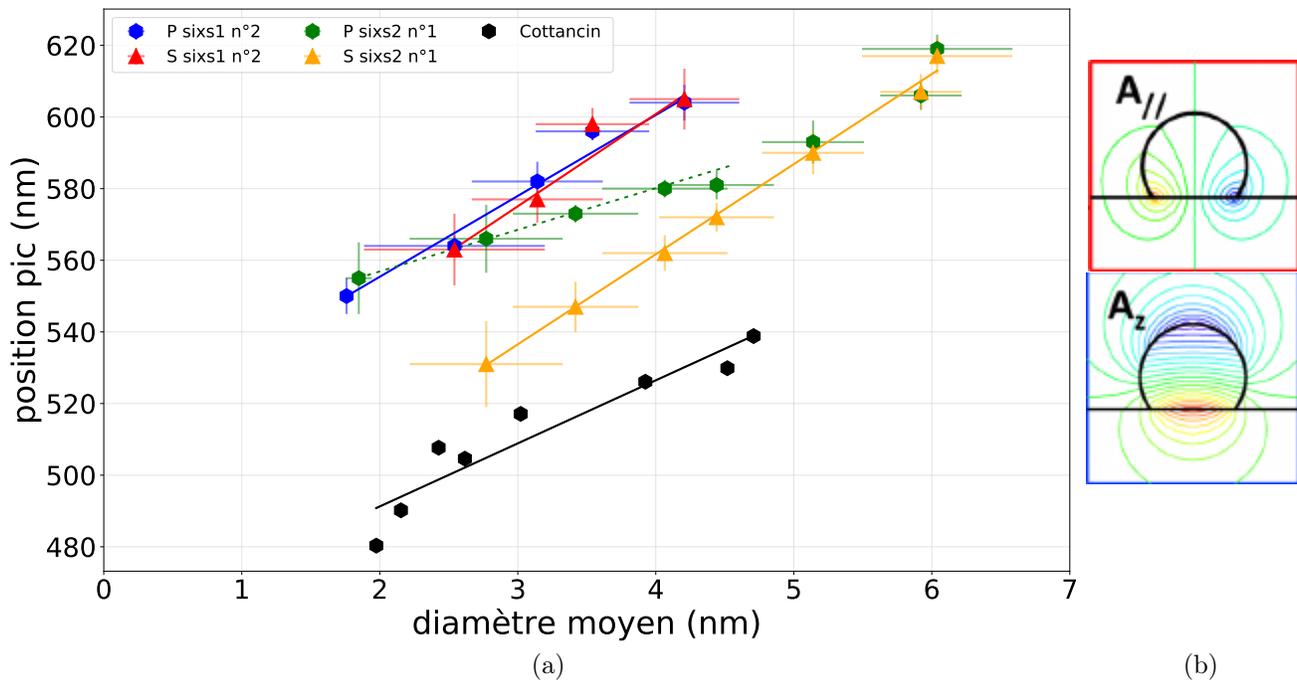


FIGURE 6.3.2 – (a) position des pics LSPR de réflectance différentielle d’Au/TiO<sub>2</sub> (110), pendant la croissance en fonction du diamètre moyen des NP, pour les dépôts d’or sixs1 n°2 et sixs2 n°1, selon les polarisations  $p$  et  $s$ . Les points noirs reproduisent les résultats expérimentaux de Cottancin et coll. [13] pour des mesures d’absorption de NP d’or enterrées dans une matrice d’Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (b) équipotentielles des modes dipolaires principaux selon [35].

La position du pic plasmon en fonction de la taille a été étudiée par Cottancin et coll. [13] pour des NP d’or insérées dans une matrice d’Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Leurs données expérimentales, issues de mesures d’absorption, sont reproduites en noir figure 6.3.2. Leurs résultats montrent que l’énergie de la fréquence plasmon varie linéairement en fonction de l’inverse du diamètre ce qui revient à la même variation linéaire observée ici entre la taille et la position en longueur d’onde. L’ajustement linéaire des données de Cottancin et coll. donne une pente ( $17 \pm 3$ ) très proche, aux incertitudes près, de celle déduite de nos données.

Ce résultat suggère que le décalage en longueur d’onde en fonction de la taille dépend principalement des propriétés intrinsèques des NP d’or et très peu de leur environnement. Son origine est la combinaison du *spill out* (débordement des électrons au-delà de la NP, décalage vers le rouge) et des effets quantiques

de taille (variation de l'écrantage des électrons  $d$ , décalage vers le bleu) qui, pour l'or, induisent un décalage final très net de la position du pic vers le bleu avec la diminution du diamètre de la NP.

En revanche, entre nos mesures et celles de ces auteurs, il y a, pour une même taille, un décalage global vers le rouge (c'est-à-dire vers les plus hautes longueurs d'onde). Comme nous l'avons vu section 1.4, cette différence est attendue, puisque la constante diélectrique du  $\text{TiO}_2$  est nettement plus grande que celle de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Si les NP d'or étaient insérées, comme dans l'étude de Cottancin, dans une matrice de  $\text{TiO}_2$ , ce décalage devrait atteindre +140 nm (le pic plasmon calculé pour une particule d'or enterrée dans une matrice d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  vaut 541 nm, et 678 nm dans une matrice de  $\text{TiO}_2$  [44]). Il est ici d'environ 65 nm pour sixs1. Il a été suggéré que l'influence du substrat pour des nanoparticules supportées est plus faible que pour des particules enterrées dans une matrice [20]. En revanche nous remarquons que le décalage global entre la courbe de sixs2 polarisation  $s$  et celle de Cottancin est plus faible que pour sixs1. Ceci suggère que dans ce cas, l'interaction des NP d'or avec le substrat est plus faible pour sixs2. En effet, les deux substrats, bien qu'ils soient tous les deux du  $\text{TiO}_2$  (110), correspondent à deux cristaux distincts avec un historique différent. En particulier, nous avons vu par GIXD (chapitre 5) que l'influence des marches sur la croissance des NP est plus importante pour sixs2 que pour sixs1. Le décalage observé semble ainsi être dû à une différence d'ancrage des NP sur le substrat et donc d'interaction NP-substrat pour les deux échantillons.

Une autre différence remarquable entre sixs1 et sixs2 est le comportement de la polarisation  $p$ . Celle-ci ne suit pas la même variation que celle de la polarisation  $s$  et ce, contrairement à sixs1, pour lequel les variations des deux polarisations  $s$  et  $p$  sont pratiquement confondues.

Mentionnons que des points issus de mesures d'un dépôt sixs2  $n^\circ 0$  (présenté lors des résultats GISAXS au chapitre 4) ont montré cette même séparation entre  $p$  et  $s$  dans cette gamme de taille. Le fait que ce phénomène soit reproductible entre dépôts indique une spécificité liée à la croissance sur ce substrat. Une position différente pour le pic principal entre polarisation  $p$  et  $s$  a été observée par Lazzari et coll. lors de la croissance d'Ag/ZnO. Les auteurs attribuent cette observation à un petit rapport d'aspect ( $H/D \approx 0,15$ ). Dans notre cas, il n'est pas plausible d'évoquer de tels  $H/D$  pour expliquer nos résultats, puisque les valeurs obtenues par GISAXS montrent des rapports d'aspect proches de 0,85 pour les deux

échantillons (voir courbe 4.7.1).

Nos mesures GIXD (chapitre 5) ont montré que les deux échantillons sont caractérisés par différentes proportions d'axes de croissance et les images TEM de Akita et coll. [2], reproduites au chapitre 1, soulignent que des défauts peuvent aussi survenir dans les NP. Néanmoins, ces différences structurales ne nous semblent pas pouvoir être retenues pour expliquer la présence d'un mode de vibration spécifique. En effet, la résonance plasmonique due à une excitation collective se décrit à partir d'un gaz d'électrons, qui ne devrait pas dépendre des petites variations structurales de la NP.

Pour aller plus loin dans l'analyse, appuyons-nous sur la description résumée 1 section 1.4 séparant les contributions parallèle et perpendiculaire à la surface. La décomposition de ces susceptibilités dans le cas de NP d'or sur  $\text{TiO}_2$  fait apparaître que les modes les plus intenses sont les modes dipolaires  $A_{\parallel}$  pour  $\text{Im}(\gamma)$  et  $A_z$  pour  $\text{Im}(\beta)$  (voir figure 1.4.4).

Nos résultats pour sixs1 montrent que la position du pic plasmon en polarisation  $p$  suit la même variation que celui en polarisation  $s$ . Ceci semble indiquer que le signal en polarisation  $p$  est essentiellement dominé par les mêmes modes de vibration que la polarisation  $s$ , c'est-à-dire le mode  $A_{\parallel}$  parallèle à la surface.

En revanche, pour sixs2 le signal en polarisation  $p$  ne suit pas celle de la polarisation  $s$ . Ceci devient visible quand le diamètre  $\langle D \rangle$  est inférieur à environ 5 nm. Dans cet intervalle de taille, l'ajustement linéaire de la variation de la position du pic plasmon pour la polarisation  $p$  donne une pente plus faible ( $11 \pm 2$ ) que dans les autres cas. Puisque les modes perpendiculaires contribuent seulement à l'intensité du signal en polarisation  $p$ , la différence de position du pic plasmonique entre la polarisation  $s$  et la polarisation  $p$  doit provenir de modes perpendiculaires. Le mode  $A_z$ , par exemple, deviendrait dominant contrairement à la situation observée sur l'échantillon sixs1. Nous avons vu que la comparaison de nos courbes sixs1 et sixs2 avec celles de Cottancin semble confirmer la tendance générale d'un décalage vers le bleu en fonction de la taille décroissante. Le fait que cette pente soit fortement réduite lorsque domine ce mode  $A_z$  semble indiquer que, pour ce mode, l'interaction avec le substrat induit plutôt un décalage vers le rouge d'autant plus grand que la particule est petite. Il contrecarre l'effet de taille intrinsèque.

La figure 6.3.2b reproduit les lignes équipotentielles correspondant à ces deux modes, renseignant

sur la localisation des charges. Le mode  $A_{\parallel}$  représente une forte localisation de la charge le long du cercle de contact triple entre le vide, le substrat et la particule. Ce phénomène provient d'un simple effet de pointe. Il doit fortement dépendre de la manière dont les particules sont ancrées sur la surface du substrat. Le mode  $A_z$  correspond à une accumulation de charge à l'interface avec le substrat et avec le sommet de la particule. Cela pourrait expliquer pourquoi l'influence du substrat sur ce mode devient de plus en plus forte avec la diminution de la taille des NP. Remarquons que dans le cas de sixs2, la position de ce mode  $A_z$  est plus basse en énergie que celle trouvée par des simulations (voir tableau 1.4.1 section 1.4).

Aussi, une des hypothèses que nous proposons pour expliquer cette différence de comportement entre échantillon est celle d'un ancrage des NP différent sur les deux substrats. En effet nos résultats de GIXD semblent indiquer un rôle bien plus important des bords de marche sur cet ancrage pour sixs2 que pour sixs1. Par ailleurs, nos résultats de GISAXS indiquent aussi que les premiers stades de croissance sont différents pour ces deux échantillons.

## 6.4 Conclusion

En résumé, le couplage GISAXS-SDRS nous a permis de mettre en évidence une taille «frontière» d'environ 2 nm pour l'observation des résonances plasmoniques dans les NP d'or. Cette valeur correspond bien au passage entre les cas d'agrégats d'or non-métalliques aux cas de nanocristaux métalliques.

L'étude du pic plasmonique nous a permis de contribuer à la caractérisation du phénomène LSPR dans le système étudié de NP d'or supportées. Sa position en longueur d'onde passe de 530 nm à 620 nm pour des tailles qui vont de 2 nm à 6 nm. Nous avons confirmé le phénomène de dérive vers le bleu quand la taille diminue pour des NP d'or supportées. Le principal effet du substrat est un décalage de la position des résonances vers le rouge par rapport à des NP dans le vide.

Grâce à l'étude de dépôts sur deux substrats différents, nous avons cependant montré que l'état de surface du substrat peut avoir une influence plus subtile. Dans un cas (sixs1), à parité de taille des NP, la position des pics plasmoniques dans les polarisations  $s$  et  $p$  est identique, alors que dans l'autre (sixs2)

elle varie différemment en dessous de 5 nm.

En s'appuyant sur une décomposition simple en modes dipolaires parallèle  $A_{\parallel}$  et perpendiculaire  $A_z$  à la surface, nous avons pu relier ces comportements au fait que  $A_{\parallel}$  domine pour  $s$  et  $p$  de sixs1 et  $s$  de sixs2, tandis que  $A_z$  devient notable à faibles épaisseurs pour sixs2.

L'effet du substrat sur le mode  $A_{\parallel}$  est un décalage global vers le rouge par rapport aux NP dans le vide, dont l'amplitude ne dépend que de l'interface NP/substrat, alors que la dérive vers le bleu en fonction de la taille est très proche de celle pour les NP enterrées. Cet effet de taille intrinsèque, d'origine quantique, peut être décrit comme la résultante d'un effet de *spill out* des électrons  $s$  qui débordent au-delà du rayon de la NP et de la diminution de l'écrantage des électrons  $d$  à la surface de la NP.

En revanche, la présence du mode perpendiculaire  $A_z$  pour les petites tailles ( $< 5$  nm) induit un ralentissement de la dérive vers le bleu du pic de résonance en polarisation  $p$ , d'autant plus important que la particule est petite. Cela indique que pour ce mode le décalage vers le rouge induit par l'interaction avec le substrat augmente quand la taille des NP décroît, contrecarrant la dérive vers le bleu résultant de l'effet de taille intrinsèque aux NP. À plus grandes tailles la contribution de ce mode de vibration devient négligeable.

La raison pour laquelle ce mode est notable pour la polarisation  $p$  de sixs2 alors qu'il a peu d'influence sur celle de sixs1 n'est pas claire. Néanmoins, il semble que le type d'ancrage des NP sur la surface, comme les défauts ponctuels ou les bords de marche, et la nature des interactions avec le substrat à la surface de l'interface jouent un rôle très important dans ce phénomène. Pour mieux comprendre ces mécanismes, il serait intéressant d'analyser par TEM les surfaces de  $\text{TiO}_2$  mais aussi la géométrie de contact entre les NP et le substrat, ainsi que leur forme par des techniques d'imagerie TEM/STM.

# Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail a été d'apporter des résultats expérimentaux et des éléments d'analyse sur la corrélation entre propriétés morphologiques, structurales et plasmoniques de NP supportées d'or sur  $\text{TiO}_2$  (110). L'approche expérimentale suivie utilise des techniques de surface *in situ*, couplant spectroscopie de réflectance différentielle de surface (SDRS) et techniques de diffusion de rayons X en incidence rasante aux petits (GISAXS) et aux grands angles (GIXD). Cette caractérisation multitechnique a été appliquée pendant la croissance de NP d'or sur des substrats de  $\text{TiO}_2$  (110) présentant différents états de surface.

L'analyse GISAXS a conduit à une représentation de sphère tronquée comme forme moyenne des NP, avec des diamètres moyens allant de 2 à 6 nm et une dispersion de  $\pm 1$  nm. Dans tous les cas le rapport d'aspect moyen (rapport de la hauteur sur le diamètre  $H/D$ ) a une valeur égale à environ 0.85, proche de celle de la sphère ( $H/D = 1$ ). Pour mener à bien cette analyse il a été nécessaire de considérer le modèle du cylindre, correspondant à une forte tendance des NP à croître sous la forme de cuboctaèdre selon la direction  $[111]_{\text{Au}}$ . L'approximation SSCA utilisée pour décrire la fonction d'interférence, qui prend en compte les corrélations taille-distance, a montré un espacement bord-à-bord moyen entre NP relativement faible, qui croît avec la taille de 0,5 nm à 3 nm, avec une répartition spatiale isotrope. Nous avons cependant détecté une différence au niveau des premiers stades de croissance liée à l'état de surface.

Les mesures de GIXD ont été réalisées en fin de croissance. La structure des NP est CFC avec un axe de croissance  $[111]_{\text{Au}}$  dominant. Les résultats obtenus sont cohérents avec les conclusions de l'analyse GISAXS pour la distribution des tailles des NP (monodisperses et isotropes), l'ordre de grandeur des

tailles et l'axe de croissance principal. Ces mesures ont mis en évidence des épitaxies différentes entre échantillons qui ne présentent pas le même état de surface. Un échantillon présentait deux types d'alignements préférentiels sur la surface de  $\text{TiO}_2$  (110). L'alignement de l'axe [110] de l'or sur les rangées d'oxygène pontant du substrat,  $\langle 110 \rangle_{\text{Au}} \parallel [100]_{\text{s}}$ , a été observé avec l'axe de croissance [111] majoritaire ; ce résultat est cohérent avec une nucléation sur les terrasses ( $1 \times 1$ ). Un autre alignement a été mis en évidence pour ce même échantillon, avec la direction  $\langle 110 \rangle_{\text{Au}}$  parallèle non plus à la rangée des oxygènes, mais aux bords de marches majoritairement orientées dans la direction  $[110]_{\text{s}}$ . Dans le cas de l'autre échantillon, l'épitaxie [111] dominante était accompagnée d'un fort désordre orientationnel. En raison de l'historique de son substrat, il semble que sa surface soit caractérisée par un grand nombre de marches dans toutes les directions.

Le couplage GISAXS-SDRS au cours de la croissance a permis de mettre en évidence une taille «frontière» d'environ 2 nm au-delà de laquelle il y a résonance plasmonique. Nous avons pu relier la fréquence de résonance à la taille des NP. Cette fréquence varie de 530 nm à 620 nm pour une gamme de diamètres moyens variant de 2 à 6 nm. De manière générale, la position du pic plasmonique dérive vers le bleu avec la diminution de la taille des NP, le principal effet du substrat étant de décaler la position des résonances vers le rouge par rapport à des NP dans le vide. La séparation des signaux de polarisation  $p$  ou  $s$  du signal SDRS a permis de mettre en lumière des différences de comportements entre les deux échantillons étudiés. Dans le cas où la croissance est plus ordonnée, pour chaque taille la position des pics plasmoniques est identique pour les deux polarisations  $s$  et  $p$ . Par contre, pour celui où elle est très désordonnée, ces positions s'écartent entre elles pour des tailles inférieures à 5 nm. Cet effet a été analysé avec une décomposition simple de la fréquence plasmonique en modes parallèle ( $A_{\parallel}$ , qui contribue aux deux polarisations  $p$  et  $s$ ) et perpendiculaire ( $A_z$ , qui contribue à la seule polarisation  $p$ ) à la surface.

Lorsque  $A_{\parallel}$  domine (polarisation  $s$  ou lorsque la polarisation  $p$  est identique à  $s$ ) sa position en longueur d'onde dérive vers le bleu avec la diminution de la taille de la même façon que pour des NP enterrées. Il peut être décrit par la combinaison d'un effet de *spill out* des électrons  $s$  qui débordent au-delà du rayon de la NP et de la diminution de l'écrantage des électrons à  $d$  à la surface de la

NP. L'influence du substrat sur le mode  $A_z$  est spécifique. Elle augmente quand la taille diminue, contrecarrant l'effet de taille intrinsèque; pour les petites NP où ce mode a une contribution notable (révélée en polarisation  $p$ ), la dérive de la position du LSPR en polarisation  $p$  vers le bleu avec la diminution de la taille est plus lente qu'en polarisation  $s$ . Ces comportements sont à relier aux mesures de GIXD, réalisées en fin de croissance, qui ont montré des épitaxies différentes dans les deux cas. Le cas  $p = s$  correspond à celui où une grande partie des NP sont orientées avec la direction  $[110]$  de l'or alignés le long des rangées d'oxygène pontant de  $\text{TiO}_2(110)$ . Par contre dans le cas où  $p \neq s$ , les NP présentent un fort désordre orientationnel attribué à une surface avec un très grand nombre de marches.

L'apparition du mode  $A_z$  ou non dans la polarisation  $p$  pour les petites particules en fonction de l'état de la surface peut provenir d'ancrages globalement différents des NP sur le substrat (sur les bords de marche ou sur des défauts ponctuels des terrasses...).

Cette combinaison de techniques de surface sur des systèmes modèles a montré qu'elle est particulièrement bien adaptée à l'étude de nanoparticules supportées dont la réponse plasmonique est complexe. Cette complexité est due à la symétrie brisée à la surface du substrat, avec d'une part deux milieux diélectriques différents (le vide et le substrat), et d'autre part la forme asymétrique de la nanoparticule, proche d'une sphère tronquée dans notre cas. Cela a permis d'étudier le rôle de l'effet de taille intrinsèque aux NP sur la position de la fréquence plasmons et de celui du substrat qui dépend fortement de la nature des interactions à l'interface NP/substrat.

Cette même approche pourra être exploitée pour l'étude de nanoparticules bimétalliques supportées, permettant de la même façon que pour l'or pur de faire la corrélation entre propriétés morphologiques, structurales et plasmoniques. En effet, Sarina et coll., dont nous avons commenté les travaux dans l'introduction à ce manuscrit de thèse, évoquent un effet de catalyse activée par plasmons avec des gains d'activité nettement supérieurs pour des NP constituées de mélange d'or et de palladium (synthétisées par voie chimique). Le palladium est connu pour ses propriétés catalytiques pour de nombreuses réactions, habituellement activées par l'augmentation de la température. S'il n'exhibe pas de résonances plasmoniques dans la gamme de longueur d'onde qui nous intéresse, sa combinaison avec de l'or laisse entrevoir la conception de nouveaux catalyseurs hybrides, assistés cette fois-ci par les plasmons. Dans

le cas de NP alliées il est nécessaire de bien connaître pour quelles concentrations et dans quels types structures (alliage, cœur-coquille, Janus ...) les excitations plasmoniques apparaissent et/ou se maintiennent. Le type de montage utilisé au cours de ce travail se prête bien à ce type d'études *in situ* menées au cours de la croissance par MBE.

Il sera aussi possible de suivre l'évolution des propriétés structurales et optiques en condition de réaction catalytique. En effet, les techniques expérimentales mises en œuvre ici présentent toutes l'avantage de pouvoir être utilisées en présence de gaz réactifs. Une telle étude pourra être menée dans des chambres adaptées pour des pressions dites quasi-ambiantes (*near ambient pressure*). Ces chambres se sont démocratisées récemment et sont installées sur des lignes synchrotron dédiées à la caractérisation structurale de surface (GISAXS, GIXD) ou d'émission de photoélectrons (XPS). Le montage SDRS est adaptable avec peu de modifications à ce type de chambre, ce qui permettra de suivre en même temps les mesures avec les rayons X et l'évolution du signal SDRS de ces systèmes modèles de NP bimétalliques supportées en condition de réaction.

# Bibliographie

- [1] *International Tables for Crystallography*, volume A. IUCr, 2006.
- [2] T. Akita, K. Tanaka, M. Kohyama, and M. Haruta. HAADF-STEM observation of Au nanoparticles on TiO<sub>2</sub>. *Surface and Interface Analysis*, 40 :1760–1763, 2008.
- [3] J. Als-Nielsen and D. McMorrow. *Elements of modern X-ray physics*. Wiley, 2011.
- [4] D. Ashcroft and H. Mermin. *Physique des solides*. EDP science, 1976.
- [5] D. Bedeaux and J. Vlieger. *Optical properties of surfaces*. 2004.
- [6] M. Bloch. Angle and index calculations for a 'z-axis' X-ray diffractometer. *Journal of Applied Crystallography*, 18 :33–36, 1985.
- [7] P. Bobbert and J. Vlieger. The polarizability of a spheroidal particle on a substrate. *Physica*, 147A :115–141, 1987.
- [8] C. Bohren and D. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, 1983.
- [9] Y. Borensztein, L. Delannoy, A. Djedidi, R. Barrera, and C. Louis. Monitoring of the plasmon resonance of gold nanoparticles in Au/TiO<sub>2</sub> catalyst under oxidative and reducing atmospheres. *Journal of Physical Chemistry C*, 114 :9008–9021, 2010.
- [10] F. Cosandey. Epitaxy, interfacial energy and atomic structure of Au/TiO<sub>2</sub> interfaces. *Philosophical Magazine*, 93 :1197–1218, 2013.
- [11] F. Cosandey and T. Madey. Growth, morphology, interfacial effects and catalytic properties of Au on TiO<sub>2</sub>. *Surface Review and Letters*, 8 :73–93, 2001.

- [12] F. Cosandey, L. Zhang, and T. Madey. Effect of substrate temperature on the epitaxial growth of Au on TiO<sub>2</sub> (110). *Surface Science*, 474 :1–13, 2001.
- [13] Cottancin, G. Celep, J. Lerme, M. Pellarin, J. Huntzinger, J. Vialle, and M. Broyer. Optical properties of noble metal clusters as a function of the size : comparison between experiments and a semi-quantal theory. *Theoretical Chemical Account*, 116 :514–523, 2006.
- [14] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*, 48 :53–229, 2003.
- [15] U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid, and P. Varga. Intrinsic defects on a TiO<sub>2</sub>(110)(1x1) surface and their reaction with oxygen : A scanning tunneling microscopy study. *Surface Science*, 441 :137–153, 1998.
- [16] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E. Graham, and A. Zalkin. Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate. *Journal of Applied Physics*, 62 :1968–1983, 1987.
- [17] P. Etchegoin, E. Le Ru, and M. Meyer. An analytic model for the optical properties of gold. *Journal of Chemical Physics*, 125 :1647051–1647053, 2006.
- [18] S. Gaponenko. *Introduction to Nanophotonics*. Cambridge university press, 2010.
- [19] M. Garcia. Surface plasmons in metallic nanoparticles : fundamentals and applications. *J. Phys. D*, 44 :283001–283020, 2011.
- [20] J. Maxwell Garnett. Colours in metal glasses and in metallic films. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1904.
- [21] R. Hardeveld and F. Hartog. The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals. *Surface Science*, 15 :189–230, 1969.
- [22] M. Haruta. Gold as a novel catalyst in the 21st century : Preparation, working mechanism and applications. *Gold Bulletin*, 37 :27–36, 2004.
- [23] M. Henderson. A surface perspective on self-diffusion in rutile TiO<sub>2</sub>. *Surface Science*, 419 :174–187, 1999.

- [24] R. Hosemann. Die parakristalline feinstruktur natürlicher und synthetischer eiweisse. visuelles naherungsverfahren zur bestimmung der schwankungstensoren von gitterzellen. *Acta Crystallographica*, 4 :520–530, 1951.
- [25] M. Iachella, A. Wilson, A. Naitabdi, R. Bernard, G. Prevot, and D. Loffreda. Promoter effect of hydration on the nucleation of nanoparticles : direct observation for gold and copper on rutile TiO<sub>2</sub>(110). *Nanoscale*, 2017. Accepted.
- [26] J. Jackson. *Electrodynamique classique*. Dunod, 2001.
- [27] G. Jellison, F. Modine, and L. Boatner. Measurement of the optical functions of uniaxial materials by two-modulator generalized ellipsometry : rutile (TiO<sub>2</sub>). *Optics Letters*, 22 :1808–1810, 1997.
- [28] P. Johnson and R. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 6 :4370–4379, 1972.
- [29] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical properties of Metal Clusters*. Springer, 1995.
- [30] U. Kreibig and C. von Fragstein. The limitation of electron mean free path in small silver particles. *Zeitung Physik*, 224 :307–323, 1969.
- [31] R. Kronig and J. Korringa. Zur theorie der bremsung schneller geladener teilchen in metallischen leitern. *Physica X*, 6 :406, 1943.
- [32] R. Kubo. Electronic properties of metallic fine particles. *Journal of the Physical Society of Japan*, 17 :975–986, 1962.
- [33] X. Lai, P. St Clair, M. Valden, and D. Goodman. Scanning tunneling microscopy studies of metal clusters supported on TiO<sub>2</sub>(110) : morphology and electronic structure. *Progress in Surface Science*, 59 :25–52, 1998.
- [34] R. Lazzari. *ISGISAXS : a tool for analyzing Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering analysis from nanostructures*, 2006.
- [35] R. Lazzari, J. Jupille, R. Cavallotti, and I. Simonsen. Model-free unraveling of supported nanoparticles plasmon resonance modes. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014.

- [36] R. Lazzari, G. Renaud, J. Jupille, and F. Leroy. Self-similarity during growth of the Au/TiO<sub>2</sub>(110) model catalyst as seen by the scattering of x-rays at grazing-angle incidence. *Physical Review B*, 76 :1254121–12541218, 2007.
- [37] R. Lazzari and G. Simonsen. Gran film : a software for calculating thin-layer dielectric properties and fresnel coefficients. *Thin Solid Films*, 419 :124–136, 2002.
- [38] R. Lazzari, I. Simonsen, and J. Jupille. Interfacial susceptibilities in nanoplasmonics via inversion of fresnel coefficients. *Plasmonics*, 9 :261–272, 2014.
- [39] J. Lerme, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, D. Manchon, and M. Pellarin. Optical properties of a particle above a dielectric interface : Cross sections, benchmark calculations, and analysis of the intrinsic substrate effects. *Journal of Physical Chemistry C*, 117 :6383–6398, 2013.
- [40] J. Lerme, B. Palpant, B. Prevel, M. Pellarin, M. Treilleux, J. Vialle, A. Perez, and M. Broyer. Quenching of the size effects in free and matrix-embedded silver clusters. *Physical Review Letters*, 80 :5105–5108, 1998.
- [41] M. Li, L. Hebenstreit, U. Diebold, et al. The influence of the bulk reduction state on the surface structure and morphology of rutile TiO<sub>2</sub>(110) single crystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 104 :4944–4950, 2000.
- [42] M. Li, W. Hebenstreit, L. Gross, U. Diebold, M. Henderson, D. Jennison, P. Schultz, and M. Sears. Oxygen-induced restructuring of the TiO<sub>2</sub> (110) surface : a comprehensive study. *Surface Science*, 437 :173–190, 1999.
- [43] S. Linic, P. Christopher, and D. Ingram. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nature materials*, 10 :911–921, 2011.
- [44] C. Louis, O. Pluchery, et al. *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*. Imperial College Press, 2012.
- [45] A. Maeland and T. Flanagan. Lattice spacings of gold-palladium alloys. *Canadian Journal of Physics*, 42 :2364–2366, 1964.

- [46] S. Maier. *Plasmonics : Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [47] R. Monreal, T. Antosiewicz, and S. Apell. Competition between surface screening and size quantization for surface plasmons in nanoparticles. *New Journal of Physics*, 15 :083044–083055, 2013.
- [48] N.A. Mortensen, S. Raza, M. Wubs, T. Sondergaard, and S. bozhevolnyi. A generalized non-local optical response theory for plasmonic nanostructures. *Nature Communications*, 5 :3809, 2014.
- [49] S. Mukherjee, F. Libisch, N. Large, O. Neumann, L. Brown, J. Cheng, J. Britt Lassiter, E. Carter, P. Nordlander, and N. Halas. Hot electrons do the impossible : plasmon-induced dissociation of H<sub>2</sub> on Au. *Nanoletters*, 13 :240–247, 2013.
- [50] K. Okazaki, Y. Maeda, Y. Morikawa, S. Tanaka, and M. Kohyama. Study of interaction between Au and TiO<sub>2</sub>(110) at low coverage. *Materials Transactions*, 47 :2663–2668, 2006.
- [51] T. Okazawa, M. Fujiwara, T. Nishimura, T. Akita, M. Kohyama, and Y. Kido. Growth mode and electronic structure of Au nano-clusters on NiO(001) and TiO<sub>2</sub>(110). *Surface Science*, 600 :1331–1338, 2006.
- [52] D. Pines and D. Bohm. A collective description of electron interactions : 2. collective vs individual particle aspects of the interactions. *Physical Review B*, 85 :338–353, 1952.
- [53] M. Polyanskiy. [www.refractiveindex.info](http://www.refractiveindex.info), 2017.
- [54] M. Rauscher, T. Salditt, and S. Spohn. Small-angle x-ray scattering under grazing incidence : The cross section in the distorted-wave born approximation. *Physical Review B*, 52 :16855–16863, 1995.
- [55] I. Remediakis, N. Lopez, and J. Norskov. CO oxidation on gold nanoparticles : theoretical studies. *Applied Catalysis A*, 291 :15–20, 2005.
- [56] I. Remediakis, N. Lopez, and J. Norskov. CO oxidation on rutile-supported Au nanoparticles. *Angewandte Chemical communications*, 44 :1824–1826, 2005.
- [57] G. Renaud, R. Lazzari, and F. Leroy. Probing surface and interface morphology with grazing incidence small angle x-ray scattering. *Surface science reports*, 64 :255–380, 2009.

- [58] C. Revenant, F. Leroy, R. Lazzari, G. Renaud, and C. Henry. Quantitative analysis of grazing incidence small-angle x-ray scattering : Pd/MgO(001) growth. *Physical Review B*, 69 :0354111–0354117, 2004.
- [59] O. Robach. *Etude in situ de la croissance de Ag sur Mgo (001) et de Ni sur Ag (001), et de la nitruration du GaAs par diffusion de rayons X en incidence rasante*. PhD thesis, 1997.
- [60] M. Saint-Lager, I. Laoufi, and A. Bailly. Operando atomic structure and active sites of TiO<sub>2</sub>(110)-supported gold nanoparticles during carbon monoxide oxidation. *Faraday Discussions*, 162 :179–190, 2013.
- [61] G. Samsonov. *The Oxide Handbook*. Plenum, 1973.
- [62] D. Sarid and W. Challener. *Modern Introduction to Surface Plasmons Theory, Mathematica Modeling, and Applications*. Cambridge university press, 2010.
- [63] S. Sarina, H. Zhu, E. Jaatinen, Q. Xiao, H. Liu, J. Jia, C. Chen, and J. Zhao. Enhancing catalytic performance of palladium in gold and palladium alloy nanoparticles for organic synthesis reactions through visible light irradiation at ambient temperatures. *Journal of the American Chemical Society*, 135 :5793–5801, 2013.
- [64] H. Schnablegger and Y. Singh. *The saxs guide*, 2013.
- [65] S. Sinha, E. Sirota, and S. Garoff. X-ray and neutron scattering from rough surfaces. *Physical Review B*, 38(4) :2297–2311, 1988.
- [66] T. Toyoda and M. Yabe. The temperature dependence of the refractive indices of SrTiO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physics D*, 16 :251–255, 1983.
- [67] M. Valamanesh, Y. Borensztein, C. Langlois, and E. Lacaze. Substrate effect on the plasmon resonance of supported flat silver nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 :2914–2922, 2011.
- [68] H. Weissker and C. Mottet. Optical properties of pure and core-shell noble-metal nanoclusters from tddft : The influence of the atomic structure. *Physical Review B*, 84 :1654431–1654438, 2011.

- [69] T. Yamaguchi, S. Yoshida, and A. Kinbara. Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films. *Thin Solid Films*, 21 :173–187, 1974.
- [70] Y. Yoneda. Anomalous Surface Reflection of X Rays. *Physical Review*, 131(5), 1963.
- [71] D. Zanchet, B. Hall, and D. Ugarte. Structure population in thiol-passivated gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 104 :11013–11018, 2000.
- [72] F. Zhang. Temperature-dependent optical properties of titanium oxide thin films studied by spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics Express*, 6 :121101, 2013.



# Résumé

Cette thèse porte sur l'étude d'un système modèle de nanoparticules (NP) d'or supportées sur  $\text{TiO}_2$  (110) en vue de mieux comprendre la corrélation entre les propriétés morphologiques, structurales et les résonances plasmoniques locales (LSPR) des NP.

Des mesures *in situ* de diffusion de rayons X en incidence rasante à grands angles (GIXD) et à petits angles (GISAXS) et de spectroscopie de réflectance différentielle de surface (SDRS) ont été réalisées pendant la croissance des NP déposées par épitaxie par jet moléculaire en ultra-vide.

L'étude du LSPR par SDRS, avec décomposition des signaux en polarisation  $s$  et  $p$  et réalisée simultanément avec le GISAXS, a permis de relier la variation de la fréquence de résonance des NP à celle de leur diamètre moyen, dans la gamme de 2 à 6 nm.

De manière générale, la position du pic plasmonique dérive vers le bleu avec la diminution de la taille des NP mais avec un comportement qui dépend de l'état de surface des substrats. Dans un cas, les polarisations  $s$  et  $p$  suivent la même variation alors que dans l'autre non. Cet effet a été analysé en décomposant la fréquence plasmon en modes dipolaires parallèle ( $A_{\parallel}$ , qui contribue aux deux polarisations  $s$  et  $p$ ) et perpendiculaire ( $A_z$ , qui contribue à la seule polarisation  $p$ ) à la surface.

Lorsque  $A_{\parallel}$  domine (positions des pics plasmoniques  $s$  et  $p$  identiques, pour une taille donnée de NP), la position en longueur d'onde du pic plasmonique dérive vers le bleu avec la diminution de la taille de la même façon que pour des NP enterrées. Cet effet de taille intrinsèque, d'origine quantique, peut être décrit par un effet de *spill out* des électrons  $s$  qui débordent au-delà du rayon de la NP et de la diminution de l'écrantage des électrons  $d$  à la surface de la NP. L'interaction avec le substrat provoque un décalage global de la fréquence de vibration vers le rouge par rapport aux NP d'or dans le vide.

Pour l'autre échantillon ( $s \neq p$ ), la contribution du mode  $A_z$  devient notable au-dessous de 5 nm. L'influence du substrat sur ce mode est différente, son effet augmente quand la taille diminue, contrecarrant l'effet de taille intrinsèque. Dans ce cas, la dérive de la position du LSPR vers le bleu avec la diminution de la taille est plus lente en polarisation  $p$  qu'en polarisation  $s$ .

Ces comportements sont à relier aux mesures de GIXD, réalisées en fin de croissance, qui ont montré des épitaxies différentes dans les deux cas. Dans l'un ( $s = p$ ), une grande partie des NP sont orientées avec la direction [110] de l'or alignée le long des rangées d'oxygène pontant de  $\text{TiO}_2$  (110) alors que dans l'autre ( $s \neq p$ ) les NP présentent un fort désordre orientationnel attribué à une surface avec un très grand nombre de marches.