

ORSAY
N° d'ordre :

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE de PARIS-SUD

présentée par

Jérôme Le Roux

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS-SUD

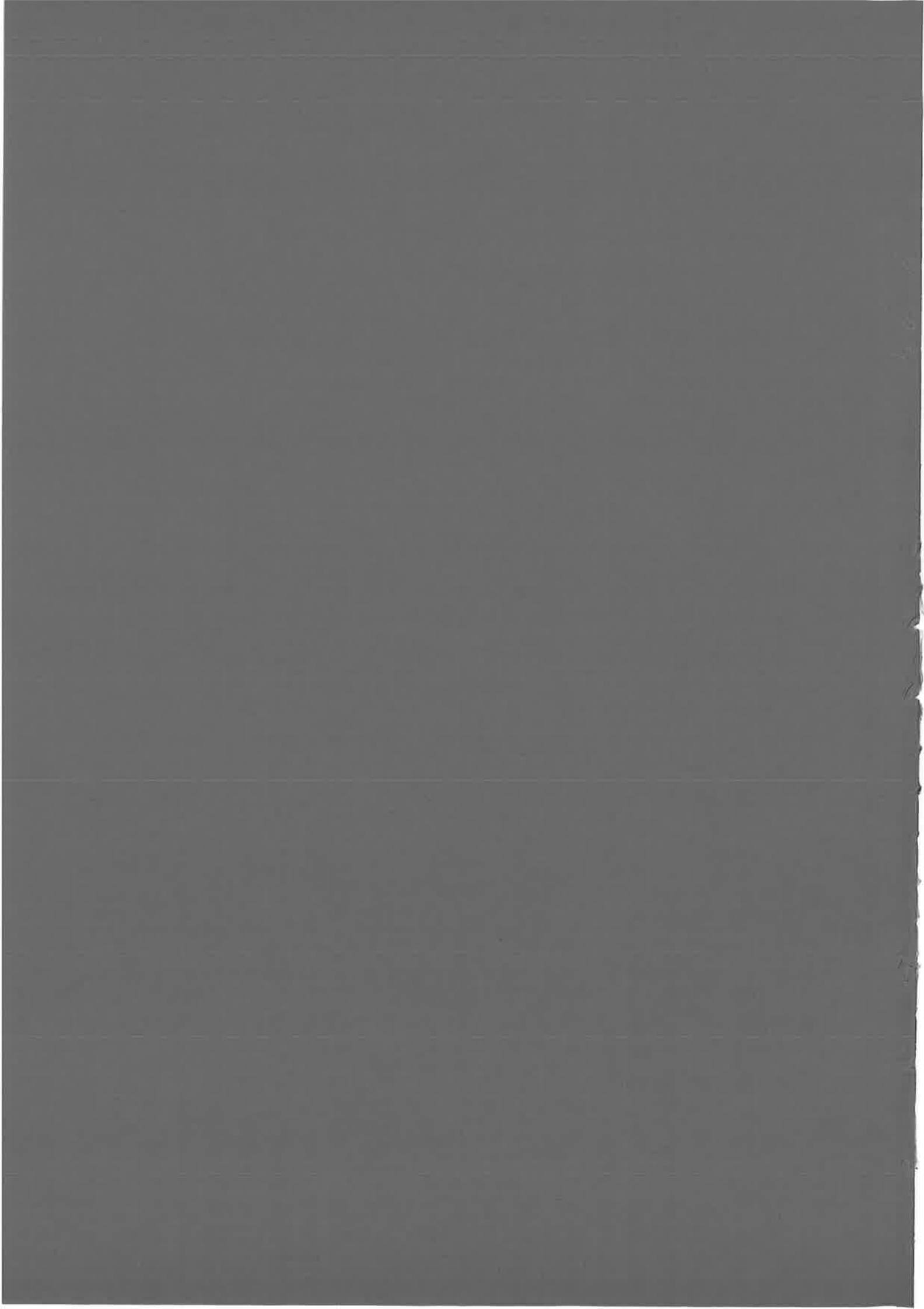
Sujet :

NANOSTRUCTURES FORMEES PAR DEPOT D'AGREGATS : CROISSANCE, MORPHOLOGIE ET STABILITE

Soutenue le 24 janvier 2002 devant le jury composé de :

M. Ph. Bréchnignac
M. Ph. Cahuzac
M. F. Carlier
M. C. Henry
M. P. Mélinon
M. L. Wöste

Rapporteur
Rapporteur



ORSAY
N° d'ordre :

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE de PARIS-SUD

présentée par

Jérôme Le Roux

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS-SUD

Sujet :

NANOSTRUCTURES FORMEES PAR DEPOT D'AGREGATS : CROISSANCE, MORPHOLOGIE ET STABILITE

Soutenue le 24 janvier 2002 devant le jury composé de :

M. Ph. Bréchnac
M. Ph. Cahuzac
M. F. Carlier
M. C. Henry
M. P. Mélinon
M. L. Wöste

Rapporteur
Rapporteur

- ESCUSES -

« *J'm'excuse.* »

Emile Zola

Trois ans, c'est long. Cela donne le temps de bien porter sur les nerfs des gens. C'est pourquoi je tiens à m'excuser auprès de tous.

Plus précisément, je demande pardon aux membres du jury, Philippe Bréchnac, Claude Henry, Patrice Mélinon et Ludger Wöste, pour leur avoir imposé la lecture de ma mauvaise prose. Pardon aussi à Philippe Cahuzac et Frédéric Carlier pour le travail d'encadrement que je leur ai donné, je souhaite de tout cœur qu'ils le puissent encore, m'encadrer.

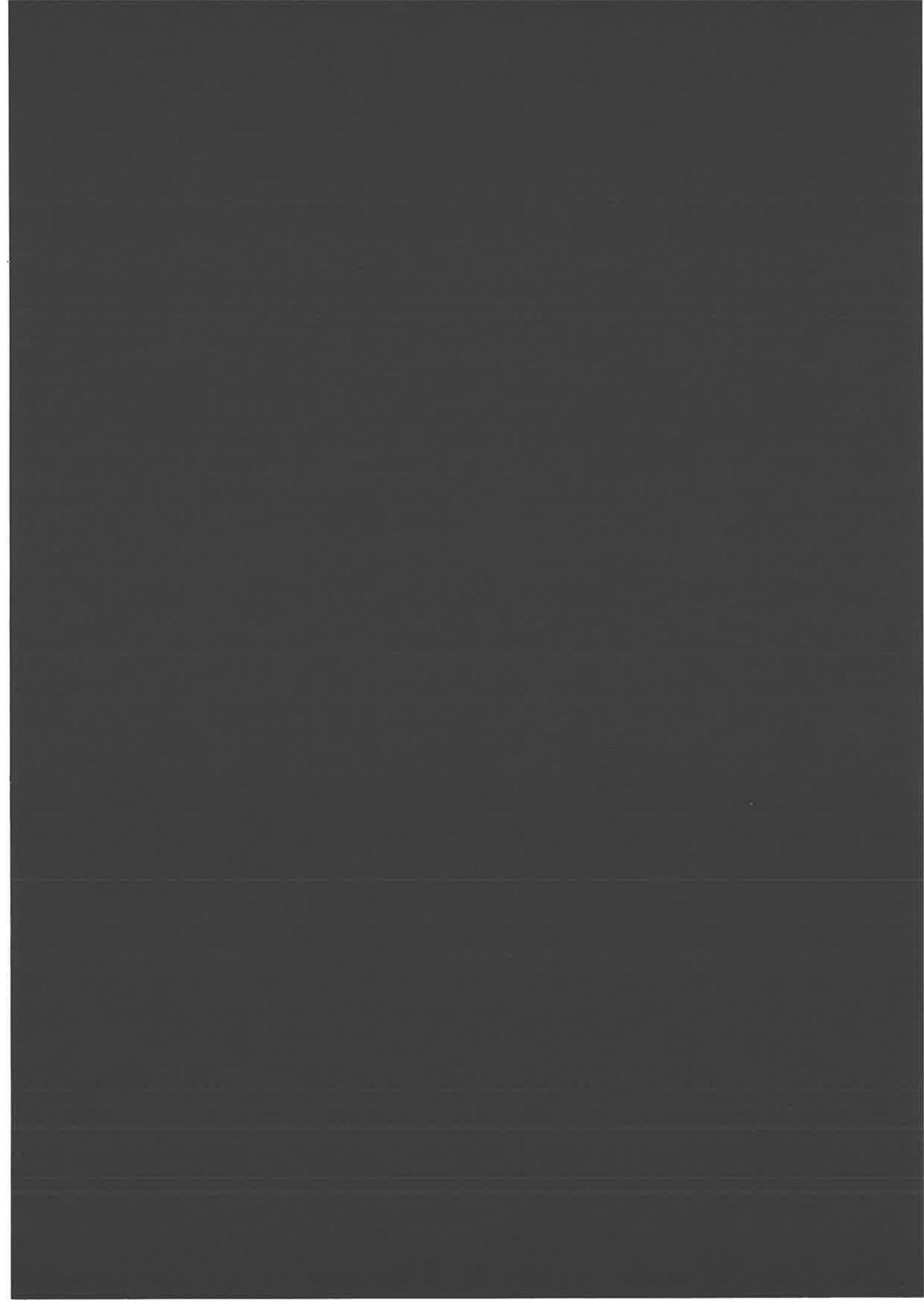
Pardon à mes collègues de bureau, Bruno Concina, Claude Dion, Monsieur du Josselin Philip, Olivier « HamsterMan » Houde, Pascal Naidon, Sébastien Fraigne et moi-même pour toute la gêne que j'ai pu leur causer avec mon vacarme et mes mouvements incessants. Pardon aux membres du groupe de la K'fet, Josselin, Bruno (encore eux !!) et Fabienne Goldfarb pour leur avoir imposé mes humeurs matinales aléatoires. Pardon à Fabienne en particulier, que je n'ai cessé de rabaisser et de prendre de haut, sans remarquer la grandeur d'âme, puisse-t-elle m'en excuser un jour... Pardon aux autres thésards (N.H.Oang, Rodolphe Jaffiol, Soumaya Bezzaouïa, Vincent Lavielle, Carine Julien, Benoît T'Jampens, Christophe « l'homme à la baguette » Valli, Bruno Laburthe, Philippe Pellegrini, Nicolas Vanhaecke, Etienne Brion, Salah Boussen...) pour avoir desservi leur cause au conseil de laboratoire. Pardon à Isabelle Tignères, je ne sais pas vraiment pourquoi, mais elle n'avait pas l'air contente du tout... Pardon à Sophie Pellegrin pour l'avoir si souvent empêchée de travailler, j'en profite au passage pour la remercier pour ses belles courbes (mathematica page 39) et pour le kit calligraphie.

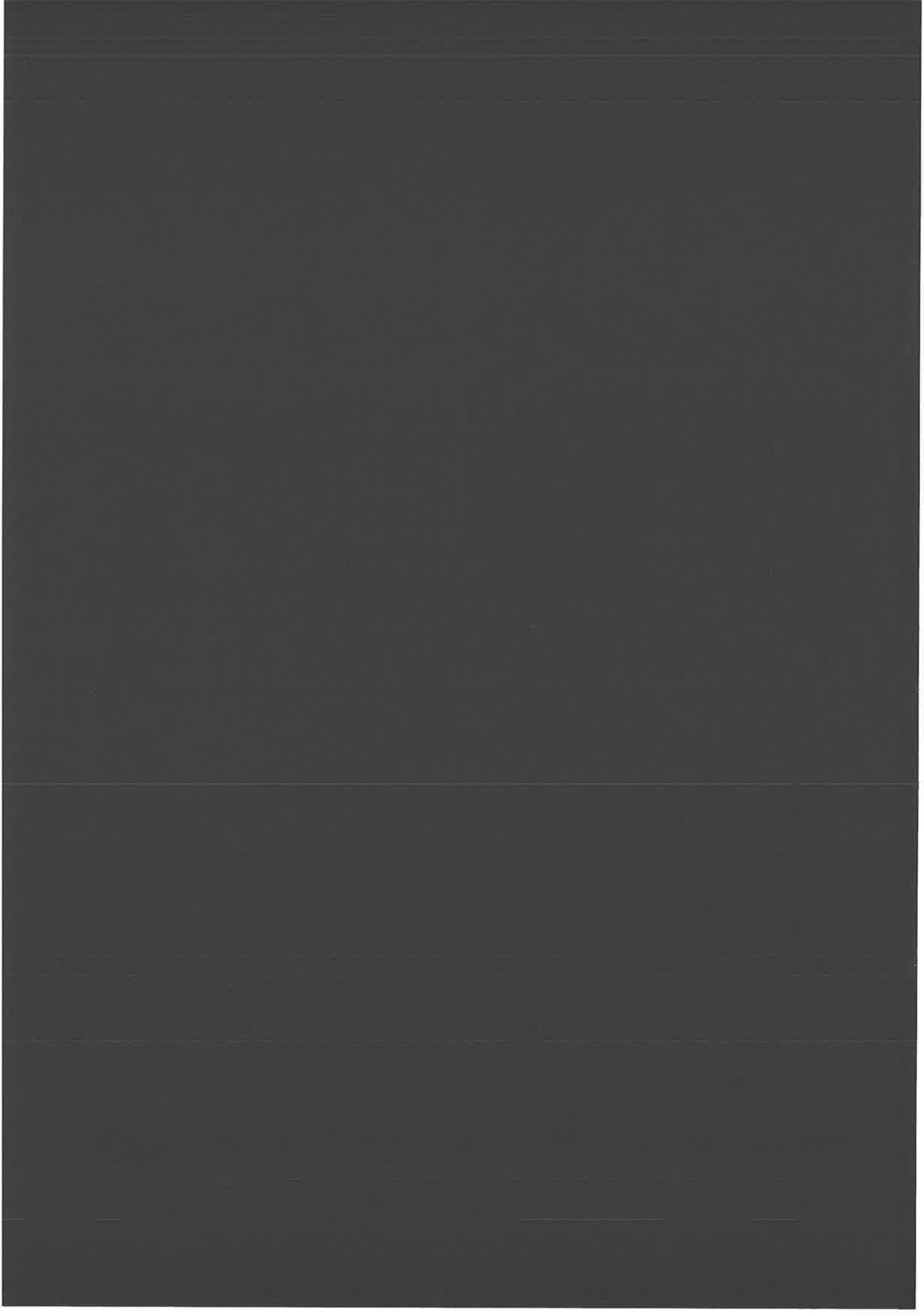
Pardon à mon collègue Nicolas Feltin de l'avoir traité de collaborateur. Pardon à Alain Sarfati pour tout le temps que je ne lui ai pas fait perdre quand il n'était pas là. Pardon à Nouari Kébaïli pour le travail de NouNou qu'il a si souvent dû effectuer en congrès. Pardon à Bokwon Yoon pour avoir si peu souvent compris ses blagues. Pardon au groupe de douze

heures quinze pour leur avoir si souvent coupé l'appétit. Pardon à Sylvie pour les 2000 tasses (au bas mot) que je lui ai données à laver, sans parler des mégots et des cabinets... Pardon à Vladimir Akouline, Christophe Blondel, Louis Cabaret, Pierre Camus, Christian Delsart et Jérôme Leygnier pour avoir si souvent dévoyé leurs thésards. Pardon à Marta de Frutos et Clara Carlier pour avoir ramené Frédo si tard le mercredi, quand je ne l'avais pas carrément oublié...

Je demande aussi pardon à Josiane Dehoubert, Monique Durand et Claudine Leroux pour la paperasse que je leur ai fait remplir, à Jean-Louis Tutou et Daniel Civiale pour les pièces que je leur ai données à faire, puis à défaire, puis à refaire, à Henri Pézard et Alain Drouet pour leur avoir fait s'arracher les yeux et casser des tarauds sur des filetages de diamètre 1,6 à percer dans des pièces de diamètre 1,8, à Mireille Frémond pour tous les coups (de téléphone) qu'elle a reçus à cause de moi, à Roland Brémond pour les nombreux dérangements (plutôt que de chercher moi-même des fournitures dans sa caverne d'Ali Baba), à Patrice Leroy et Jean-Marc Sintès pour tous les dessins foireux qu'ils ont dû me corriger, à Laurence Pruvost, Maurice Raoult et Bruno Vivan pour leur avoir cassé les oreilles en conseil de laboratoire, à Paul Ballongues, Christian Colliex, Dominique Imhoff et Marcel Tencé pour avoir tant maltraité leur microscope, à René Laval pour avoir mangé à côté du SEM, à Anne Débarre, Alain Richard et Paul Tchénio pour leur avoir imposé ma musique pendant près d'un an, à Olivier Dulieu pour lui avoir des fois réclamé mon fauteuil, à Michèle Hoffman et Jocelyne Sinzelle sans qui je n'aurai pu ni rédiger ni imprimer cette thèse, faute de matériel, à Yvan Lorgeré et Samuel Guibal pour avoir enfumé leur cafétéria, à Paul Luc et Roger Leroux pour m'être immiscé dans leur amitié de trente ans.

Enfin, je demande à tous ceux avec qui le seul contact que j'aurais eu aura été frontal, au sortir d'un détour de couloir, ou auditif, par l'intermédiaire du flot de décibels que j'aurais déversés dans les haut-parleurs, de me pardonner. Je tiens en dernier lieu à ne pas m'excuser auprès de Jean-Pierre Galaup pour la musique que j'ai pu écouter dans mon bureau.





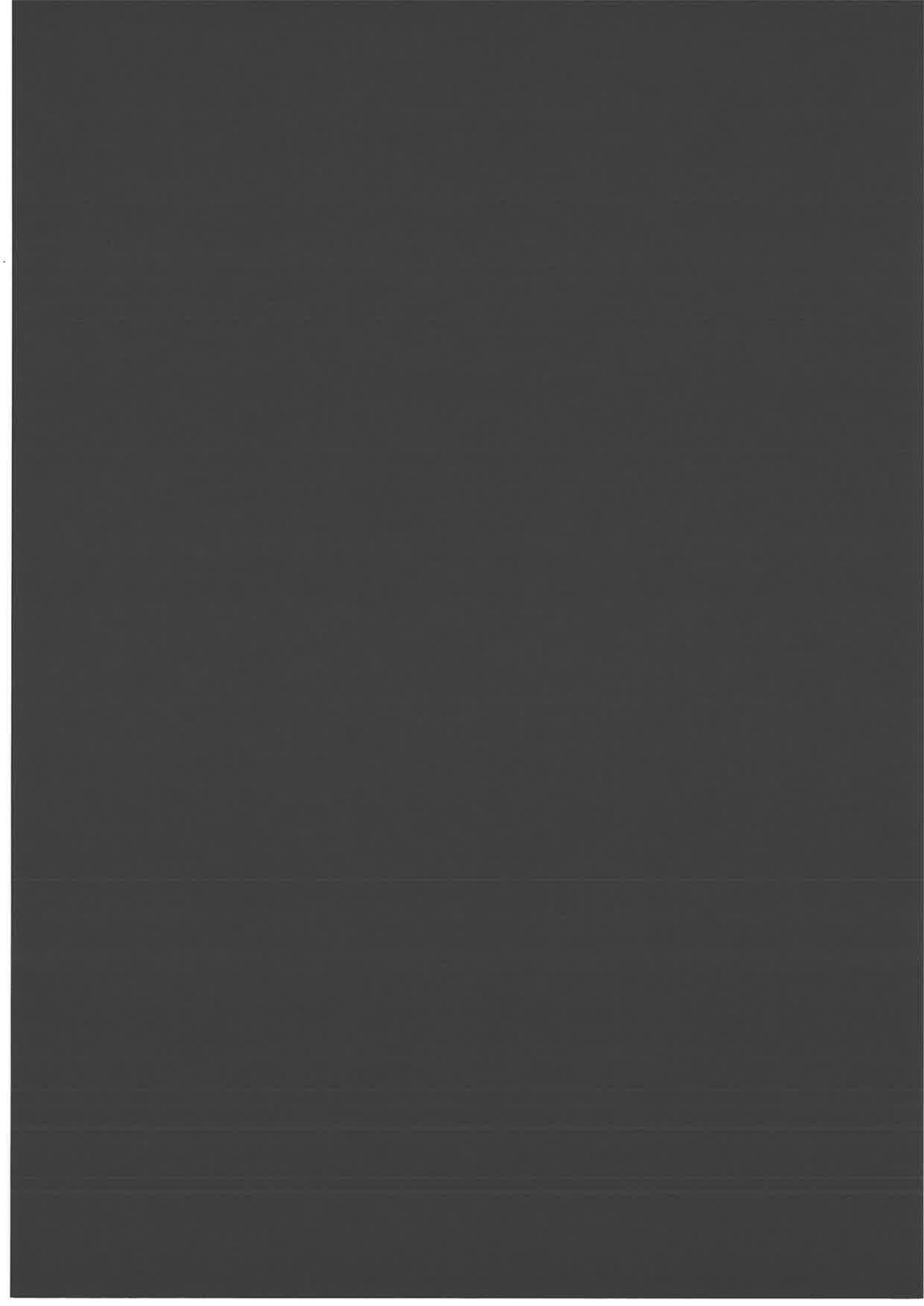
- SOMMAIRE -

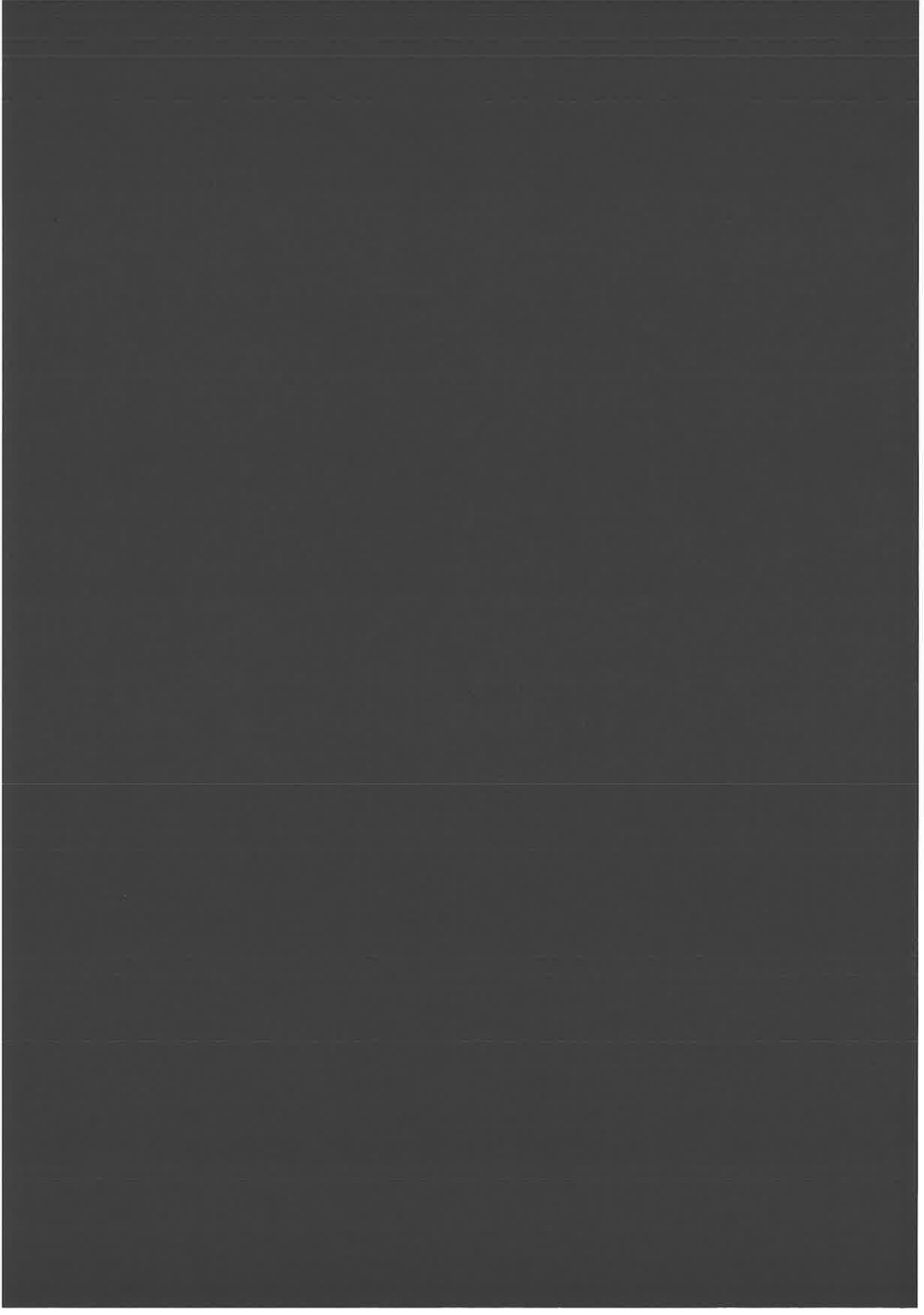
- Sommaire -	1
- Introduction -	5
Chapitre I :	
- Etat de l'art en nucléation croissance -	9
A) Le dépôt d'atomes	11
1) La diffusion	11
2) La nucléation	14
3) Le nombre d'îlots	15
3-a) La nucléation par collision entre monomères.....	16
3-b) La nucléation sur défauts	18
3-c) La nucléation mixte	18
4) La croissance	19
4-a) Le mouillage.....	19
4-b) Modes de croissance	20
4-c) La croissance D.L.A.....	22
5) La relaxation.....	25
5-a) L'évaporation condensation	25
5-b) La diffusion périphérique.....	26
5-c) L'écoulement visqueux	28
5-d) La dépendance temporelle.....	29
B) Le dépôt d'agrégats.....	32
1) La diffusion	32
1-a) Le mouvement d'atomes de l'agrégat	32
1-b) Le mouvement collectif de tous les atomes	35
2) La nucléation	36
2-a) La nucléation sur défauts.....	37
2-b) La nucléation homogène : le nombre d'îlots.....	38
3) La relaxation.....	40

Chapitre II :	
- Digression instrumentale -	43
A) Dépôt d'agrégats	46
1) Production	46
2) Caractérisation	51
2-a) Spectrométrie de masse	51
2-a-i) Calcul du temps de vol	52
2-a-ii) Spectres de masse	55
2-b) Balance à quartz	58
3) Echantillons	60
B) Analyse physique et morphologique	64
1) Microscopies de champ proche	64
1-a) La microscopie à balayage à effet tunnel	64
1-b) La microscopie à force atomique	68
1-c) Modes spectroscopiques	70
1-d) Artefacts d'imagerie	71
2) Microscopie électronique	73
2-a) Microscopie électronique en transmission à balayage	73
2-b) Microscopie électronique en réflexion à balayage	78
2-c) Traitement d'image	83
2-c-i) Echantillonnage	83
2-c-ii) Filtrage dans l'espace réciproque : filtres de Fourier	83
2-c-iii) Filtrage dans l'espace réel : filtres de rang	85
3) Comparaison des différentes méthodes d'imagerie	86
4) Spectroscopie de photo-électrons X	87
Chapitre III :	
- Croissance -	89
A) Transition morphologique avec la taille des agrégats	91
1) Dépôts d'antimoine sur graphite : un paradoxe apparent	91
2) Comparaison avec le cas de l'antimoine sur carbone amorphe	99

3) Résolution du paradoxe : une morphologie guidée par la cinétique	100
B) Augmentation du taux de couverture : une affaire de zone de capture.....	106
1) Croissance radiale des îlots	106
2) Mise en évidence des polygones de Voronoï	107
C) Formation d'objets polymorphes	110
1) Préviation de la morphologie des objets	110
2) Croissance d'îlots polymorphiques	110
2-a) Dimorphes $Sb_{\langle 90 \rangle} + Sb_{\langle 300 \rangle}$	110
2-b) Dimorphes $Sb_{\langle 300 \rangle} + Sb_{\langle 90 \rangle}$	112
2-c) Objets trimorphes	114
D) Cristallisation des îlots d'antimoine	116
1) Cristallisation des bras.....	116
1-a) La cristallisation induite sous faisceau	117
1-b) L'épaisseur critique.....	118
1-c) Le germe initial	119
2) Taille des agrégats et taux de couverture	120
3) Analyse morphologique des îlots	122
4) Analyse à très haute résolution : un début d'explication ?.....	126
E) Finalement, la percolation.....	129
1) Pas si facile	129
2) Propagation de la cristallisation	129
Chapitre IV :	
- Nucléation -	131
A) Nombre d'îlots à saturation pour une taille donnée.....	133
1) Dépendance en taux de couverture et en flux.....	133
2) $Sb_{\langle 2200 \rangle}$ sur graphite.....	137
3) Sb_4 et Au sur graphite.....	138
4) Discussion	138
B) Etude STM du graphite.....	141

1) Le graphite : un système modèle	141
2) Irradiation des surfaces de graphite	141
3) Plusieurs types de défauts	143
C) Dépôts sur du graphite irradié	146
1) Etudes préliminaires de faisabilité	146
2) Irradiation avant dépôt	147
3) Evidence d'une variation de N_s avec la taille des agrégats	150
4) Objets dimorphes $Sb_{\langle 90 \rangle} + Sb_{\langle 300 \rangle}$	151
D) Tentative d'explication	155
1) Vision statique	155
2) Vision dynamique	155
3) Conclusion	157
E) Irradiation après dépôt : les agrégats sont trop rapides	158
1) Principe	158
2) Résultats	158
Chapitre V :	
- Relaxation -	161
A) Chauffage de dépôts d'antimoine	162
1) Principe et expérience	162
2) Dépouillement	164
3) Résultats	166
B) Dépôts d'argent sur des surfaces de graphite	169
1) Dépôt et morphologie à température ambiante	169
2) Pureté de l'argent	172
- Conclusion -	177
- Références bibliographiques -	179





- INTRODUCTION -

*Introduction : Avertissement
explicatif en tête d'un ouvrage.*

Le Larousse

Les agrégats sont des particules formées de deux à plusieurs milliers d'atomes, leurs propriétés physiques se trouvent ainsi à mi-chemin entre celles de l'atome et du solide correspondant. Depuis 20 ans, l'étude des agrégats en jet libre montre qu'augmenter le nombre de leurs constituants permet de passer d'un comportement à l'autre, souvent continûment, parfois de façon abrupte (dans le cas des changements de structure géométrique par exemple). L'ajout de quelques atomes permet de faire transiter l'édifice, à température égale, d'un état isolant dans un état conducteur, d'un état liquide dans un état solide. Cette possibilité de contrôle a permis de penser que faire croître des couches minces à partir d'agrégats conduirait à réaliser des matériaux originaux, dans les domaines de l'électronique, du magnétisme et de l'optique en particulier. Le dépôt à faible énergie (inférieure à l'énergie de liaison des constituants) d'agrégats, sur une surface peu liante (dont l'énergie d'interaction soit inférieure cette même énergie de liaison), était espéré mener à la fabrication d'îlots construits à partir d'une brique élémentaire, les agrégats, dont l'identité serait préservée. Il fut cependant vite démontré que la mobilité des agrégats sur la surface, comme dans le cas du dépôt d'atomes, entraînait une perte de cette identité. La diffusion conduit inévitablement à une nucléation qui résulte de collisions entre agrégats et défauts ou agrégats et agrégats, puis à la croissance de nanostructures très particulières. Dans cette perspective, comprendre et maîtriser tous les mécanismes propres à la croissance de couches minces est donc primordial, découvrir en quoi ils sont modifiés par le remplacement des atomes par des agrégats aussi. Une telle étude nécessite un système modèle où les phénomènes cinétiques sont prépondérants. L'influence de la surface, en dehors de son rôle de support pour les îlots, doit pouvoir être en premier lieu négligée. Dans ce but, le graphite, une surface peu liante qui autorise une diffusion rapide des agrégats, et les sources d'agrégats à condensation gazeuse, qui permettent de déposer les agrégats avec une faible énergie et évitent que la diffusion ne soit empêchée par l'implantation dans la surface, forment un couple particulièrement bien

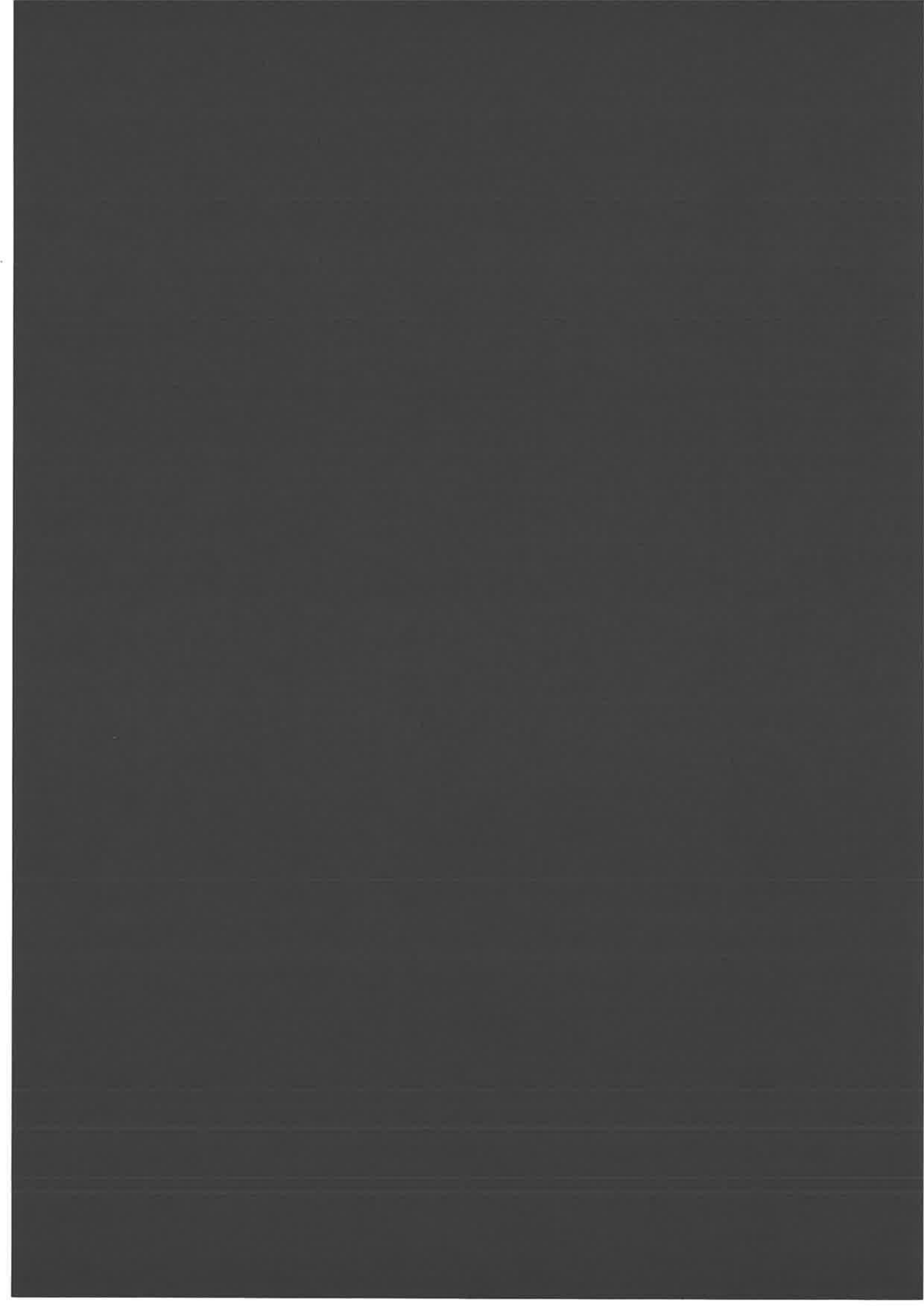
adapté. La synthèse de couches minces nanostructurées à partir de ces deux éléments constitue la première moitié de ce travail.

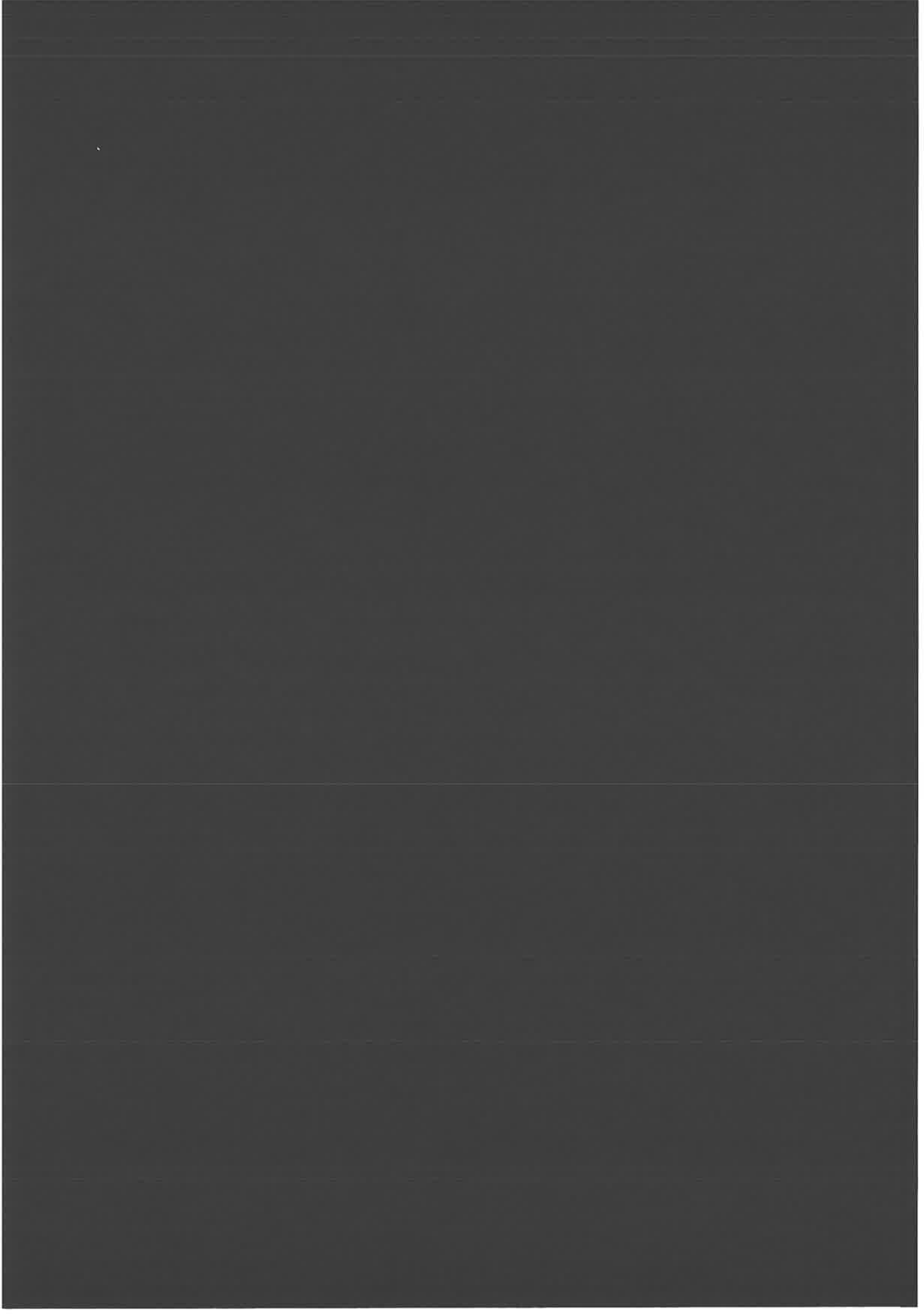
La seconde moitié du travail est consacrée à la caractérisation, principalement morphologique, des nanostructures. Cette étape prolonge en effet de manière naturelle la fabrication. Les développements récents des outils de caractérisation employés en physique des surfaces, en particulier dans le domaine des sondes locales telles que la microscopie à force atomique et la microscopie électronique à balayage, n'ont cependant pas résolu la principale difficulté posée par l'étude de la croissance des couches minces. Le principal problème consiste en effet à comprendre et étudier les mécanismes de base, comme la diffusion et la nucléation des îlots, à partir des caractéristiques mesurables par imagerie sur le résultat final des expériences de dépôt. Comment est-il possible de quantifier le rôle de plusieurs mécanismes, dont les effets sont souvent antagonistes, qui agissent simultanément (du moins à l'échelle de temps accessible à l'expérimentateur) à partir de l'image du résultat de cette compétition ? Comment caractériser l'importance de la diffusion par rapport à celle de la relaxation à partir de la seule mesure de la largeur des ramifications d'un îlot dendritique ? Comment distinguer entre la nucléation sur les défauts du substrat et la nucléation par la collision de deux particules diffusantes à partir de la seule mesure de la densité d'îlots ? La solution, bien que très indirecte, consiste à répéter les expériences en changeant judicieusement certaines conditions expérimentales, le flux, le taux de couverture, la taille moyenne des agrégats, afin d'isoler l'influence des différents paramètres et tenter de reconstituer le film de la formation des nanostructures, à partir d'une série d'images ; ces images à la fois si belles à observer et si difficiles à comprendre.

Ce travail de thèse se penche donc successivement sur les différentes étapes qui mènent à la formation des couches minces. Le premier chapitre effectue un rappel des connaissances acquises dans la croissance de couches minces. Il survole la littérature consacrée au sujet, si abondante lorsqu'il s'agit du dépôt d'atomes et encore si mince en ce qui concerne le dépôt d'agrégats. Le second chapitre expose l'ensemble de l'appareillage utilisé, d'une part pour fabriquer les agrégats puis les couches minces, d'autre part pour les caractériser et en obtenir des images. Les chapitres suivants exposent les résultats. Le troisième permet de présenter les différentes morphologies accessibles par le biais du dépôt d'agrégats sur graphite. Il aborde principalement les mécanismes impliqués dans la croissance des îlots, la diffusion des agrégats et leur absorption par l'édifice, et se termine sur la fabrication d'objets nanométriques de morphologie complexe, les îlots polymorphes. Le quatrième chapitre

reprend les notions présentées précédemment pour les appliquer à l'étude du processus de nucléation, principalement à l'aide de la mesure de la densité d'îlots à saturation, mais aussi à l'aide de méthodes originales (irradiation des substrats et construction d'îlots dimorphiques). Enfin, le cinquième chapitre concerne plus particulièrement les mécanismes liés à la relaxation, au retour vers l'équilibre de formes dendritiques, au travers d'une série d'expériences portant sur le chauffage d'îlots dendritiques d'antimoine déposés sur des surfaces de graphite (travail commencé lors de la thèse de B.Yoon et achevé pendant la mienne), mais aussi au travers de l'étude de la morphologie d'îlots obtenus par dépôt d'agrégats d'argent sur graphite.

Tout au long de ce travail, nous mettrons l'accent sur les spécificités liées au dépôt d'agrégats. Nous montrerons en quoi ils constituent une réelle alternative à la croissance de couches minces par dépôt d'atomes. En particulier, l'introduction d'un nouveau paramètre, la taille de la particule déposée, permet d'augmenter et de diversifier les possibilités du contrôle morphologique.





CHAPITRE I :

- ETAT DE L'ART EN - - NUCLEATION CROISSANCE -

*La doctrine de l'animalisme
ne vise qu'à l'instauration
d'un véritable état de lards.*

*d'après « La ferme des animaux »
de George Orwell*

Ce chapitre tente de donner une vue d'ensemble des connaissances et des problématiques liées au domaine de la croissance des couches minces. C'est un pan entier de la physique des solides, en constante expansion, qui est exploré, c'est pourquoi cet exposé présente inmanquablement des lacunes. Il se divise en deux sections.

La première donne un aperçu des connaissances acquises dans la fabrication de nanostructures à partir du dépôt d'atomes sur un substrat. Les principales caractéristiques observables (densité d'îlots, morphologie, cristallinité) résultent de cinq étapes intervenant séquentiellement :

- la diffusion sur la surface,
- la nucléation de germes stables,
- l'augmentation de leur nombre jusqu'à la saturation,
- la croissance des îlots
- leur relaxation vers une forme d'équilibre.

Tout ce formalisme ayant été initialement développé pour le dépôt d'atomes, il utilise ces derniers en tant que « briques élémentaires » dans la construction des structures.

La seconde section s'attache donc à transposer ces phénomènes à la croissance de couches minces par dépôt d'agrégats. Dans cette optique, la principale approximation consiste à envisager l'agrégat comme un « super atome ». Le nombre d'atomes composant l'agrégat devient un nouveau paramètre dans les équations, puisqu'il intervient dans la plupart des processus cinétiques. Nous verrons aussi en quoi peuvent différer dépôt d'atomes et dépôt d'agrégats (principalement du fait de la structure interne plus flexible de ces derniers), bien au delà de cette image simpliste de la prise en compte d'une taille variable. Changer la « brique » initiale induit et modifie en effet de nombreux phénomènes fondamentaux, au point d'altérer tout le processus de construction ; ce travail inventorie les plus importantes de ces modifications.

A) Le dépôt d'atomes

1) La diffusion

C'est la première étape dans la croissance de couches minces nanostructurées. Les atomes sont déposés avec un flux et une énergie dépendant de la source dont ils sont issus. Suivant la valeur de cette énergie cinétique, nous pouvons distinguer deux régimes de dépôt.

Dans le premier, les atomes ont une grande énergie cinétique, supérieure à la centaine d'eV, suffisante pour créer des défauts sur le substrat. Ces atomes ne diffusent pas mais s'implantent dans la surface, soit en déplaçant les atomes superficiels et en prenant leur place, soit en s'intercalant entre deux plans atomiques.

Dans le second, la faiblesse de l'énergie cinétique permet un dépôt en douceur des atomes. Ceux-ci diffusent alors sur le substrat, perçu par les atomes comme une surface de potentiel avec des minima locaux entre lesquels ils peuvent se déplacer par sauts successifs au dessus de barrières (les maxima locaux), à la recherche d'un site énergétiquement plus favorable. La température de la surface gouverne la cinétique de la diffusion : cette dernière est peu importante à basse température, s'active au delà d'un seuil, devient de plus en plus rapide et disparaît lorsque la température d'évaporation est dépassée.

Le coefficient de diffusion permet de caractériser et de mesurer le phénomène. Il en existe deux définitions. La première est tirée de l'équation de transport de Fick pour l'évolution de la densité, elle définit le coefficient de diffusion \tilde{D} :

$$\dot{\rho}(\mathbf{r}, t) = \tilde{D} \cdot \nabla^2 \rho(\mathbf{r}, t)$$

La seconde s'attache au mouvement d'un atome en particulier et détermine le coefficient de diffusion de traceur D^* [DIU89] :

$$\langle [\mathbf{r}(t'+t) - \mathbf{r}(t')]^2 \rangle = 2 \cdot d \cdot D^* \cdot t$$

où d est la dimension d'espace, soit 2 pour la diffusion sur un plan. Bien qu'en général différentes, ces deux valeurs sont identiques lorsqu'elles sont appliquées au cas d'une impureté diluée sur une surface (agrégat ou adatome, si les lacunes du substrat n'interviennent

pas dans le processus). Dans la suite, lorsqu'il n'y aura pas d'ambiguïté, nous assimilerons les deux coefficients et les appellerons simplement coefficient de diffusion D.

La diffusion des atomes sur la surface d'un réseau carré est un modèle simple. Nous définissons la température T, le paramètre de maille a du réseau et la hauteur ΔE du puits de potentiel carré. Si ν est la fréquence de saut, l'atome saute sur chacun des quatre sites voisins du sien toutes les ν^{-1} secondes avec une probabilité $\frac{1}{4} \cdot \exp(-\Delta E/k_B T)$.

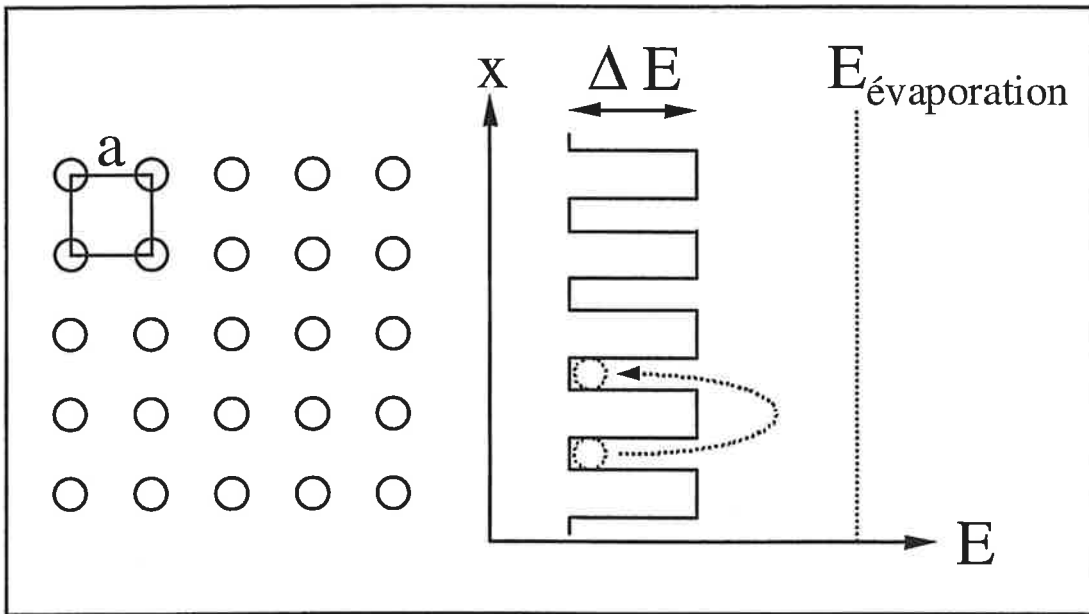


Schéma d'un réseau carré et de son énergie potentielle

Pour que la diffusion ait lieu, il faut que les atomes puissent franchir la barrière de potentiel et qu'ils ne s'évaporent pas de la surface, c'est-à-dire que $\Delta E < k_B T < E_{\text{évaporation}}$.

Nous avons donc après un saut :

$$\langle [\mathbf{r}(t'+\nu^{-1}) - \mathbf{r}(t')] \rangle = \frac{1}{4} \cdot \exp(-\Delta E/k_B T) \cdot a \cdot (\mathbf{u}_x - \mathbf{u}_x + \mathbf{u}_y - \mathbf{u}_y) = 0$$

$$\langle [\mathbf{r}(t'+\nu^{-1}) - \mathbf{r}(t')]^2 \rangle = \frac{1}{4} \cdot \exp(-\Delta E/k_B T) \cdot a^2 \cdot (\mathbf{u}_x^2 + \mathbf{u}_x^2 + \mathbf{u}_y^2 + \mathbf{u}_y^2) = a^2 \cdot \exp(-\Delta E/k_B T)$$

Soit après $n = t \cdot \nu$ sauts :

$$\langle [\mathbf{r}(t'+n \cdot \nu^{-1}) - \mathbf{r}(t')]^2 \rangle = n \cdot \langle [\mathbf{r}(t'+\nu^{-1}) - \mathbf{r}(t')]^2 \rangle = t \cdot \nu \cdot a^2 \cdot \exp(-\Delta E/k_B T) = 2 \cdot d \cdot D \cdot t$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} D &= a^2 \cdot \nu / (2d) \cdot \exp(-\Delta E/k_B T) \\ &= D_0 \cdot \exp(-\Delta E/k_B T) \end{aligned}$$

Dans cette dernière expression, largement utilisée, le préfacteur D_0 est considéré comme peu dépendant de la température. Cet exemple simple montre que le réseau du substrat (au travers de sa nature cristallographique et de son type d'interaction avec l'atome diffusant) influe de manière complexe sur le coefficient de diffusion. De par sa dépendance exponentielle avec le rapport $\Delta E/k_B T$, ce dernier est extrêmement influencé par la liaison avec le substrat et la température.

Ce type de déplacement, observé sur un grand nombre de sauts, donne lieu à une trajectoire erratique, qualifiée de diffusion brownienne, dont une conséquence immédiate réside dans le fait qu'un atome explore en moyenne dans un temps t la surface délimitée par un cercle de rayon $\sqrt{2 \cdot d \cdot D \cdot t}$ autour de son point de départ.

Expérimentalement, il existe deux méthodes de mesure directe du coefficient de diffusion.

La première permet d'obtenir D^* , il s'agit de prendre des photos d'une surface à intervalles réguliers de manière à faire un « film » de la diffusion et reconstruire les trajectoires des particules diffusantes. En effectuant la mesure pour plusieurs températures, il est même possible d'extraire les valeurs de D_0 et de ΔE . La microscopie ionique de champ (Field Ion Microscopy, FIM) et la microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM) permettent de mesurer des coefficients de diffusion atomiques grâce à leur très haute résolution, le microscope électronique en transmission (Scanning Electron Microscope, SEM) est utile pour étudier la diffusion de plus gros objets.

La seconde méthode mesure le coefficient de diffusion \tilde{D} . A l'aide d'un masque, la surface est déposée sur une seule moitié, la seconde restant nue. L'observation des profils de densité des particules diffusantes à différents temps et pour différentes températures permet de remonter à \tilde{D} .

Des méthodes indirectes existent aussi. Nous verrons plus loin qu'elles nécessitent des suppositions sur les mécanismes fondamentaux de la nucléation et de la croissance.

Ces méthodes ont permis la mesure du coefficient de diffusion atomique de nombreux systèmes. Par exemple, avec la technique FIM, C.Chen et T.T.Tsong ont mesuré pour l'iridium, $\Delta E = 0,93 \pm 0,04$ eV et $1,4 \cdot 10^{-1} > D_0 > 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sur Ir(100) et

$\Delta E = 0,022 \pm 0,03$ eV et $7,1 \cdot 10^{-2} > D_0 > 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sur Ir(111) [CHEN90]. A.Masson et collaborateurs ont mesuré, par la méthode du cache, $1 > D_0 > 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $\Delta E = 0,042 \pm 0,008$ eV pour des cristallites d'or de diamètre moyen 2,4 nm sur KCl(100) [MASS71]. Y.W.Mo et collaborateurs ont mesuré pour le silicium, par une méthode indirecte, $\Delta E = 0,67 \pm 0,08$ eV et $D_0 \sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sur Si(001) [MO91].

2) La nucléation

La nucléation est un phénomène thermodynamique et cinétique général, à deux ou trois dimensions : la phase solide est générée à partir de la condensation de la phase gazeuse. Un bilan énergétique, entre le gain d'énergie interne dû à création de la phase condensée et la perte d'entropie qui en résulte, permet de déterminer les conditions de la transition de phase dans l'ensemble grand-canonique. Ce bilan définit la taille du germe stable, à partir duquel la phase solide croît irréversiblement, sans pouvoir évaporer d'atomes. C'est dans la plupart des cas, comme par exemple dans la source à condensation gazeuse, le dimère.

Dans la croissance des couches minces, le gaz est en général tridimensionnel, nous nous restreindrons ici au cas où la pression de vapeur est négligeable et le gaz bidimensionnel. La formation d'un germe stable et la croissance d'une phase solide n'entraînent pas forcément la fin de la mobilité. Il peut arriver que des amas d'atomes diffusent. Pour prendre ce phénomène en compte, nous introduisons donc la notion de germe critique, défini comme le plus petit édifice immobile sur le substrat. Cette immobilisation en fait un site de croissance pour un îlot. Il convient ici d'effectuer une précision importante : le germe critique est à l'origine une notion purement thermodynamique (il équivaut alors au germe stable moins un atome) ; ceci entraîne cependant une confusion entre deux mécanismes, simultanés dans le cas des atomes mais distincts en ce qui concerne les agrégats. Il s'agit de la nucléation d'une phase solide (qui dans le cas des agrégats s'effectue au niveau de la source) et de l'arrêt de la diffusion d'un îlot sur une surface, mécanisme que nous désignerons nucléation par abus de langage dans toute la suite. Dans ce sens, les termes de nucléation et de germe critique sont exempts de toute notion thermodynamique. La taille du germe critique est notée i^*+1 , en référence à la plus grosse particule encore mobile, de taille sous critique i^* . Quel est le phénomène à l'origine de cette fin de la diffusion ?

Il en existe deux, la nucléation sur défaut et la nucléation par collision.

Lors de la nucléation sur un défaut, l'atome diffusant rencontre un puits de potentiel d'énergie ΔE_D de la surface. Pour les grandes valeurs du rapport $\Delta E_D/k_B T$, soit un puits profond ou une température faible, l'atome ne peut plus s'échapper. Le coefficient de diffusion devient faible et l'atome cesse alors sa migration. Le puits de potentiel est dû à un défaut de la cristallinité de la surface, qui peut être de différents types : une lacune ou un atome interstitiel, une dislocation, une marche ou un joint de grain. Dans la suite, nous désignerons aussi ce type de phénomène par le terme de nucléation hétérogène, bien que ce soit impropre en regard de la définition originelle de ce dernier. Par opposition, la nucléation par collision sera appelée la nucléation homogène. Nous considérons une surface idéale, plane et sans défaut, sur laquelle évolue un gaz d'atomes à deux dimensions. La collision de deux atomes forme un dimère avec un plus petit coefficient de diffusion, la collision avec un troisième forme un trimère dont le coefficient de diffusion est plus petit encore, etc... Lorsque la valeur du coefficient de diffusion devient trop petite (l'énergie de la barrière que la particule doit surmonter trop grande devant l'énergie thermique), le n-mère devient immobile.

3) Le nombre d'îlots

Nous nous intéressons ici à l'évolution du nombre d'îlots stables formés au cours du temps. Quels que soient le type de surface, la nature de la nucléation ou de la diffusion, le nombre d'îlots suit la même évolution, avec trois phases distinctes de nucléation (augmentation), saturation (plateau) et percolation (diminution).

Aux premiers stades du dépôt, les atomes arrivent sur la surface avec un flux F , le nombre d'îlots est nul et la densité de monomère augmente. La probabilité de nucléation croît (collision de monomères et réduction du coefficient de diffusion ou rencontre d'un défaut) et des îlots se forment. Au cours du temps, la densité d'îlots croît. Il en résulte pour les atomes une diminution de la probabilité de nucléation et une augmentation de celle de faire croître un îlot déjà formé. C'est la fin de la phase de nucléation.

Le nombre d'îlots atteint un régime stationnaire : il y a saturation dans le nombre d'îlots. Nous utiliserons souvent dans la suite la densité d'îlots à saturation, N_S . Cette phase correspond à celle de croissance pure : tous les atomes diffusent vers des îlots déjà existants et les font croître en taille. Il ne se forme que peu de nouveaux germes.

Finalement, la couche de dépôt devient connexe sur la surface et c'est la percolation.

En supposant que le temps de nucléation τ_{nuc} mis par les atomes pour nucléer un nouvel îlot et le temps de diffusion τ_D pour en faire croître un déjà formé sont très courts devant le temps total du dépôt, nous pouvons admettre que faire des images de plusieurs dépôts à des taux de couverture croissants revient à faire le film du même dépôt et observer son évolution au cours du temps.

3-a) La nucléation par collision entre monomères

Dans le cas de la nucléation par collision nous signalerons, sans cependant nous lancer dans leur description, l'importance des travaux de Frenkel, de Zinsmeister et de Venables. Ceux de Stoyanov et Kashchiev, repris par Villain et Pimpinelli dans leur modèle minimal [VILL92], sont pour nous d'un intérêt tout particulier. Ils étudient la variation de la longueur de diffusion L en fonction des paramètres du dépôt utilisés en croissance par jet moléculaire (MBE : Molecular Beam Epitaxy) : le flux F et le coefficient de diffusion D_1 du monomère.

Nous nous plaçons dans le cas le plus simple. Le taux de collage des atomes incidents est égal à l'unité. L'évaporation des atomes est négligée : le dimère est le plus petit germe stable. Il est aussi le germe critique : $i^* = 1$.

La valeur de la longueur de diffusion L est de l'ordre de grandeur de la distance moyenne entre les îlots : les atomes ont obligatoirement diffusé sur cette distance pour rejoindre un îlot puisque ces zones sont vides de dépôt. Sur la surface L^2 , il ne se trouve donc en moyenne qu'un seul îlot, soit une densité de $N_S = L^{-2}$ îlot par unité de surface.

Posons τ_{nuc}^{-1} la probabilité de nucléation par unité de temps et par unité de surface. Après le temps $t = 1/F$, une couche atomique entière a été déposée et nous avons eu en moyenne une nucléation par élément de surface L^2 , la probabilité de nucléation après ce temps sur cette surface est donc de un. Ainsi :

$$L^2/F/\tau_{\text{nuc}} \approx 1$$

$$1/\tau_{\text{nuc}} \approx F/L^2$$

Considérons maintenant τ_1 le temps pendant lequel un atome diffuse sur la surface avant de rejoindre un îlot. Il correspond au temps de vie d'un monomère. Au début du dépôt, F atomes sont déposés par unité de temps et de surface, et la densité de monomères est $\rho_1(t) =$

F.t. A partir du temps τ_1 , le nombre d'atomes déposés équilibre le nombre d'atomes ayant diffusé jusqu'à un îlot. La densité de monomères reste constante. En régime stationnaire, nous avons donc :

$$\rho_1 = F \cdot \tau_1$$

Le temps de vie d'un monomère est aussi le temps mis pour diffuser en mouvement brownien sur la distance L séparant les îlots.

Nous avons :

$$L^2 = D_1 \cdot \tau_1$$

En combinant les deux dernières formules, nous obtenons :

$$\rho_1 = F \cdot L^2 / D_1$$

La probabilité pour un monomère, pendant son temps de vie τ_1 , de heurter un n-mère et de former ainsi un (n+1)mère est égale à la surface explorée pendant τ_1 multipliée par la densité de n-mères, soit:

$$P_n = D_1 \cdot \tau_1 \cdot \rho_n$$

Si nous supposons maintenant que les dimères sont les germes critiques, la probabilité de nucléation $1/\tau_{nuc}$ est égale à la densité d'atomes déposés multipliée par la probabilité pour ces atomes d'en heurter un autre.

Ainsi :

$$1/\tau_{nuc} = F \cdot P_1$$

En ne gardant que les expressions en fonction de L et D_1 , nous obtenons finalement :

$$F/L^2 = F \cdot D_1 \cdot \tau_1 \cdot \rho_1 = F \cdot D_1 \cdot (L^2/D_1) \cdot (F \cdot L^2/D_1) = F^2 \cdot L^4/D_1$$

Soit :

$$N_S = L^{-2} = (F/D_1)^{1/3}$$

Bien que simplifié à l'extrême, ce modèle rend compte de la dépendance en flux du nombre d'îlots à saturation, une des observables principales en croissance de couches minces, lorsque la nucléation s'effectue par collision. Ce modèle n'est cependant valable que pour des

longueurs de diffusion petites devant la taille des marches (sans quoi les espèces diffusantes vont rejoindre les marches avant de se rencontrer), donc de relativement basses températures, inférieures à 0°C pour la plupart des métaux (entre 160 et 200 K pour Cu(001), au voisinage de la température ambiante pour Si(001)).

Ce modèle permet d'effectuer une mesure expérimentale indirecte du coefficient de diffusion D . En effet, si le flux expérimental F est connu :

$$D(T) = \frac{F}{N_S^3(T)}$$

Mesurer N_S pour différentes températures permet de déduire la valeur du coefficient de diffusion. Cependant, il faut que la nucléation s'effectue par collision de dimères, et non par piégeage par des défauts ou collision de n -mères, sans quoi la dépendance de la densité d'îlots à saturation N_S avec le coefficient de diffusion D est changée.

3-b) La nucléation sur défauts

Dans le cas où la nucléation s'effectue sur les défauts de la surface, le temps mis pour atteindre la saturation dépend principalement du flux F , du coefficient de diffusion D et de la densité de défauts n_d . Le flux détermine la densité d'atomes déposés, qui est égale à la densité de défauts après un temps $\tau_1 = n_d/F$. En moyenne, après un temps $\tau_2 = (4 \cdot D \cdot n_d)^{-1}$, les atomes ont exploré un cercle de surface n_d^{-1} , où se trouve un défaut par lequel ils ont été piégés. La saturation est donc atteinte après un temps $T = \tau_1 + \tau_2$. La densité d'îlots présente sur la surface est alors égale à la densité de défauts et ne varie plus.

Ce modèle est très grossier, mais il permet de montrer que l'influence du flux ne s'exerce que sur le temps mis pour atteindre la saturation, et aucunement sur la densité d'îlots à saturation. C'est la différence principale entre nucléation sur défauts et nucléation homogène.

3-c) La nucléation mixte

En plus des deux cas d'école envisagés précédemment, toutes les situations intermédiaires sont possibles. Nous aurons alors une compétition entre les deux types de nucléation, plus précisément entre le temps $\tau_2 = (4 \cdot D \cdot n_d)^{-1}$ mis par un atome pour trouver un

défaut, et le temps $\tau_3 = (4.D.n(t))^{-1}$ mis pour former un dimère stable ($n(t) = F.t$ est la densité d'atomes présents sur la surface au temps t).

En règle générale, une faible densité de défauts, un fort flux ou une forte densité d'atomes (ce qui correspond à du temps écoulé depuis le début du dépôt) sont des facteurs qui favorisent la nucléation homogène.

4) La croissance

La croissance est ici définie comme succédant à la phase de nucléation. Le nombre d'îlots a atteint la saturation et ce sont les caractéristiques morphologiques qui varient : croissance de la hauteur et du rayon des îlots, augmentation du nombre d'atomes qui les composent. Ce terme de croissance sous-entend aussi l'étude de la forme éventuelle d'équilibre des îlots, en termes de mouillage, d'énergies de surface et de volume, de modes de croissance.

4-a) Le mouillage

Comme toute frontière, l'interface de deux milieux est un lieu de tensions et de forces de pression opposées. Si l'on dépose un adsorbat sur un substrat dans une atmosphère de gaz donnée, l'angle θ de l'adsorbat dépend de l'équilibre des tensions superficielles entre les trois milieux.

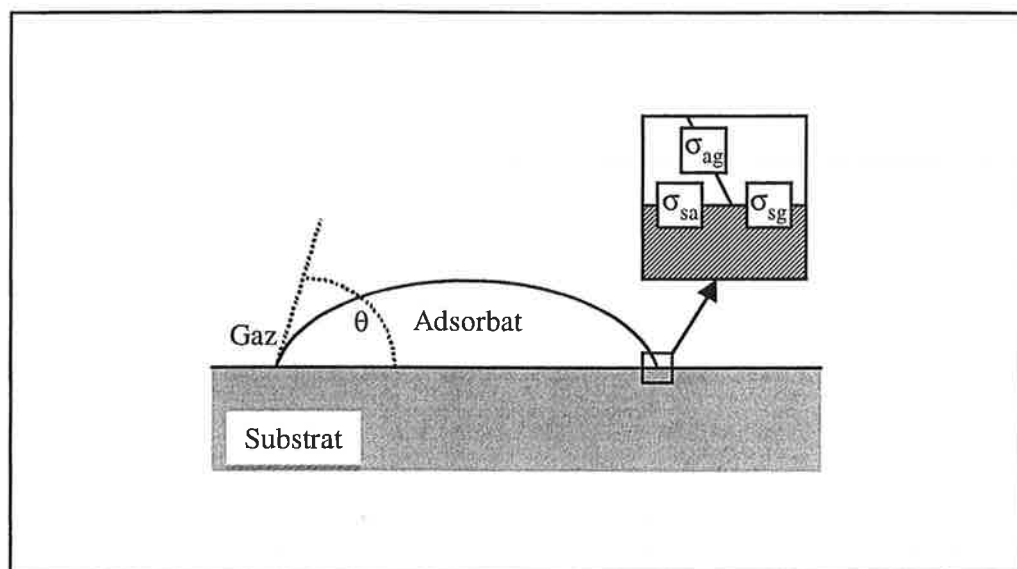


Schéma pour l'angle de mouillage

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sa}}{\sigma_{ag}}$$

- où :
- σ_{sa} est la tension superficielle entre le substrat et l'adsorbat
 - σ_{sg} est la tension superficielle entre le substrat et le gaz
 - σ_{ag} est la tension superficielle entre l'adsorbat et le gaz

Plus l'angle est petit et plus l'adsorbat est mouillant sur le substrat. Plus il est grand et moins les deux sont miscibles. La notion de mouillage est à l'origine un modèle macroscopique définissant l'angle d'une goutte de liquide déposée à la surface d'un solide. Cependant, son application à l'échelle micrométrique a déjà été démontrée [HAUT91].

Dans le cas de la croissance de couches minces, si ce modèle ne décrit pas les premiers stades de la croissance à l'échelle du nanomètre, il permet de rendre compte de la forme d'équilibre d'îlots micrométriques. En effet, à basse pression, l'importance de l'interface avec le gaz diminue et celle entre le substrat et l'adsorbat devient prépondérante. La différence d'énergie entre les liaisons adsorbat-adsorbat et adsorbat-substrat ainsi que la commensurabilité entre les deux réseaux déterminent alors l'angle de mouillage et la forme des îlots.

4-b) Modes de croissance

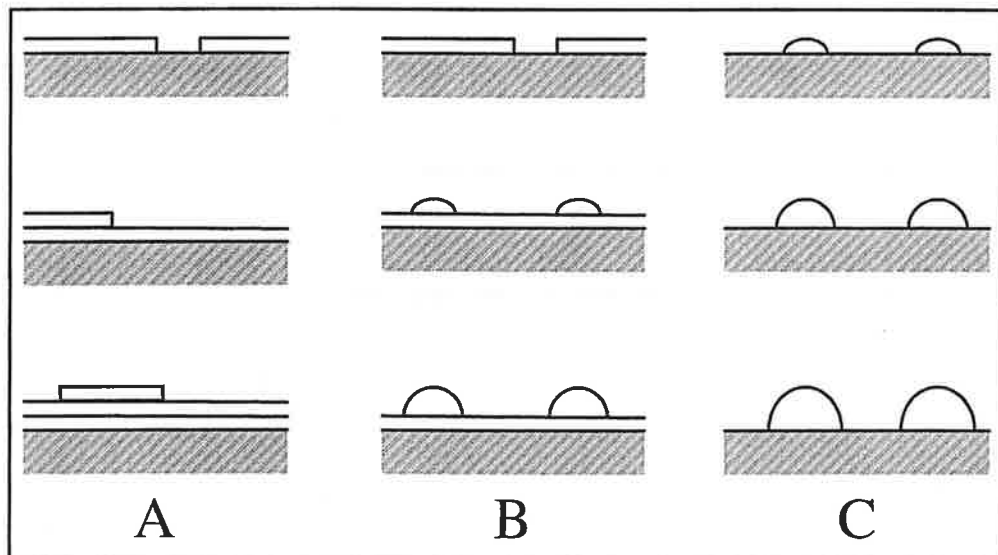
Les tensions superficielles déterminent des pressions, donc des énergies variant avec la surface de l'adsorbat. Les liaisons internes dans l'adsorbat déterminent une énergie variant avec son volume. L'équilibre final, donc la forme que prend l'adsorbat, est fonction de l'équilibre entre ces deux types de phénomènes. Avec l'augmentation de la matière déposée, donc de l'importance de l'énergie de volume par rapport à celle de surface, nous pouvons assister à un changement de forme de croissance. Les formes de croissance d'équilibre sont de trois types [VILL94].

- La croissance de type Franck-Van der Merwe correspond à une croissance couche par couche, l'interface entre le substrat et l'adsorbat possède un rôle prépondérant.

- La croissance de type Stranski-Krastanov correspond à un début de croissance couche par couche, qui bascule pour un certain rapport énergie de surface sur énergie de volume en croissance en boules. Elle est intermédiaire entre les deux autres types de croissance.

- La croissance de type Volmer-Weber correspond à une prépondérance de l'énergie de volume. La croissance s'effectue sous forme de boules sur le substrat.

Bien qu'au premier abord bien séparés, ces trois modes de croissance sont liés et il suffit d'une petite variation dans les conditions de dépôt pour basculer de l'un à l'autre. Nous pouvons citer à titre d'exemple le travail de R.Q.Hwang et collaborateurs, qui ont déposé sous ultra vide puis étudié par STM divers systèmes [HWAN92]. Ils ont observé que dans le cas de Ni/Ni(100), la croissance s'effectue couche par couche, selon le mode de Franck-Van der Merve. Les îlots initiaux croissent selon la direction [1-10]. Le fait que la surface de Ni(100) soit recouverte d'une monocouche d'oxygène ne change rien à ce mode de croissance : la couche d'oxygène « surnage » car les atomes de nickel la pénètrent et croissent sur le substrat de Ni(100). La densité d'îlots ne varie pas mais leur direction de croissance devient [001]. Ils ont aussi montré que de la croissance de Au/Ru(0001) s'effectue selon le mode de Stranski-Krastanov, en couche par couche suivi de la formation d'îlots tridimensionnels, mais que le traitement de la surface par 0,75 monocouche d'oxygène induit une croissance de type Volmer-Weber.

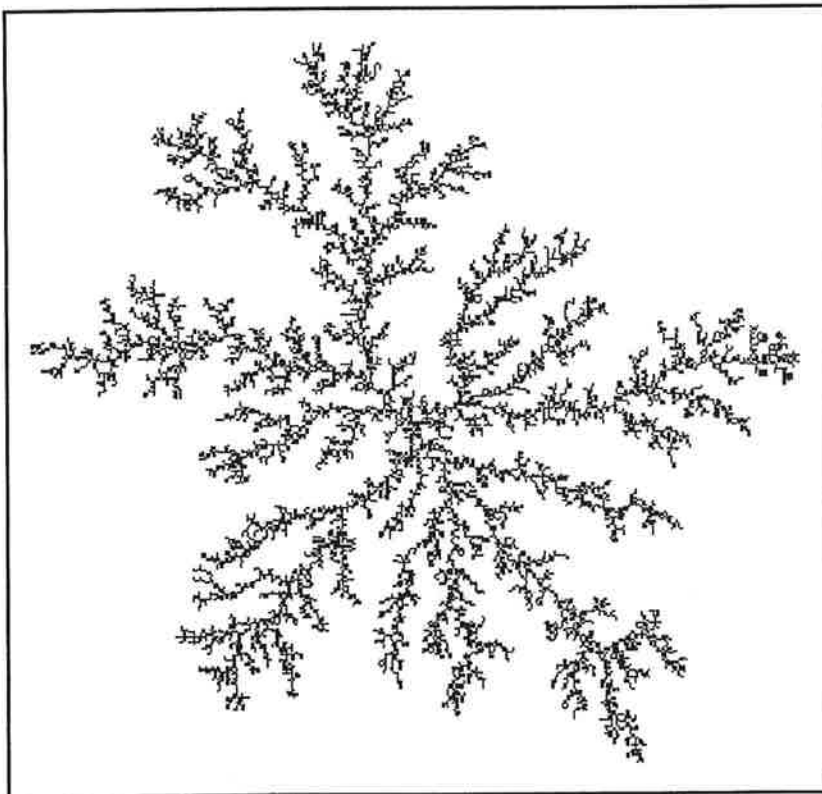


Les trois modes de croissance d'équilibre

A) type Franck-Van der Merve B) type Stranski-Krastanov C) type Volmer-Weber

4-c) La croissance D.L.A.

D.L.A. signifie diffusion limitée par l'agrégation. Ce type de croissance, expliqué en 1981 par T.A.Witten et L.M.Sander [WITT81], est purement diffusionnel et donne des îlots de forme métastable, qui présentent une grande interface avec le substrat et avec l'atmosphère. Ce mode de croissance n'exclut pas les trois précédents, il concerne la cinétique de la croissance, donc son aspect radial, tandis que les trois autres s'intéressent à son aspect énergétique, donc à son côté transversal. Ainsi, le modèle D.L.A. explique la géométrie ramifiée ou circulaire d'un îlot tandis que l'interprétation d'une coupe transverse se fait à l'aide des trois modes de croissance d'équilibre. Par exemple, la plupart des objets obtenus dans ce travail sont issus d'une croissance D.L.A. tout en étant de type Volmer-Weber (les ramifications sont hautes de plusieurs nanomètres). Les îlots observés par R.Hwang et collaborateurs [HWAN92] lors de la croissance de Au/Ru(0001) sont eux aussi issus d'un processus de croissance où la cinétique est dominante, ils sont ramifiés, mais le profil des ramifications est bidimensionnel (pour un taux de couverture inférieur à la monocouche) et suppose une croissance de type Franck-Van der Merve.



Un objet formé par croissance D.L.A.

Un objet obtenu par la diffusion aléatoire de 10 000 particules sur un réseau carré. Ce réseau sous-jacent explique les angles droit observés en certain endroits des ramifications.

Dans le modèle le plus simple, un site de nucléation se trouve au centre d'un réseau et les particules arrivent avec un flux donné. Ces particules diffusent par mouvement brownien. Elles stoppent leur migration et deviennent immobiles lorsqu'elles atteignent le site de nucléation ou une autre particule. Les phénomènes de restructuration ne sont pas pris en compte, l'objet croît ainsi par simple ajout de particules. La forme finale est une structure ramifiée présentant de nombreuses branches, ou dendrites. Ce type de formes et celui des fractals étudiés en mathématiques sont proches. Ils ont des propriétés communes.

A deux dimensions, il est possible de relier la surface d'un objet fractal comprise dans un cercle avec le rayon de ce cercle selon une loi de puissance :

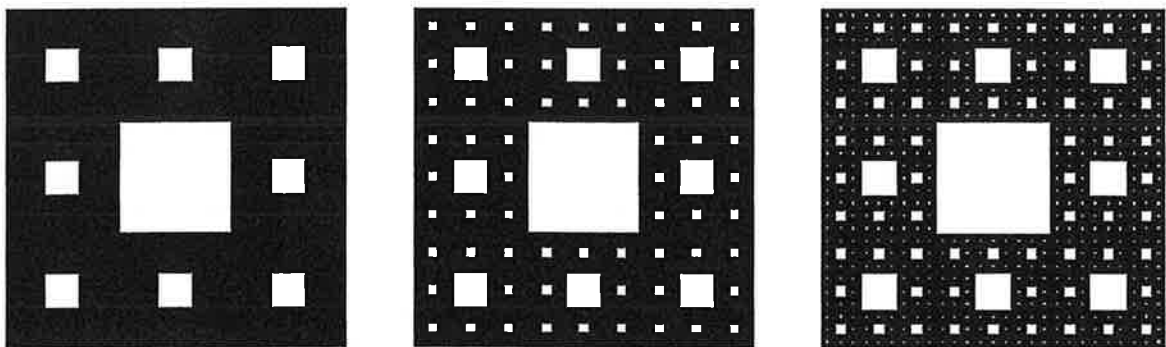
$$S(r) \sim r^{D_f}$$

Soit, pour un objet physique, une relation entre sa masse et son rayon de giration :

$$m(R_g) = n_0 \cdot R_g^{D_f}$$

La grandeur D_f est appelée la dimension fractale. Dans le cas de la croissance DLA, D_f vaut 1,64 tandis que dans le cas d'un objet compact, D_f vaut 2. Ainsi, D_f représente l'écart du fractal par rapport à la forme compacte. Cet écart se traduit par un périmètre du fractal supérieur à celui du cercle, pour un même volume.

Les contraintes aux interfaces (tension de surface, liaisons pendantes ou désaccord de maille...) ajoutent de l'énergie au système. Le minimum d'énergie est obtenu pour les formes compactes : elles sont à l'équilibre thermodynamique. La croissance d'objet sous forme fractale, possédant une surface plus grande qu'un objet compact pour un volume égal, s'accompagne donc d'un excès d'énergie par rapport aux formes sphériques. Ce sont des formes de croissance hors d'équilibre.



Exemple d'auto-similarité

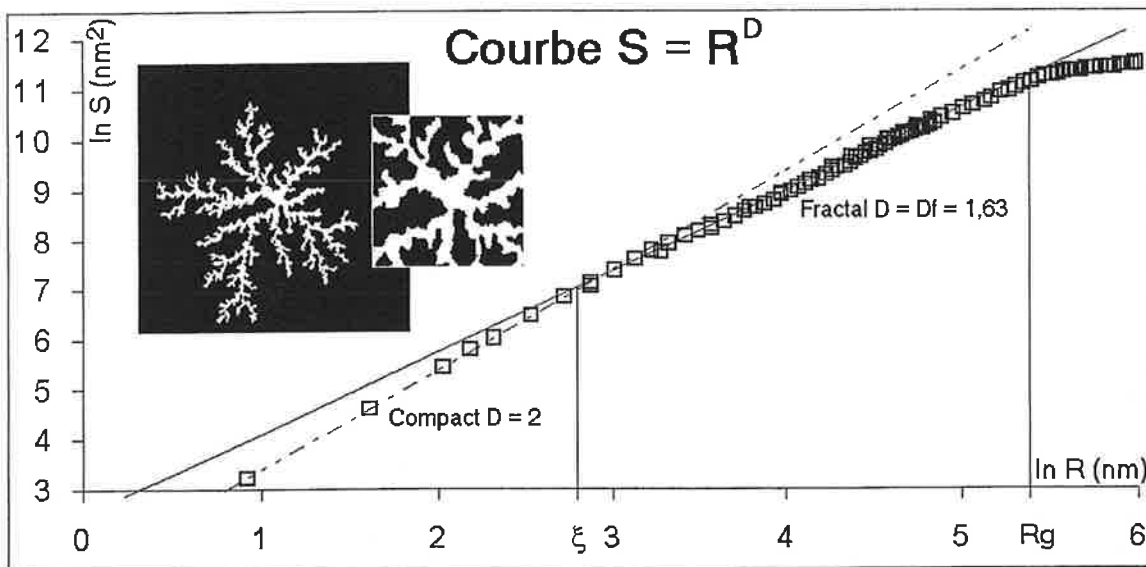
Le tapis de Sierpinski est démonstratif de la propriété d'auto-similarité des formes fractales. Quelle que soit l'échelle à laquelle il est observé, la forme générale de l'objet est identique.

Les fractals sont des objets mathématiques bien définis. Une de leur propriété est l'auto-similarité : leur morphologie ne dépend pas de l'échelle à laquelle nous les observons. Il en va de même de la loi de puissance entre la surface et le rayon. Dans certaines conditions, les îlots formés par dépôt d'atomes ou d'agrégats présentent ainsi les propriétés d'un fractal mathématique, dimension fractale et auto-similarité, mais comme tout objet physique, ils sont imparfaits. Leur caractère n'est vérifié qu'entre deux bornes, deux longueurs caractéristiques, ξ et R_g .

ξ est appelé le rayon de coupure. C'est le plus petit rayon à partir duquel se vérifient les propriétés fractales. Il correspond au plus petit détail spatial du fractal, en général la largeur des ramifications. Pour les rayons inférieurs, l'objet est compact, il occupe toute la surface et présente une dimension fractale de deux.

R_g est le rayon de giration de l'îlot. Au-delà de cette longueur, la surface reste constante, puisqu'il n'y a plus d'objet, et mesurer la dimension fractale n'a plus de sens.

Dans la figure ci-dessous, nous avons mesuré la dimension fractale d'un îlot par la méthode des carrés concentriques [YOON97]. Nous voyons ainsi que la relation n'est valable qu'à l'intérieur des cercles de rayons ξ et R_g .



D.L.A. et rayons de coupure

La dimension fractale est mesurée par la méthode des carrés concentriques. La courbe résulte de l'utilisation de deux images, la première est un agrandissement du cœur de l'objet, de manière à faire ressortir le rayon de coupure ξ en dessous duquel l'îlot est compact et la seconde présente l'objet dans son ensemble et permet d'obtenir le rayon de giration.

5) La relaxation

La relaxation est ici envisagée d'un point de vue dynamique. C'est-à-dire qu'à l'opposé de l'étude des formes de croissance d'équilibre, nous nous intéressons aux mécanismes et à la cinétique de retour à l'équilibre de formes de croissance hors d'équilibre.

Les paramètres du dépôt, comme un fort flux ou une basse température du substrat, peuvent entraîner une contrainte sur la forme des îlots, dont les objets fractals dérivant de la croissance de type DLA sont un archétype. La disparition de la contrainte donne naissance à un retour vers l'équilibre s'accompagnant d'une mobilité des constituants (les atomes) de l'îlot. Les mécanismes physiques de retour à l'équilibre sont multiples : évaporation condensation, la diffusion de surface ou encore le flux visqueux. Ils sont caractérisés par une cinétique propre. Deux approches sont envisageables, l'une microscopique, atomistique et l'autre macroscopique. Elles ont toutes deux été appliquées au retour à l'équilibre de formes fractales à deux dimensions, la première par T.Irisawa et collaborateurs [IRIS95][IRIS96], qui ont utilisé des simulations de Monte-Carlo pour comparer l'évaporation condensation et la diffusion périphérique, la seconde par R.Jullien et collaborateurs [OLIV96][THOU97], qui ont effectué des simulations numériques pour comparer la diffusion périphérique et l'écoulement visqueux à l'aide d'équations classiques de transport de masse.

Dans cette section, nous présentons d'abord les différents phénomènes et les modèles appliqués, pour finalement comparer les dépendances temporelles et les morphologies.

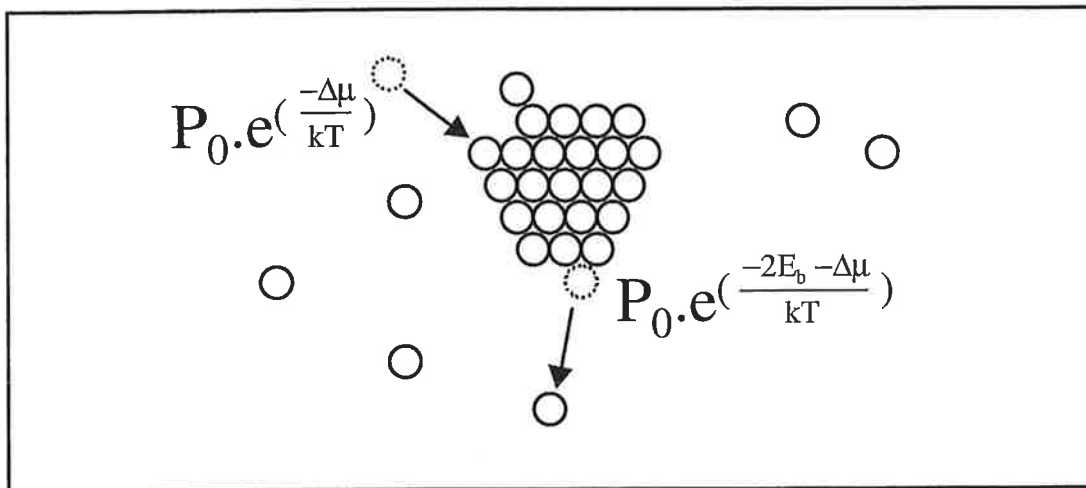
5-a) L'évaporation condensation

Dans ce mécanisme aussi dénommé le mûrissement d'Oswald (en anglais Oswald ripening), un atome dans une position instable sur un îlot a la possibilité de s'évaporer pour se condenser à nouveau sur le substrat et chercher une nouvelle position. Dans le modèle atomique développé par T.Irisawa, la probabilité d'évaporation d'un atome est fonction de son nombre de voisins.

Elle s'écrit :

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

- Où
- $P_0 = C \cdot \exp(-E_0/k_B T)$ est la probabilité de saut de site à site sur le substrat nu
 - C est la coordinance du réseau (1/6 pour un réseau hexagonal, 1/4 pour un réseau carré, 1/3 pour un réseau triangulaire)
 - E_0 est l'énergie d'activation de la diffusion
 - E_b est l'énergie de liaison de deux atomes
 - n le nombre de voisins avant le saut
 - $\Delta\mu$ est le gain de potentiel chimique après adsorption de l'atome par l'îlot
 - k_B est la constante de Boltzmann
 - T est la température

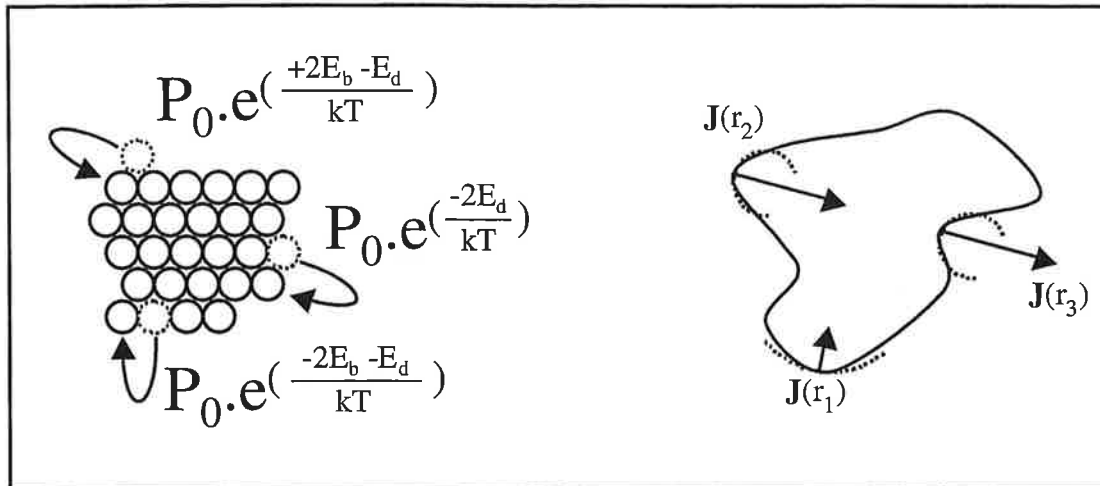


Le modèle atomique de l'évaporation condensation

Le modèle est entièrement bidimensionnel : les îlots sont plats et les atomes diffusent, se condensent et s'évaporent dans le plan.

5-b) La diffusion périphérique

La diffusion périphérique autorise un atome à la surface d'un îlot ayant peu de voisins à briser certaines liaisons pour atteindre un site voisin où il en recrée autant, voire davantage. Les atomes de volume, possédant le maximum de liaisons, sont immobiles.



Modèles pour la diffusion périphérique

A gauche, le modèle atomique de T.Irisawa et à droite le modèle macroscopique de R.Jullien.

De la même manière que pour l'évaporation condensation, la diffusion périphérique peut s'envisager d'un point de vue atomique, avec des probabilités de saut pour un atome de surface d'un site vers un autre site, comme l'a fait T.Irisawa. La probabilité de saut dépend cette fois du nombre de liaisons coupées par le saut et du nombre de liaisons reformées après le saut :

$$P(n,m) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{nE_b + mE_d}{k_B T}\right)$$

- Où
- E_b est l'énergie de liaison entre deux atomes
 - E_d est la barrière d'énergie à surmonter pour briser une liaison puis la reformer
 - n est le nombre de liaisons brisées par le saut (positif si il y a perte de voisins, négatif si il y a gain)
 - m est le nombre de liaisons conservées par le saut

R.Jullien a aussi envisagé ce mode de relaxation d'un point de vue macroscopique. L'équation de Mullins exprime le flux d'atomes de surface \mathbf{J} (le nombre d'atomes traversant une unité de surface perpendiculaire à la direction du flux par unité de temps) en fonction du gradient local de courbure ∇K de la surface (positif pour une pointe, négatif pour un creux et nul pour un segment de droite).

$$J = - \frac{D_S \cdot \gamma \Omega^{1/3}}{k_B T} \nabla K$$

- où :
- D_S est le coefficient d'auto-diffusion de surface
 - γ est la tension de surface
 - Ω est le volume typique d'une particule diffusante
 - k_B est la constante de Boltzmann
 - T est la température

Après quelques modifications et en utilisant l'équation de conservation de la masse, cette équation devient :

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

- où :
- z est le déplacement local transverse du contour
 - t est le temps
 - s est l'abscisse curviligne
 - $B = l_0^4 / t_0$
 - $l_0 = \Omega^{1/3}$ est un échelle de longueur caractéristique
 - $t_0 = k_B T / D_S \cdot \gamma$ est un temps caractéristique

Cette équation exprime le fait que, localement, plus le rayon de courbure est faible et plus la vitesse de relaxation transverse est élevée. Ce mécanisme homogénéise le rayon de courbure, de manière à rendre la forme finale circulaire.

5-c) L'écoulement visqueux

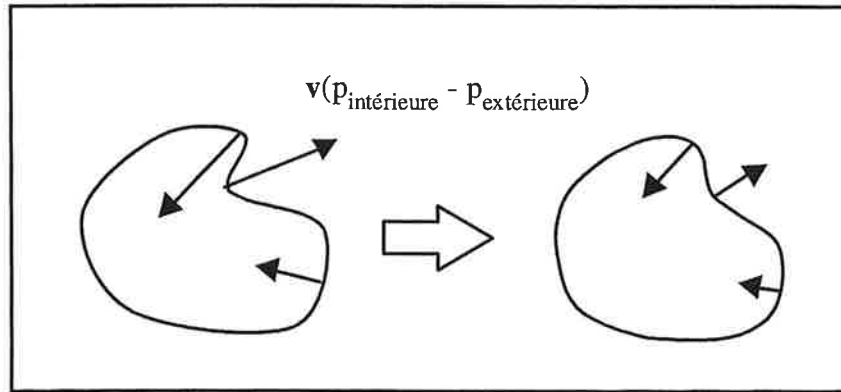
Dans ce mode, l'objet est en phase liquide et les différentes forces de pression qui s'exercent sur lui, en fonction de la courbure locale de sa surface, entraînent un écoulement de matière, jusqu'à la forme d'équilibre.

D'un point de vue macroscopique, adopté par R.Jullien, ce phénomène peut s'envisager comme un écoulement de mécanique des fluides. En utilisant les équations de Navier-Stokes dans le cas où seule la viscosité est importante, le « flot rampant de Stokes », nous avons :

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

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

- où :
- \mathbf{v} est le champ de vitesse
 - η est le coefficient de viscosité dynamique
 - p est la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur du fluide



Modèle de l'écoulement visqueux

5-d) La dépendance temporelle

Comme nous l'avons précisé, la comparaison de ces trois mécanismes a fait l'objet d'études, appliquées aux formes fractales.

La morphologie d'un objet fractal est métastable, hors d'équilibre. Il est donc possible d'étudier le retour vers l'équilibre de telles formes. Il se traduit par un retour vers l'état compact et par une perte de la propriété d'auto-similarité. Le rayon de coupure ξ augmente jusqu'à la valeur R_g , le rayon de giration de l'objet, ce dernier est alors sphérique. M.Conti et collaborateurs ont étudié la dépendance temporelle du rayon de coupure et la relaxation de formes fractales par diffusion périphérique [CONT98]. En utilisant l'équation de Cahn-Hilliard, équation standard de transition ordre-désordre, et en mesurant le rayon de coupure ξ en fonction du temps, ils ont montré que ξ croît selon une loi de puissance :

$$\xi \sim t^{1/z}$$

Une première différence entre ces trois mécanismes réside dans leur dépendance temporelle, c'est-à-dire la valeur de z : l'augmentation du rayon de coupure avec le temps est différente. D'une manière générale, la variation temporelle du rayon de coupure lors de la relaxation suit une loi de puissance :

$$\frac{d\xi}{dt} \propto \xi^{-\beta}$$

Soit :

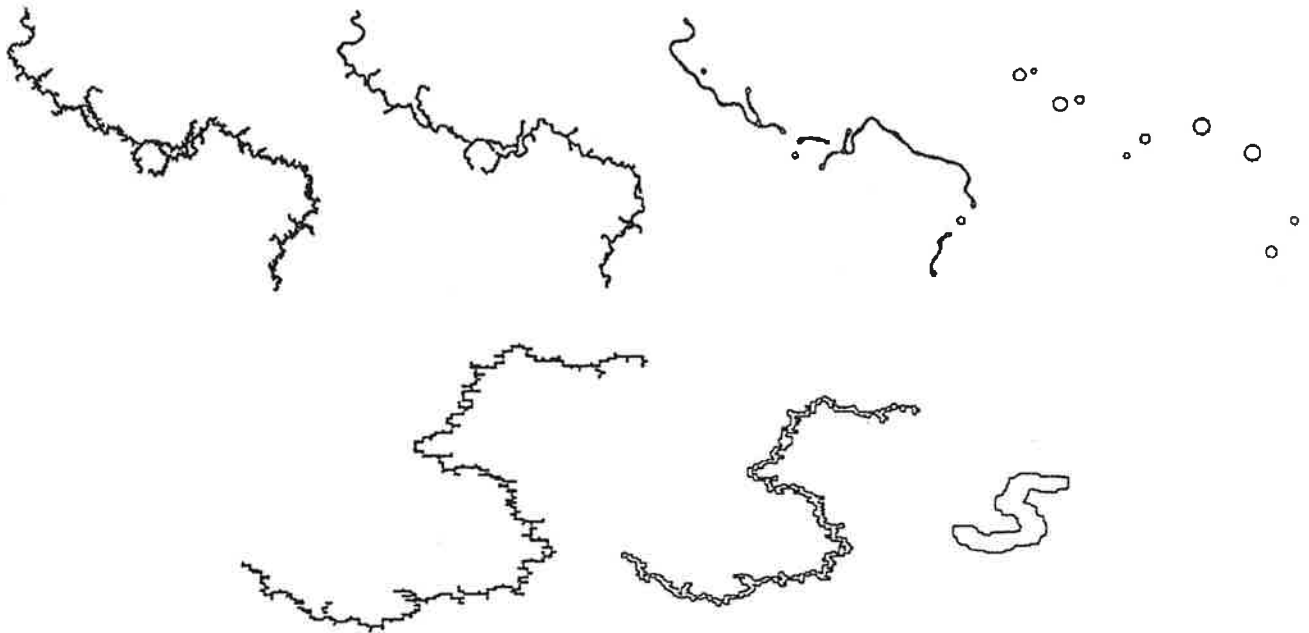
$$\xi^\beta d\xi \propto dt \text{ et } \xi \propto t^{\frac{1}{\beta+1}}$$

Bien que la forme d'équilibre ultime soit la sphère dans les trois mécanismes, il existe aussi des différences, qui découlent de l'étude de la répartition finale de la masse et de la fragmentation éventuelle.

Pour le mûrissement d'Oswald, où $\beta = 1$ et $\xi(t) \sim t^{1/2}$, le retour à l'équilibre est atteint lorsque la pression de vapeur des îlots ne varie plus : ces derniers condensent autant d'atomes qu'ils en évaporent et un régime stationnaire est atteint. Il en résulte une augmentation de la taille moyenne des îlots, le plus gros ayant « mangé les plus petits » [ROSE99]. Le nombre des îlots final n'est pas facilement quantifiable car il résulte de la fragmentation initiale des objets, peu étudiée, et de la disparition ultérieure des petits îlots.

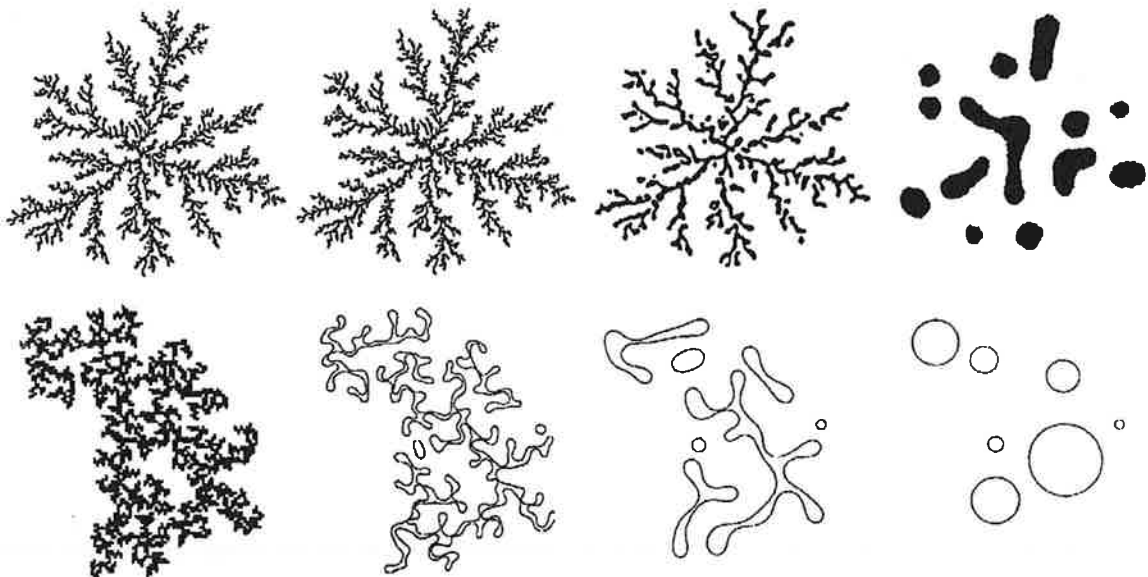
Pour la diffusion périphérique, où $\beta = 3$ et $\xi(t) \sim t^{1/4}$, les ramifications se fragmentent, du fait des hétérogénéités dans leur rayon de courbure, et le fractal se scinde en plusieurs îlots. Une relation lie l'espacement des fragments à la largeur des ramifications d'origine. En deux dimensions, cette relation est [THOU97] $D = 75.\xi$ où D est l'espacement entre les fragments. A trois dimensions, cette relation varie, pour devenir [BREC01] $D = 4,4.\xi$. Contrairement au mûrissement d'Oswald, la dispersion dans la taille des fragments peut être importante, puisque une fois séparés, les îlots n'échangent plus de matière. La répartition globale de la masse est cependant conservée : la dispersion finale des fragments garde la mémoire de la position initiale des ramifications et du rayon de giration de l'îlot.

Pour le flux visqueux, où $\beta = 0$ et $\xi(t) \sim t$, l'objet se contracte dans son ensemble sans se fragmenter et la répartition de la masse ne se conserve pas. Toute la masse est en effet concentrée sur l'objet unique final, situé à l'endroit approximatif du barycentre du fractal originel.



Simulations de R.Jullien

Comparaison entre les morphologies obtenues par relaxation de formes fractales, selon le mécanisme de la diffusion périphérique, en haut, et de l'écoulement visqueux, en bas. D'après [OLIV96] et [THOU97].



Simulations de T.Irisawa et R.Jullien

Comparaison entre la morphologie obtenue lors de la relaxation d'une forme fractale selon un modèle atomique prenant en compte l'évaporation condensation et la diffusion périphérique, en haut, et la morphologie obtenue lors de la relaxation selon un modèle macroscopique de diffusion périphérique, en bas. D'après [IRIS95] et [THOU97].

B) Le dépôt d'agrégats

Cette partie reprend les bases de la théorie de la croissance de couches minces développée précédemment, l'agrégat étant assimilé à un « super-atome ». Nous verrons en quoi ce changement dans la « brique de construction » affecte les équations et où s'arrête la validité de cette approximation.

1) La diffusion

Si les dimères sont les germes stables pour le dépôt d'atomes, il est légitime de supposer que les agrégats, par définition formés de plus de deux atomes, constituent eux aussi des germes stables. Cependant, des expériences ont mis en évidence dès 1971 [MASS71] la mobilité d'édifices de plusieurs atomes, activée lors du chauffage de la surface, mais aussi lors de leur dépôt à température ambiante. Les questions de l'origine de cette mobilité et de sa dépendance avec la taille des agrégats se posent. Plusieurs phénomènes peuvent être envisagés, séparés en deux catégories principales.

1-a) Le mouvement d'atomes de l'agrégat

La première catégorie regroupe les mécanismes qui mettent en cause les mouvements individuels des atomes de l'édifice.

Soit un agrégat de n atomes dont le rayon r est proportionnel à $n^{1/2}$ s'il est bidimensionnel. Le déplacement d'une distance interatomique a d'un atome de sa périphérie entraîne un mouvement du centre de masse de l'agrégat de l'ordre de $a.n^{-1/2}$. La répétition aléatoire de ce phénomène de nombreuses fois résulte dans une diffusion de type brownienne du centre de masse de l'agrégat. Cet exemple démontre de manière simpliste, d'une part la faiblesse, par rapport au coefficient de diffusion de l'atome, du coefficient de diffusion qui résulte d'un tel phénomène, d'autre part sa décroissance en fonction de la taille de l'agrégat, puisque pour un même déplacement atomique, le déplacement du centre de masse diminue lorsque le rayon de l'agrégat augmente.

Ce type de mouvement a donné lieu à de nombreuses études, tant théoriques qu'expérimentales, dans le cadre de la croissance de couches minces, où l'adsorbat est en

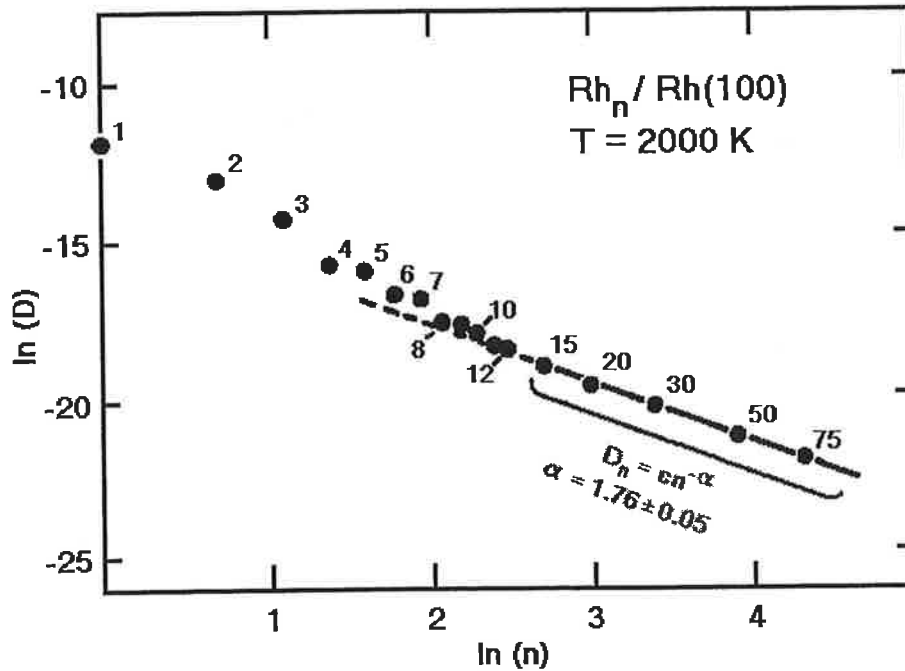
liaison forte avec le substrat. Dans ces conditions, les agrégats sont bidimensionnels, l'énergie de liaison entre les atomes de l'adsorbat est comparable à leur énergie de liaison avec le substrat et il est peu étonnant que des mécanismes atomiques soient à l'origine de leur mobilité. En règle générale, les études ont vérifié que le coefficient de diffusion de l'agrégat varie selon une loi de puissance, dont l'exposant α est positif, lorsque sa taille augmente :

$$D_{0n} \sim D_{0\text{atome}} \cdot n^{-\alpha}$$

S.V.Khare et collaborateurs et D.S.Sholl et collaborateurs, à l'aide de simulations de Monte Carlo et J.M.Soler, en utilisant des équations d'évolution temporelle, ont étudié les effets de différents mécanismes sur la mobilité d'agrégats bidimensionnels. Ils ont trouvé que, dans le cas de l'évaporation condensation décorrélée, où l'agrégat est à l'équilibre thermodynamique avec un réservoir d'atomes qui s'évaporent et se condensent, $\alpha = 0,5$ [SOLE96], [KHAR95]. Pour l'évaporation condensation corrélée, où les atomes s'évaporent et diffusent sur le substrat pour se recondenser sur l'agrégat, J.M.Soler, S.V.Khare et D.S.Sholl s'accordent sur $\alpha = 1$ [SOLE96], [KHAR95], [SHOL95]. La diffusion périphérique des atomes, où ils se déplacent uniquement sur les bords de l'agrégat, entraîne $\alpha = 1,5$ pour S.V.Khare [KHAR95] et $\alpha = 1,75$ pour D.S.Shol [SHOL95]. Quant à J.C.Hamilton et collaborateurs [HAMI95], ils ont observé le mouvement d'agrégats plats par propagation de dislocations à l'intérieur de l'édifice, lors de simulations de dynamique moléculaire.

D'autres approches théoriques ont consisté à mélanger les différents mécanismes à l'intérieur de la même simulation. T.Müller et W.Selke [MULL99], avec des simulations de Monte Carlo, ont trouvé α proche de un. S.Pal et K.A.Fichthorn, avec des simulations de Monte Carlo, ainsi que A.F.Voter, à l'aide de méthodes dynamiques et de simulations appliquées aux agrégats de Rhodium, ont montré que la valeur de α varie avec la taille des agrégats, le coefficient décroissant rapidement pour les petites tailles, avec respectivement $\alpha = 1,47$ jusqu'à $n \sim 100$ puis $\alpha = 0,49$ pour S.Pal et K.A.Fichthorn [PAL99] et $\alpha = 2,8$ jusqu'à $n \sim 10$ et $\alpha = 1,76$ ensuite [VOTE86]. Ce changement dans la variation du coefficient de diffusion est attribué au fait que la taille croissant, la forme de l'agrégat devient plus anguleuse et la proportion des atomes de la périphérie situés sur un angle (avec deux voisins dans un arrangement carré) par rapport aux atomes de la périphérie situés sur un côté (trois voisins) augmente. Pour les petites tailles, ajouter un atome à un agrégat revient souvent à

ajouter un atome de côté, ce qui réduit beaucoup la mobilité, tandis que pour les grandes tailles, ajouter un atome d'angle réduit la mobilité dans une moindre mesure.



Courbe de variation de D avec n

La pente de la courbe s'infléchi à partir de $n = 8$, l'exposant α est alors égal à 1,76. D'après A.F.Voter [VOTE86].

Les mesures expérimentales de la diffusion d'agrégats sont elles aussi nombreuses, la plupart portant sur des îlots bidimensionnels. Cependant l'une des premières, effectuée par la méthode des masques par A.Masson et collaborateurs [MASS71], portait sur des agrégats tridimensionnels d'or sur des surfaces de chlorure de potassium (100) chauffées à différentes températures, donne $D_0 = 10^{-1,5 \pm 1,5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\Delta E = 0,042 \pm 0,008 \text{ eV}$ pour les agrégats de diamètre 2,4 nm et $D_0 = 10^{2,5 \pm 1,5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\Delta E = 0,068 \pm 0,006 \text{ eV}$ pour les agrégats de diamètres 3,1 nm. K.Morgenstern et collaborateurs [MORG95] ont fait des mesures de la diffusion de lacunes d'épaisseur monoatomiques sur la surface Ag(111) observée par STM, par la méthode du film. Ils ont obtenu $\alpha = 0,985 \pm 0,195$. W.W.Pai et collaborateurs [PAI97], par la même technique, ont mesuré que $\alpha = 1,14 \pm 0,05$ pour des agrégats plats d'argent sur Ag(100) et $\alpha = 1,245 \pm 0,045$ pour des agrégats plats de cuivre sur Cu(100). Quant à J.M.Wen et collaborateurs [WEN94], la même méthode leur a permis de mesurer D, variant entre $5,3 \cdot 10^{-18}$ et $2,7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour des tailles d'îlots de 100 à 700 atomes d'argent sur Ag(100)

à température ambiante, sans pour autant voir aucune dépendance du coefficient de diffusion avec la taille. Enfin, Wang et collaborateurs [WANG98] ont observé en microscopie ionique de champ (FIM), par la méthode du film, que le coefficient de diffusion de Ir₁₉ sur Ir(111) est de $13(x2,6^{\pm 1}) \text{ cm}^2/\text{s}$, soit dix mille fois plus élevé que celui de Ir₁₈ ($7,8(x4,5^{\pm 1}).10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$). Ils ont aussi montré que si les mouvements atomiques et les changements de forme sont clairement visibles pour différentes images successives de Ir₁₈, Ir₁₉ diffuse dans son ensemble.

Ainsi, malgré la grande dispersion dans les valeurs de α , comprises entre 0 et 1,76, les modèles atomiques rendent compte des coefficients de diffusion faibles d'agrégats à deux dimensions très liés à leur surface. Pour les coefficients plus grands, « anormaux », lorsque l'énergie de cohésion de l'agrégat est supérieure à celle qui le lie à sa surface, il faut faire appel à un mouvement collectif et coordonné de tous les atomes de l'édifice.

1-b) Le mouvement collectif de tous les atomes

La seconde catégorie comprend donc les mécanismes collectifs, où tous les atomes se déplacent de manière coopérative et l'agrégat bouge dans son ensemble. Cette catégorie correspond principalement à la diffusion d'agrégats de forme tridimensionnelle en faible interaction avec la surface sur laquelle ils se déplacent.

Les mesures expérimentales sur de tels systèmes sont rares. Sur le graphite, Bardotti et al. [BARD96] ont mesuré $D_0 = 10^4 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $\Delta E = 0,7 \pm 0,1 \text{ eV}$ dans le cas d'agrégats d'antimoine de 2300 atomes et $D_0 = 10^3 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $\Delta E = 0,5 \pm 0,1 \text{ eV}$ pour les agrégats d'or de 250 atomes, en utilisant la variation de la densité d'îlots avec la température. Il ont dû supposer que le dimère d'agrégats est le germe critique.

D'un point de vue théorique, le mouvement d'ensemble des agrégats a été étudié par P.Deltour et collaborateurs [DELT97] à l'aide de simulations de dynamique moléculaire. Le mouvement des agrégats est dû aux vibrations internes du réseau du substrat et de celui de l'agrégat, du fait de l'agitation thermique. Ils ont étudié l'influence de la commensurabilité entre les deux réseaux sur la diffusion et son coefficient normalisé défini par la simulation. Pour deux réseaux commensurables, le coefficient de diffusion s'annule, l'agrégats est en

épitaxie avec la surface. Lorsque la différence entre les deux réseaux est faible, le coefficient de diffusion normalisé varie de 10^{-4} à 10^{-2} et l'agrégat suit un mouvement brownien de type diffusion atomique, en sautant d'un site du substrat à l'autre. Le coefficient α vaut 1,4. Lorsque les deux réseaux sont incommensurables, le coefficient de diffusion normalisé vaut entre 10^{-2} et 10^{-1} , $\alpha = 2/3$ et l'agrégat effectue un mouvement de type brownien sans aucune corrélation avec le réseau du substrat.

Un agrégat dans son ensemble peut aussi effectuer une diffusion balistique (en ligne droite) [BENS83]. Ce type de mouvement résulte en une diffusion dite « anormale », car la surface explorée ne varie pas linéairement en fonction du temps, mais selon une loi de puissance supérieure :

$$S \sim t^\gamma \text{ avec } \gamma > 1$$

Un mélange de diffusion brownienne et de trajectoire balistique est aussi envisageable. W.D.Luedtke et U.Landman [LUED99] ont simulé par dynamique moléculaire la diffusion d'un agrégat d'or de 140 atomes sur du graphite HOPG. La trajectoire résultante est une alternance entre « vols de Lévy », à la vitesse de 15 m.s^{-1} , et collages sur la surface avec rotation et diffusion de type Brownienne de l'agrégat. L'exposant résultant de cette diffusion anormale vaut $\gamma = 1,1$.

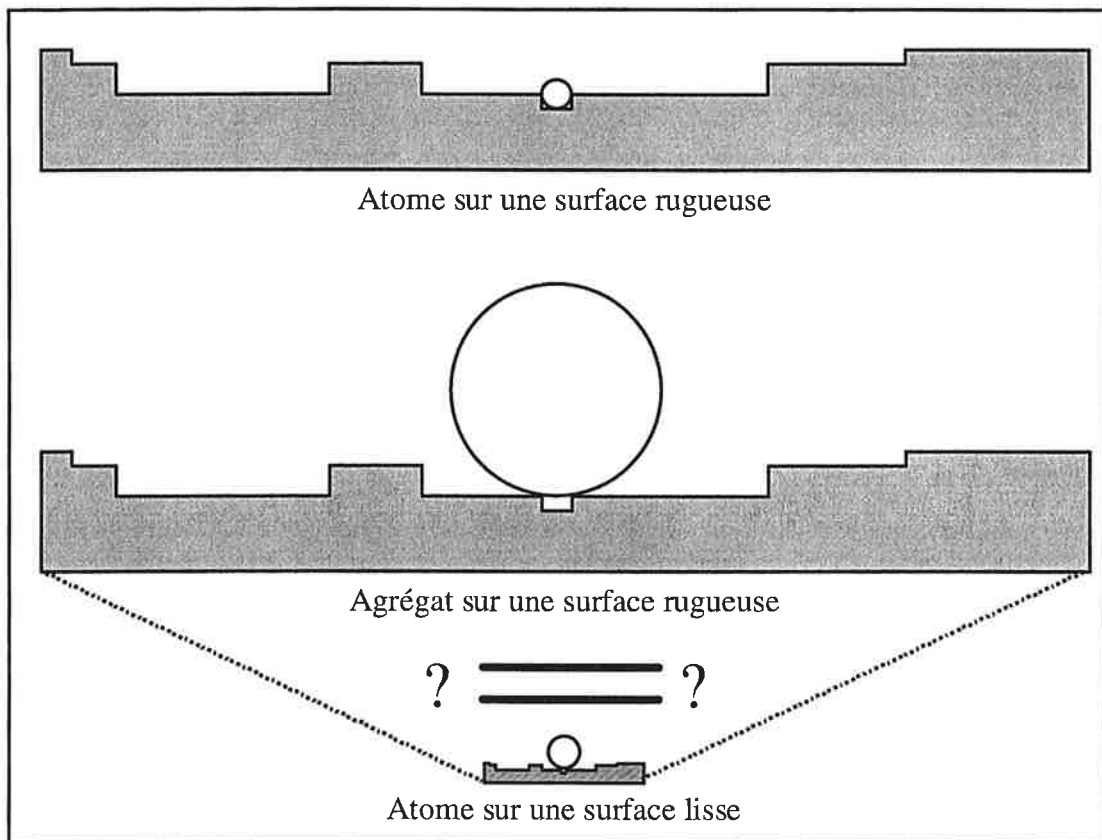
L'étude de P.Deltour et al. mise à part, peu de travaux [KASH76] se sont penchés sur la variation du coefficient de diffusion d'agrégats tridimensionnels avec la taille et l'exposant α , si il existe, n'est pas évalué. Un point de vue optimiste consisterait à le supposer comparable à celui rencontré dans le cas bidimensionnel.

2) La nucléation

L'observation de la mobilité des agrégats nous oblige à reconsidérer aussi leur mode de nucléation sur une surface. Si la nucléation s'effectue selon les deux mécanismes exposés précédemment, nucléation homogène et hétérogène, pouvons-nous savoir quelles seront leurs importances relatives lors du passage de l'atome à l'agrégat ?

2-a) La nucléation sur défauts

En effet, un puits de potentiel de dimension spatiale de quelques Angströms suffit pour le piégeage d'un atome par un défaut, mais comment est-il perçu par un agrégat de plusieurs nanomètres ? Par un argument de loi d'échelle et en première approximation, nous pouvons considérer que déposer des agrégats sur une surface revient à déposer des atomes sur une surface lissée, donc plus propre. Dans cette hypothèse, la nucléation sur défaut acquiert un poids moindre lorsque la taille croît.

Loi d'échelle

Représentation schématique de la loi d'échelle s'appliquant à une surface lorsque la taille de la particule diffusante varie.

A l'inverse, en prenant en considération la dimension latérale d'un agrégat, qui entraîne que ce dernier possède plus de liaisons avec la surface qu'un atome, nous pouvons supposer qu'un agrégat est plus sensible aux défauts qu'un atome. En effet, dans le cas d'un défaut étendu, l'interaction est proportionnelle au nombre d'atomes en contact et est ainsi plus grande que dans le cas d'un atome seul. Lorsque le défaut est ponctuel ou mono-atomique et en supposant que l'interaction totale soit réduite à la seule liaison entre le défaut et l'atome de

l'agrégat qui lui est en contact, l'effet instantané du défaut est identique selon qu'il s'agit d'un agrégat ou d'un atome seul. Cependant, au cours d'une diffusion de l'agrégat, ce contact ponctuel saute de proche en proche : l'agrégat sent ce type de défaut comme un atome, mais pendant plus longtemps. La variation du coefficient de diffusion avec la taille des agrégats suggère que leur sensibilité à la surface, et donc la nucléation, dépend aussi de cette taille. Selon cet angle, la nucléation sur défaut devient prépondérante par rapport à la nucléation homogène.

Il est ainsi difficile de prévoir l'évolution de la nucléation avec le changement de la taille des particules diffusantes.

De même, pour la nucléation d'un gaz d'agrégats à deux dimension, quelles sont les tailles du germe stable et du germe critique ?

La dépendance du coefficient de diffusion avec la taille, $D_n \sim D_1 \cdot n^{-\alpha}$, laisse supposer que pour une taille limite n , le dimère de deux agrégats de taille n est le germe critique. En effet, après la collision de deux agrégats de taille n , le coefficient de diffusion du dimère d'agrégats, $D_{2n} \sim D_n \cdot 2^{-\alpha}$ devient petit (négligeable si $\alpha \gg 1$) devant le coefficient de diffusion du monomère. Pouvons nous déterminer quelle est cette taille d'agrégat critique ?

2-b) La nucléation homogène : le nombre d'îlots

Le schéma minimal de J.Villain et A.Pimpinelli [VILL92] pour la nucléation par collision expliqué précédemment dans la situation la plus simple peut être extrapolé à un grand nombre de cas.

Pour des îlots de forme fractale, la formule devient :

$$N_S \sim (F/D_1)^{2/(4+Df)}$$

Dans le cas où la nucléation s'effectue à partir des i -mères, les germes critiques, elle devient [JENS98] :

$$N_S \sim (F/D_1)^{2i/(2i+5)}$$

Enfin, si nous extrapolons le cas au dépôt et à la diffusion des agrégats de taille n , en considérant l'agrégat de taille n comme étant le monomère, et donc que i agrégats de n atomes constituent le germe critique :

$$N_S \sim (F_n/D_n)^{2i/(2i+5)}$$

Si nous exprimons F_n en fonction de F_1 , le flux atomique :

$$F_n = F_1/n$$

Si nous exprimons D_n sous la forme d'une loi de puissance en fonction de n , où D_1 est une constante phénoménologique :

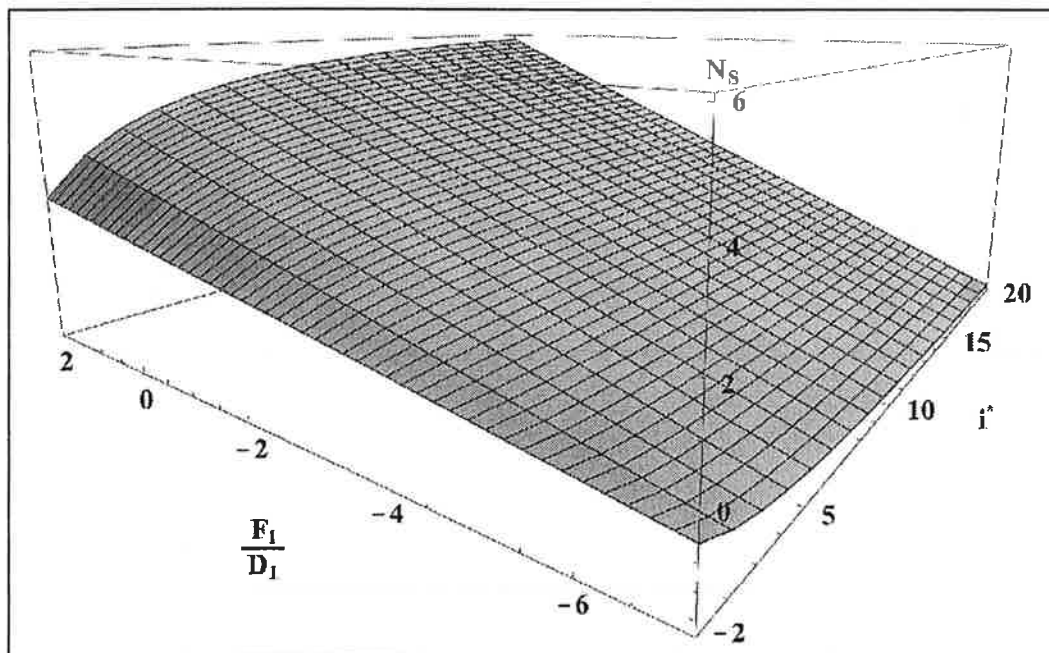
$$D_n \sim D_1/n^\alpha$$

Nous obtenons :

$$N_S \sim n^{\frac{2i}{2i+5}(\alpha-1)} \cdot \left(\frac{F_1}{D_1}\right)^{\frac{2i}{2i+5}}$$

La nucléation par i -mère n 'a pour effet que d'augmenter la variation du nombre d'îlots à saturation avec la taille des agrégats. Ainsi la variation minimale est donnée par la nucléation par dimères, soit $i = 1$:

$$N_S \sim n^{\frac{2}{7}(\alpha-1)} \cdot \left(\frac{F_1}{D_1}\right)^{\frac{2}{7}}$$



Densité d'îlots à saturation en fonction du rapport F/D et de la taille du germe critique

Ainsi, la sensibilité à une variation du flux de la densité d'îlots à saturation de façon égale ou supérieure au cas où le dimère est le germe critique représente la signature d'une nucléation homogène. Une étude de la dépendance de N_s avec le flux nous renseigne alors sur la taille du germe critique et la valeur de α . Si aucune variation de ce type n'est décelable, la nucléation s'effectue sur les défauts du substrat, elle est hétérogène.

3) La relaxation

La principale différence entre construire un édifice sur une surface à partir d'un agrégat ou d'un atome résulte de la contrainte qui existe déjà dans l'agrégat, du fait de ses liaisons internes. L'agrégat, pour pouvoir être déposé sur une surface, doit être un édifice stable avec une durée de vie longue. Suivant l'ampleur de cette stabilité, deux agrégats entrant en collision ont intérêt ou non à se lier pour former un nouvel édifice. Si la formation de ce nouvel objet n'apporte pas de gain énergétique, ou si la barrière énergétique à surmonter pour atteindre l'état final est trop haute, les deux agrégats restent séparés et chaque agrégat garde ses propriétés intrinsèques, c'est « l'effet mémoire ». La croissance s'effectue alors sous forme granulaire [PERE97].

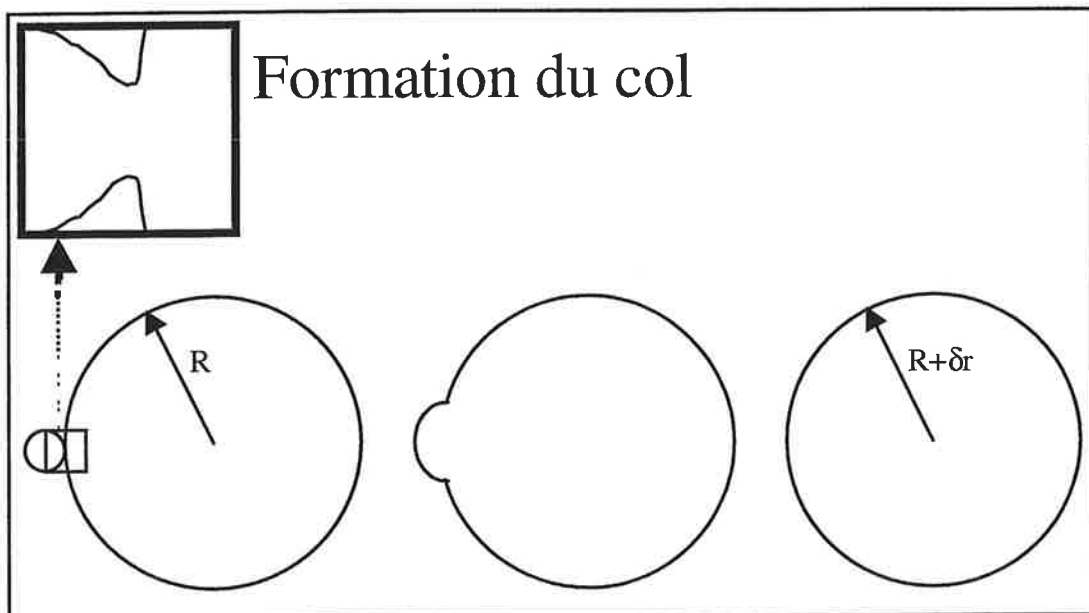


Schéma de principe de la coalescence

Dans le cas contraire, une liaison entre les deux particules se crée. Cela fait intervenir une nouvelle étape, car, si les phénomènes menant à la relaxation de forme sont les mêmes

pour un îlot formé originellement par dépôt d'atomes ou d'agrégats et sont décrits dans la partie A-5, il faut auparavant que l'îlot formé d'agrégats ait perdu la mémoire des « briques » qui l'ont construit. Il faut pour cela étudier la coalescence de deux agrégats, ou comment deux boules fusionnent pour n'en former qu'une seule.

L'état initial est constitué de deux boules, l'agrégat et une seconde, plus grosse, l'îlot en train de croître. Au début se forme le col, la liaison entre les deux sphères. Seuls les atomes de l'interface, du col, sont impliqués et l'évolution est rapide. La suite met plus de temps : elle met en cause la diffusion de tous leurs atomes et peut donner naissance à des défauts cristallins. H.Zhu et collaborateurs, par des simulations de dynamique moléculaire sur la relaxation de deux nanocristaux de cuivre d'une durée de 100 picosecondes, montrent comment l'ensemble des atomes de l'édifice est impliqué dans le processus de coalescence [ZHU96]. Aussitôt que les deux nanoparticules sont en contact, le col se forme, dans un temps inférieur à 5 picosecondes. Il atteint sa valeur maximale après 20 picosecondes et durant les 80 picosecondes suivantes, qui représentent la durée du reste de la simulation, met en jeu l'ensemble des atomes des deux particules, au travers de la rotation globale du nouvel édifice, de la propagation de dislocations, de la formation et de la propagation de joints de grains.

Le temps de formation du col est négligeable devant le temps total de relaxation, τ . Puisque les atomes de l'agrégat doivent englober la grande sphère pour donner la forme d'équilibre finale, ils doivent diffuser sur une distance de l'ordre de R , le rayon de la grosse sphère. Si D_s est le coefficient d'autodiffusion de surface, le temps de relaxation du système agrégat/sphère de rayon R est de l'ordre de [YOON99] :

$$\tau \sim R^2/D_s$$

Cette dernière relation est valable lorsque le rayon de l'agrégat est petit par rapport à R , le rayon de l'îlot auquel il doit s'incorporer. Lorsque les deux rayons sont du même ordre de grandeur, cette loi de puissance n'est plus valable. Ainsi, F.A.Nichols et W.W.Mullins ont étudié la coalescence de deux sphères juste en contact, à l'aide d'équations de transport macroscopiques prédisant que $\tau \sim R^4$, sur des échelles de temps de plusieurs décades, jusqu'à l'équilibre complet [NICH65]. Ils n'ont jamais observé le stade initial de la formation du col, qui se déroulait toujours dans un temps inférieur à l'intervalle de la première itération de leur simulation.

Plus généralement, nous pouvons supposer que $\tau \sim R^\alpha$.

Quoi qu'il en soit, la présence d'une phase de coalescence implique que le dimère soit le germe stable. Les deux édifices sont liés irréversiblement et ne pourront plus se séparer.

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

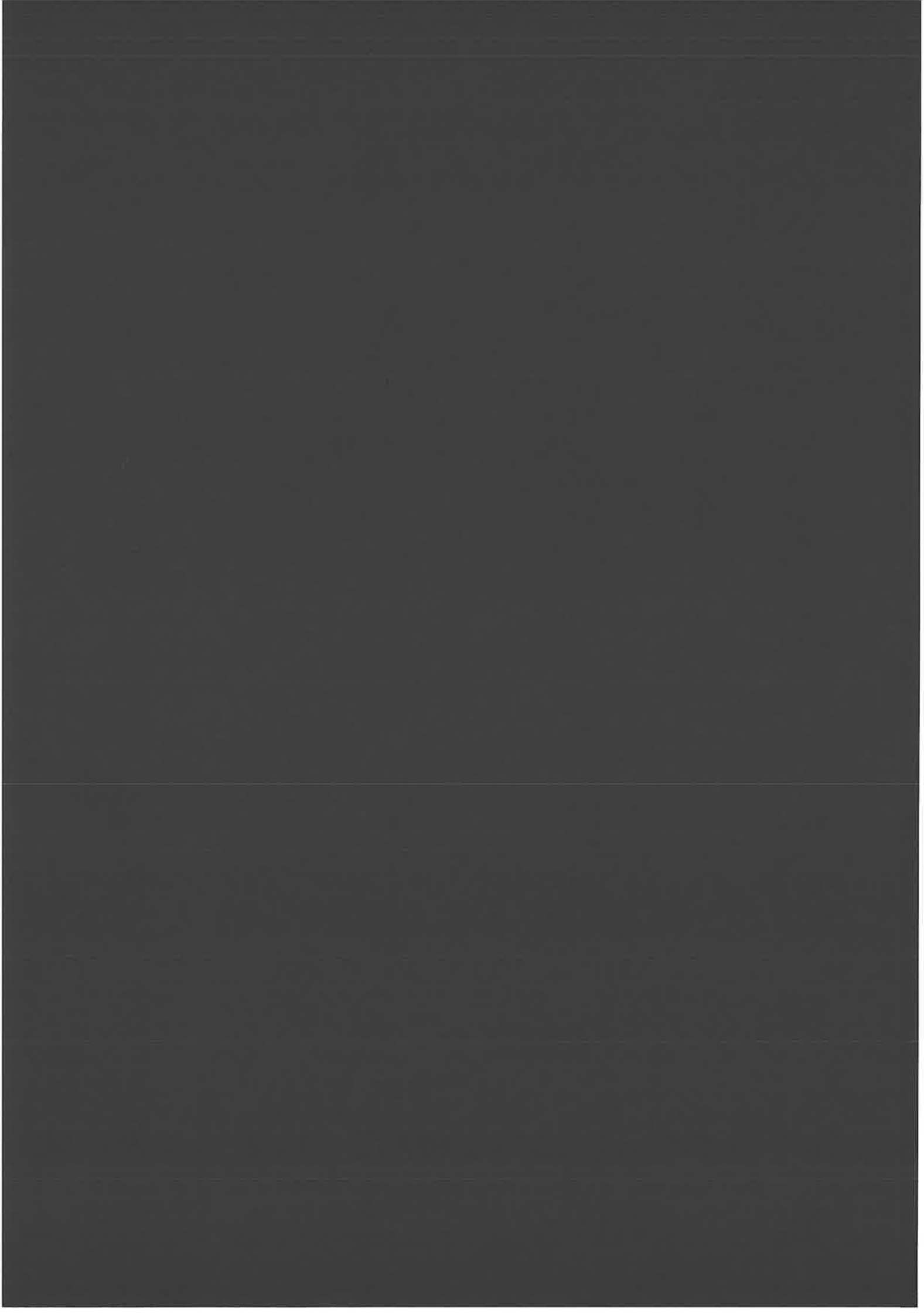
100

100

100

100

100



CHAPITRE II :

- DIGRESSION INSTRUMENTALE -

*Ce thésard, dès qu'on lui lâche
la bride, ça lui baisse la pression.*

*Il faut donc régulièrement penser
à lui resserrer un peu les vis.*

Philippe Cahuzac et Frédéric Carlier

Toute expérience de physique des surfaces est construite selon le même principe : il s'agit de préparer des échantillons de manière contrôlée pour ensuite les analyser. L'étude du dépôt des agrégats n'échappe pas à cette règle et notre appareillage expérimental nous permet d'effectuer les différentes étapes de fabrication (Voir figure ci-contre).

- Tout d'abord, il faut construire des agrégats. Nous disposons pour cela d'une source à condensation gazeuse (A). Elle produit un jet effusif de matière.

- Ce jet doit alors être caractérisé. La distribution de taille est observée par spectrométrie de masse par temps de vol (B) et le flux est mesuré à l'endroit du dépôt par une balance à quartz amovible (L).

- D'autre part, il nous faut préparer et manipuler les surfaces dans un environnement contrôlé, sous ultra vide (C).

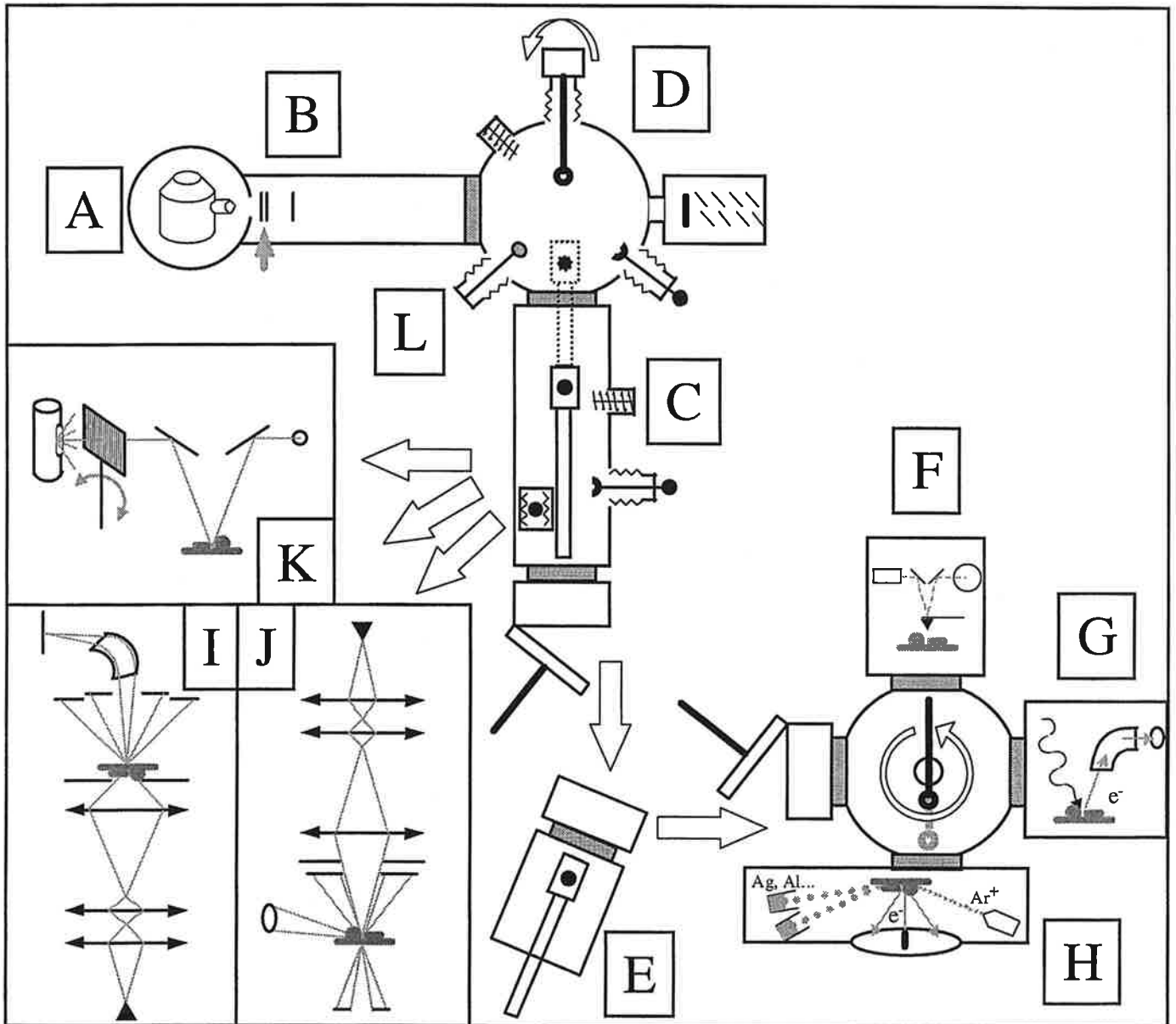
- Lorsque les différents ingrédients sont prêts, nous pouvons les réunir et effectuer le dépôt (D).

- Finalement, les échantillons doivent être analysés et caractérisés (F-K).

Pour la phase d'analyse, nous disposons de divers outils complémentaires qui nous permettent d'effectuer conjointement une caractérisation morphologique et une étude des propriétés chimiques, électroniques ou optiques. Ces outils sont situés en divers endroits géographiques.

Les échantillons peuvent être transférés sous vide à l'aide d'une enceinte mobile (E) vers une enceinte contenant les microscopes de champ proche (F), l'XPS (G) et une chambre de préparation (H).

L'accès aux autres instruments nécessite un transfert à l'air. Un réflectromètre (K) est disponible au sein même du laboratoire. Nous pouvons aussi utiliser les microscopes électroniques en transmission, en particulier le STEM (I), du groupe de Christian Colliex, au Laboratoire de Physique des Solides et un microscope électronique en réflexion (J) situé dans le Laboratoire d'Electronique Fondamentale, instrument commun disponible dans le cadre du projet ISARD.



L'appareillage expérimental

A) Dépôt d'agrégats

1) Production

Pour faire des agrégats, il faut d'abord évaporer le matériau par un apport d'énergie extérieure. La vapeur créée emporte une partie de cette énergie. Il faut donc la refroidir, de manière à nucléer et faire croître les agrégats. Deux méthodes de refroidissement existent : thermaliser la vapeur avec un gaz porteur maintenu à une faible température ou effectuer une détente adiabatique de la vapeur elle-même, à l'aide d'un fort gradient de pression. L'emploi simultané des deux techniques constitue une dernière possibilité.

La méthode utilisée pour évaporer le matériau permet de distinguer principalement deux types de sources :

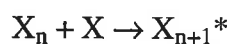
- Les sources où la condensation s'effectue à partir de plasmas, comme les sources à ablation laser, à décharge électrique (par exemple les sources PACIS [SIEK91] et les sources à décharge magnétron [HABE91]) ou encore à bombardement ionique (par exemple les sources CORDIS [BUSO99]) permettent de produire des agrégats de matériaux à pression de vapeur faible. Elles autorisent aussi l'agrégation d'éléments réfractaires dans leur état macroscopique. Cependant, une partie des agrégats produits est ionisée.
- Les sources à détente adiabatique ou à condensation gazeuse utilisent des fours thermiques pour produire un jet effusif et continu d'agrégats neutres. Elles requièrent des pressions de vapeur relativement élevées au niveau de leur creuset et leur utilisation se restreint ainsi à des matériaux faciles à évaporer.

Dans les sources à détente adiabatique [ROUX88], la condensation est produite par détente adiabatique : le refroidissement de la vapeur est obtenu par son expansion dans le vide, au travers d'une buse dont le diamètre est de l'ordre du dixième de millimètre. Ce processus nécessite une forte pression en amont de la buse et réduit son emploi aux matériaux dont la pression de vapeur est de l'ordre de 10^4 Pascal à une température acceptable pour les matériaux du creuset (vis-à-vis de leur pollution par l'oxygène en particulier), soit un

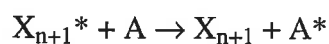
maximum de 1300 K environ (sodium, potassium, mercure...). Cette contrainte peut être adoucie par l'addition d'un gaz inerte dans le jet (technique du jetensemencé), permettant d'étendre la gamme des éléments utilisables. La forme de la buse (conique ou sonique) et la valeur de la pression en amont permettent d'influer sur l'efficacité de la condensation et de passer d'une distribution d'agrégats poissonnienne (peu de collisions, agrégats d'une dizaine d'atomes) à une distribution gaussienne (beaucoup de collisions, agrégats d'une centaine d'atomes).

Dans les sources à condensation gazeuse, l'utilisation d'un gaz inerte et son refroidissement par collision avec les parois thermalisées d'une enceinte permettent d'abaisser la contrainte sur la pression de vapeur du matériau jusqu'à 1 Pa. Au début des années 80, K.Sattler [SATT80] a décrit l'étude du spectre de masse d'une source d'agrégats par la technique du temps de vol. Il s'agissait d'une source à condensation gazeuse composée d'un creuset chauffé sous vide pour produire la vapeur et d'une entrée de gaz inerte (He) pour la condenser en agrégats. Un ensemble de spectrométrie de masse par temps de vol (voir la partie caractérisation de ce chapitre) a permis de vérifier la production d'agrégats jusqu'à des tailles de 500 atomes pour l'antimoine, de 280 atomes pour le bismuth et de 400 atomes pour le plomb.

Les deux sources que nous utilisons, pour fabriquer les agrégats d'argent et d'antimoine, sont de type à condensation gazeuse. Elles produisent un jet effusif et continu d'agrégats neutres à énergie thermique, dont la distribution en tailles peut varier de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes. Leur principe de fonctionnement est simple : le matériau massique est chauffé dans un four à effet Joule. La vapeur métallique ainsi produite est entraînée par un flux de gaz inertes (mélange d'argon, d'hélium et d'azote) dans un conduit refroidi à la température de l'azote liquide, jusqu'à un petit orifice de sortie, la buse. C'est dans ce conduit que s'effectue la nucléation et la croissance des agrégats. Lors d'une collision, les éléments réactifs peuvent créer une liaison et former une nouvelle particule dans un état excité. Par exemple, la collision réactive d'un monomère et d'un n-mère donne un (n+1)-mère excité :

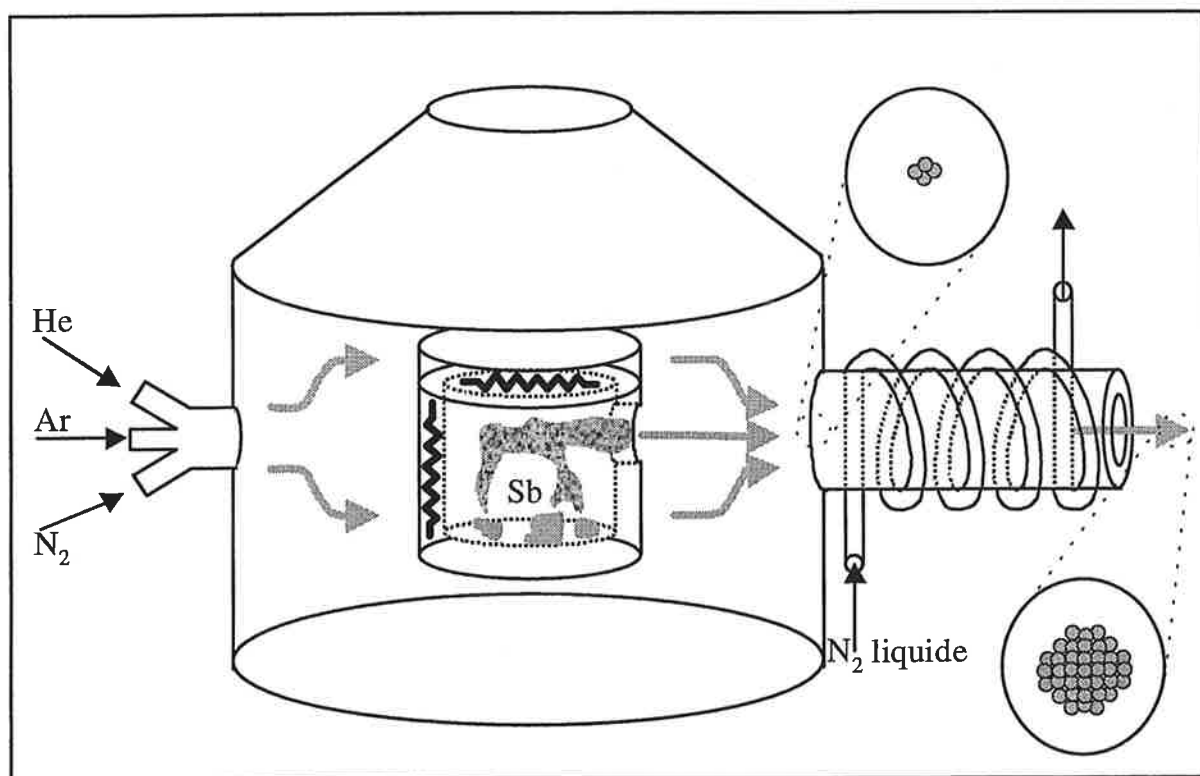


L'excès d'énergie de l'agrégat est ensuite dissipé par les collisions avec le gaz porteur, thermalisé à 90 K par les chocs avec les parois :

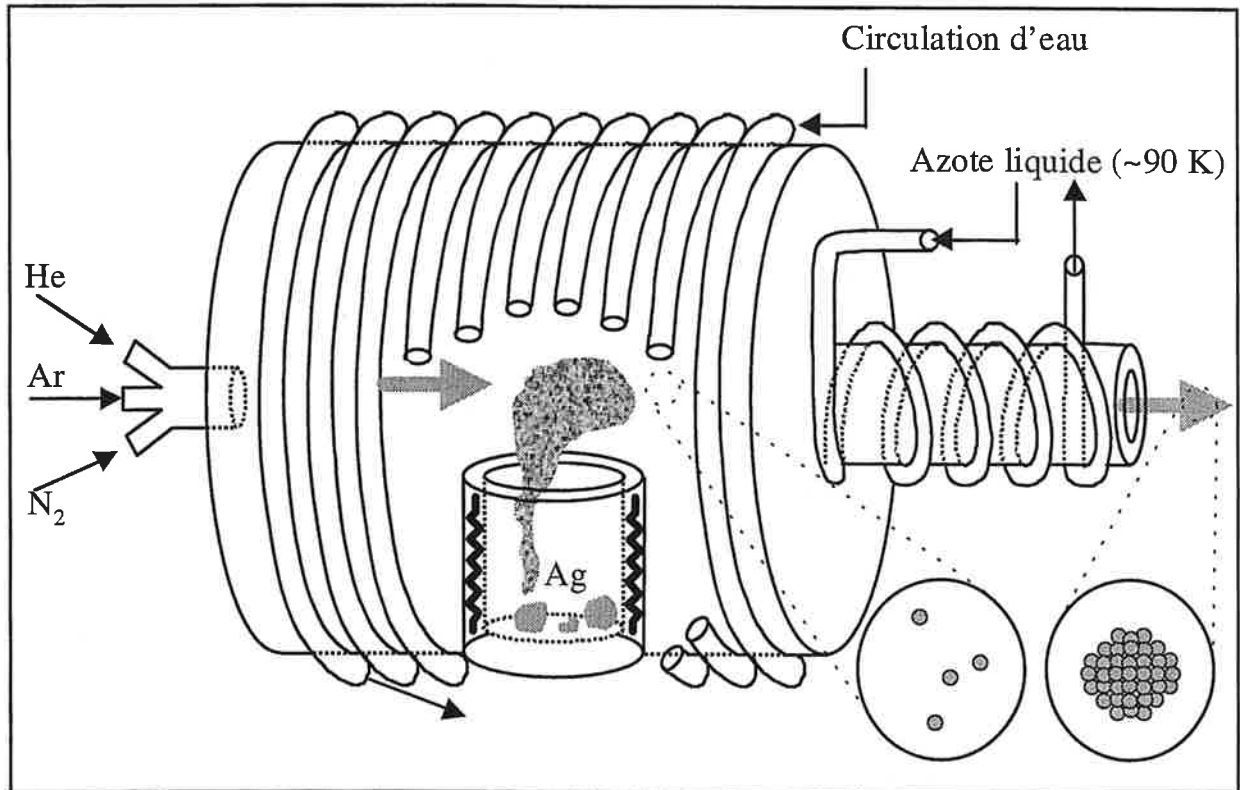


Lorsqu'elle a dissipé son excès d'énergie, la nouvelle particule est stable et ne se dissocie pas. Ainsi, lors de la formation d'un agrégat, qui est un phénomène de nucléation et de croissance, le monomère constitue le germe stable. La taille de l'agrégat croît ensuite par accrétions successives de nouvelles particules.

Bien que semblables dans leur principe, les deux sources présentent quelques différences. La source d'antimoine fonctionne à 870 K environ (pression de vapeur de 1 Pa), la vapeur se crée par sublimation du métal (pureté 99,999%, $T_{\text{fusion}} = 904$ K) et est émise par un orifice orienté dans l'axe du jet d'agrégats. Le creuset est donc muni d'un couvercle qui est surchauffé de 100 K pour éviter toute recondensation. La source d'argent fonctionne à environ 1370 K (pression de vapeur de 1 Pa), la vapeur est créée à partir du métal fondu (pureté 99,99%, $T_{\text{fusion}} = 1234$ K). Elle ne possède pas de couvercle et la vapeur est émise orthogonalement au jet de gaz neutres. Du fait de la température plus élevée, le corps de source a été équipé d'un circuit de refroidissement à l'eau.



La source à condensation gazeuse d'agrégats d'antimoine



La source à condensation gazeuse d'agrégats d'argent

Dans les source s'opèrent des processus de nucléation et de croissance d'agrégats en phase gazeuse. Nous pouvons en esquisser un schéma simple, sans prétendre rivaliser avec les nombreuses études quantitatives et détaillées consacrées à ce sujet, dont par exemple le traitement cinétique de S.H.Bauer et D.J.Frurip [BAUE77]. Ces processus dépendent de quatre temps caractéristiques, τ_1 , τ_2 , τ_{diss} et T . τ_1 est le temps séparant deux collisions entre atomes ou entre un agrégat et un atome. τ_2 est le temps séparant deux collisions entre un agrégat et un atome du gaz porteur. τ_{diss} est le temps de vie du dimère. T est le temps total passé à croître, c'est-à-dire dans la source. Pour qu'un agrégat grossisse, il faut qu'il subisse suffisamment de collisions stabilisantes pendant son temps de séjour dans la zone de croissance, soit $\tau_2 < (\tau_1, \tau_{\text{diss}}) \ll T$. Nous disposons pour cela de plusieurs paramètres de contrôle : la température du creuset influe directement sur τ_1 , la pression des gaz porteurs sur τ_2 et le diamètre de la buse de sortie sur T .

- Plus le mélange de gaz inerts est riche en gaz léger, moins les collisions sont thermalisantes, moins l'énergie de liaison des édifices formés peut être évacuée et plus les agrégats sont petits.

- De la même manière, le mélange doit avoir une pression minimale pour que la vapeur métallique soit refroidie et qu'il y ait condensation. Augmenter la pression revient alors à augmenter la taille des agrégats grâce à une thermalisation efficace, tout en réduisant la proportion de vapeur métallique, donc le nombre de collisions entre réactants et le flux d'agrégats. Si la pression de gaz inerte est trop grande, la vapeur métallique est si diluée que peu d'agrégats se forment.

- Plus l'orifice de sortie est grand, plus le débit de l'écoulement est élevé, moins il y a de collisions et plus les agrégats sont petits.

- Plus le four est chaud, plus la proportion de vapeur métallique est grande dans le mélange, plus les agrégats sont gros. Ceci s'accompagne aussi d'une augmentation du flux global de la source.

$\langle n \rangle$	$\varnothing_{\text{buse}}$ (mm)	P_{He} (Pa)	P_{Ar} (Pa)
4	3	0	0
90	2	1600	0
300	2	700	350
500	1,6	800	400
800	1,4	800	400
1500	0,8	800	400

Tableau des paramètres de source pour l'antimoine

Le flux maximum atteint par la source d'antimoine équivaut au dépôt d'une monocouche atomique en 10 secondes, de l'ordre de 1.10^{18} atomes. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Le flux minimum mesurable vaut $1,7.10^{16}$ atomes. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ environ, soit le dépôt d'une monocouche atomique en 10 minutes, limite au dessous de laquelle la sensibilité de la mesure de flux massique devient trop faible. Ces valeurs sont comparables pour la source d'argent. La taille moyenne des agrégats formés dans une source à condensation gazeuse varie de la centaine à quelques milliers d'atomes par agrégat. Il est aussi possible, en n'introduisant pas de gaz inerte, de faire fonctionner ces sources en régime de jet moléculaire. Pour l'antimoine, il faut noter que cela produit une vapeur de tétramères, composant majoritaire de la vapeur issue du solide.

2) Caractérisation

Le jet d'agrégats sortant de la source est caractérisé en termes de distribution en tailles, à l'aide de la technique de spectrométrie de masse par temps de vol, et de flux, à l'aide d'une balance à quartz.

2-a) Spectrométrie de masse

Le principe de la spectrométrie de masse par temps vol est le suivant : les agrégats sont accélérés dans un champ électrique uniforme. L'accélération subie est fonction du rapport entre q , la charge de l'agrégat, et m , sa masse. L'ion créé effectue ensuite un trajet rectiligne en vol libre, sans subir de force extérieure. Le temps de ce trajet dépend de l'accélération initiale subie, donc du rapport q/m : les agrégats sont triés en fonction de ce rapport à leur arrivée sur le détecteur.

Les agrégats sont électriquement neutres en sortie de source. Pour pouvoir les accélérer dans les champs électrostatiques, nous devons les ioniser. Lors de l'enregistrement d'un spectre de masse, l'ionisation sert de temps de référence, elle doit donc s'effectuer de manière pulsée, au moyen d'un laser ou d'un canon à électrons. La détection doit être synchrone, elle s'effectue sur un analyseur multicanal de type LeCroy 9350M digital. Pour l'ionisation, nous utilisons un laser eximère ArF (ou KrF) en impulsions, d'énergie 6,42 eV (5 eV pour KrF) par photon. Afin d'éviter la multi-ionisation et la fragmentation des ions, pour reproduire aussi fidèlement que possible la distribution des agrégats neutres, le flux de photons doit être atténué. Le vide dans le temps de vol est de 10^{-6} Pa.

La résolution d'un spectromètre de masse par temps de vol est limitée par deux phénomènes : la défocalisation spatiale due à l'extension spatiale de la zone d'ionisation et la défocalisation énergétique due à la dispersion initiale de vitesse des ions. De ces effets résulte une dispersion du temps d'arrivée des ions d'une masse donnée sur le détecteur. Au delà d'une certaine valeur, les ions de tailles successives arrivent en même temps : le spectre n'est plus résolu.

Le système d'accélération électrostatique en configuration dite de Wiley-MacLaren [WILE55] permet de remédier en partie à ces problèmes. Il consiste en un ajustement de deux champs électrostatiques uniformes d'accélération, afin de compenser les effets de défocalisation. Le champ dans la première zone, la zone d'ionisation, est de faible amplitude,

de manière à ce que deux agrégats spatialement distincts lors de leur ionisation (à cause de l'étendue du faisceau laser) subissent une accélération initiale similaire. Le champ dans la seconde zone, la zone d'accélération, apporte la majeure partie de l'énergie cinétique et permet de réduire l'importance de la dispersion de vitesse initiale dans la distribution de vitesse finale. Bien que les corrections des défocalisations spatiale et énergétique soient couplées et contradictoires, un compromis peut conduire à augmenter sensiblement la résolution. En 1955, en introduisant leur système à deux champs, W.C.Wiley et I.H.McLaren ont obtenu des spectres résolus pour des masses au delà de 100 uma, à comparer à la résolution jusqu'alors limitée aux masses de 75 uma des systèmes à un champ. La technologie actuelle permet d'obtenir la résolution isotopique sur les pentamères et les heptamères d'argent (au delà de 540 uma) [TIGN00].

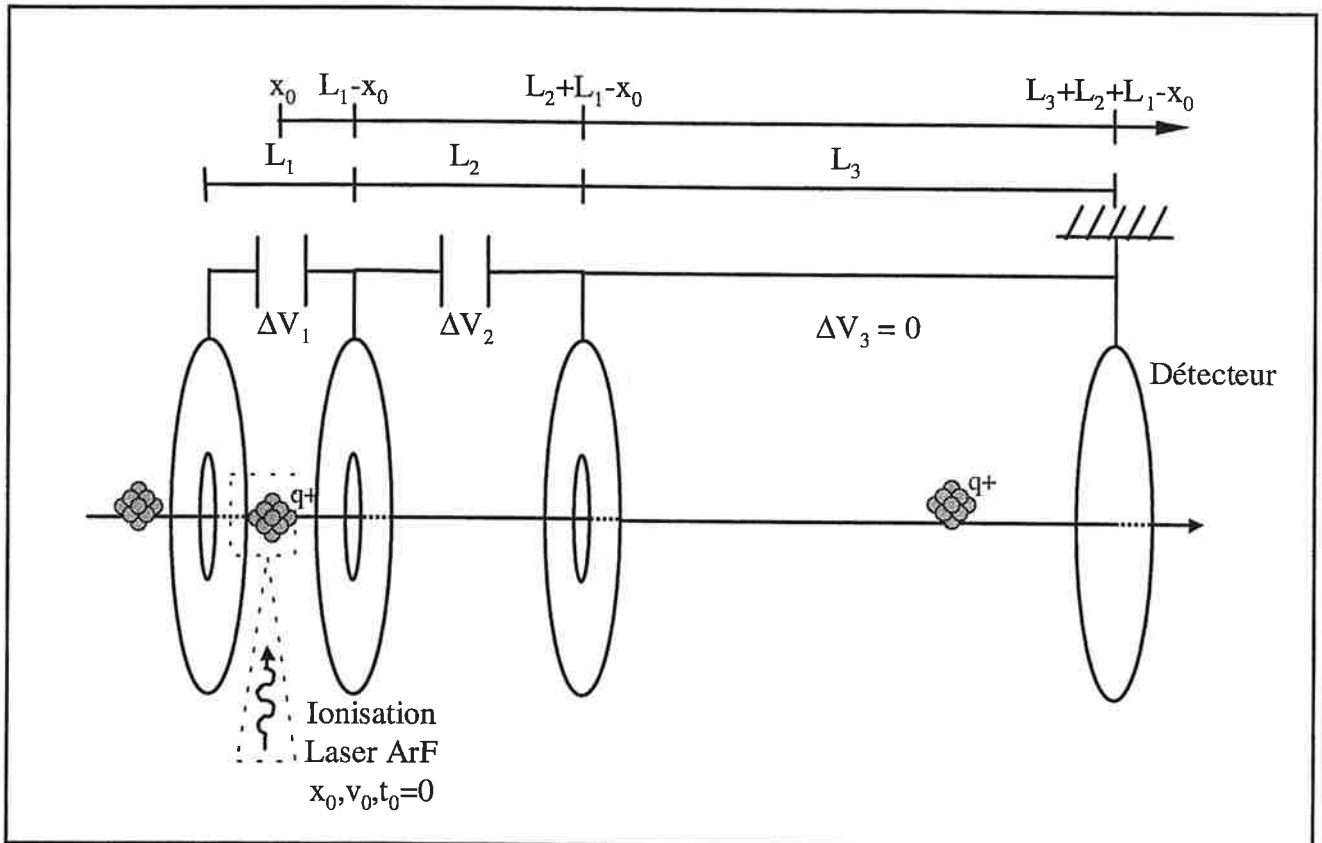
Il est possible d'améliorer encore la résolution par l'utilisation d'un réflectron [MAMY73], ou miroir électrostatique. Il permet de compenser très largement la défocalisation énergétique à l'intérieur d'un même paquet d'ions de masse donnée. Il utilise un champ électrostatique pour réfléchir le faisceau d'ions et replier le trajet sur lui-même. L'utilisation d'un réflectron permet d'augmenter encore la résolution, théoriquement jusqu'à $m/\Delta m \sim 150000$ [BERG89].

2-a-i) Calcul du temps de vol

Nous considérons que le vol libre est obtenu grâce à une troisième paire de plaques, mises à la masse, et nous posons :

- e la valeur absolue de la charge électrique de l'électron
- M_0 la masse d'un atome composant l'agrégat
- n le nombre d'atomes qui composent l'agrégat
- x_0 la position de l'agrégat sur l'axe (Ox) au moment de l'ionisation
- v_0 la composante selon l'axe (Ox) de la vitesse de l'agrégat au moment de l'ionisation
- x_i et v_i la position et la vitesse de l'agrégat au sortir de la $i^{\text{ème}}$ paire de plaques électrostatiques
- t_i le temps écoulé dans la $i^{\text{ème}}$ paire de plaques
- E_i le champ électrique dans la $i^{\text{ème}}$ paire de plaques
- F_i et a_i la force et l'accélération subies dans la $i^{\text{ème}}$ paire de plaques

- q le nombre d'électrons éjectés par le laser
- ΔV_i la différence de potentiel dans la $i^{\text{ème}}$ paire de plaques
- L_i la longueur de la $i^{\text{ème}}$ paire de plaques
- T_{TOF} le temps de vol : le temps écoulé entre l'ionisation et la détection
- \mathbf{u} est un vecteur unitaire orienté selon l'axe (Ox)



Définition des paramètres géométriques du spectromètre de masse par temps de vol

Les trois systèmes de plaques sont équivalents, en utilisant la relation fondamentale de la dynamique, nous avons :

$$\mathbf{F}_i = q \cdot e \cdot \mathbf{E}_i = m \cdot \mathbf{a}_i$$

L'accélération subie est donc :

$$\mathbf{a}_i = \frac{q \cdot e \cdot \Delta V_i}{n \cdot M_0 \cdot L_i} \mathbf{u}$$

Par intégration, puisque $a = \frac{dv}{dt} = \frac{d^2x}{dt^2}$, nous obtenons :

$$x_i = \int_{t_{i-1}}^{t_i} dt \int_{t_{i-1}}^{t_i} a_i \cdot dt = \int_{t_{i-1}}^{t_i} (v_{i-1} + a_i \cdot (t_i - t_{i-1})) dt = \frac{1}{2} \cdot a_i \cdot (t_i - t_{i-1})^2 + v_{i-1} \cdot (t_i - t_{i-1}) + x_{i-1}$$

Connaissant les valeurs initiales x_0 et v_0 , nous pouvons déduire successivement les valeurs de v et de t pour chaque paire de plaques. Le temps de vol total est la somme des temps de vol entre les différentes paires de plaques : $T_{TOF} = t_1 + t_2 + t_3$, ce qui donne :

$$T = \frac{v_0 \cdot L_1 \cdot n \cdot M_0}{q \cdot e \cdot \Delta V_1} \left(-1 + \left(1 + \frac{2q \cdot e \cdot \Delta V_1}{n \cdot M_0 \cdot L_1 \cdot v_0^2} \cdot (L_1 - x_0) \right)^{\frac{1}{2}} \right) + \frac{v_0 \cdot L_2 \cdot n \cdot M_0}{q \cdot e \cdot \Delta V_2} \left(\left(1 + \frac{2q \cdot e \cdot \Delta V_1}{n \cdot M_0 \cdot L_1 \cdot v_0^2} \cdot (L_1 - x_0) + \frac{2q \cdot e \cdot \Delta V_2}{n \cdot M_0 \cdot v_0^2} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(1 + \frac{2q \cdot e \cdot \Delta V_1}{n \cdot M_0 \cdot L_1 \cdot v_0^2} \cdot (L_1 - x_0) \right)^{\frac{1}{2}} \right) + \frac{L_3}{\left(v_0^2 + \frac{2q \cdot e \cdot \Delta V_1}{n \cdot M_0 \cdot L_1} \cdot (L_1 - x_0) + \frac{2q \cdot e \cdot \Delta V_2}{n \cdot M_0} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

A partir de cette expression du temps de vol T , la résolution du système d'équations $\frac{\partial T}{\partial x_0} = 0$ et $\frac{\partial T}{\partial v_0} = 0$ permet de connaître les valeurs des tensions à appliquer au Wiley-MacLaren pour obtenir la résolution optimale.

Puisque $\frac{n}{q} \cdot M_0$ ($\approx 10^{-27}$ kg) \ll $n \cdot v_i^2 / e \cdot \Delta V_i$ ($\approx 10^{19}$ kg), avec quelques modifications

nous pouvons effectuer un développement limité de $(1 \pm \frac{n}{q} \cdot M_0)^{\pm 1/2}$ en puissances de M_0 .

Nous obtenons finalement :

$$T = a + b \cdot \left(\frac{n}{q} \cdot M_0 \right)^{\frac{1}{2}} + c \cdot \left(\frac{n}{q} \cdot M_0 \right) + d \cdot \left(\frac{n}{q} \cdot M_0 \right)^{\frac{3}{2}} + \varepsilon \left(\left(\frac{n}{q} \cdot M_0 \right)^{\frac{5}{2}} \right)$$

Avec : - a une constante phénoménologique due au montage expérimental

$$\begin{aligned}
 - b &= \left(\frac{2 \cdot (L_1 - x_0) \cdot L_1}{e \cdot \Delta V_1} \right)^{\frac{1}{2}} + L_2 \cdot \left(\frac{2}{e \cdot \Delta V_2} \right)^{\frac{1}{2}} + L_3 \cdot \left(\frac{1}{2e \cdot (\Delta V_2 + \Delta V_1 \cdot (1 - \frac{x_0}{L_1}))} \right)^{\frac{1}{2}} \\
 - c &= - \frac{L_1 \cdot v_0}{e \cdot \Delta V_1} \\
 - d &= v_0^2 \cdot \left(\frac{1}{L_1 - x_0} \cdot \left(\frac{L_1}{2e \cdot \Delta V_1} \right)^3 \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{L_2 \cdot v_0^2}{2e \cdot \Delta V_2} \cdot \left(\frac{L_1}{2e \cdot \Delta V_1 \cdot (L_1 - x_0)} \right)^{\frac{1}{2}} \\
 &\quad - \frac{L_3 \cdot v_0^2}{2} \cdot \left(\frac{L_1}{2e \cdot (L_1 \cdot \Delta V_2 + \Delta V_1 \cdot (L_1 - x_0))} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{L_2 \cdot v_0^2}{2e \cdot \Delta V_2} \cdot \left(\frac{L_1}{2e \cdot (L_1 \cdot \Delta V_2 - \Delta V_1 \cdot (L_1 - x_0))} \right)^{\frac{1}{2}}
 \end{aligned}$$

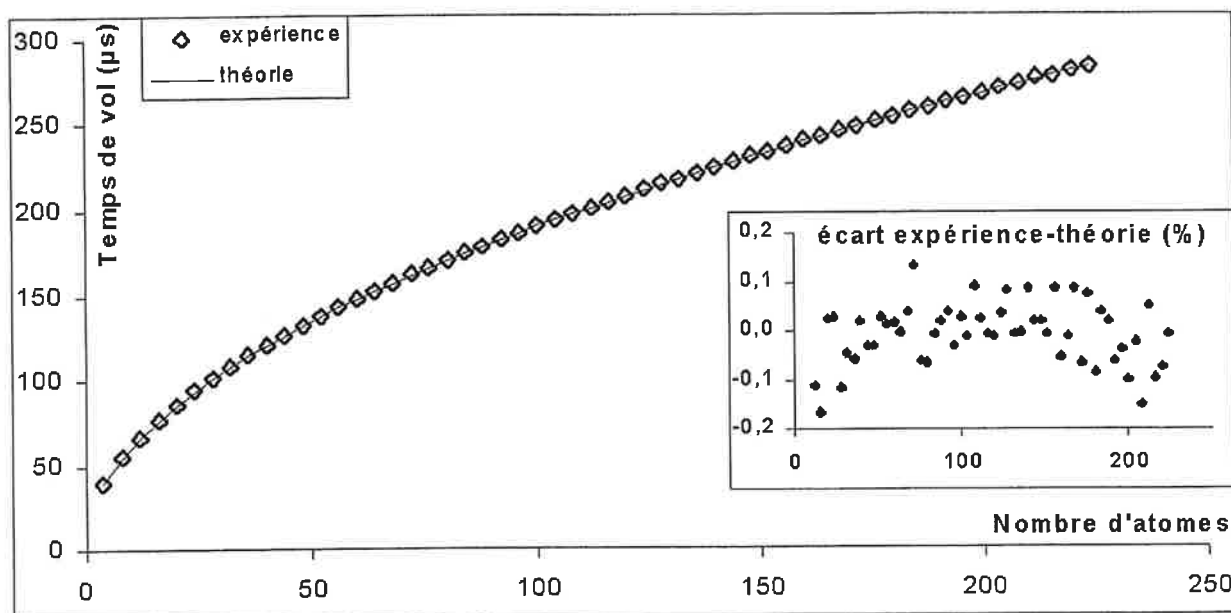
2-a-ii) Spectres de masse

En pratique, seule la variation du temps de vol en fonction de la racine de la masse est

utilisée : $T \sim a + b \cdot \sqrt{\frac{n}{q}} \cdot M_0$. La correction d'ordre 1, proportionnelle à M_0 , et les suivantes

ont une faible importance, de l'ordre de 1%. Il faut cependant ajuster la formule générale sur les temps expérimentaux pour évaluer la valeur moyenne de la distribution de vitesse initiale, celle des agrégats neutres : v_0 .

En ajustant les équations du temps de vol à un spectre de masse où les tailles sont résolues, nous pouvons estimer la valeur de v_0 . Elle vaut environ $105 \pm 10 \text{ m.s}^{-1}$, ce qui implique que l'énergie cinétique est de $0,63 \pm 0,12 \text{ eV}$ pour un agrégats de 90 atomes, $3,5 \pm 0,7 \text{ eV}$ pour un agrégat de 500 atomes ou encore $10,5 \pm 2 \text{ eV}$ pour un agrégat de 1500 atomes. L'énergie cinétique peut ainsi atteindre une valeur non négligeable. Mais, si nous supposons qu'elle est répartie de manière égale entre tous les atomes de l'édifice, nous obtenons une énergie par atome de $7 \pm 1,3 \text{ meV}$. La faiblesse de cette énergie, en comparaison de l'énergie de liaison d'un atome dans l'agrégat ($7 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ contre $1,35 \text{ eV}$ pour Sb_4), nous permet d'effectuer un dépôt à faible énergie sur le substrat et de prévenir toute fragmentation [BREC95].



Temps de vol d'agrégats d'antimoine et leur loi mathématique en racine de M

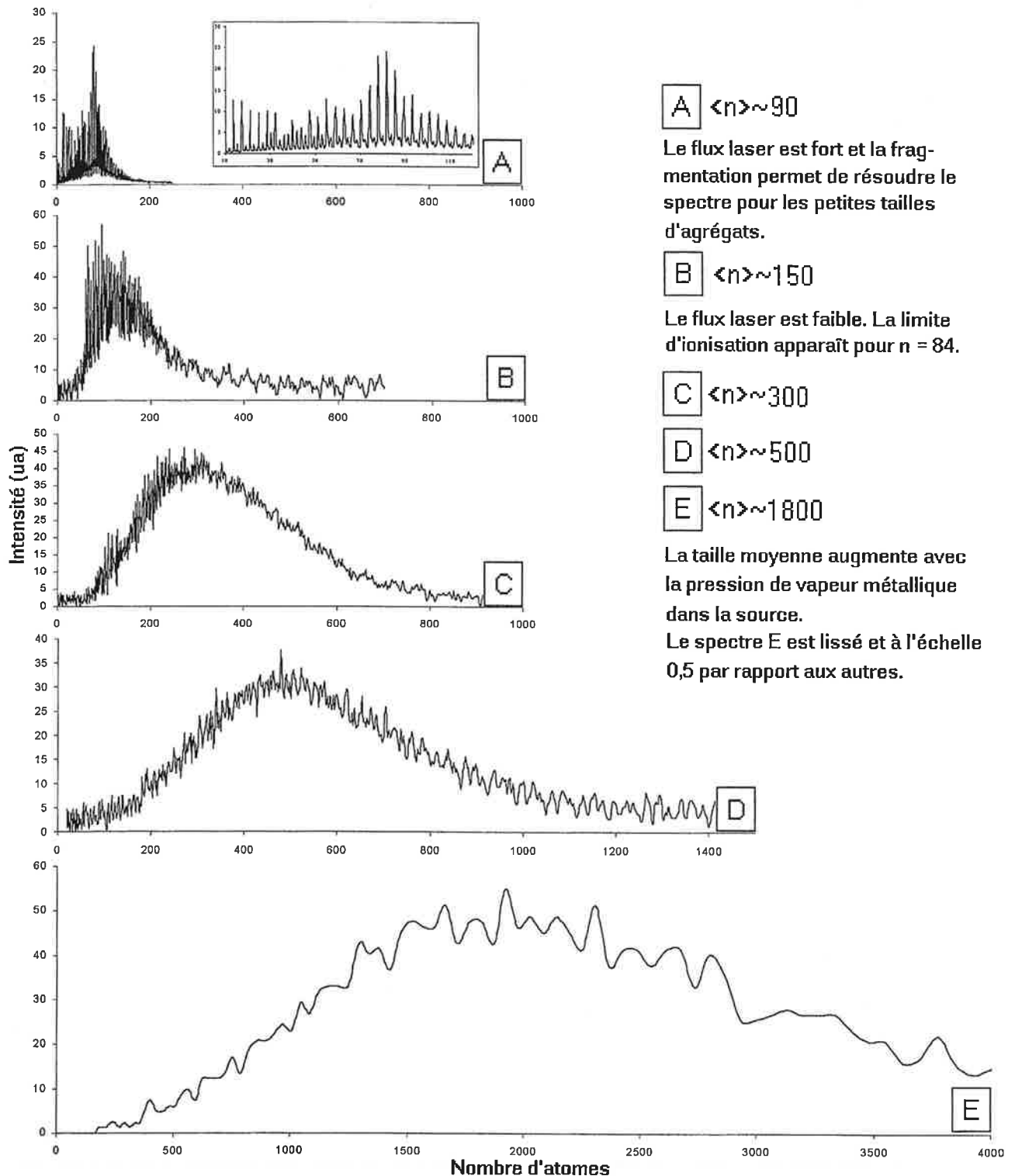
A partir des spectres, nous pouvons faire quelques remarques :

- Les maximums d'intensité correspondent à des agrégats Sb_{4n} . La vapeur d'antimoine est essentiellement constituée de tétramères : ils constituent donc la brique élémentaire des agrégats. Une petite fraction de la vapeur est constituée de dimères, ce qui explique les pics moins intenses que l'on voit à mi chemin entre deux maximums, correspondants à des agrégats Sb_{4n+2} .

- Lorsque le flux laser est faible, en l'absence de fragmentation, le premier pic d'intensité correspond à Sb_{84} . En effet, le potentiel d'ionisation décroît lorsque le rayon des agrégats croît et les petits agrégats ne peuvent être ionisés avec un photon d'énergie 6,42 eV. Le premier potentiel d'ionisation accessible est celui de l'agrégat de 84 atomes.

- Les spectres obtenus avec un flux laser faible sont représentatifs des distributions des agrégats neutres que nous déposons sur les surfaces. Ces distributions sont relativement larges. Si $\langle n \rangle$ est la valeur moyenne de la taille des agrégats, nous trouvons en effet des agrégats de tailles $\langle n \rangle \pm \langle n \rangle / 2$ en quantité importante dans les spectres. Cette largeur de distribution sera sous entendue dans toute la suite, lorsque nous parlerons du dépôt d'agrégats de taille $\langle n \rangle$.

- La source à condensation gazeuse d'antimoine nous permet de faire varier $\langle n \rangle$ de 90 à 2000 grâce à l'ajustement des paramètres de contrôle expérimentaux que constituent la composition des gaz porteurs et le diamètre de la buse de sortie.



Spectres de masse pour différentes distributions d'agrégats d'antimoine

2-b) Balance à quartz

C'est une Maxtek Inc. TM-200 montée sur un soufflet rétractable, elle peut ainsi être placée juste devant les échantillons. Cela permet de mesurer le flux massique, donc le flux d'agrégats neutres, à l'endroit du dépôt, situé à 1,5 m de la source, sous un vide de 10^{-7} Pa.

Une balance à quartz fonctionne selon le même principe qu'un ressort dont une extrémité est immobile : son mode propre de vibration dépend de la masse fixée à l'extrémité libre. Si de la matière est ajoutée sur l'une des faces, cela affecte la fréquence de vibration. Nous pouvons caractériser le flux massique sur le substrat à partir de la variation de fréquence de vibration du cristal avant et après son exposition au jet de matière durant un temps donné. Concrètement, la balance mesure la masse déposée sur une pastille de quartz de 2,5 millimètres de diamètre. Cette mesure correspond donc à des kg.m^{-2} , que nous pouvons convertir en atomes.m^{-2} ou en nanomètres équivalents en connaissant la densité du matériau.

La matière déposée peut être mesurée en mètres ou en nanomètres, comme l'épaisseur équivalente e , mais elle est souvent exprimée en monocouches et est alors nommée le taux de couverture, θ . Une monocouche (symbole MC) est définie comme étant la quantité de matière équivalente à l'épaisseur. C'est alors une valeur sans unité. Cette définition reste assez vague, il convient de l'explicitier un peu plus : la couche de dépôt en question est-elle constituée d'agrégats ou d'atomes ? Est-elle cristallisée ?

Nous considérons que cette monocouche est constituée des atomes composant les agrégats déposés dans un arrangement identique à celui du matériau massif. Elle correspond à une certaine épaisseur du matériau, qui s'exprime alors :

$$1 \text{ monocouche} \equiv d_{\text{at}} = \left(\frac{3}{4} \cdot \frac{A \cdot M}{\pi \cdot n} \right)^{\frac{1}{3}}$$

- Où :
- n est la densité massique du matériau en kg/m^3
 - A est le numéro de masse d'un atome
 - $M = 6,67 \cdot 10^{-27}$ kg est la masse d'un nucléon

d_{at} correspond à une distance atomique moyenne, définie par rapport à la densité du solide en supposant que chaque atome occupe un cube de volume $v = d_{\text{at}}^3$. Ainsi, le nombre

d'atomes par unité de surface dans une monocouche est $N_{at} = d_{at}^{-2}$, soit $N_{at} \cdot S$ atomes sur une surface S . De la même manière, pour les tailles d'agrégats élevées (à partir d'une cinquantaine d'atomes), le rayon d'un agrégat est extrapolé de la densité du solide : 33 atomes d'antimoine ou 59 atomes d'argent occupent un volume de 1 nm^3 .

Elément	Densité (kg/m^3)	Densité (atomes/ nm^3)	Numéro de masse atomique	Epaisseur équivalente à 1 MC (nm)	Nombre d'atomes par m^2
Sb	$6,62 \cdot 10^3$	32,7	121,75	0,308	$1,05 \cdot 10^{19}$
Ag	$10,5 \cdot 10^3$	58,6	107,87	0,254	$1,55 \cdot 10^{19}$
Te	$6,24 \cdot 10^3$	29,4	127,60	0,319	$0,98 \cdot 10^{19}$

La définition de la monocouche est arbitraire, elle varie suivant le système considéré. Pour les systèmes en épitaxie, certains auteurs utilisent le rayon atomique du substrat plutôt que celui de l'adsorbat. Pour les dépôts d'agrégats, en tant que dépôt de « super atomes », le rayon des agrégats est employé à la place du rayon atomique.

Une balance à quartz ne donne cependant pas une mesure absolue du flux de matière. En effet, il faut pondérer la mesure par un coefficient de collage. Le matériau à déposer ne colle pas forcément de la même manière sur le quartz, sur lui-même ou sur le substrat. Comme nous déposons des agrégats de différentes tailles, le collage peut aussi varier en fonction de ce paramètre.

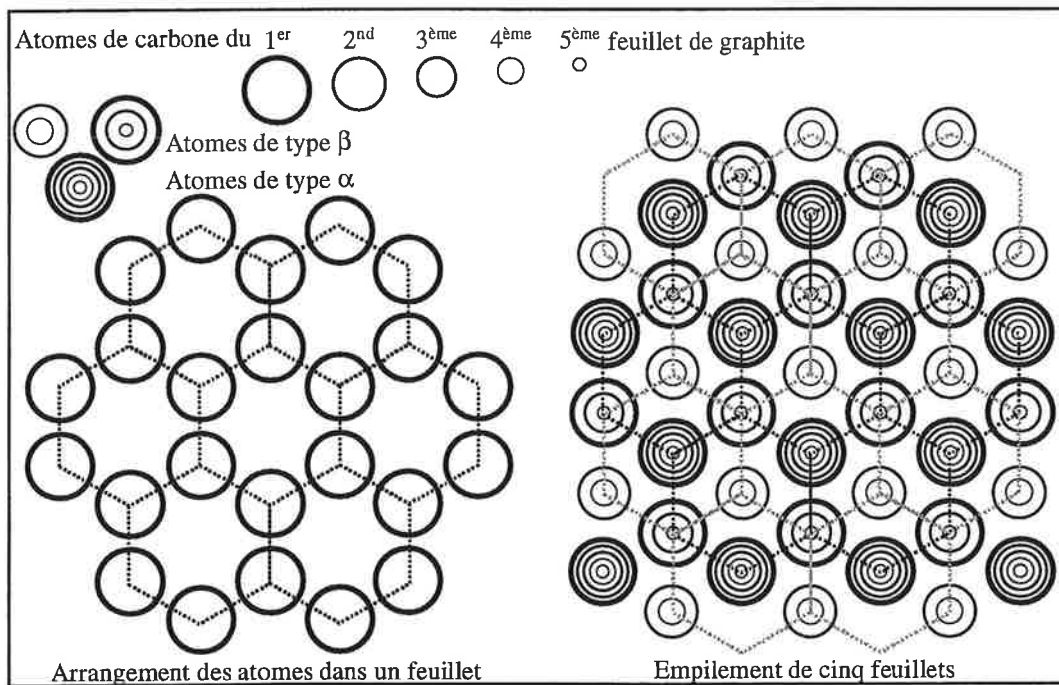
Pour calibrer la balance à quartz, nous avons donc effectué des mesures de rétrodiffusion de Rutherford (acronyme anglais Rutherford Back Scattering : RBS), technique de bombardement sensible à la quantité et à la nature chimique des éléments composant la cible. Elles ont porté sur des dépôts d'agrégats d'antimoine de différentes tailles moyennes effectués sur des substrats de carbone amorphe. Sur ce dernier, les agrégats de petites tailles collent moins bien que les gros. La proportion entre les taux de couverture mesurés sur le substrat par RBS et sur le quartz par la balance, donc la proportion entre les coefficients de collage sur les deux substrats, passe de 25% pour Sb_4 à 50% pour Sb_{90} et presque 100% pour Sb_{300} et les tailles supérieures. En supposant que le coefficient de collage sur la pastille de la

balance à quartz est de 100%, puisqu'il s'agit du collage de l'antimoine sur de l'antimoine (la pastille est initialement en or et se recouvre d'antimoine après quelques dépôts), la variation observée est due à la variation du collage des agrégats sur le carbone amorphe.

Cet étalonnage n'est cependant valable que pour le couple antimoine sur carbone amorphe. Pour les substrats de graphite, nous avons gardé ces valeurs, pensant que la similitude des deux surfaces ne conduit pas à une « trop » grande différence. Le carbone amorphe et le graphite sont en effet constitués en majorité d'atomes de carbone d'hybridation sp^2 . Pour les dépôts d'agrégats d'argent, aucune mesure n'a été effectuée, les mesures de flux et de taux de couverture indiquées dans cet ouvrage ne sont donc qu'indicatives et un étalonnage du taux de collage reste à faire.

3) Echantillons

La surface principalement utilisée dans ce travail est le graphite pyrolytique hautement orienté, HOPG en anglais, dans la direction (0001) selon la notation (h k -(h+k) l) en vigueur pour les réseaux hexagonaux. Les dimensions (largeur x longueur x épaisseur) des différents monocristaux utilisés, achetés dans le commerce, sont de 6x10x2, 10x10x2 ou 15x6x2 millimètres.



Structure cristalline du graphite

Le graphite est un cristal de structure lamellaire dont les plans, composés d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone, sont empilés selon la direction (Oz) et faiblement liés entre eux par une force de Van der Waals [WALL47]. Chaque plan est décalé par rapport au précédent de telle manière qu'un atome soit au dessus du centre de chaque hexagone inférieur.

A l'intérieur de chaque plan, il existe deux types de sites non équivalents. Les atomes des sites α sont au dessus et au dessous d'un autre atome tandis que ceux de site β sont au dessus et au dessous du centre d'un hexagone.

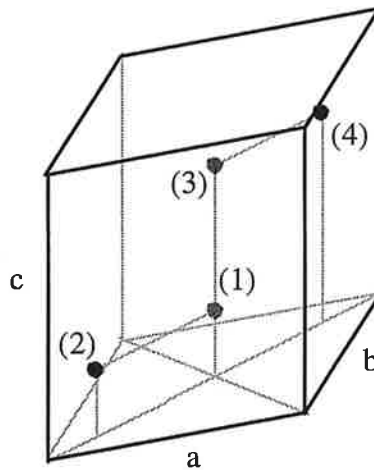
En termes cristallographiques, le HOPG est un réseau hexagonal. Les vecteurs \mathbf{a} et \mathbf{b} ont une longueur de 0,246 nm et font un angle de $2\pi/6$, le vecteur \mathbf{c} est long de 0,680 nm et fait un angle de $2\pi/4$ par rapport aux deux autres. La maille comporte 4 atomes dont les coordonnées sont :

$$(1) : 1/2.\mathbf{a} + 1/2.\mathbf{b} + 1/4.\mathbf{c}$$

$$(2) : 1/6.\mathbf{a} + 1/6.\mathbf{b} + 1/4.\mathbf{c}$$

$$(3) : 1/2.\mathbf{a} + 1/2.\mathbf{b} + 3/4.\mathbf{c}$$

$$(4) : 5/6.\mathbf{a} + 5/6.\mathbf{b} + 3/4.\mathbf{c}$$



Atome de type α ●

Atome de type β ●

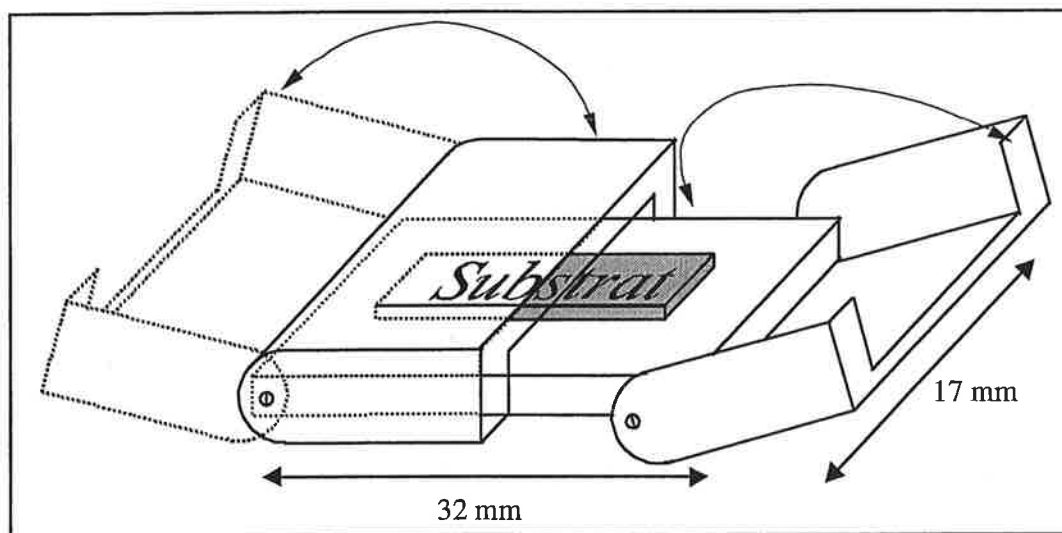
Maille du graphite

Pour étudier la diffusion de particules sur de grandes distances et les phénomènes de nucléation homogène, il faut pouvoir négliger l'interaction des espèces diffusantes avec le substrat. A ce titre, le graphite orienté, avec sa faible interaction entre plans et ses grandes terrasses de plusieurs micromètres carrés, est un système modèle. Encore faut-il que ces terrasses soient exemptes de défauts ponctuels, tels que les lacunes ou les défauts interstitiels, ou du moins que leur nombre soit réduit au minimum.

C'est pour ces raisons que beaucoup d'études ont porté sur la préparation des surfaces de graphite. Métois et collègues [METO78] en particulier, en utilisant la technique de décoration des défauts lors du dépôt d'atomes d'or, ont montré sa sensibilité aux ions du vide résiduel, aussi rares qu'ils puissent être. L'instrumentation de l'ultra vide génère en particulier de multiples sources d'ions, dont les têtes de jauge et les pompes ioniques sont les plus

courantes. Il ressort de leurs travaux qu'un clivage sous vide sans étuvage conduit, pourvu que toutes les sources d'ions soient éliminées, à une propreté équivalente à un clivage à l'air et un étuvage à 800 K pendant 5 heures. Nous avons opté pour une préparation comparable à la seconde solution. Les échantillons sont clivés à l'air avec du ruban adhésif, de manière à être le plus lisse possible, puis introduits dans un sas et ensuite dans la chambre de transfert, sous un vide de quelques 10^{-7} Pa, où ils sont chauffés à un minimum de 800 K pendant quelques dizaines d'heures. Une fois refroidies, les surfaces sont prêtes pour recevoir le dépôt. Les surfaces de graphite ainsi préparées seront par la suite appelées graphites « standards ». L'imagerie de ces surfaces par STM nous apprend que la densité de défauts ponctuels, lacunes ou interstitiels, est au plus de un par micromètre carré, malgré une dispersion conséquente d'une préparation à l'autre.

La sensibilité des échantillons à leur environnement, c'est-à-dire aux caractéristiques du vide résiduel, est l'une des grandes difficultés de ce type d'expériences. Par exemple, à cause de l'effet contaminant des ions résiduels, les jauges de mesures de la pression doivent être hors service dès que l'échantillon est en place. La qualité du vide au moment du dépôt n'est connue qu'approximativement. C'est l'une des causes conduisant à une dispersion inévitable des résultats.



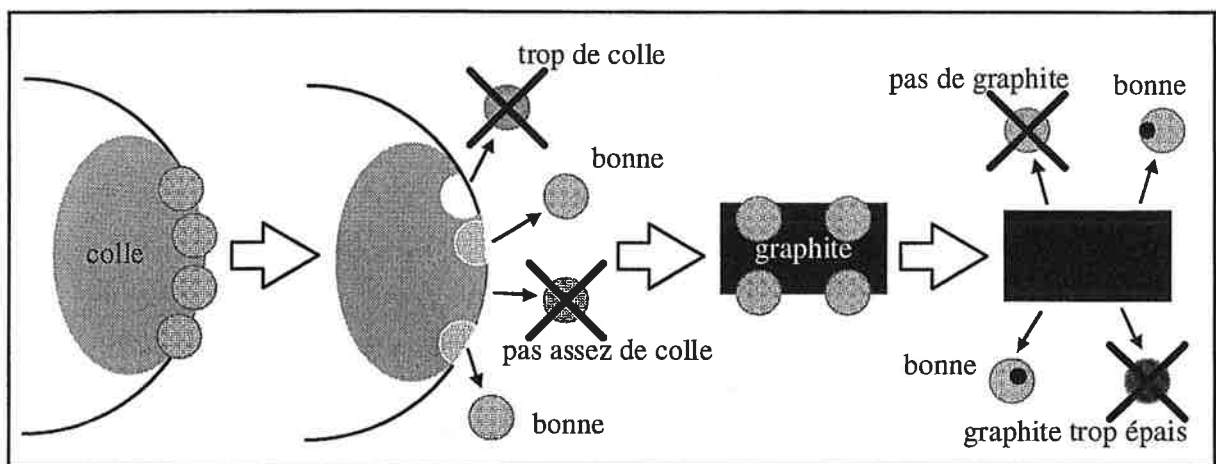
Porte échantillon doté d'un cache rabattable

Pour certaines expériences, nous avons fabriqué des portes échantillons spécifiques. Ils sont dotés de deux capots rabattables permettant de cacher, ou non, chaque moitié de l'échantillon. Cela permet de comparer les dépôts pour deux tailles d'agrégats ou deux taux de

couverture différents sur un substrat aux caractéristiques identiques et de s'affranchir ainsi des variations de propreté des surfaces. Nous verrons que le cache est efficace pour éviter la pollution des surfaces par les ions.

Les portes échantillons ont été étudiés pour être compatibles avec tous les instruments disponibles in situ, en particulier avec le transfert sous vide vers le microscope STM/AFM. Dans le cas des transferts vers les microscopes électroniques en transmission, les surfaces de graphite sont sorties à l'air. Nous collons les grilles de microscopies (Grilles SPI de diamètre 3 mm à quadrillage carré de 100 carreaux/mm) à l'aide de résine époxy à prise lente.

Nous commençons par allumer l'air conditionné, afin de garder la colle visqueuse le plus longtemps possible, pour qu'elle ne diffuse pas entre les barreaux des grilles de microscopie et les rende inutilisables. La résine et le durcisseur sont mélangés dans les proportions de 50/50. Nous appliquons un peu du mélange entre deux plaques de verre, que nous serrons l'une sur l'autre pour répartir la colle. La plaque où la colle est la mieux répartie et la moins épaisse est sélectionnée pour y déposer les grilles. Après quelques secondes, les grilles sont tirées et observées par transparence, pour vérifier que la colle se trouve uniquement sur les barreaux de la grille et non entre ceux-ci, sans quoi elles sont rejetées. Les grilles choisies sont ensuite appliquées délicatement sur l'échantillon, en évitant tout mouvement brusque, pour ne pas balayer la surface et ce qui s'y trouve. Quatre grilles sont déposées sur les bords de chaque graphite et l'ensemble est laissé à sécher pour vingt quatre heures. Lorsque la colle est sèche, nous « tirons » les grilles en espérant que des feuillets de graphite soient arrachés et qu'ils soient assez fins pour être transparents aux électrons.



Représentation schématique du collage des grilles de microscopie

B) Analyse physique et morphologique

1) Microscopies de champ proche

La microscopie de champ proche est une technique d'imagerie et de spectroscopie locale. Il en existe de nombreux types, mais tous ont en commun l'utilisation d'une pointe dont l'interaction locale avec la surface est utilisée pour former une image pixel par pixel, par balayage. Selon le principe d'excitation de la pointe et la grandeur physique mesurée, le mode d'imagerie s'appelle STM à hauteur constante, STM à intensité constante, AFM contact ou AFM non contact.

Le microscope que nous avons utilisé est un UHV STM/AFM Omicron accompagné d'une station de travail Scala (la pression y est de 10^{-7} Pa).

Un système de transfert sous vide (10^{-6} Pa) des échantillons permet de les observer sans remise à l'air, et donc d'observer si l'oxydation, la sulfuration ou toute autre réaction chimique avec les composants de l'atmosphère ont un effet sur la morphologie des objets.

1-a) La microscopie à balayage à effet tunnel

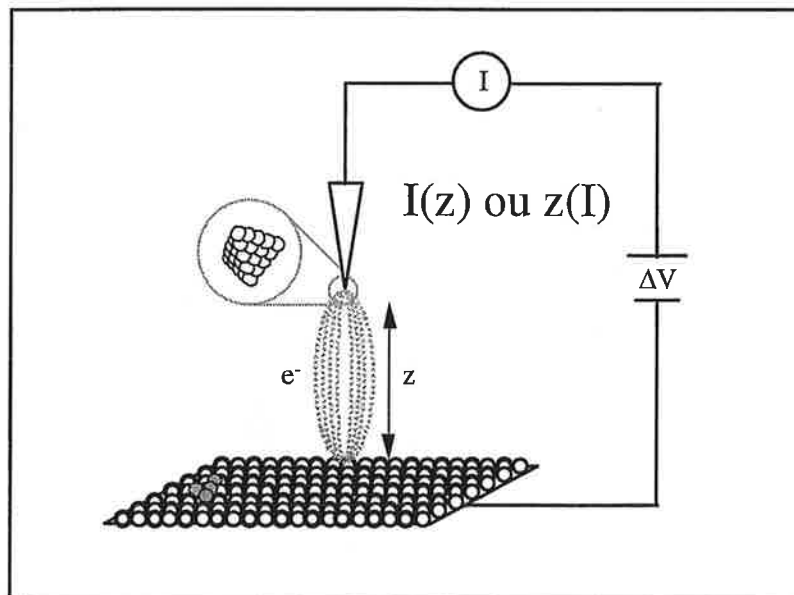
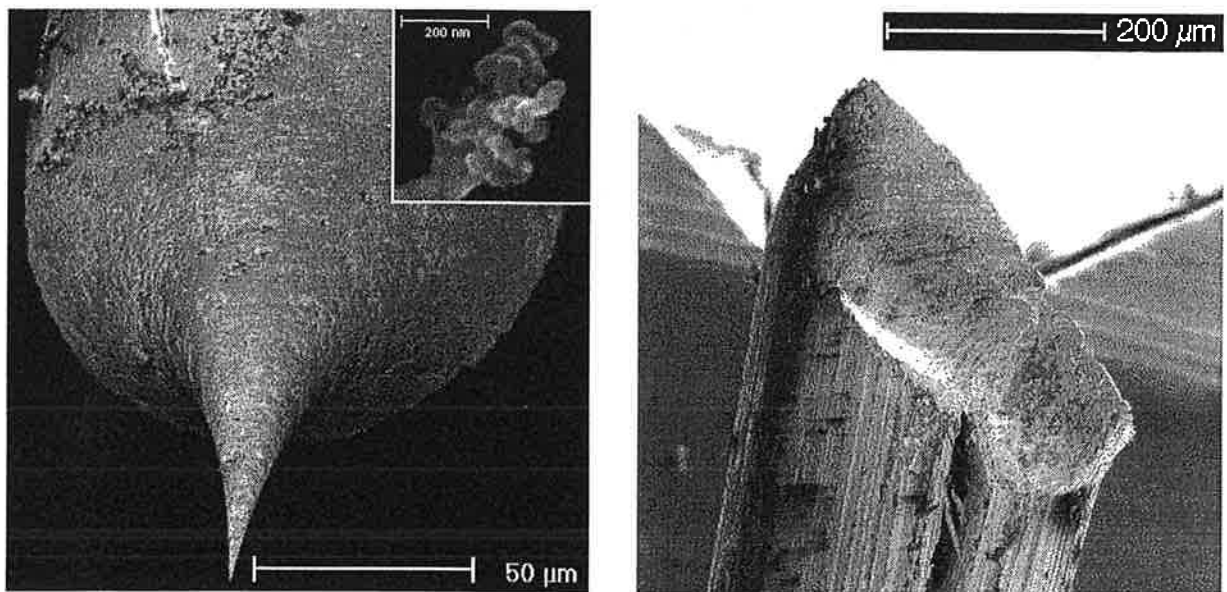


Schéma de principe du STM

De son nom anglais Scanning Tunneling Microscope, le STM utilise une pointe conductrice, le plus souvent de tungstène ou de platine iridié. Pour faire passer un courant par effet tunnel entre la pointe et la surface, la surface est polarisée. L'intensité du courant dépend de la distance entre la pointe et l'échantillon. De par son principe très simple, ce mode d'imagerie a été le premier à être mis au point. Il a valu le prix Nobel à G.Binning et H.Rohrer en 1986, en conjonction avec E.Ruska pour sa contribution au développement de la microscopie électronique.

Les pointes utilisées sont de plusieurs types, platine iridié coupées avec une pince ou tungstène, elles mêmes coupées à la pince ou affinées par attaque chimique. Les pointes de platine présentent l'avantage par rapport aux pointes de tungstène d'être moins oxydables, donc de fournir des images moins « bruiteuses », en revanche, elles sont très fragiles et se détériorent plus vite. Les pointes de tungstène fabriquées par voie chimique sont plus fines, et permettent ainsi d'obtenir une meilleure résolution, mais elles sont délicates à fabriquer et se détériorent aussi rapidement. C'est pourquoi, pour des raisons de simplicité, nous avons principalement utilisé des pointes de tungstène coupées à la pince, utilisables sur de plus longues périodes.



Pointes de STM

Une pointe fabriquée par attaque chimique (à gauche) est plus symétrique et beaucoup plus fine qu'une pointe simplement coupée avec une pince (à droite). L'encart montre l'extrémité de la pointe, dont la partie utile ne concerne que les quelques atomes situés tout au sommet (l'apex).

Une boucle électronique d'asservissement permet d'ajuster la distance entre la pointe et la surface de manière à garder constante la valeur du courant au cours de l'acquisition de l'image. Si la fréquence de cette boucle est élevée, la distance de la pointe à l'échantillon est ajustée de manière à réguler le courant autour de sa valeur de consigne. L'image obtenue est dite « à intensité constante ». Dans le cas contraire, une boucle lente donne une faible variation de hauteur de la pointe, dont l'intensité du courant est fonction. Une telle image est appelée « à hauteur constante ». Un transducteur piézoélectrique permet le positionnement fin, au dixième de nanomètre près dans les trois directions de l'espace, de la surface par rapport à la pointe et effectue le balayage de l'image.

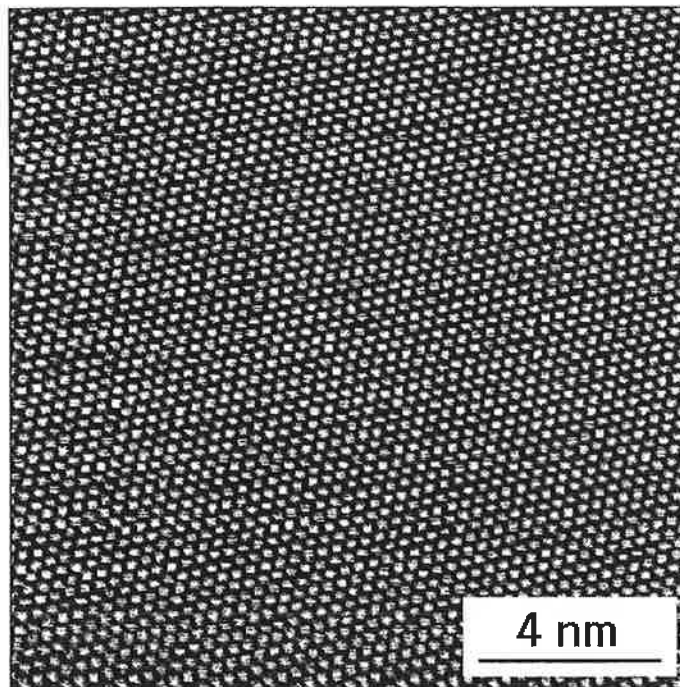


Image de STM à hauteur constante

Surface de graphite. Le courant de consigne est de 2,2 nA, la polarisation de 15 mV et la vitesse de balayage de 250 nm.s⁻¹.

Le mode d'imagerie à hauteur constante permet d'obtenir la résolution « atomique » sur des surfaces plates, conductrices et cristallines. Le terme atomique est ici à prendre avec précaution. C'est en fait le réseau périodique des électrons (ou des trous suivant la polarisation) pouvant atteindre la pointe par effet tunnel qui est observé, ce qui peut mener à des périodicités différentes de celle du réseau atomique à proprement parler. La morphologie des images peut ainsi changer en fonction de la tension appliquée, puisque cela abaisse ou élève la barrière de potentiel, donc les niveaux électroniques sondés. Si elles sont assez

minces et pourvu qu'elles reposent sur un substrat conducteur, certaines surfaces isolantes peuvent être aussi observées.

Ce mode d'imagerie est particulièrement adapté pour effectuer des images à fort grandissement, jusqu'à 50 nanomètres de largeur, sur des surfaces de faible rugosité, quelques nanomètres au maximum. La tension et l'intensité typiques sont de l'ordre du millivolt et du nanoampère.

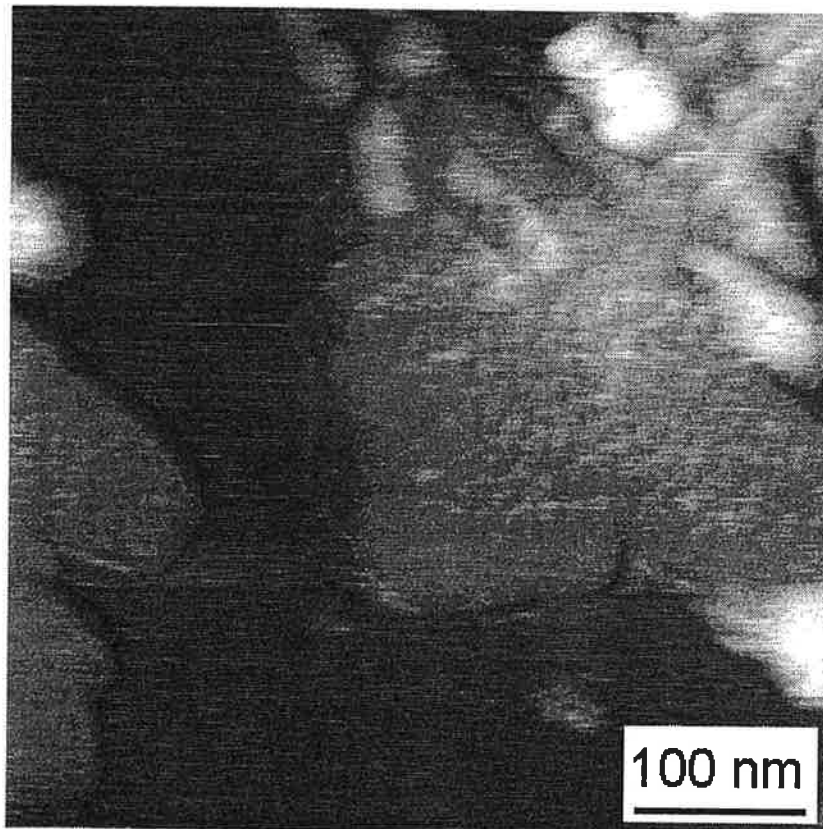


Image de STM à intensité constante

Dépôt d'agrégats d'antimoine sur graphite. Le courant de consigne est de 0,4 nA, la polarisation de 50 mV et la vitesse de balayage de 1250 nm.s⁻¹.

Le mode d'imagerie à intensité constante convient plus aux images morphologiques à grande échelle de surfaces dont la rugosité peut aller jusqu'à la dizaine de nanomètres. Le courant tunnel et la tension sont comparables à ceux employés dans le mode à hauteur constante. La nature chimique différente des éléments, ainsi que les différences de hauteur, permettent d'obtenir un certain contraste, surtout sur les bords des objets. Durant le balayage, la proximité brusque entre la pointe et un îlot entraîne un fort courant et une grosse variation de hauteur de la pointe. Les images ainsi obtenues restent malheureusement plus qualitatives

que quantitatives : la morphologie des objets est correctement restituée mais le courant n'est pas réellement constant et la mesure de hauteur n'est donc pas fiable.

1-b) La microscopie à force atomique

L'AFM, de l'anglais Atomic Force Microscope, utilise, comme son nom l'indique, la force existant entre les atomes de la pointe et ceux de la surface pour former des images. Cette force, dont l'amplitude à courte distance est utilisée dans le mode AFM contact, est d'origines multiples, suivant les matériaux mis en jeu : de friction, magnétique, électrostatique... Le mode AFM non contact met en jeu les forces à grande distance, principalement de type Van der Waals.

Une pointe AFM se présente sous la forme d'une pointe pyramidale montée sur un cantilever flexible. Les pointes les plus fines ont un demi angle inférieur à $\pi/9$ et un rayon de courbure inférieur à 10 nm à leur sommet. Une diode laser émet un faisceau qui se réfléchit sur le cantilever et arrive finalement sur un détecteur sensible en position. Le point de détection du faisceau laser permet de remonter à la flexion du cantilever, et donc à la force subie par la pointe.

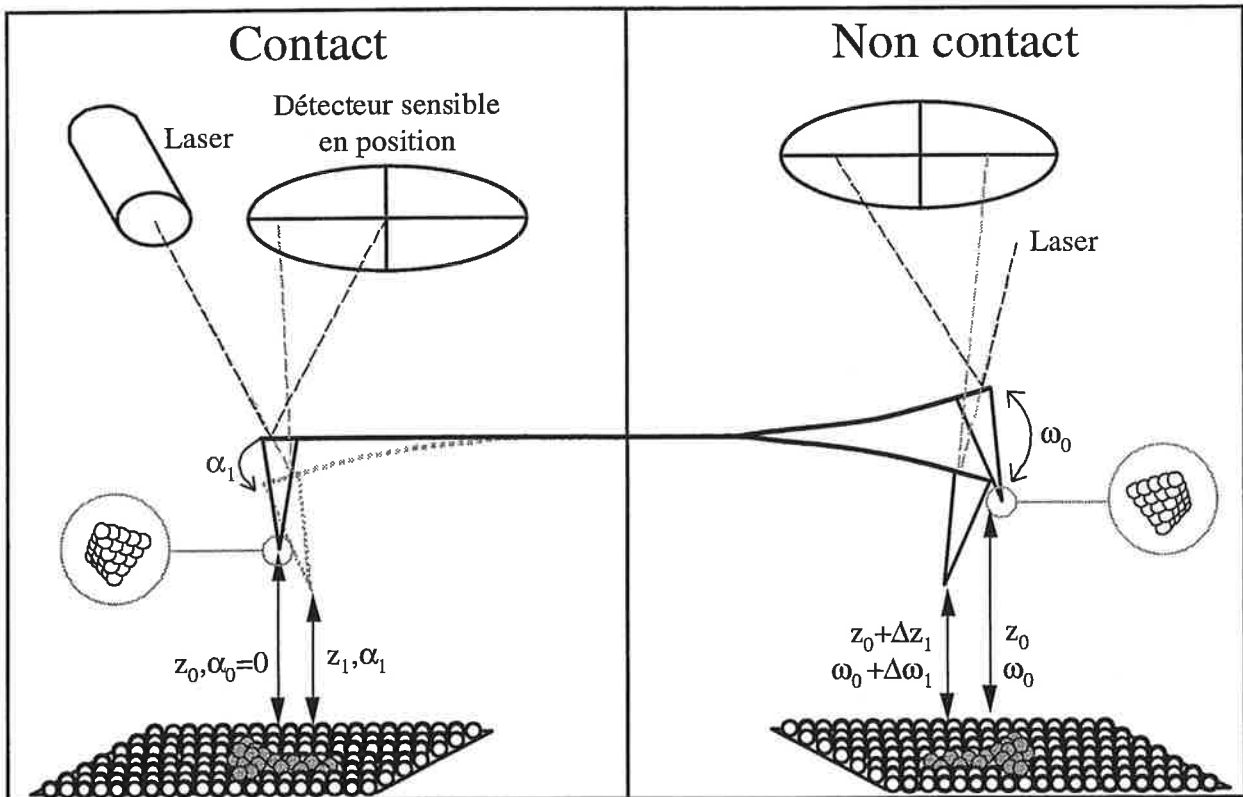


Schéma de principe d'un AFM

La formation d'une image en mode AFM contact utilise l'amplitude de la déflexion, qui reflète la valeur de la force.

Pour le mode non contact, loin de la surface, la pointe vibre à sa fréquence propre, de l'ordre de 300 kHz. Le fait d'approcher cette pointe d'une surface modifie la fréquence de vibration, cette variation $\Delta\nu$ est fonction de la distance à la surface. En général, la fréquence propre de la pointe est atténuée de 5 à 50 Hz.

Le mode contact permet d'obtenir une meilleure résolution, tant sur les mesures de hauteurs que sur les dimensions latérales, mais il ne permet pas d'observer des objets fragiles, peu « accrochés » sur le substrat. Dans les conditions idéales, la précision sur les mesures de hauteur atteint le centième de nanomètre.

Comme pour le STM, nous pouvons régler la boucle d'asservissement de telle sorte que le balayage se fasse à z ou à $\Delta\nu$ constant. Généralement, c'est la variation en z qui est utilisée, ce qui minimise le risque de perdre la pointe en l'écrasant sur la surface.

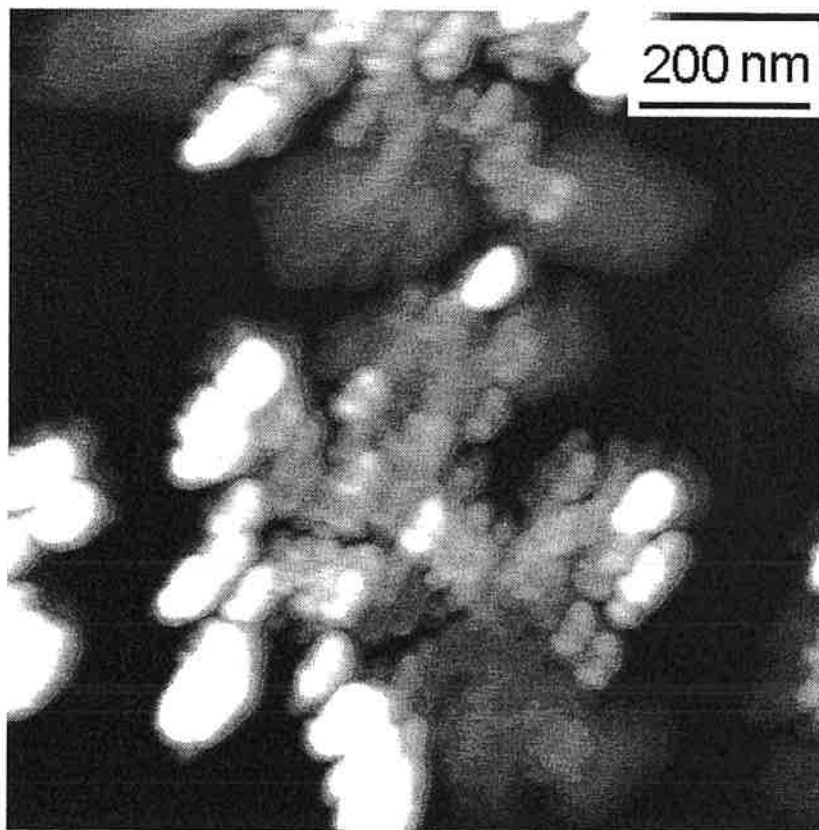


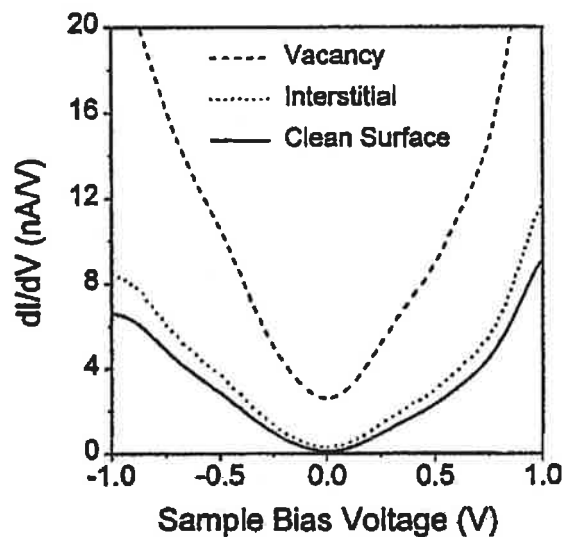
Image d'AFM non contact

Dépôt d'agrégats d'antimoine sur graphite. L'influence de la forme de la pointe, nettement visible sur l'image, est discutée à la page suivante. Vitesse de balayage de 1000 nm.s^{-1} .

1-c) Modes spectroscopiques

Les modes spectroscopiques consistent à se placer en un endroit de l'échantillon, et à faire varier un paramètre tout en enregistrant l'influence de cette variation sur une autre variable physique. Les plus couramment utilisés enregistrent l'intensité du courant tunnel en fonction de la différence de potentiel ou la force en fonction de z .

La mesure de l'intensité en fonction du potentiel appliqué permet de sonder localement la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. Elle permet aussi de distinguer entre un matériau conducteur ou isolant, ou de mesurer la largeur de la bande interdite dans le cas des semi-conducteurs ou des oxydes. C'est une sonde locale des propriétés chimiques et physiques du substrat. Pour plus de précision, certains microscopes sont équipés pour effectuer des mesures où la rampe de tension est modulée en amplitude, c'est alors la dérivée de l'intensité par rapport à la tension, dI/dV , qui est mesurée en fonction de la tension.



Courbe obtenue en mode spectroscopique

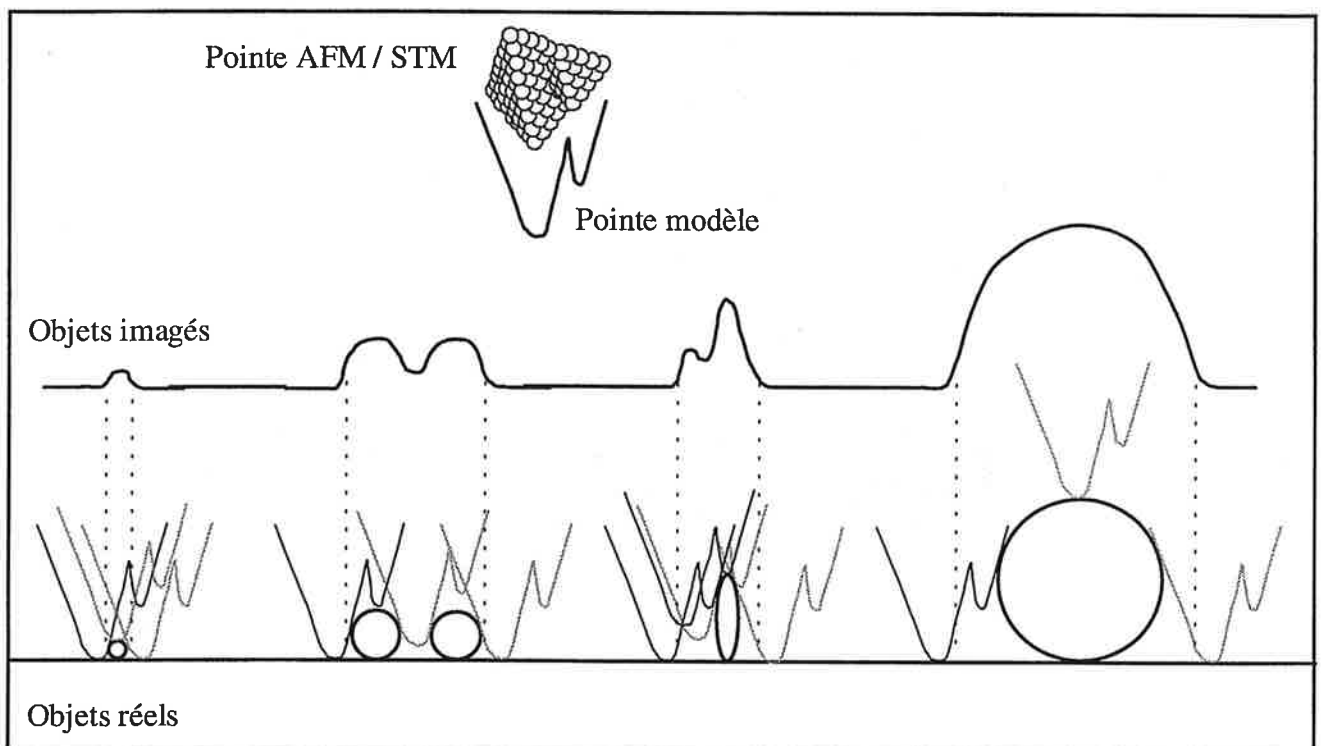
Le mode spectroscopique permet de montrer que les défauts lacunaires augmentent la densité d'états électroniques au niveau de Fermi et augmentent localement la conductance de la surface, d'après [HAHN99].

Sur notre appareil, l'intensité et la hauteur ne sont pas entièrement découplées. Une augmentation du potentiel entraîne à la fois une augmentation du courant et un léger rapprochement de la surface, ce qui augmente d'autant le courant. Ces effets de couplage rendent l'interprétation des courbes obtenues ardue.

1-d) Artefacts d'imagerie

Les images obtenues par microscopie de champ proche sont généralement difficiles à interpréter. De nombreux effets viennent se superposer aux phénomènes que nous désirons observer. Il faut alors faire la part des choses, isoler les artefacts de mesure tels que les dérives temporelles et les effets de pointe, afin d'extraire la partie pertinente de l'image.

Il faut d'abord vérifier que la prise des images s'effectue de manière non destructive. En effet, les modes STM et AFM contact exercent une interaction forte avec l'échantillon. Cela résulte en un déplacement des objets déposés sur la surface lorsque ceux-ci sont faiblement fixés. Après plusieurs balayages successifs, nous pouvons nous rendre compte que la morphologie des îlots a changé, quand ils n'ont pas complètement disparu. La matière déposée est repoussée sur les bords de la fenêtre de balayage. En mode STM, l'antimoine peut ainsi céder la place au réseau de graphite après quelques balayages.

**Taille de la pointe et son effet sur une image**

La plus grosse difficulté d'interprétation réside cependant dans ce qui est appelé l'effet de pointe. Une pointe est de dimension atomique seulement à son extrémité, sur ses deux ou trois premiers plans atomiques, l'obtention de la résolution atomique n'est donc possible que pour des objets ne dépassant pas cette dimension. Pour des objets plus hauts, leurs dimensions latérales se trouvent augmentées par celles de la pointe. La pointe ne peut pas non plus sonder

le fond de creux profonds et étroits, par contre, elle peut transmettre sa forme à de petits objets isolés. Certaines pointes peuvent être doubles, et donc dupliquer tous les objets de la surface.

Nous pouvons ajouter à cela les modifications de forme aléatoires. Suivant que la pointe adsorbe ou désorbe des atomes en cours de balayage, ses caractéristiques géométriques ou de conductivité changent. Cela se traduit par une variation des images avec le temps. Un pointe multiple peut devenir simple et inversement. S'ajoutent encore à cela les effets de dérive thermique du transducteur piézoélectrique qui se traduisent par une distorsion des images.

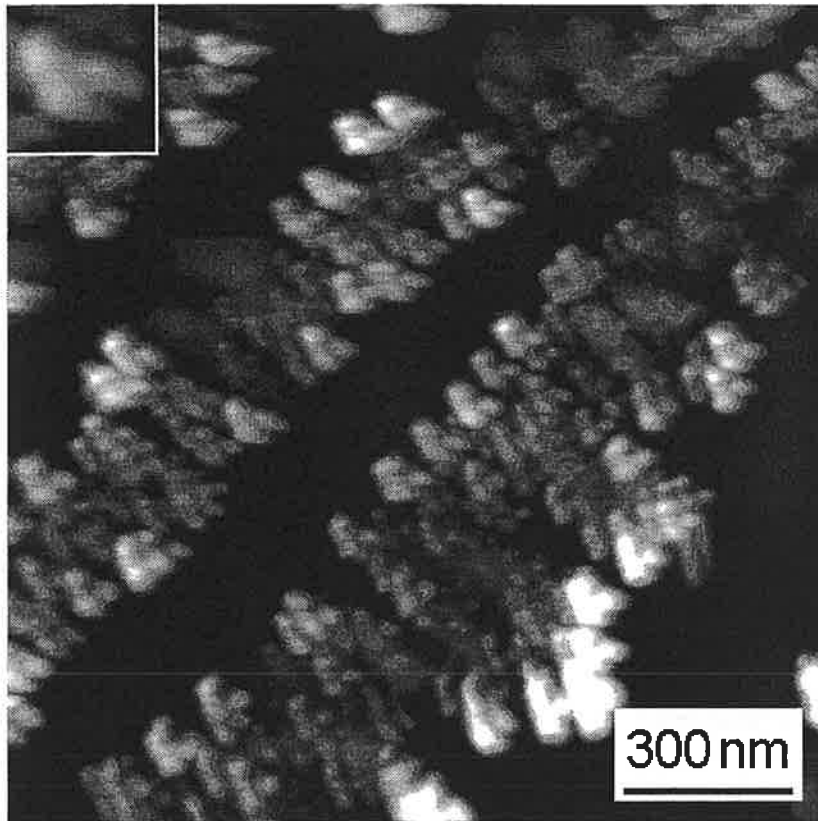


Image balayée avec une pointe multiple

La forme de la pointe, qui se répète sur toute l'image, se trouve dans l'encart. Mode AFM non contact, vitesse de balayage 1000 nm.s^{-1} .

Il résulte de tout ceci que toute forme retrouvée systématiquement sur la surface doit être regardée de manière critique avant toute interprétation.

2) Microscopie électronique

Les premiers microscopes électroniques ont été développés dans les années 30, en particulier par E.Ruska, ce qui lui valu le prix Nobel en 1986. Cette technique est passée du statut d'expérience de physique à celui d'outil d'imagerie et de spectroscopie, en biologie ou dans l'industrie. La microscopie électronique utilise la nature ondulatoire de l'électron pour faire de l'imagerie. Son gros avantage par rapport à la microscopie optique réside dans la longueur d'onde de l'électron, de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle de la lumière visible, qui permet ainsi d'atteindre des résolutions spatiales de l'ordre du dixième de nanomètre.

Une source émet des électrons qui sont envoyés vers un échantillon, interagissent et sont collectés par des détecteurs pour former une image ou un spectre. D'une manière générale, l'optique électronique se traite comme l'optique géométrique, à la différence qu'il n'existe pas de lentilles divergentes. Les prismes, lentilles convergentes et monochromateurs utilisent tous la force électromagnétique pour agir sur le faisceau d'électrons.

Les nombreux types d'interaction des électrons avec la matière débouchent sur autant de techniques d'imagerie et de spectrométrie : spectres de pertes d'énergie ou de rayons X, images à grand angle, en fond clair, en réflexion, filtrées en énergie, diffraction ...

2-a) Microscopie électronique en transmission à balayage

C'est aussi une technique d'imagerie locale, son nom anglais est Scanning Transmission Electron Microscopy : STEM.

Le STEM que nous avons utilisé est un VG HB501 [MORY89]. Les électrons sont émis par une pointe froide de tungstène à émission de champ. Deux lentilles condenseur permettent de focaliser le faisceau sur un diaphragme et d'obtenir un nouveau point source plus propre. Ce dernier point est finalement focalisé sur l'échantillon par une lentille objectif. Le faisceau transmis est détecté dans l'axe par un spectromètre de pertes d'énergie électronique Gatan C66 ou par deux détecteurs annulaires, c'est-à-dire percés d'un trou en leur centre, collectant les électrons déviés dans un petit angle ou dans un grand angle. L'image de l'échantillon est construite pixel par pixel en mesurant le signal reçu en fonction de la position en x et en y de la sonde électronique, déviée à l'aide de déflecteurs électromagnétiques.

Les pressions sont de 10^{-9} Pa au niveau de la pointe, de 10^{-6} Pa au niveau de l'échantillon.

La sonde consiste en un fin faisceau convergent et monochromatique d'électrons de 100 keV (la dispersion en énergie est d'environ 0,1 eV). La distribution d'énergie et sa largeur sont déterminées par les potentiels d'extraction des électrons au niveau de la pointe. La résolution en configuration deux condenseurs est d'environ 1 nm, selon le critère de Rayleigh (diamètre du cercle contenant 75% des électrons du faisceau sonde), elle peut aller jusqu'au dixième de nanomètre avec un seul condenseur, au prix d'une perte de signal. A leur sortie de l'échantillon, les électrons se divisent en différentes catégories :

- Ceux qui ont traversé l'échantillon sans interagir sont récoltés par le détecteur de fond clair (en anglais bright field detector), placé dans l'axe du faisceau incident derrière l'échantillon. Généralement, ce détecteur est percé en son centre et débouche sur un spectromètre de perte d'énergie (Electron Energy Loss Spectrometer : EELS). Ces électrons constituent alors le pic de pertes nulles (zero-loss peak), pic des électrons n'ayant subi aucune perte d'énergie et une très faible déviation.

- Ceux qui ont subi une interaction inélastique ont perdu de l'énergie mais ont été peu déviés. Ils sont aussi récoltés par le spectromètre qui les disperse en énergie. Les spectres obtenus présentent des maxima pour les résonances de plasmon et les seuils associés aux transitions depuis les niveaux de cœur vers le niveau du vide, caractéristiques des éléments constitutifs de l'échantillon traversé.

- Ceux qui ont subi une interaction élastique ont été déviés de leur trajectoire incidente sans perte d'énergie. Suivant leur angle de déviation, ils se trouvent sur le détecteur de fond clair ou, si cet angle est élevé, sur le détecteur de fond noir à grand angle. Si l'échantillon est cristallin, ils forment aussi des pics de diffraction.

Plus l'échantillon est épais, plus la situation devient confuse, les électrons subissant des diffusions multiples. Finalement, au delà de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, l'échantillon devient opaque, les électrons ne le traversent plus.

Il est possible d'observer des échantillons isolants, pourvu qu'ils soient assez fins et que les effets de chargement électrostatique de la surface, par piégeage des électrons incidents, soient peu importants.

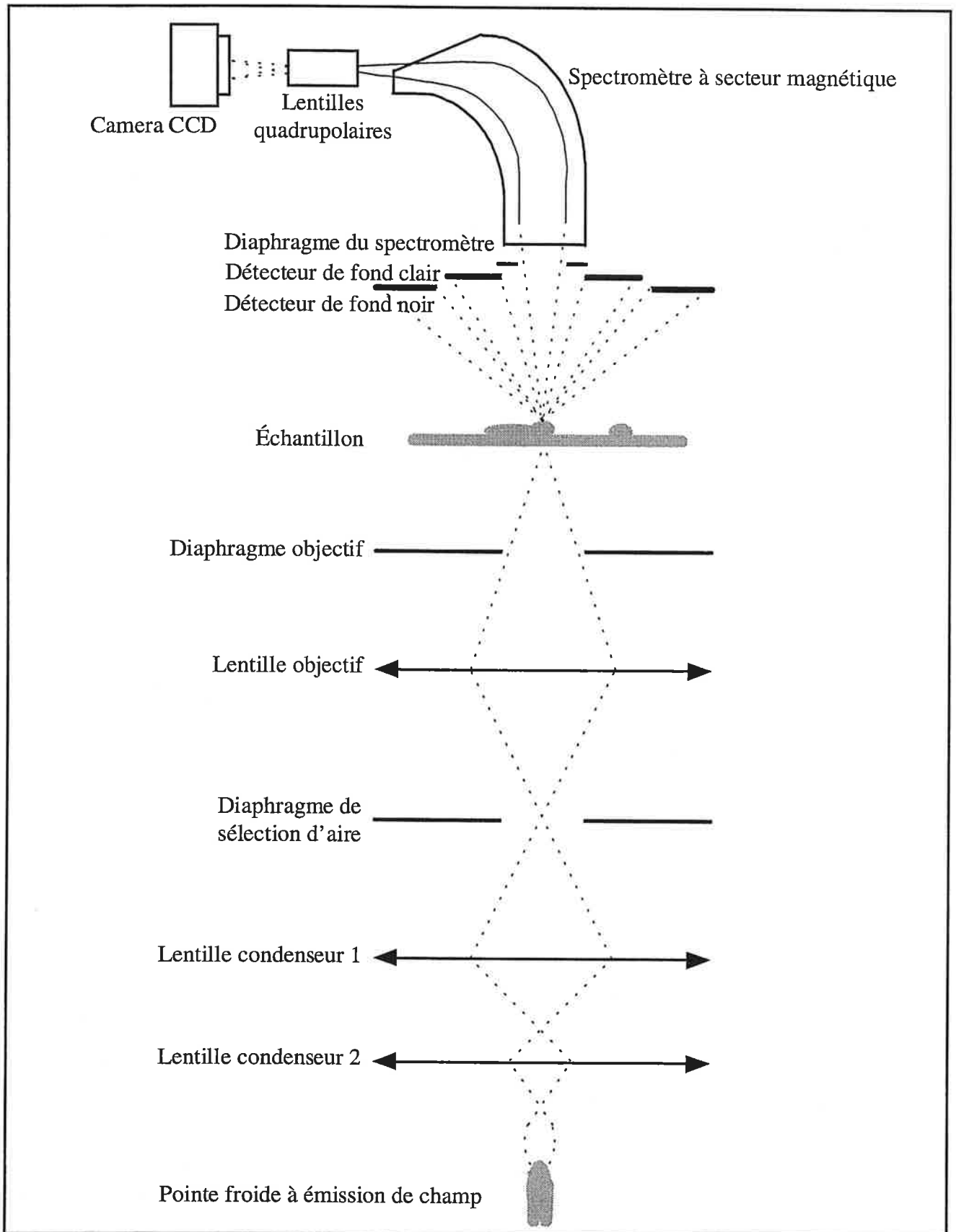


Schéma de principe du STEM

Il convient ici d'introduire le fond noir à grand angle et le contraste en Z (Z est le numéro atomique de l'atome diffuseur), puisque c'est le mode d'imagerie que nous avons le plus utilisé. L'angle de déviation des électrons ayant subi une interaction élastique est décrit dans le modèle le plus simple par la section efficace différentielle de diffusion de Rutherford. Elle s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4 \left(\frac{\gamma \cdot Z}{a_0 \cdot q^2} \right)^2$$

- avec :
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ la section efficace différentielle
 - $a_0 = 5,29 \cdot 10^{-2}$ nm le premier rayon de Bohr
 - Z le numéro atomique du noyau diffuseur
 - q le vecteur d'onde initial de l'électron
 - $\gamma = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}}$ le facteur relativiste

De plus, de par la présence du terme en Z^2 , si l'on place un détecteur pour les électrons déviés avec un grand angle par rapport au faisceau incident, le contraste est inversé : les zones d'éléments lourds apparaîtront plus claires que les zones d'éléments légers. De même, les zones sans matière, donc ne déviant pas les électrons, apparaîtront noires, d'où le nom de détecteur de fond noir. Pour éviter tout effet de diffraction dû à la cristallinité de l'échantillon, ce détecteur est généralement en anneau, un large trou en son centre laisse passer les électrons peu déviés. On parle alors de détecteur de fond noir annulaire à grand angle (en anglais High Angle Annular Dark Field Detector, ou HAADF). Celui que nous avons utilisé recolle les électrons émis dans un angle compris entre 25 mrad et π . (En fait, l'angle extérieur est si élevé que la partie du faisceau émise dans un angle supérieur est négligeable)

Ce type d'imagerie convient parfaitement à nos échantillons : des agrégats d'antimoine (Z=51) ou d'argent (Z=47) sur des surfaces de graphite (carbone Z=6).

Si les effets de diffraction et de diffusion multiple peuvent être négligés, c'est-à-dire si le détecteur recolle les électrons dans un angle solide assez important, le signal du détecteur est proportionnel à la somme, pour chaque élément chimique, des sections efficaces multipliées par le nombre d'atomes rencontrés, donc à la quantité de matière traversée.

L'imagerie en fond noir permet alors une mesure des épaisseurs des différentes espèces chimiques constituant l'échantillon.

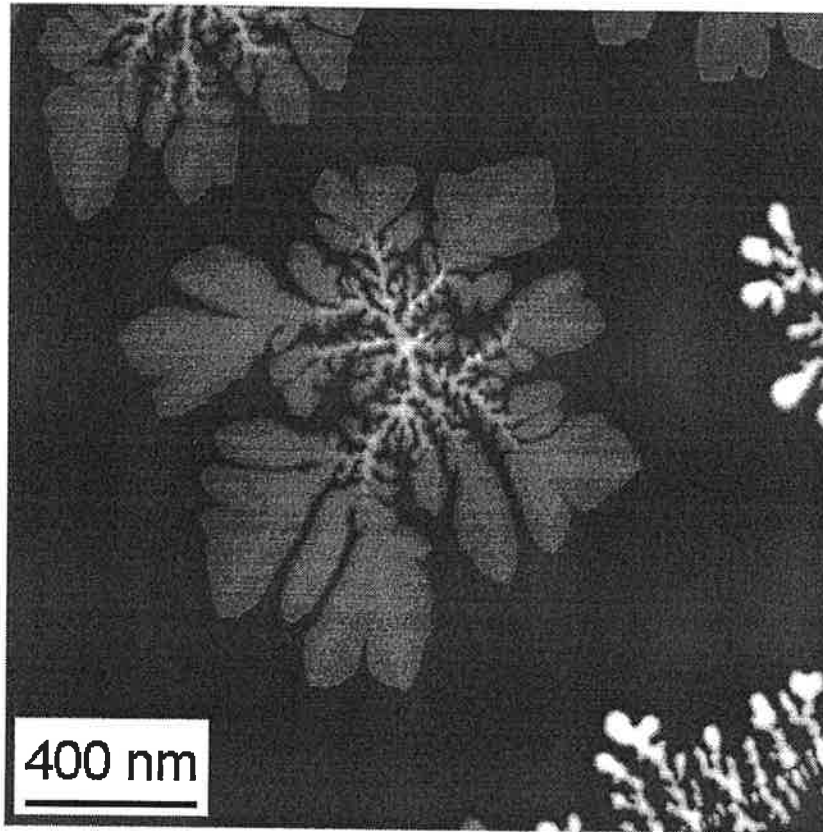


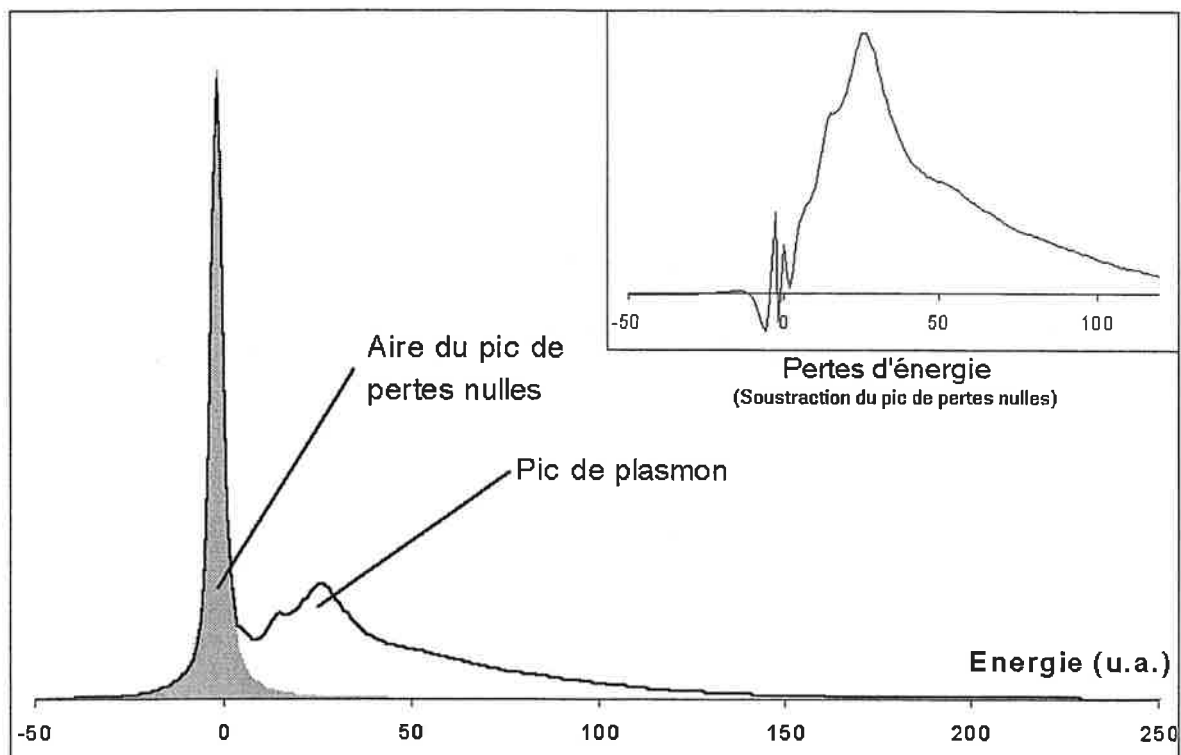
Image de STEM en fond noir annulaire

Afin de permettre la comparaison des différents instruments, la morphologie de cet îlot est similaire à celles des images présentées pour le STM et l'AFM.

Une autre des utilisations du STEM a consisté à mesurer les hauteurs des îlots. La partie du faisceau intéressante est cette fois celle qui est diffusée inélastiquement. Les spectres de perte d'énergie sont enregistrés, ils nous permettent de mesurer l'intensité (l'aire) totale et d'extrapoler l'intensité du pic de perte nulle. Ces deux valeurs d'aire sont reliées par l'équation simple [EGER86]:

$$t = \lambda \cdot \ln (I_t/I_0)$$

- où :
- t est l'épaisseur locale de l'échantillon
 - λ est le libre parcours moyen des électrons pour la diffusion inélastique
 - I_t et I_0 les intensités totale et du pic de « zéro loss » respectivement



Spectre de pertes d'énergie

Les différentes valeurs de λ sont tabulées, elles dépendent de la nature chimique et cristallographique du matériau traversé. La précision d'une telle mesure est de 10%, tant que les effets des diffusions multiples et des excitations de surface sont peu importants, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur de l'échantillon est de l'ordre du libre parcours moyen des électrons. Ce dernier vaut environ 100 nm et varie peu en fonction des éléments, nous reviendrons dessus dans la partie suivante.

Nous utilisons le spectromètre à différents endroits de l'échantillon : sur les zones de l'objet qui nous intéressent et sur des zones de graphite proches. Nous en déduisons l'épaisseur locale de graphite et l'épaisseur de l'îlot. Nous étalonnons ainsi les images de fond noir annulaire, pour déduire la hauteur des îlots. En effet, connaissant la section efficace de l'antimoine avec le EELS, nous pouvons soustraire d'une image le signal moyen dû au graphite (le signal de fond), ne gardant ainsi que celui de l'antimoine, directement proportionnel à la hauteur des îlots.

2-b) Microscopie électronique en réflexion à balayage

Le microscope que nous avons utilisé est un Philips XL30S muni d'une pointe chaude de LaB₆ à émission de champ, opérant entre 200 et 30 000 volts. La pression est de 10⁻⁹ Pa au niveau de la pointe, et de 10⁻⁵ Pa au niveau de l'échantillon.

La microscopie électronique en réflexion à balayage, de son nom anglais Scanning Electron Microscopy, SEM, utilise les mêmes principes d'optique électronique que le STEM : un faisceau convergent d'électrons est formé, arrive sur un échantillon et interagit. La différence fondamentale entre ces deux modes réside dans le signal détecté pour former l'image.

Dans le cas du STEM, on utilise le faisceau transmis, les électrons primaires, provenant initialement de la source. Les images obtenues résultent de leur interaction avec la matière comprise dans toute l'épaisseur de l'échantillon. Ainsi, plus ce dernier est fin et plus le contraste est bon ; la position du dépôt sur la face supérieure ou inférieure de la grille de microscopie n'a aucune importance mais une faible inclinaison de cette grille par rapport à l'horizontale donne une distorsion des images.

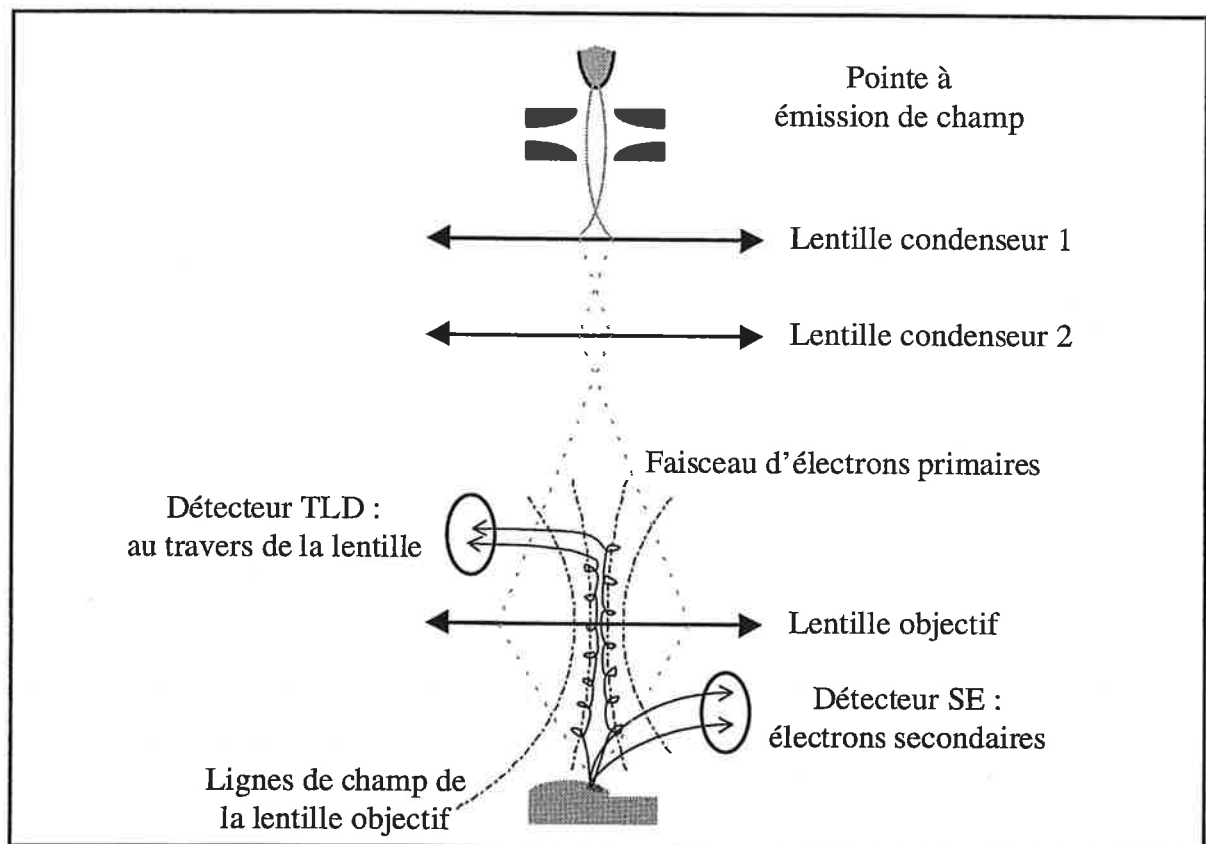
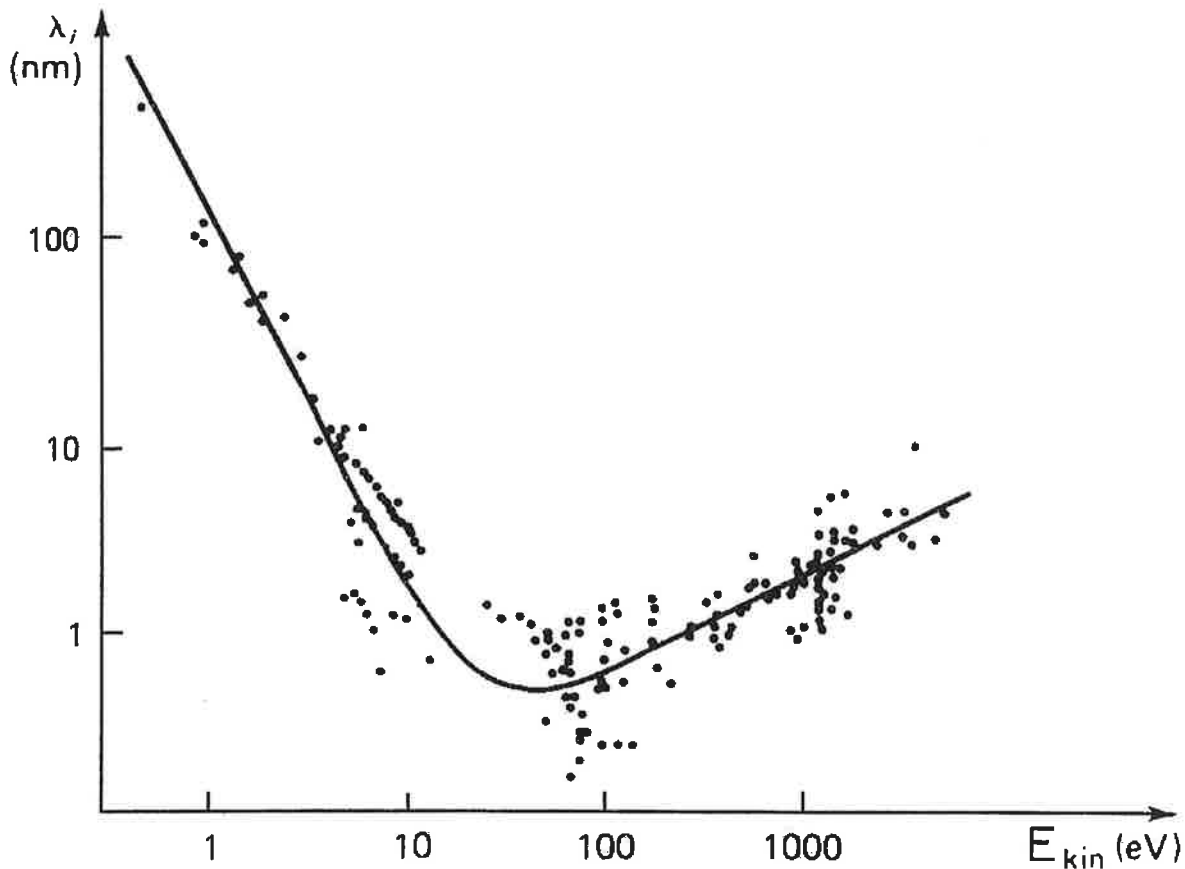


Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage

Le SEM utilise le faisceau réfléchi. Un faisceau primaire d'électrons dont l'énergie E_1 peut varier entre 1 et 30 kV pénètre une épaisseur de l'échantillon comprise entre 2 et 10 nm, avant de subir une collision inélastique. En effet, le libre parcours moyen d'un électron dans la matière dépend de son énergie cinétique. Il est en général très court, de quelques

nanomètres à quelques dizaines de nanomètres et présente un minimum à 0,5 nm aux alentours de 25 eV.



Libre parcours moyen d'un électron en fonction de son énergie cinétique

Lors des collisions inélastiques, des électrons d'énergie $E_2 < E_1$ sont arrachés au substrat. Ces électrons forment le faisceau d'électrons secondaires qui est émis de manière isotrope. Seulement, ces électrons secondaires ne doivent pas subir eux même de collision inélastique pour s'échapper de l'échantillon et être détectés. Le signal provient donc de la petite tranche d'épaisseur déterminée par la profondeur d'échappement maximale des électrons secondaires (correspondant au libre parcours moyen pour une énergie donnée) et la surface. Du fait des 2 à 10 nm pénétrés par le faisceau primaire, ce type de microscopie est une technique de surface. Notamment, les électrons secondaires profonds ou de basse énergie cinétique ne sont pas détectés. Elle permet cependant d'observer des échantillons massifs.

En variant la tension d'accélération du faisceau incident, nous pouvons sonder la matière à différentes profondeurs.

Les électrons collectés se divisent ici encore en deux catégories. Les diffusions inélastiques produisent les électrons secondaires, émis dans n'importe quelle direction par rapport au faisceau incident. Les diffusions élastiques donnent le faisceau d'électrons rétrodiffusés qui est réfléchi dans un petit angle autour du faisceau incident. La différence entre ces deux types d'électrons est floue, on les distingue arbitrairement par leur énergie. Ceux qui ont perdu entre 0 et 50 eV sont dit rétrodiffusés, ceux qui ont perdu plus sont dits secondaires [REIM85]. Les électrons secondaires sont émis de manière quasi isotrope, il en résulte que l'origine principale du contraste, en SEM, est due aux changements de pente à la surface de l'échantillon. En effet, plus la pente est grande, plus la surface émettrice est grande, en proportion. Les bords des objets apparaissent ainsi très contrastés (cet effet est visible sur la figure ci-dessous).

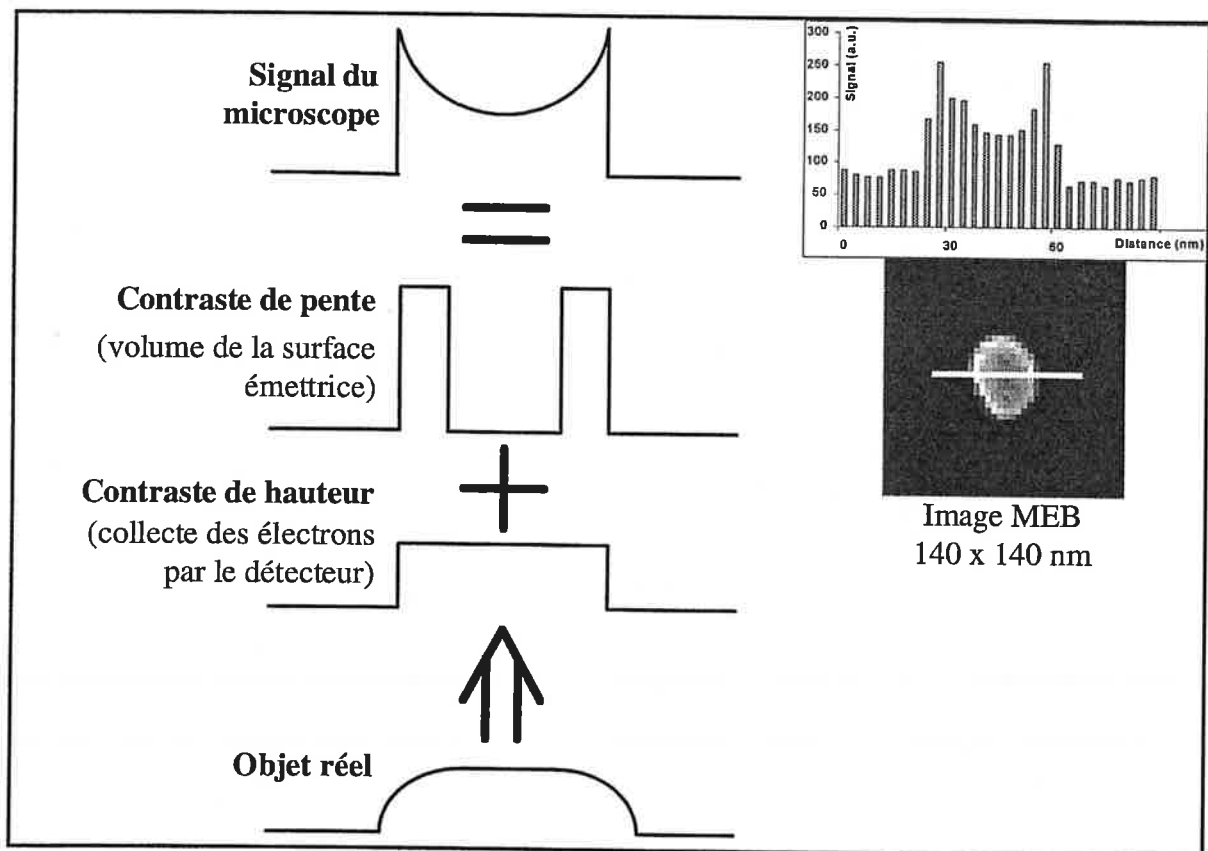
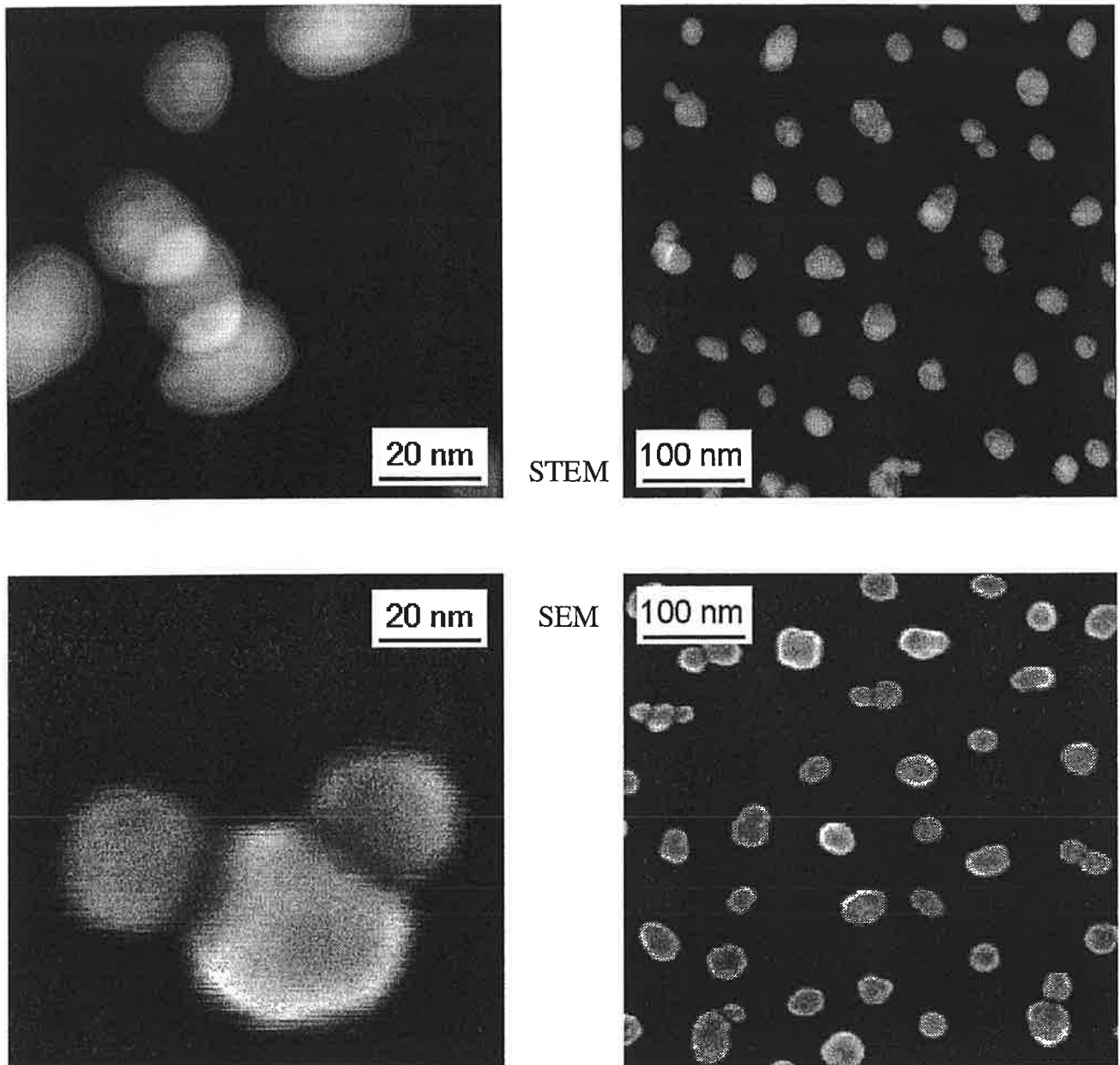


Image MEB, effets de contraste

La distance de travail (la distance entre l'échantillon et le détecteur) est aussi très importante pour la qualité de l'image. Plus elle est petite et plus l'angle solide de collection du détecteur est grand. Le signal total est donc augmenté. Les différences de hauteur de la surface sont donc aussi des sources de contraste. En effet, le détecteur reçoit plus d'électrons

provenant des îlots, plus hauts, que du substrat. La tension d'accélération et la distance de travail (entre échantillon et détecteur) sont les deux paramètres expérimentaux qui permettent de peaufiner le contraste des images.



Comparaison entre SEM et STEM

Le même dépôt (agrégats d'argent de 1000 atomes contenant de l'hydrogène et de l'oxygène, 5,8 monocouches déposées en 5'20") observé en STEM et en MEB. Bien que beaucoup plus facile d'emploi, le MEB fournit des images plus bruitées et moins résolues spatialement. De plus, le fonctionnement en transmission du STEM rend bien compte du fait que les sphères sont superposées, et non adjacentes, comme le laisse croire le fonctionnement en réflexion du MEB.

2-c) Traitement d'image

Pour être exploitée de façon quantitative, en plus de l'optimisation du rapport signal sur bruit, l'acquisition d'une image de microscopie doit satisfaire certains critères d'échantillonnage et de résolution. L'image une fois acquise et enregistrée, il est encore nécessaire de la traiter. Nous devons soustraire la partie du signal inutile (signal dû au substrat, bruits) et effectuer différents filtrages pour extraire finalement les informations intéressantes. En particulier, une image de couche mince représente des îlots, dont il est utile de définir les bords et l'architecture (le squelette) de manière précise. Les outils disponibles à cette phase de traitement d'image se divisent en deux grandes familles : les filtres de Fourier et les filtres de rang.

2-c-i) Echantillonnage

La résolution en microscopie à balayage dépend principalement de la taille de la sonde électronique, de la fréquence de balayage, du grandissement et de la distance spatiale caractéristique minimale de l'échantillon. La taille du faisceau d'électrons est en général déterminée par la valeur du rapport signal sur bruit souhaitée. Le grandissement et la fréquence de balayage déterminent la surface représentée par un pixel. Pour effectuer des analyses quantitatives et ne perdre aucune information lors de l'acquisition de l'image, il faut adapter le balayage et le grandissement afin que la taille du pixel soit la moitié de la taille de la sonde. C'est le théorème de Shannon, déterminant la résolution optimale. Si nous nous limitons à faire de l'imagerie dans un but d'étude morphologique, les conditions sont moins astreignantes. Il suffit que les dimensions du pixel et de la sonde soient inférieures à la plus petite dimension des objets observés pour ne rater aucun détail lors de l'acquisition.

Typiquement, pour une image de 1024x1024 pixels de quatre micromètres carrés, le diamètre de sonde est de 1 nanomètre tandis que le côté du pixel équivaut à 1,95 nanomètre, la résolution n'est pas très bonne, mais suffisante pour des îlots dont les dimensions spatiales sont d'au minimum quatre nanomètres. En revanche, un balayage de 1024 points sur une image de 1x1 μm équivaut à un pixel de 0,98x0,98 nm, dimensions inférieures à celles de la sonde : la résolution est améliorée d'un facteur deux et devient suffisante pour ne perdre que peu d'informations lors de l'acquisition.

2-c-ii) Filtrage dans l'espace réciproque : filtres de Fourier

Grâce aux propriétés des transformations de Fourier, la convolution est une opération linéaire dans l'espace des fréquences, dans lequel il suffit de multiplier les transformées de Fourier des images. D'un point de vue mathématique, la convolution est une opération réversible dans un espace infini. La taille finie des images impose d'appliquer des conditions aux limites périodiques afin d'éviter les effets de filtrage et entraîner ainsi peu de pertes des informations. Les capacités de calcul des ordinateurs ayant augmenté, il est maintenant possible d'effectuer les convolutions dans l'espace réel, en manipulant les images elles-mêmes.

Une convolution dans l'espace réel consiste à définir un noyau de taille variable (3x3, 5x5, etc...), de multiplier une à une ses valeurs avec celles des pixels correspondants de l'image, de sommer l'ensemble puis de remplacer la valeur originale du pixel central par celle obtenue et de répéter l'opération pour l'ensemble des pixels de l'image. Les noyaux 3x3, du fait de leur petite dimension, agissent aussi comme des filtres passe-haut extrêmement forts. Pour atténuer cet effet, qui va souvent à l'encontre du traitement de l'image souhaité, il faut utiliser des noyaux plus grands, 5x5 par exemple.

Pour lisser les images, nous utilisons le noyau 3x3 ci-contre, qui a pour effet de moyenner la valeur du pixel central et celles de ses huit voisins. Il permet de réduire les fluctuations du signal d'un pixel de l'image à l'autre.

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} / 9$$

Le Laplacien est un second filtre permettant de faire ressortir le contour des îlots. (noyau 3x3 ci-contre). Il remplace la valeur du pixel central par celle de la somme de ses dérivées secondes. Le nouveau pixel prend donc une valeur maximale lorsque le signal varie le plus brusquement, à l'endroit des contours. Lorsque le signal ne varie pas (sur les parties plates de l'image), le nouveau pixel est nul. Le filtre Laplacien de noyau 5x5 est appelé « Edge detect ».

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & -4 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} / 1$$

Pour accentuer les contours tout en gardant les motifs intérieurs aux objets, nous avons utilisé des filtres amplificateurs de bords (edge enhancement en anglais). Ils consistent à prendre l'image originale et à lui ôter une fraction du Laplacien, un huitième dans notre cas. Il en résulte le noyau ci-contre. Cette opération permet d'accentuer les contours et de rendre moins aléatoires les opérations de seuillage nécessaires à la binarisation des image. Il ne déplace que peu les

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -2 & -1 & 0 \\ -1 & -2 & 24 & -2 & -1 \\ 0 & -1 & -2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} / 8$$

bords des objets. En effet, l'effet du filtre amplificateur de bords s'écrit (nous considérons un îlot de profil P gaussien à une dimension) :

$$\text{Si } P = I_0 \cdot e^{\left(-\frac{1}{2} \frac{x^2}{\sigma^2}\right)} \text{ alors } EE(P) = P - \frac{P''}{8} = -\frac{I_0 \cdot x^2}{\sigma^4} \cdot e^{\left(-\frac{1}{2} \frac{x^2}{\sigma^2}\right)} + \frac{9}{8} \frac{I_0}{\sigma^2} \cdot e^{\left(-\frac{1}{2} \frac{x^2}{\sigma^2}\right)}$$

Les bords de l'objet traité correspondent à l'annulation de la dérivée seconde de EE(P) (c'est là qu'il varie le plus vite) :

$$EE'' = 0 = -\frac{1}{8} \frac{8\sigma^6 - 8x^2\sigma^4 + 3\sigma^4 - 6x^2\sigma^2 + x^4}{\sigma^8}$$

En comparant les solutions de cette équation aux valeurs de σ , nous trouvons deux valeurs non pertinentes ($x \sim 10\sigma$ à 70σ pour σ valant entre 1 et 5) et une troisième, très proche de σ ($x = 0,75\sigma$ pour $\sigma = 0,1$ et $x \sim 0,95\sigma$ pour $\sigma > 1$) : les dimensions latérales des objets sont conservées, voire très légèrement affinées, par l'application d'un tel filtre.

2-c-iii) Filtrage dans l'espace réel : filtres de rang

Les filtres de rang s'appliquent dans l'espace réel, ils ne sont pas linéaires dans l'espace des fréquences. Ils sont donc non réversibles et entraînent une perte d'information. Tout comme les filtres à base de convolution, ils utilisent un noyau, mais cette fois pour effectuer des comparaisons entre les valeurs des pixels ou les motifs des noyaux. Prenons par exemple un noyau 3x3, les valeurs du pixel central et de ses huit voisins sont rangées selon leur valeur dans un tableau. Une des valeurs de ce tableau est spécifiquement choisie pour devenir la nouvelle valeur du pixel. Prendre la plus basse revient à effectuer une érosion : si l'un des pixels du voisinage est nul, le nouveau pixel le devient aussi et les bords des objets de l'image diminuent tous d'un pixel. Prendre la valeur la plus haute permet de réaliser une dilatation : Si la valeur de l'un des pixels du voisinage est grande, celle du nouveau le devient également et les bords des objets augmentent d'un pixel. Enfin, prendre la valeur médiane (la cinquième dans l'ordre du classement) effectue un lissage de l'image : les valeurs extrêmes sont enlevées, cette opération est appelée un filtre médian. Une variante de ce filtre est appelée un filtre médian hybride. Il consiste à prendre les valeurs résultant de l'application d'un filtre médian sur le pixel central et ses quatre voisins en diagonale (formant un x), de l'application du filtre médian sur le pixel central et ses quatre voisins adjacents (formant un +). Ces deux valeurs sont ensuite classées avec celle du pixel central, un autre filtre médian est appliqué et le résultat devient le nouveau pixel. Le filtre médian hybride permet de donner un poids plus

grand au pixel central et il dénature donc moins les images tout en permettant d'éliminer les valeurs aberrantes. Tout comme le filtre amplificateur de bords, les filtres médian et médian hybride sont itératifs sans grand dommage à l'image : ils ne changent que peu les bords des objets traités.

Ces trois filtres sont utilisables sur une image en niveaux de gris ou sur une image binaire, mais leur principe peut être généralisé à un plus grand nombre d'applications dans le cas des images binaires. En effet, ranger neufs bits selon leur position dans le noyau revient à créer un nombre binaire. La nouvelle valeur du pixel peut alors être choisie en fonction de ce nombre. Ainsi, si nous considérons par exemple le noyau formé par le pixel central et ses quatre voisins directs (formant un +), nous pouvons définir des sélections permettant de définir le contour des objets. Il suffit en effet de donner la valeur 1 à toutes les configurations où le pixel central vaut 1 et dont trois autres pixels valent 1. Les pixels centraux valant 0 restent à 0 (ils font partie du fond) et les pixels valant 1 dont les quatre voisins valent 1 sont mis à 0 (ils sont à l'intérieur de l'objet). Un système comparable permet d'extraire le squelette des objets (défini comme étant l'ensemble des centres des cercles étant deux fois tangents aux bords de l'objet). La comparaison s'effectue cette fois sur les pixels du contour de l'objet. Cependant, les contours ou les squelettes obtenus diffèrent selon la taille du noyau (en forme de + ou contenant les huit voisins) et les critères de comparaison et de remplacement appliqués.

La combinaison de ces quelques filtres permet une grande variété d'opérations, utilisées dans le traitement des images bruitées, la soustraction des bruits de fond ou encore les dépouillements.

3) Comparaison des différentes méthodes d'imagerie

S.T.E.M.	M.E.B.
Résolution latérale de 0,5 à 1 nm	Résolution latérale d'environ 2 nm
Sous ultra vide	Sous vide secondaire
<u>Avantages</u> : mesures quantitatives (E.E.L.S.)	<u>Avantages</u> : rapidité de réponse (images dans l'après midi suivant le dépôt si nécessaire)
<u>Inconvénients</u> : préparation des échantillons (coller les grilles, échantillons minces)	<u>Inconvénients</u> : des images seulement qualitatives, problèmes de chargement des échantillons non conducteurs

S.T.M.	A.F.M.
Résolution latérale à z cst : 0,1 nm à I cst : min 10 nm Sous ultra vide <u>Avantages</u> (z constant) : in situ, résolution atomique <u>Inconvénients</u> : effets de pointe, limité aux surfaces peu rugueuses	Résolution latérale minimum 10 nm Sous ultra vide <u>Avantages</u> : in situ, grande précision dans les mesures de hauteur <u>Inconvénients</u> : faible résolution latérale, complexité d'utilisation, limité aux surfaces peu rugueuses

4) Spectroscopie de photo-électrons X

La spectroscopie de photoélectrons utilise un faisceau monochromatique de photons qui frappe une surface et arrache des électrons. Leur énergie cinétique est mesurée avant la détection. Par simple soustraction de cette énergie cinétique à celle du photon, nous en déduisons l'énergie de liaison des électrons détectés.

$$h\nu - E_p = E_c$$

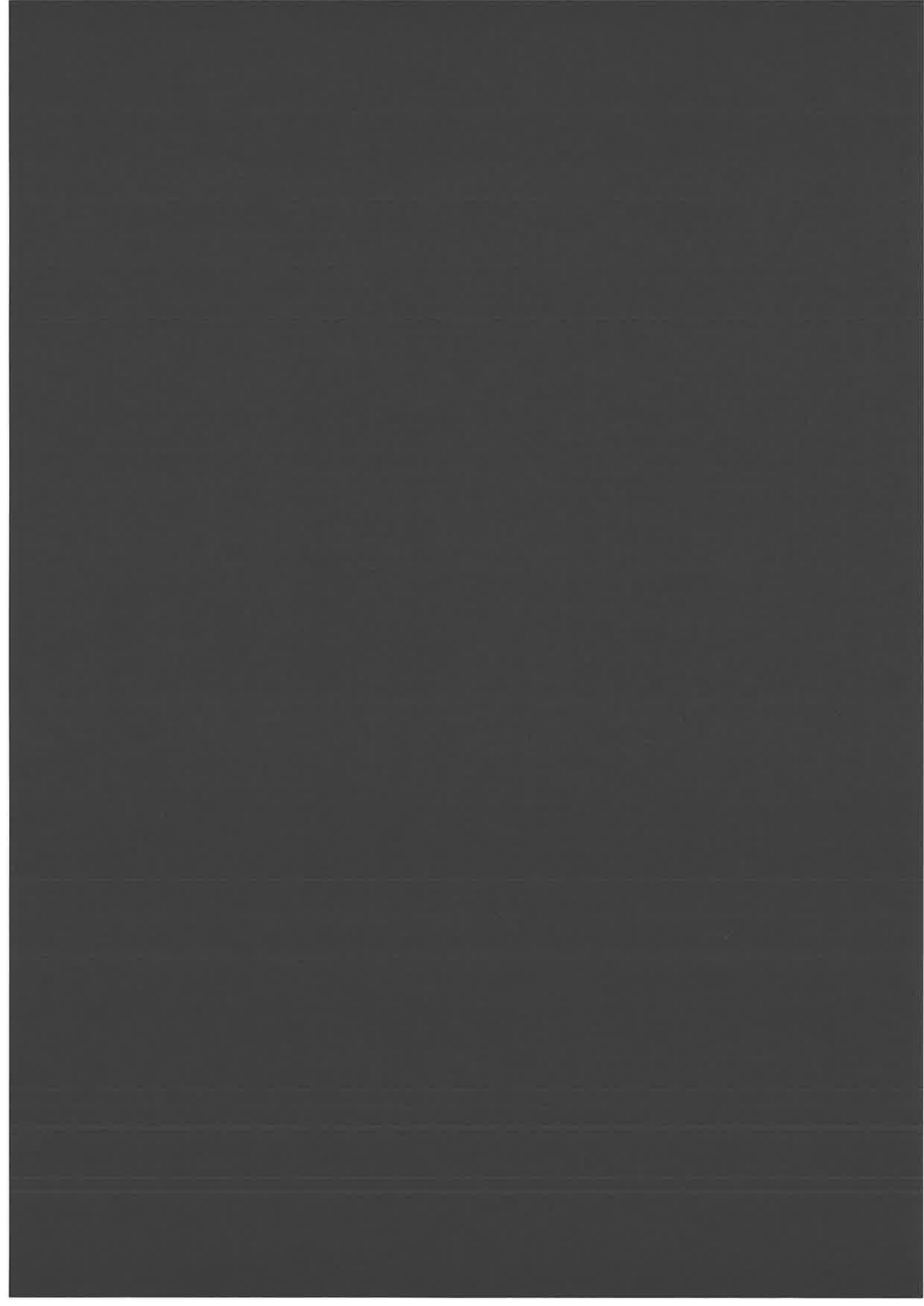
Nous observons ainsi des spectres caractéristiques des états électroniques de l'échantillon. Suivant la longueur d'onde des photons envoyés, nous parlerons d'UPS (Ultraviolets Photoelectron Spectroscopy), pour l'étude des niveaux de valence, ou d'XPS (X rays Photoelectron Spectroscopy), pour l'étude des niveaux de cœur.

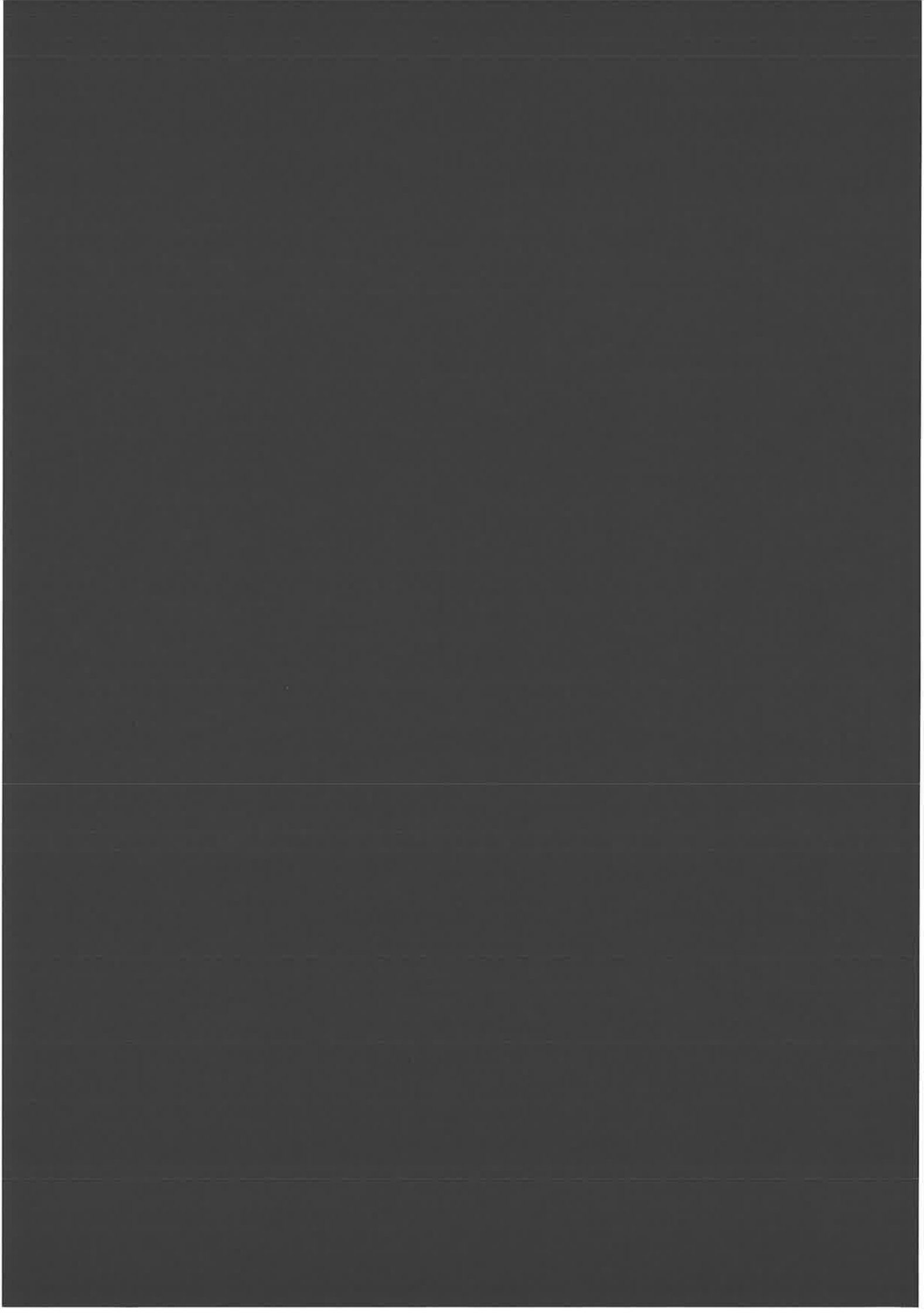
Les spectroscopie dont nous disposons est un CLAM-100 de VG scientific, il utilise la raie $K\alpha$ de l'aluminium, à 1486,6 eV, dans la gamme des rayons X, et est muni d'un analyseur hémisphérique. Le vide est de 10^{-8} Pa.

Le faisceau de rayons X traverse tout l'échantillon en arrachant au passage des électrons qui sont alors détectés. De la même manière que pour le SEM, la provenance de ces électrons dépend de leur libre parcours moyen, variant lui-même avec leur énergie cinétique. Leur origine se situe ainsi entre 1 et 5 nm de profondeur pour une énergie cinétique de 10 à 100 eV. Ceci fait aussi de l'XPS une technique de surface, qui cette fois est globale, puisque le faisceau de photons X est macroscopique. Les rayons X permettent d'arracher des électrons très liés, provenant donc plutôt des niveaux de cœur du matériau. L'utilisation la plus simple

permet une analyse chimique de base du matériau. Il est possible, en mesurant l'énergie des niveaux de cœur et en les comparant aux valeurs tabulées, d'observer quels sont les éléments constitutifs de l'échantillon. Cependant, les liaisons chimiques induisent des décalages de ces niveaux de cœur, par rapport à leurs valeurs pour les éléments purs. En observant et mesurant ces décalages, il est possible d'observer si la surface du matériau est par exemple pure ou oxydée. Nous pouvons aussi étudier l'énergie de liaison d'adsorbats. L'XPS est ainsi une sonde chimique qui permet, par l'étude des décalages énergétiques des niveaux de cœur, d'analyser les modifications dues à l'environnement sur le matériau.

Avec notre appareil, la résolution énergétique est de 0,1 eV, et la décomposition de l'échantillon en éléments chimique est relativement aisée et sensible : il est possible de détecter des éléments dans les proportions de un pour mille environ, puisqu'il suffit de détecter une raie due à un niveau de cœur caractéristique. Il en va autrement des analyses plus fines, où il s'agit de détecter par exemple une composante faible et non totalement résolue, apparaissant comme un épaulement dans la raie de l'élément chimique non perturbé, ou de voir le décalage du sommet d'un pic équivalent au dixième de sa largeur. La sensibilité en est réduite d'autant.





CHAPITRE III :

- CROISSANCE -

Tous les matins, je me forçais à boire un grand verre de lait, alors que je déteste son goût, parce que mon père me disait que c'était bon pour la croissance. Maintenant, je mesure un mètre cinquante trois et demi.

Fabienne Goldfarb

Ce chapitre est consacré à la phase de croissance, succédant à la phase de nucléation, qui sera abordée au chapitre IV. Ce choix de traiter la croissance avant la nucléation, à l'inverse de l'ordre temporel des phénomènes, correspond à l'augmentation du degré de complexité dans les analyses. L'étude de la croissance apporte les concepts de base nécessaires à la compréhension de la forme des îlots et introduit ainsi les morphologies complexes discutées dans la partie consacrée à la nucléation. Le système est constitué d'îlots d'antimoine formés sur le graphite, nous nous focalisons sur les propriétés morphologiques d'un îlot quelconque, tout en gardant à l'esprit qu'elles sont influencées par son voisinage, donc par la densité d'îlots et la phase de nucléation antérieure. Nous étudions les variations de morphologie avec les paramètres que constituent la taille des agrégats incidents, la quantité de matière déposée (le taux de couverture) et le flux.

Nous vérifions finalement, sous quelques réserves, qu'après avoir défini l'influence des différents paramètres sur la morphologie nous permet de fabriquer des édifices de forme complexe avec des caractéristiques déterminées a priori.

A) Transition morphologique avec la taille des agrégats

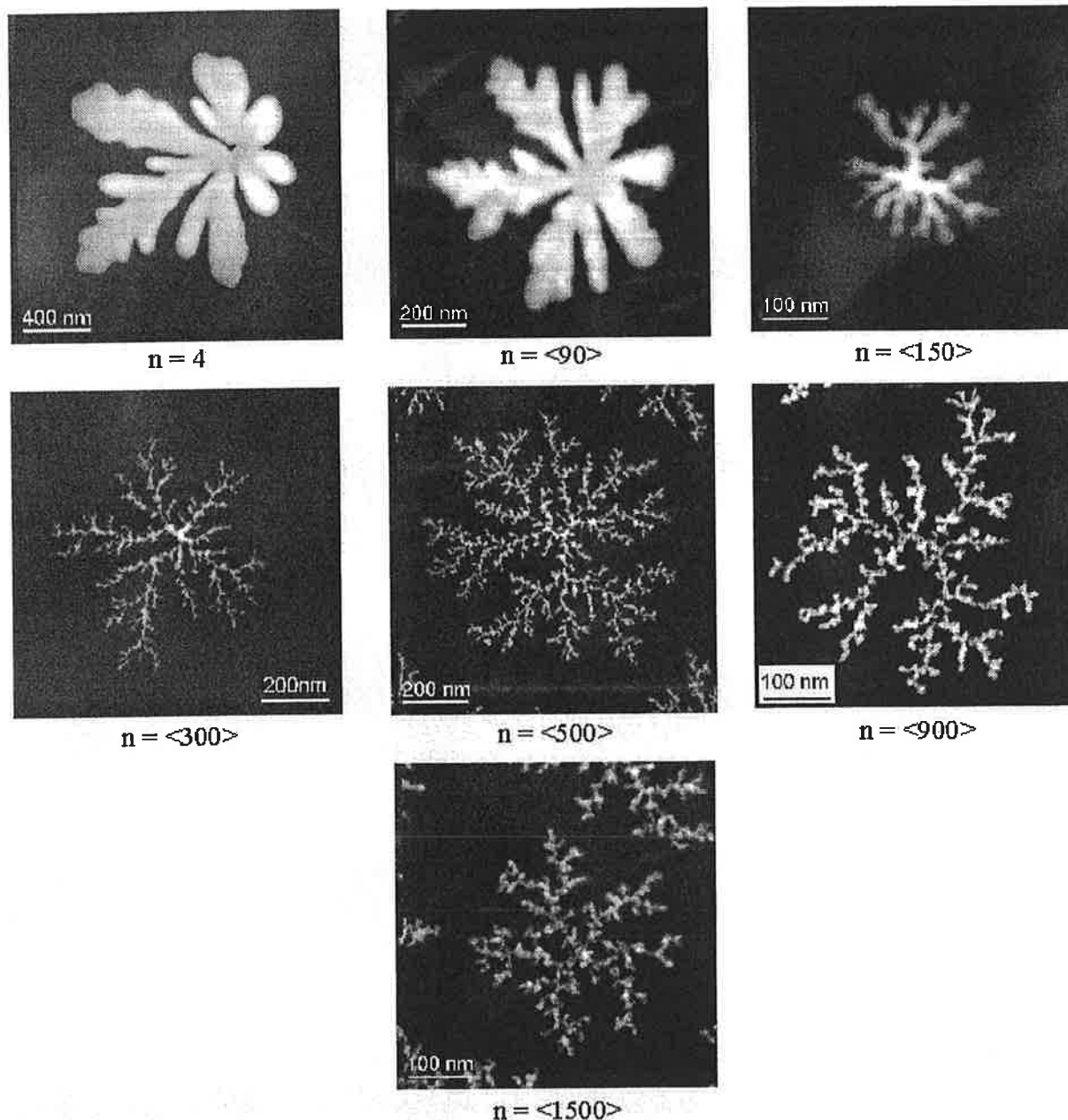
Cette étude de la morphologie des dépôts d'antimoine repose en grande partie sur les travaux antérieurs de la thèse de Laurent Bardotti, qui a montré l'origine diffusive et la nature fractale des îlots formés par dépôt d'agrégats d'antimoine de 2200 atomes sur graphite [BARD95a], et sur ceux de la thèse de Bokwon Yoon qui a étudié la diffusion des agrégats d'antimoine en fonction de leur taille sur des surfaces de carbone amorphe et de graphite et a montré qu'il existe une transition morphologique, de la forme compacte vers la forme fractale, lorsque la taille des agrégats croît [YOON97]. La nouveauté réside dans l'extension de la gamme de taille des agrégats déposés (composés de 4 à 1500 atomes), l'étude en fonction du taux de couverture (en particulier pour les agrégats de 90 et 300 atomes dans la partie B), et surtout l'utilisation de surfaces de graphite « standard » préparées de façon systématique.

1) Dépôts d'antimoine sur graphite : un paradoxe apparent ...

Les surfaces de graphite sont préparées dans leur état « standard » : clivées à l'air et chauffées sous vide (environ 10^{-7} Pa) à 800 Kelvins pendant une journée. Des dépôts sont effectués à température ambiante, 300 Kelvins, pour différentes tailles moyennes $\langle n \rangle$: 4, 90, 150, 300, 500, 900 et 1500 atomes par agrégat. Le taux de couverture varie de 0,5 à plusieurs monocouches et le flux de $5 \cdot 10^{-3}$ à $5 \cdot 10^{-2}$ monocouche. s^{-1} . Les objets résultants sont observés en STEM. Nous étudions la morphologie d'un îlot.

La première information fournie par ces images est la mobilité des agrégats sur le graphite. Le fait que chaque îlot soit formé de nombreux agrégats, jusqu'à plusieurs centaines, implique en effet un phénomène de diffusion sur la surface. La forme de type DLA des îlots ajoute un argument en faveur de cette diffusion. La mobilité des agrégats n'est pas un phénomène nouveau. Le mouvement brownien de petits cristallites d'or de diamètre allant jusqu'à 3 nanomètres sur la surface de cristaux de chlorure de potassium à 340 Kelvins a en effet été démontré dès 1971 par A.Masson et collaborateurs [MASS71]. Plus récemment, en 1996, L.Bardotti et collaborateurs [BARD96] ont montré la mobilité des agrégats sur le graphite, résultant en objets de forme fractale. Il s'agissait d'agrégats d'antimoine de 2300 et 250 atomes et d'agrégats d'or de 250 atomes. En faisant varier la température, ils ont mesuré

un coefficient de diffusion de la forme $D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)$, avec $\Delta E = 0,7 \pm 0,1$ eV, D_0 de 10^4 cm^2/s pour Sb_{2300} et $\Delta E = 0,5 \pm 0,1$ eV, $D_0 = 10^3$ cm^2/s pour Au_{250} .

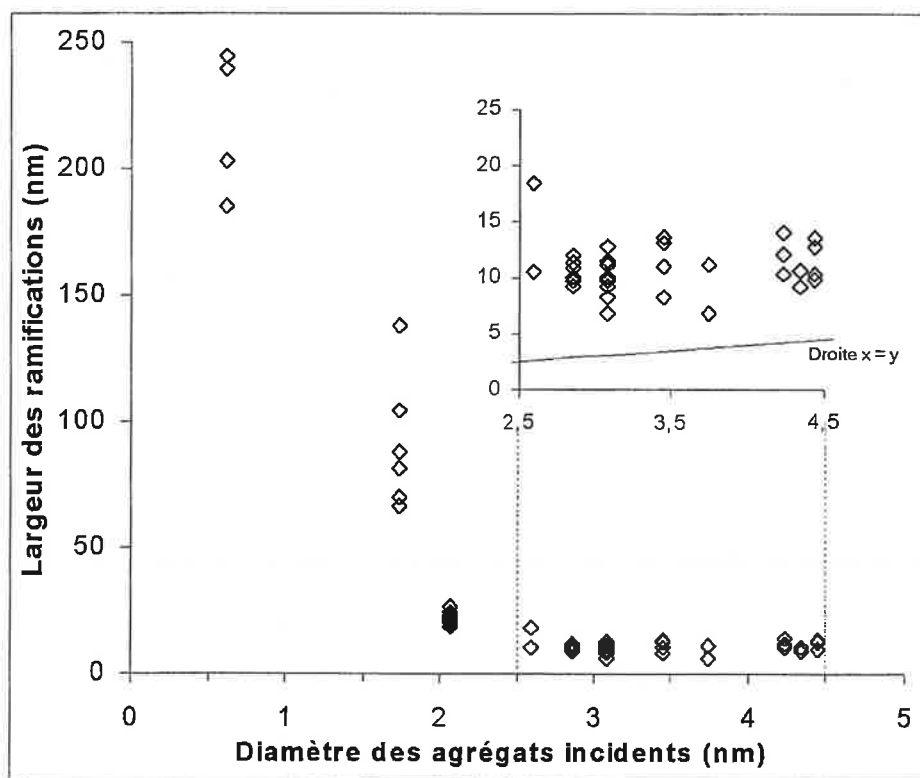


Morphologie d'îlots d'antimoine sur graphite pour différentes tailles d'agrégats

Bien que similaires dans leur morphologie à ceux formés par le dépôt de $\text{Sb}_{<90>}$, les îlots formés à partir du dépôt de Sb_4 sont quatre fois plus gros. L'échelle présente en effet un facteur deux entre les deux images. Il en va de même pour les dépôts d'agrégats de taille moyenne de 900 et 1500 atomes, dont les îlots sont morphologiquement identiques, mais quatre fois plus petits que ceux formés par le dépôt d'agrégats de tailles $<300>$ et $<500>$.

En plus de la dimension fractale, variant de 1,9 pour les îlots compacts à 1,65 pour les îlots dendritiques, la hauteur et la largeur des ramifications sont deux caractéristiques morphologiques, intrinsèques au dépôt d'une taille d'agrégat donnée, qui peuvent être extraites assez directement des images de microscopie. Nous reviendrons un peu plus loin sur les méthodes d'analyse.

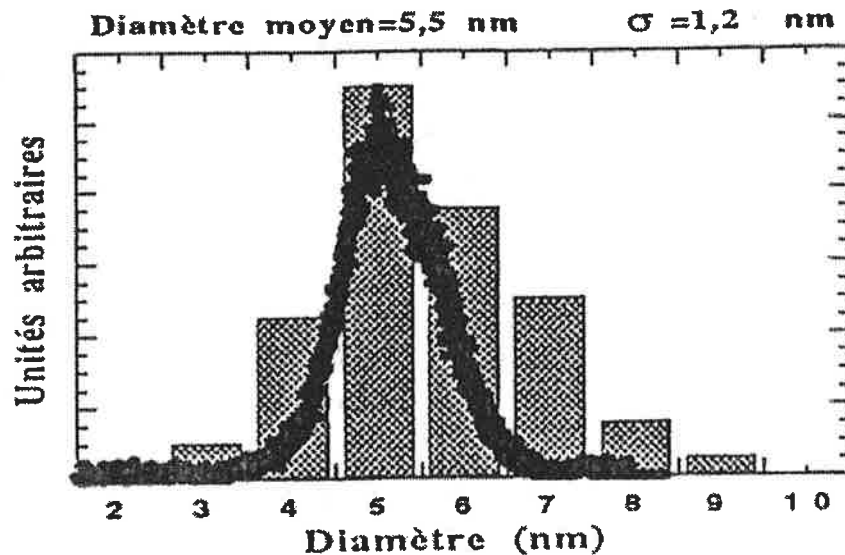
Pour de petites tailles d'agrégats, il se forme sur le substrat de gros objets relativement compacts, hauts d'une vingtaine de nanomètres et peu ramifiés. A mesure que le nombre d'atomes dans les agrégats augmente, les îlots deviennent moins hauts et plus ramifiés. Cela explique la diminution du contraste des images, le rapport signal sur bruit devenant plus faible. La largeur des ramifications diminue jusqu'à être égale à environ 10 nanomètres, pour environ 400 atomes par agrégat. Malgré l'énorme dispersion des mesures, la largeur des ramifications semble alors devenir constante, jusqu'à la taille de 1500 atomes qui est la plus grande étudiée dans ce travail. Nous observons ainsi, avec l'augmentation de la taille des agrégats déposés, pour des taux de couverture et des flux analogues, une transition entre morphologie d'équilibre, compacte, et morphologie métastable, ramifiée.



Largeur des bras des îlots en fonction du diamètre des agrégats incidents

La partie de la courbe correspondant aux agrégats de 300 à 1500 atomes est agrandie : en dépit de la grande dispersion, la largeur des bras semble atteindre un plateau à 10 nm.

L.Bardotti [BARD96] a mesuré la largeur des ramifications des îlots obtenus par dépôt de Sb_{2200} sur graphite. Elle correspond aussi au diamètre des agrégats incidents, soit environ 5 nanomètres. La hauteur des îlots, mesurée par AFM, vaut également 5 nanomètres. Dans cette expérience, les agrégats sont formés dans une source à agrégation gazeuse et déposés à basse énergie sur une surface de graphite, préparée par chauffage à 773 Kelvins pendant 5 heures dans la chambre de dépôt, sous un vide de 10^{-5} Pa. Le flux des agrégats est de $2 \cdot 10^{-2}$ nm/s et le taux de couverture de 1,5 monocouches. Dans ces conditions expérimentales et pour cette taille d'agrégats de 2200 atomes, la forme très ramifiée des îlots, où la largeur des ramifications est égale aux dimensions des particules diffusantes, est parfaitement expliquée par le modèle DLA, modèle purement diffusif de croissance hors d'équilibre où la restructuration est négligeable.



Largeur des ramifications de fractals formés par dépôt de Sb_{2200}

La courbe reflète le diamètre des agrégats incidents de taille moyenne de 2200 atomes, mesurée par spectrométrie de masse. Elle coïncide avec le diamètre des ramifications des îlots dendritiques résultants du dépôt des agrégats sur la surface de graphite, représenté par l'histogramme et mesuré à partir de photos de TEM. D'après [BARD96].

B.Yoon [YOON99] a étudié le diamètre des ramifications d'îlots issus du dépôt d'agrégats de tailles moyennes 90, 150, 300 et 500 atomes sur graphite. Il a observé que ce diamètre décroissait, de 20 nm pour $Sb_{<90>}$, à 11, puis 8 et finalement 6 nanomètres pour $Sb_{<500>}$. Cette série de mesures converge donc vers celle de L.Bardotti et diffère notablement de la notre, où le diamètre des ramifications atteint un plateau. Cette différence s'explique

principalement par la nature tridimensionnelle des îlots : nos îlots formés d'agrégats de 1500 atomes sont plus plats (nous le verrons un peu plus loin) que les îlots observés par L.Bardotti. Ainsi, la droite $D_{\text{îlots}} = D_{\text{agrégatsincindents}}$, qui correspond au cas où le diamètre des ramifications est égal à la « brique de fabrication » (des agrégats sphériques ayant diffusé), à laquelle se rattachent les valeurs de L.Bardotti et vers laquelle convergent les valeurs de B.Yoon ne convient pas à nos expériences. En effet, si les agrégats deviennent hémisphérique après leur attachement à un îlot, cette droite devient $D_{\text{îlots}} = \sqrt[3]{2} \cdot D_{\text{agrégatsincindents}}$. Dans une hypothèse encore plus extrême, si les agrégats s'étalent totalement sur le substrat après avoir atteint un îlot, la courbe devient $D_{\text{îlots}} = \sqrt{2/3} \cdot D_{\text{agrégatsincindents}}^{3/2}$. Une multitude de cas intermédiaires sont envisageables. Le mouillage supérieur des agrégats dans nos conditions expérimentales s'explique par la pression de base 100 fois plus basse que dans l'expérience de L.Bardotti d'une part, et par la mise en application d'une systématique de préparation des surfaces meilleure d'autre part (en particulier par rapport à la série de mesures de B.Yoon).

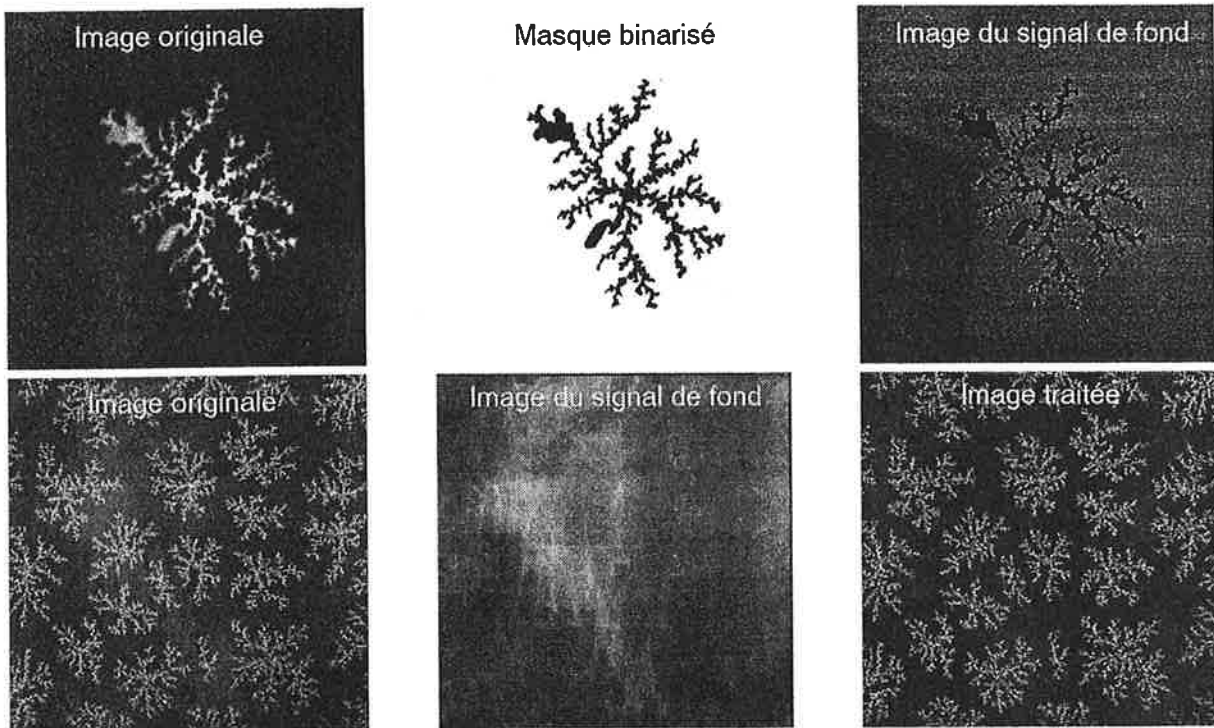
La largeur des bras des objets des images STEM a été obtenue de la façon suivante :

Le signal de fond est d'abord soustrait. Suivant qu'il est uniforme ou non, il existe deux méthodes.

La première s'applique aux images peu bruiteuses, au fond homogène. Nous seuillons l'image, elle est alors en noir et blanc, composée uniquement de pixels zéros et unités. Nous prenons son négatif, pour obtenir un masque. En multipliant l'image originale par ce masque, nous obtenons le fond seul, sur lequel nous pouvons effectuer de la statistique : calculer l'écart-type et la valeur moyenne du signal de fond. Nous soustrayons cette dernière valeur à l'ensemble de l'image de départ.

La seconde consiste à effectuer quelques érosions successives de manière à ce que les îlots disparaissent. Il reste alors une image du fond que nous pouvons soustraire à l'image originale pour obtenir une image filtrée.

Les images dont le fond est filtré sont alors seuillées à nouveau. A ce stade, un filtre de rang permet d'extraire le squelette des objets et de calculer, en chaque endroit, la largeur locale du bras, considérée comme normale au squelette, en nombre de pixels. A partir de cette statistique, en connaissant le grandissement de l'image, nous en déduisons la largeur moyenne des bras et sa dispersion.



Exemples de traitement du signal de fond

En haut, la méthode du seuillage. En bas, la méthode par érosions.

Les hauteurs mesurées par A.F.M. découlent directement de la méthode d'imagerie. Avec le S.T.E.M. nous pouvons soit utiliser le E.E.L.S., soit une seconde méthode, plus indirecte. Il faut prendre une image à assez grande échelle (quelques micromètres carrés au moins) peu bruiteuse et en soustraire le fond. Il ne reste alors plus que le signal dû à l'antimoine. Connaissant le grandissement de l'image et le taux de couverture, nous pouvons convertir le signal de chaque pixel en hauteur d'antimoine ou en nombre d'atomes.

En effet, si S est la surface de l'image de n^2 pixels et θ_{MC} le taux de couverture en monocouches, le volume d'antimoine déposé sur l'image est :

$$V_{SbTot} = S \cdot \theta_{MC} \cdot d_{Sb}$$

où $d_{Sb} = 0.31$ nm correspond à l'épaisseur équivalente à une monocouche d'antimoine.

Le nombre total d'atomes est, de la même manière :

$$N_{SbTot} = V_{SbTot} / d_{Sb}^3$$

Ces deux nombres sont directement proportionnels au signal total de l'image I_{Tot} , nous pouvons donc extrapoler, par une règle de trois, le signal moyen d'un atome d'antimoine :

$$I_{atomeSb} = I_{Tot} / N_{SbTot}$$

Donc, le nombre d'atomes N_{pix} et la hauteur d'antimoine H_{pix} dans un pixel de signal I_{pix} et de surface $S_{\text{pix}}=S/n^2$ sont :

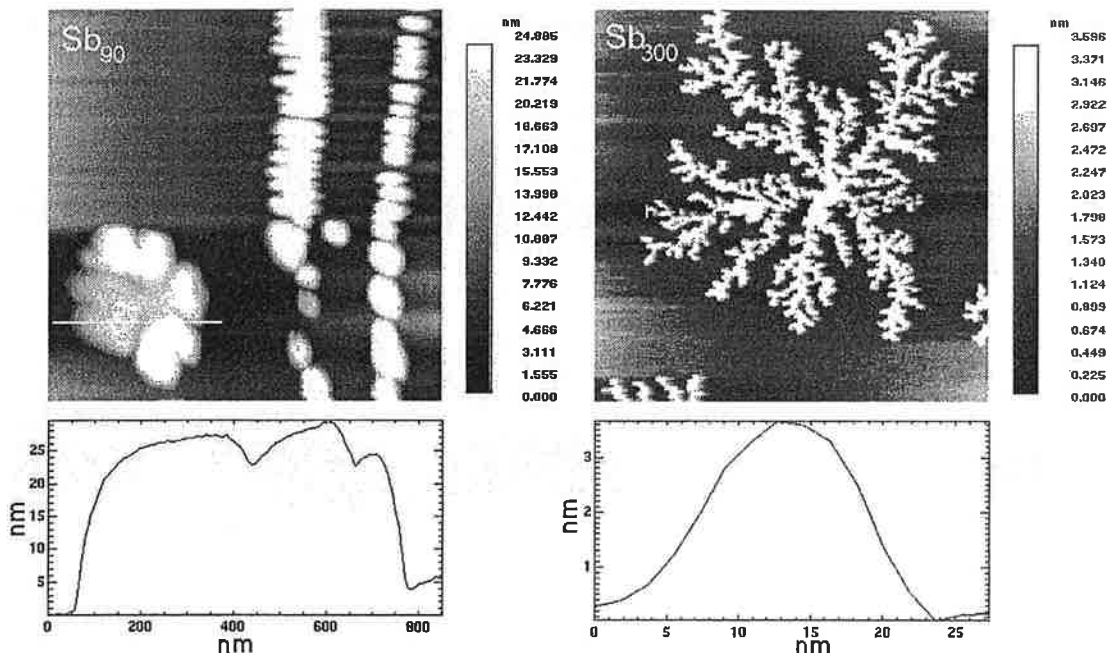
$$N_{\text{pix}} = I_{\text{pix}}/I_{\text{atomeSb}} = \frac{I_{\text{pix}} \cdot S \cdot \theta_{\text{MC}}}{I_{\text{Tot}} \cdot d_{\text{Sb}}^2}$$

$$H_{\text{pix}} = N_{\text{pix}} \cdot d_{\text{Sb}}^3 / S_{\text{pix}} = \frac{I_{\text{pix}} \cdot n^2 \cdot d_{\text{Sb}} \cdot \theta_{\text{MC}}}{I_{\text{Tot}}}$$

Si les images de STEM sont trop bruyantes, la hauteur peut tout de même être estimée par une technique similaire, bien que moins précise. Pour une image donnée, il faut connaître la surface totale recouverte par le dépôt : il suffit de la seuiller et de sommer tous les pixels (fond = 0 et dépôt = 1). Nous obtenons ainsi la surface occupée par le dépôt $S_{\text{dépôt}}$. En reprenant l'équation $V_{\text{SbTot}} = S \cdot \theta_{\text{MC}} \cdot d_{\text{Sb}}$, nous pouvons en extraire la hauteur moyenne des îlots :

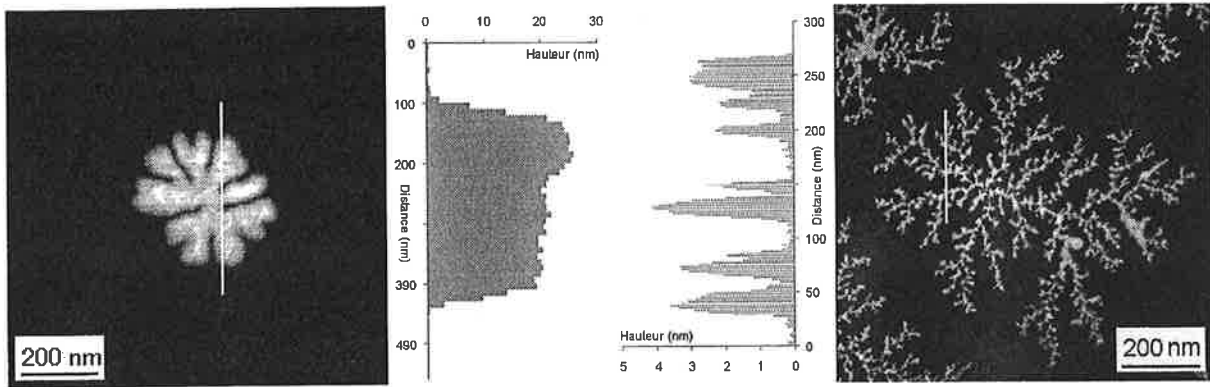
$$\langle H_{\text{îlots}} \rangle = V_{\text{SbTot}} / S_{\text{dépôt}}$$

Cette méthode nous a été utile pour mesurer la hauteur approximative des îlots formés par dépôt de $\text{Sb}_{<1500>}$, dont les images étaient en général très bruyantes. Nous obtenons une valeur comprise entre 2 et 3 nanomètres.



Hauteur des îlots obtenue par AFM

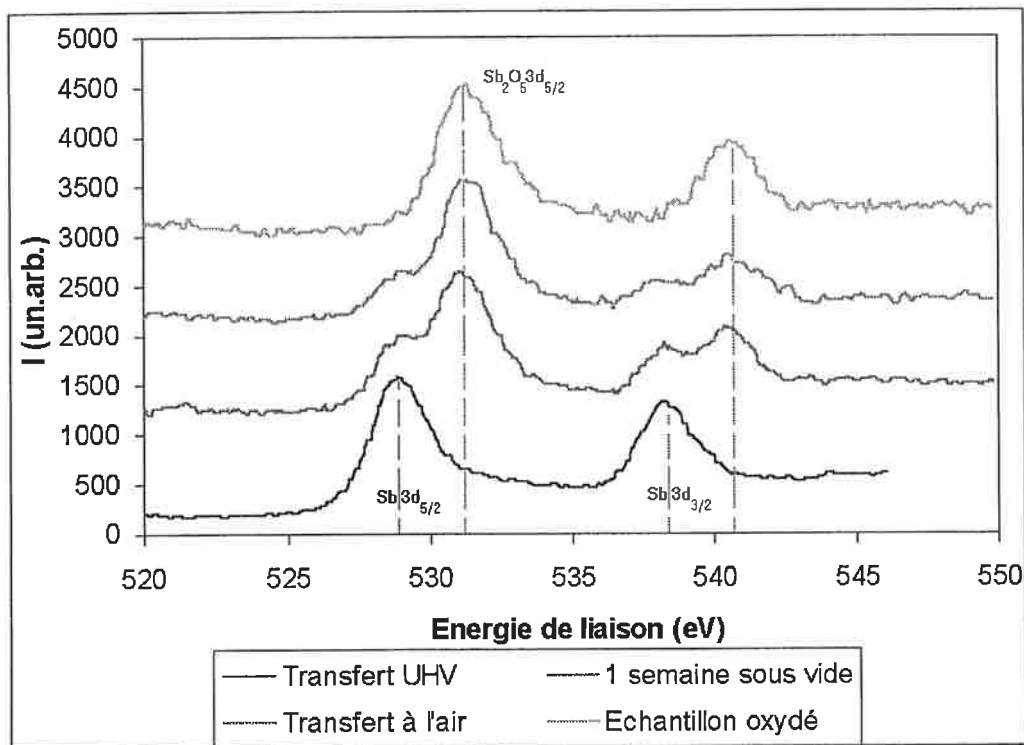
A gauche, 2000x2000 nm, dépôt de 2,5 MC d'agrégats de 90 atomes en 11', 25 nm de hauteur, à droite, 1000x1000 nm, dépôt de 1 MC d'agrégats de 300 atomes, 4 nm de hauteur.



Hauteur des objets obtenue par STEM

A gauche, dépôt de 0,5 MC de Sb_{<90>} en 1'20", à droite, dépôt de 1 MC de Sb_{<450>} en 4'30".

Une remarque s'impose à la vue des images AFM. Elles ont été effectuées in situ, par transfert sous vide après dépôt. Si nous prenons en compte l'effet d'élargissement causé par la pointe, la morphologie des îlots est comparable à celle obtenue en microscopie électronique, après transfert à l'air. Nous pouvons donc en déduire que l'oxydation des dépôts a peu d'influence, si ce n'est aucune, sur les morphologies que nous observons.



Courbes d'XPS

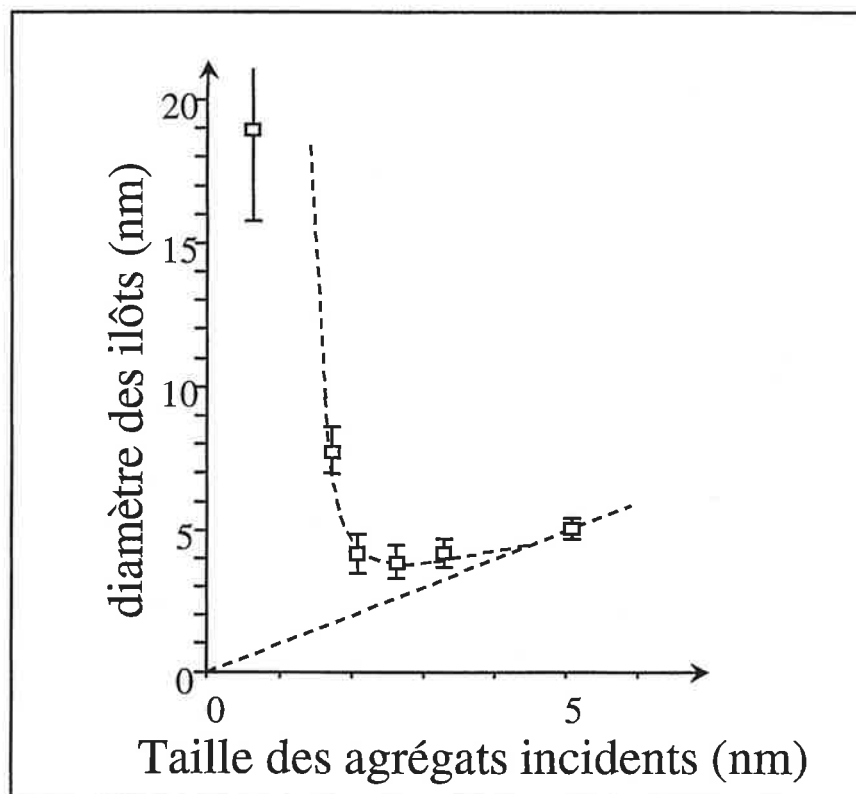
Par ailleurs, une série de mesures en XPS nous le confirme. Nous avons mesuré l'énergie des niveaux Sb3d_{5/2} et Sb3d_{3/2} de l'antimoine, situés respectivement à 529 et

538,5 eV, après transfert sous vide. Aucune trace d'oxyde n'a pu être décelée. En revanche, après une remise à l'air ou un long séjour sous vide, les mesures d'XPS révèlent la présence de pics satellites décalés de +2,5 eV par rapport à ceux de l'antimoine pur. Ces transitions sont la signature de la formation d'une couche d'oxyde d'antimoine Sb_2O_5 en surface des îlots.

Il ressort de cette analyse morphologique que nous assistons à un paradoxe apparent : ce sont les plus petits agrégats qui forment les objets aux dimensions (largeur des bras et hauteur) les plus grandes sur la surface.

2) Comparaison avec le cas de l'antimoine sur carbone amorphe

Une variation analogue de la morphologie a déjà été observée lors des dépôts d'antimoine sur carbone amorphe [BREC98]. Les objets sont cette fois sphériques et leur diamètre varie avec la taille des agrégats incidents de la même manière que la taille des bras des dendrites.



Diamètre des îlots en fonction du diamètre des agrégats incidents

D'après [YOON99].

Le diamètre $D_{\text{îlot}}$ moyen des îlots décroît de 20 nm lors du dépôt de tétramères jusqu'à un minimum, atteint lors du dépôt d'agrégats de 350 atomes, et augmente ensuite pour rejoindre asymptotiquement la droite $D_{\text{îlot}} = D_{\text{inc}}$, où D_{inc} est le diamètre moyen des agrégats incidents.

3) Résolution du paradoxe : une morphologie guidée par la cinétique

Un premier élément d'explication pour ces morphologies vient en considérant le rapport entre les atomes de surface et les atomes de volume d'un agrégat. Les premiers ont moins de voisins, sont donc peu liés et peuvent facilement migrer pour trouver un site plus favorable d'un point de vue énergétique. Les seconds sont entourés de voisins et ne peuvent bouger que s'ils se retrouvent en surface par une modification de cette dernière. Les atomes de volumes induisent une rigidité dans la forme de l'agrégat.

Le nombre d'atomes de surface varie comme le rayon de l'agrégat au carré, tandis que celui des atomes de volume varie avec le rayon au cube. Ainsi, plus les agrégats sont gros et plus la proportion des atomes de volume est grande, plus leur forme est contrainte, plus leur dépôt donnera une forme de croissance hors d'équilibre, ramifiée.

n	10	30	60	110	230	480	10^3	$3 \cdot 10^3$	10^4	10^5
%	100%	90%	80%	70%	60%	50%	40%	30%	20%	10%

Proportion d'atomes de surface en fonction du nombre d'atomes total n de l'agrégat

Le volume de l'agrégat est calculé en considérant que chaque atome occupe le volume d'une sphère de rayon 0,313 nm. Le volume occupé par les atomes de surface correspond à une couronne sphérique en surface de l'agrégat, de largeur 0,313 nm.

Ce raisonnement est valable indépendamment du substrat. Il permet grossièrement de comprendre le changement de morphologie observé dans le dépôt d'agrégats d'antimoine sur une surface donnée, mais ne rend pas compte de la différence entre dépôt sur graphite et dépôt sur carbone amorphe, où, à priori, le temps de relaxation est identique pour une même taille d'agrégat d'antimoine. Une analyse plus fine est donc nécessaire pour expliquer l'influence de la surface sur la morphologie [YOON99].

La forme des îlots est générée par deux mécanismes antagonistes. La coalescence des agrégats tend à ramener la morphologie des îlots vers sa forme d'équilibre tandis que la nature diffusive de la croissance tend à entraîner leur ramification. La compétition dynamique de ces deux phénomènes est déterminée localement par le rapport de deux temps caractéristiques, τ et Δt .

Le temps τ définit l'importance de la coalescence. Nous avons vu dans le premier chapitre que $\tau \sim R^\alpha$. De plus, pour les raisons de rapport entre atomes de surface et atomes de volume expliquées au début de ce paragraphe, τ croît rapidement avec la taille des agrégats incidents, même si sa dépendance exacte est sans doute complexe. Dans le cas où les îlots sont de forme tridimensionnelle et leur liaison avec la surface faible, τ dépend peu du substrat. Le temps de coalescence apparaît ainsi comme une caractéristique intrinsèque à une taille d'agrégat donnée. La valeur de τ croît au cours d'un dépôt : plus la taille d'un îlot augmente et plus il lui faut de temps pour retrouver sa forme d'équilibre lorsqu'il assimile un nouvel agrégat. Au début de la phase de nucléation, R est égal à la taille des agrégats déposés. Il croît avec la dimension des îlots formés sur le substrat : il croît donc avec la durée du dépôt.

Le côté déstabilisateur de la diffusion est représenté par le temps de collision Δt . Il représente l'intervalle de temps écoulé entre l'incorporation de deux agrégats au même endroit d'un îlot. Si N_s est la densité d'îlots à saturation et F le flux d'agrégats, N_s/F correspond à l'intervalle de temps entre l'arrivée successive de deux agrégats dans la zone de capture d'un îlot. De plus, en définissant P comme le périmètre d'un îlot et l_0 comme une grandeur caractéristique, de l'ordre du rayon d'un agrégat, le rapport P/l_0 correspond au nombre possible de sites différents d'arrivée d'un agrégat à la périphérie d'un îlot. Nous obtenons une évaluation de Δt :

$$\Delta t \sim \frac{P}{l_0} \cdot \frac{N_s}{F}$$

Le périmètre P peut être exprimé en fonction de R . Il vaut $2\pi R$ pour un îlot circulaire et est de l'ordre de R^{D_f-1} pour un îlot fractal. Le temps de collision croît donc plus faiblement que le temps de relaxation avec le rayon des îlots. En revanche, à travers sa dépendance avec la densité d'îlots, il dépend de manière cruciale du flux et de l'interaction des agrégats avec le

substrat. Ce sont en effet ces deux paramètres qui déterminent le mode de nucléation, donc N_s .

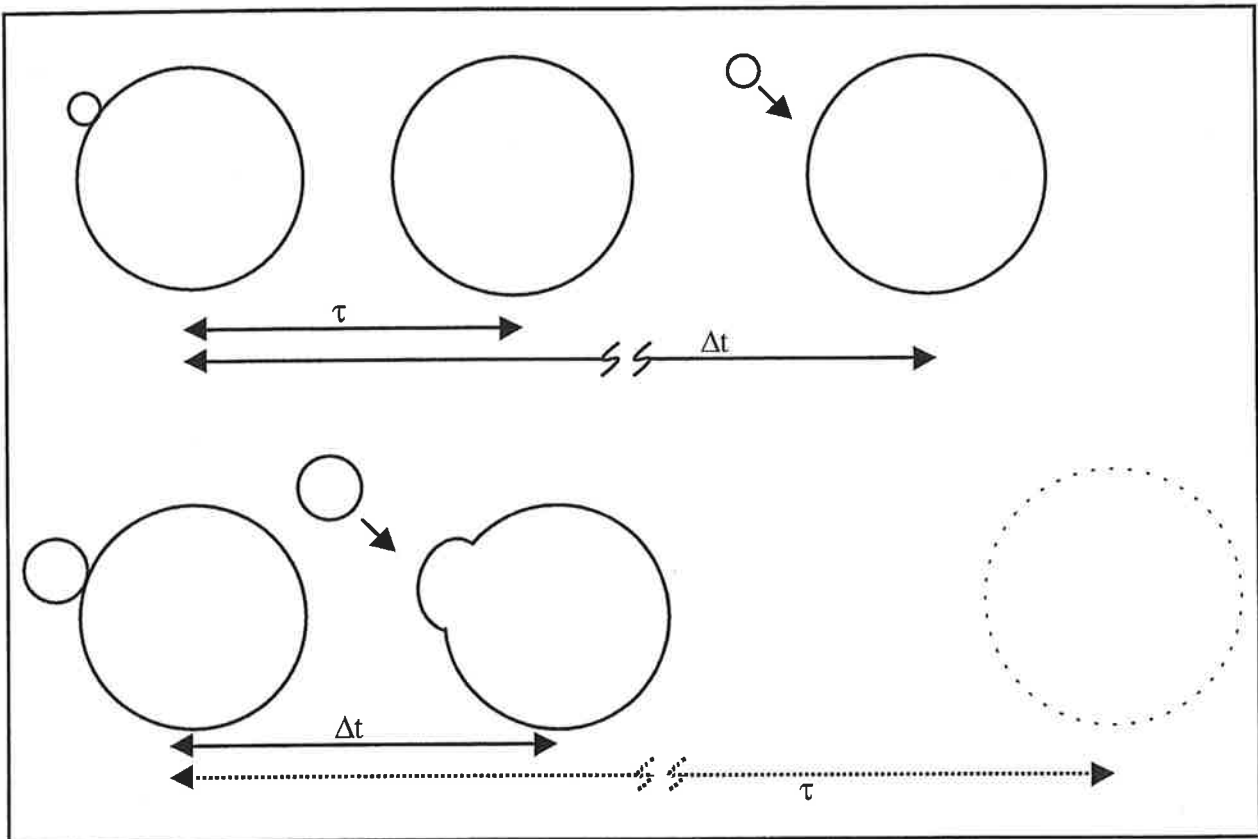


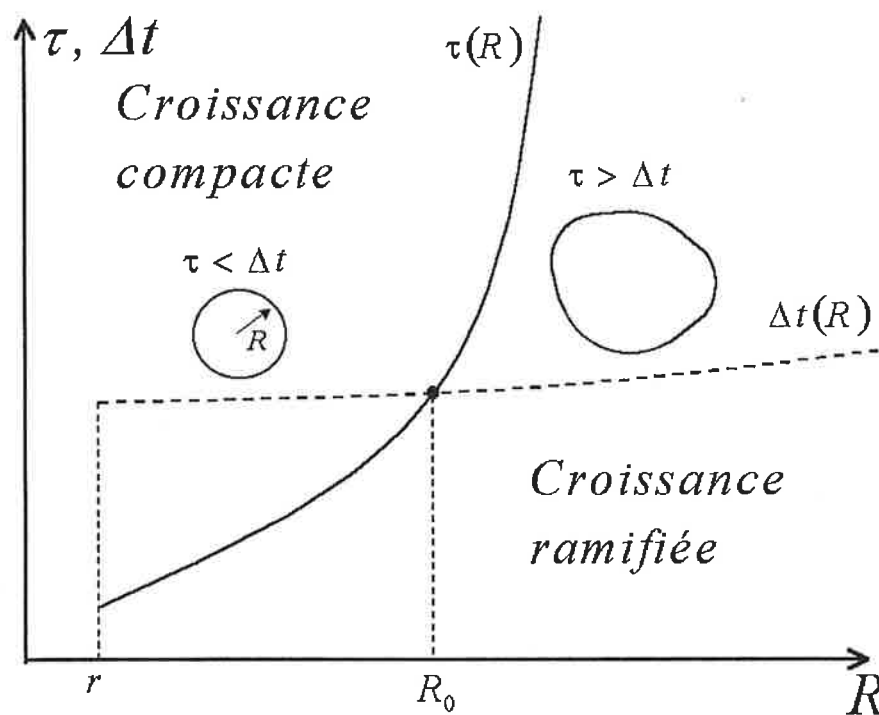
Schéma de la compétition temporelle entre τ et Δt

La transition morphologique des îlots, de compacte vers dendritique, dépend de ces deux temps. Si Δt est plus grand que τ , la croissance s'effectue compacte, car un îlot a le temps de relaxer sa forme avant qu'un second agrégat arrive. En revanche, lorsque Δt est plus petit que τ , la croissance devient dendritique. Un agrégat arrive sur un îlot et la coalescence commence, mais un second agrégat arrive au même endroit, faisant pousser un début de dendrite.

Pour une surface et une taille d'agrégat données, l'augmentation du taux de couverture entraîne une augmentation du rayon des îlots. Les premiers germes croissent compacts et lorsque leur rayon dépasse une certaine valeur, le temps de relaxation devient trop grand devant le temps de collision. La croissance devient dendritique. Ce phénomène est particulièrement visible dans le cas du dépôt d'agrégats de 90 atomes sur graphite. Par

exemple sur la figure du paragraphe B-2 de ce chapitre, où les îlots se ramifient au fur à mesure que leur rayon croît.

Pour une surface et un taux de couverture donnés, le phénomène est similaire : lorsque la taille des agrégats déposés augmente, le temps de relaxation croît et dépasse le temps de collision. La croissance devient dendritique. En particulier sur graphite, dans les conditions de L.Bardotti, lorsque la largeur des ramifications devient égale au diamètre des agrégats, pour la taille de 2200 atome, le temps de relaxation d'un germe formé de seulement deux agrégats est déjà supérieur au temps de collision.

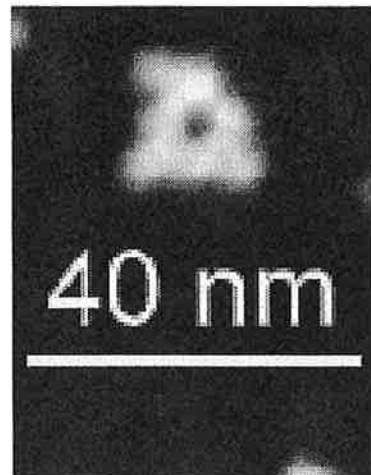


Transition entre croissance compacte et croissance dendritique

Lorsque le temps de relaxation devient plus élevé que le temps d'arrivée entre deux agrégats sur un îlot, le mode de croissance de l'îlot devient dendritique. D'après [YOON99].

L'influence de la surface sur le temps de collision devient primordiale si nous comparons le dépôt sur graphite et le dépôt sur carbone amorphe. En effet, alors que les temps de relaxation doivent être comparables à taille donnée d'agrégats incidents, la différence dans les densités d'îlots respectives des deux surfaces se répercute sur les flux locaux d'agrégats reçus par les îlots.

Sur le carbone amorphe, surface très accidentée, les agrégats sont peu mobiles et la densité d'îlots est élevée, 300 à 7000 par micromètre carré. Δt varie entre 0,1 et 0,05 secondes, c'est la plupart du temps la restructuration qui l'emporte. Les objets sont donc compacts. Il faut atteindre des tailles d'agrégats de 2000 atomes pour voir apparaître des formes non relaxées (voir ci contre [BREC98]). Nous pouvons cependant douter de la nature diffusive des formes obtenues par dépôt d'agrégats de taille si grande : elles sont peut-être simplement dues au dépôt aléatoire des agrégats, immobiles sur un tel substrat.



Sur le graphite, où il existe des terrasses cristallines de plusieurs micromètres, les agrégats sont extrêmement mobiles. La densité d'îlots, de l'ordre de un îlot par micromètre carré, est faible. Le temps de collision, à cause de l'effet combiné de la forte mobilité et de la faible densité d'îlots, est faible et peut être estimé à $2 \cdot 10^{-6}$ secondes pour des agrégats de 500 atomes. Il en résulte que la coalescence est peu effective et les objets sont ramifiés dès que les agrégats atteignent des tailles de 300 atomes.

Il devrait aussi être possible d'obtenir cette transition par la seule variation du flux de dépôt. En choisissant la taille d'agrégat adéquate, un flux faible permet en effet aux îlots de relaxer tandis qu'un flux élevé diminue le temps collision et contraint la forme des îlots. Une augmentation du flux s'accompagne cependant, dans le cas où la nucléation est homogène, d'une augmentation de la densité d'îlots, ce qui tend à rendre la croissance compacte. Il peut donc s'avérer difficile de séparer les deux effets. Il est de plus possible que la faible dynamique de flux accessible expérimentalement empêche d'observer un tel changement de forme.

La schématisation extrême du processus de coalescence, due en particulier au peu de travaux qui lui ont été consacrés, limite l'utilisation de ce modèle aux cas physiques où l'importance de la surface peut être ignorée, ce qui n'est même pas le cas avec le graphite, un substrat pourtant peu liant. Une étude approfondie de l'influence de la surface sur la variation de τ expliquera peut-être l'existence d'un plateau dans le diamètre des ramifications. Cependant, malgré sa simplicité, ce modèle restitue les tendances morphologiques

qu'imposent les différentes variables et rend compte assez fidèlement des nombreuses variétés de formes offertes par la fabrication d'îlots par dépôt d'agrégats sur une surface.

En particulier, l'introduction des agrégats offre un paramètre supplémentaire pour la croissance de couches minces : la taille des agrégats déposés. Il est intéressant de noter qu'une analogie est possible entre la variation de n pour les agrégats et de la température dans le cas du dépôt d'atomes : dans ce dernier cas, augmenter T induit aussi une transition morphologique, de fractale à basse température, vers compacte, par une activation thermique de la relaxation, qui permet aux îlots de relaxer par diffusion périphérique des atomes. Par exemple, G.S.Bales et D.C.Chrzan [BALE94] ont étudié cette transition par des simulations de Monte Carlo, en fonction du rapport entre T et ΔE , l'énergie de barrière du coefficient de diffusion. H.Brune et al. [BRUN94] ont obtenue des formes de croissance dendritiques en évaporant de l'argent sur la face (111) du platine à 130 K, tandis que la croissance s'effectue par assimilation des atomes par les marches et croissance de ces dernières à température ambiante.

Faire varier la taille des agrégats déposés permet ainsi d'effectuer cette même transition à température constante. La température reste donc un paramètre libre, autorisant ainsi un degré de liberté et un moyen de contrôle supplémentaire, une caractérisation complète de son influence sur la morphologie d'un dépôt d'agrégats restant à effectuer. Une telle étude est cependant compliquée, du fait de la difficulté de dissocier les effets de la variation simultanée de Δt et de τ qu'un changement de la température induit.

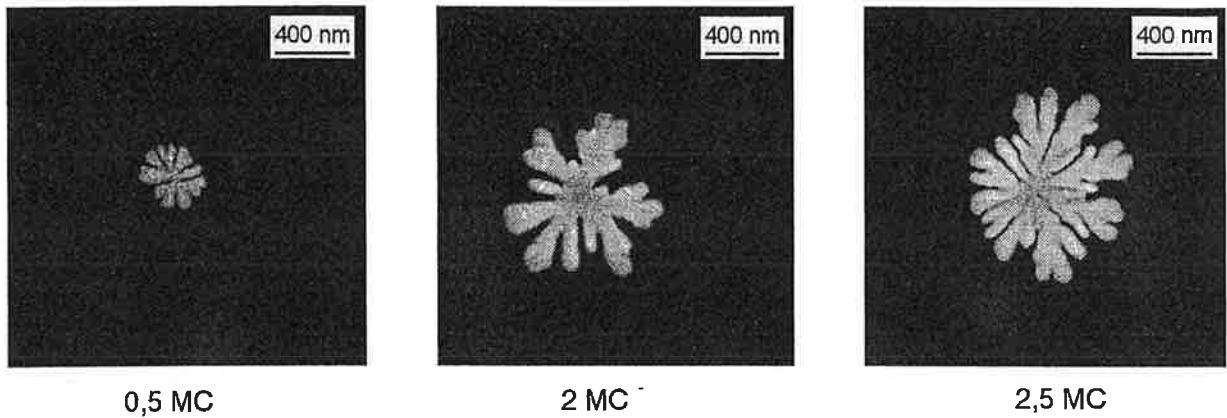
B) Augmentation du taux de couverture : une affaire de zone de capture

Nous avons caractérisé l'influence de la taille des agrégats sur la morphologie, en considérant chaque îlot isolément. Nous allons maintenant prendre en compte son environnement, les objets qui lui sont voisins, et étudier son influence. Nous verrons comment, avec l'augmentation du taux de couverture de la surface, le rayon de giration d'un îlot ainsi que le nombre d'agrégats dont il est composé sont déterminés par son voisinage. Nous nous limiterons cependant à déterminer l'influence du taux de couverture, sans évoquer celle du flux, qui sera abordée au chapitre suivant.

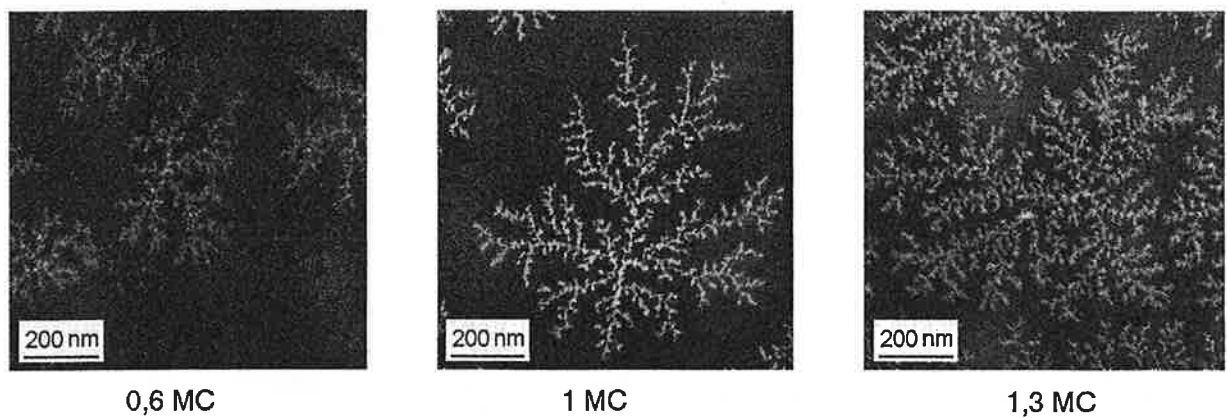
1) Croissance radiale des îlots

Nous fixons la taille des agrégats et nous effectuons des dépôts sur des substrats de graphite « standard » pour différents taux de couverture. La morphologie des îlots résultante est observée en STEM. Il est intéressant de remarquer que pour une même quantité de matière déposée, l'occupation réelle de la surface est différente en fonction de la taille des agrégats. Cela s'explique, en dehors de la simple différence de collage des agrégats sur la surface en fonction de leur taille, par la compacité différente et par le fait que les objets résultant du dépôt de petits agrégats sont plus épais que les objets résultant du dépôt de gros agrégats. Il faut en conséquence déposer beaucoup plus de matière dans le premier cas pour que les îlots occupent une surface comparable à celle des îlots formés dans le second cas.

A partir des images de STEM, nous observons que, pour une taille d'agrégats déposés donnée, l'augmentation du taux de couverture entraîne uniquement une augmentation des dimensions radiales des objets. Les îlots croissent latéralement et leur épaisseur ne varie pas significativement, sauf par suite de collisions frontales d'agrégats.



Ilots formés à partir du dépôt de Sb_{90} pour différents taux de couverture, STEM



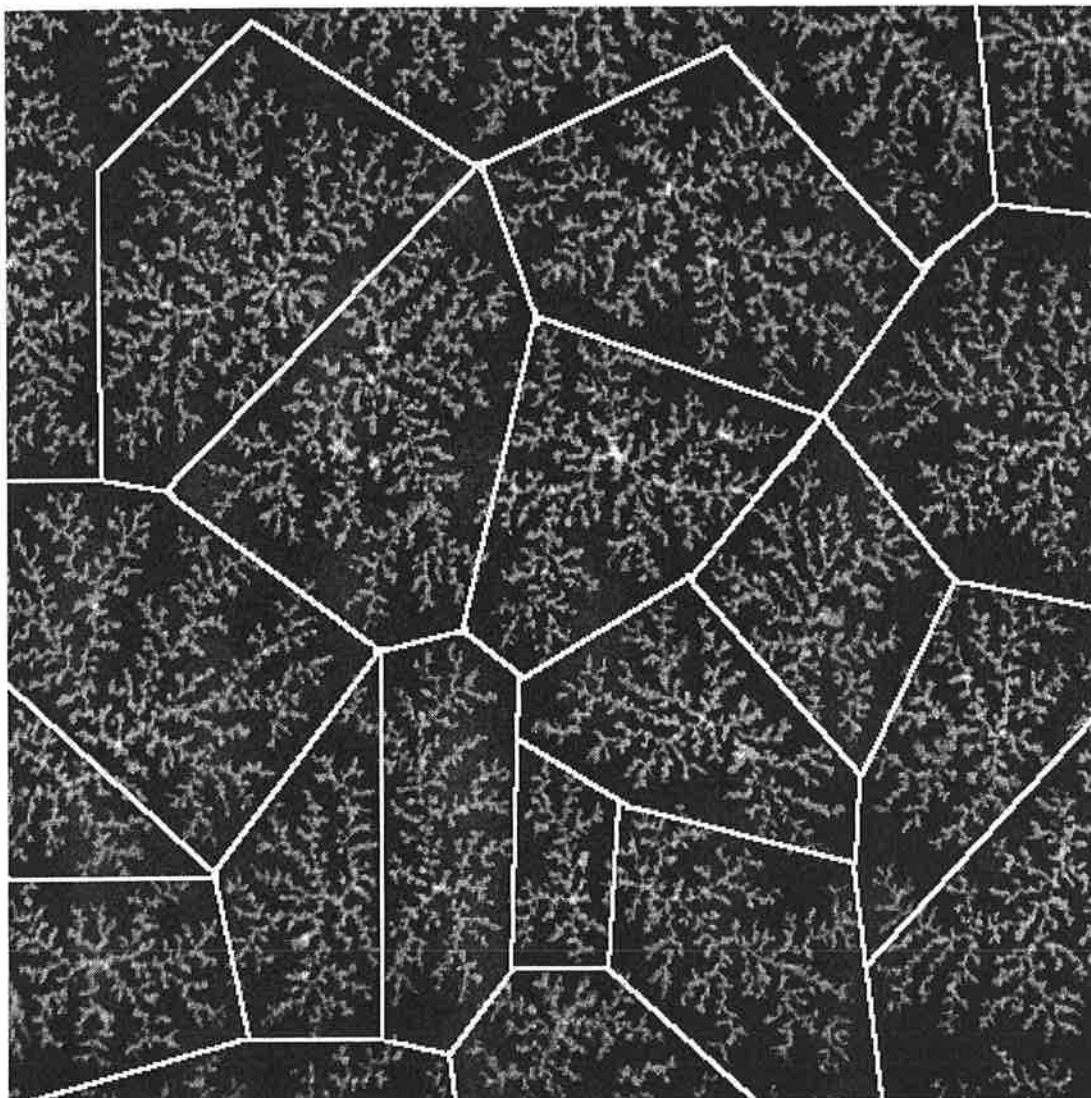
Ilots formés à partir des dépôts de Sb_{400} pour différents taux de couverture, STEM

2) Mise en évidence des polygones de Voronoï

A ce stade, d'après les observations de dépôts à fort taux de couverture, il convient d'introduire la notion de zone de capture, traduite par sa formulation mathématique de polygone de Voronoï. Sur les images, il apparaît en effet des zones sans antimoine, qui dessinent des polygones séparant les objets, presque des frontières. Ces lignes sont la représentation des zones de capture des objets.

D'un point de vue formel, si nous plaçons aléatoirement des sites de nucléation (défauts ou n-mères immobiles suivant le type de nucléation considéré) sur une surface et traçons les segments reliant ces sites et leurs médiatrices, ces dernières dessinent des polygones, qui sont les polygones de Voronoï (du nom de leur créateur, aussi simplement désignés voronoï par extension), ou zones de capture. Pour une diffusion brownienne des agrégats, comme dans le modèle DLA, un agrégat déposé sur la surface d'un voronoï a une probabilité maximale de faire croître le germe se trouvant en son centre. Un agrégat « tombé » juste sur la ligne

séparatrice peut se retrouver à égalité de chance dans l'un des deux objets. Ces lignes ne représentent que des probabilités, un agrégat a toujours une chance de traverser la frontière et faire croître un objet situé dans une zone différente de celle de son point d'impact.



Des îlots et leurs voronoïs

1,3 MC de Sb_{<500>} déposée en 3'20". Images STEM

Dans ce schéma, il existe un lien direct entre les voronoïs et le rayon de giration des îlots [MULH95]. Plus le voronoï est grand et plus l'objet est grand. Il a capturé plus d'agrégats au cours du dépôt.

Un exemple remarquable et ses conséquences sur la morphologie est représenté par l'exemple suivant : si nous trouvons sur une surface de graphite des marches qui se resserrent,

elles déterminent les côtés des polygones de Voronoï des îlots formés entre elles, dont la surface va décroissant. Cela revient un peu à observer le film de la croissance d'un objet. Avec la croissance du voronoï, nous voyons l'objet, d'abord compact, devenir de plus en plus gros, se ramifier et continuer de croître.

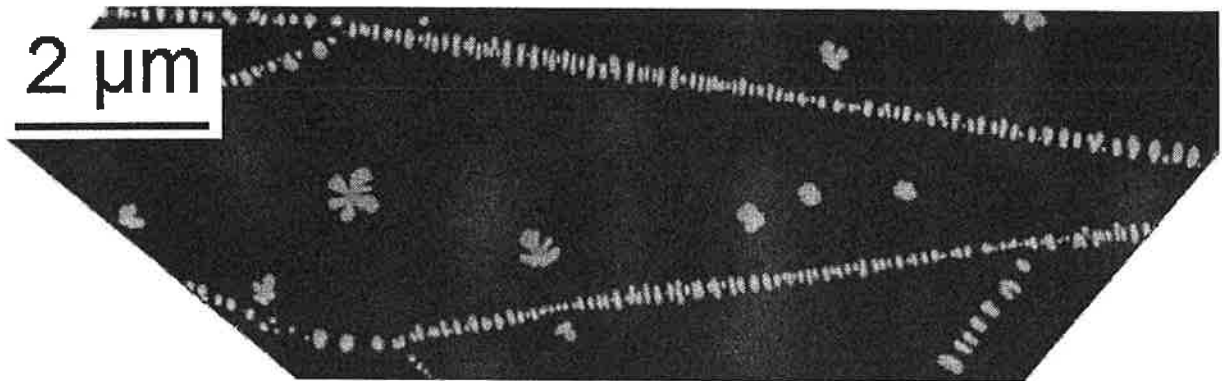


Illustration du lien entre la taille des voronoïs et taille des îlots

Image STEM du dépôt d'agrégats de 90 atomes.

Ainsi, les caractéristiques des îlots d'un dépôt calculées à partir de la quantité totale de matière déposée et de la densité moyenne d'îlots apparaissent comme des valeurs moyennes, comme elles le feraient si elles étaient obtenues par une méthode de champ moyen. L'utilisation des polygones de Voronoï pour calculer ces mêmes caractéristiques revient à faire une analyse plus fine, à prendre en compte les effets des corrélations entre les premiers îlots voisins. Elle permet d'obtenir toute la distribution statistique des caractéristiques : la valeur moyenne, déjà donnée par la première méthode, mais aussi l'écart quadratique.

La mesure de la surface des polygones de Voronoï sur une terrasse, au même titre que l'analyse de la densité d'îlots à saturation, permet d'évaluer la valeur de la longueur de diffusion L , puisque $S_{\text{voronoï}} \sim N_S^{-1} \sim L^2$. Cette longueur est de l'ordre de 1 micromètre pour les agrégats de 500 atomes et de 3 micromètres pour les agrégats de 90 atomes sur graphite.

C) Formation d'objets polymorphes

1) Prévision de la morphologie des objets

La connaissance des mécanismes conduisant à une morphologie donnée, ainsi que la maîtrise de la forme des îlots obtenus par dépôt d'une taille fixée d'agrégats d'antimoine sur graphite, par le biais du contrôle des paramètres expérimentaux, peuvent nous permettre d'extrapoler ce qui résulte de dépôts plus complexes.

La connaissance de l'influence d'un paramètre permet de construire de nouveaux objets, dont la morphologie est connue à priori. La variation contrôlée de ce paramètre au cours d'un dépôt peut conduire à des morphologies aux caractéristiques complexes. La forme finale est alors la succession des formes découlant des différentes valeurs du paramètre et les objets sont dits polymorphiques.

2) Croissance d'îlots polymorphiques

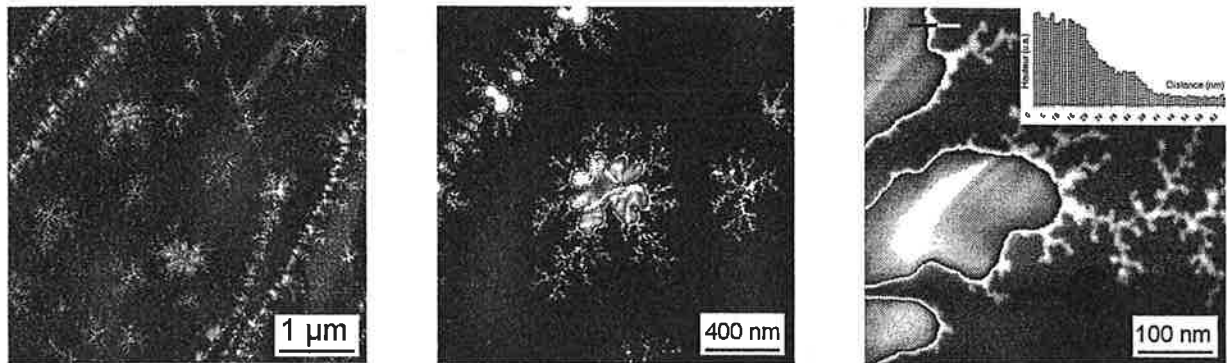
Nous avons vu l'influence prépondérante de la taille des agrégats sur la morphologie des îlots. Sa variation au cours du même dépôt nous permet de faire croître des îlots polymorphiques.

En effet, à condition d'avoir choisi la buse de sortie adéquate, nous pouvons faire varier la taille moyenne des agrégats sur une plage de 90 à 800 atomes, en jouant sur la composition du mélange de gaz porteurs He et Ar, en l'espace d'une quinzaine de minutes. Nous pouvons donc déposer séquentiellement sur la même surface des agrégats de taille $Sb_{\langle x \rangle}$ puis des agrégats de taille $Sb_{\langle y \rangle}$. La forme résultante doit être un îlot dont le cœur possède les propriétés morphologiques dues à la taille $Sb_{\langle x \rangle}$, sur lequel viennent se greffer des ramifications dont les propriétés sont dues à la taille $Sb_{\langle y \rangle}$.

2-a) Dimorphes $Sb_{\langle 90 \rangle} + Sb_{\langle 300 \rangle}$

Si nous déposons d'abord de petits agrégats, $Sb_{\langle 90 \rangle}$, les objets formés sont compacts. Ils forment des sites de nucléation pour les gros agrégats, $Sb_{\langle 300 \rangle}$, que nous déposons ensuite.

Ceux-ci font donc croître de manière ramifiée les îlots compacts déjà formés. Nous avons donc finalement sur le substrat des objets au cœur compact, issus des petits agrégats, avec des dendrites, issues des gros agrégats. Les résultats sont conformes à cette idée, comme le montre la figure ci-dessous.



Objet et mouillage par les agrégats du second dépôt

Trois grandissements différents, les images ont été traitées pour faire mieux ressortir les ramifications. L'image de droite présente une vue en coupe, pour mettre en évidence la différence de hauteur résultant des deux tailles d'agrégats déposés et le mouillage du premier îlot lors du second dépôt. Les îlots ont été obtenus par le dépôt de 1 MC de $Sb_{\langle 90 \rangle}$ en 5'45" suivi du dépôt de 0,5 MC de $Sb_{\langle 300 \rangle}$ en 2'35".

Les agrégats de $Sb_{\langle 300 \rangle}$ du second dépôt prennent les îlots compacts comme points d'ancrage. Ils sont peu nombreux à pénétrer dans les espaces vides entre les ramifications du premier îlot et viennent mouiller la périphérie de l'objet. Leur incorporation au premier îlot n'est pas totale : une coupe révèle que l'endroit de l'accrochage des nouveaux agrégats présente une marche, au niveau de laquelle les ramifications commencent à croître. Nous reviendrons dans le chapitre suivant sur la densité d'îlots pour ce type de dépôt.

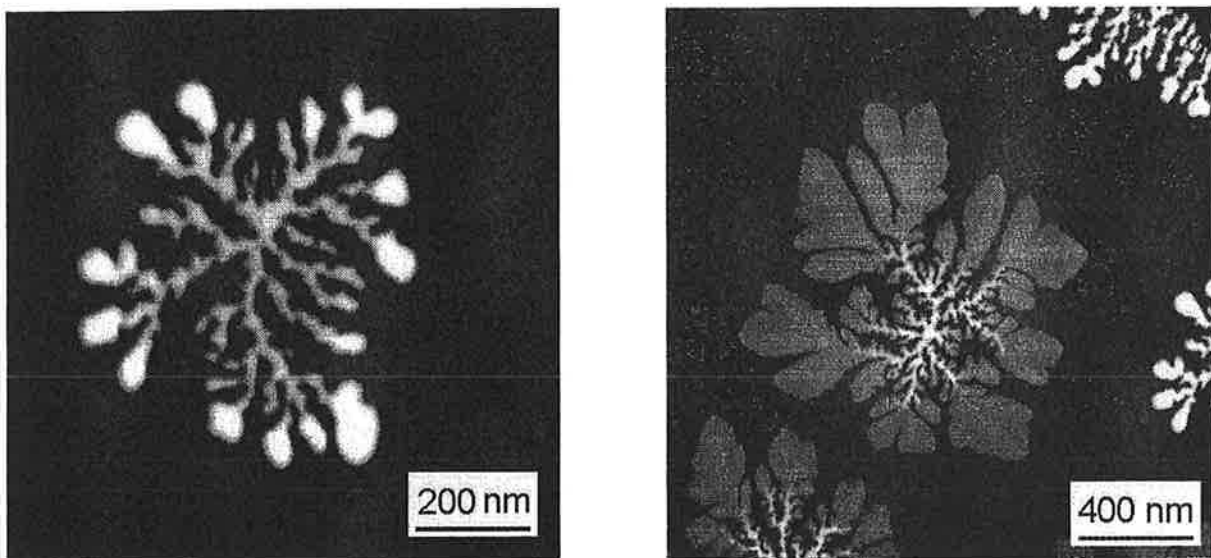
Ces images nécessitent cependant un traitement. En effet, le signal S.T.E.M. est directement lié à la hauteur des îlots. Le facteur quatre entre la hauteur des cœurs compacts et celle des dendrites (20 nanomètres contre 5 nanomètres) se retrouve dans la dynamique du signal et les niveaux de gris des pixels : les cœurs apparaissent blancs, les dendrites gris foncé et le graphite noir. Sur les images brutes, le contraste entre les dendrites et le graphite est très faible, ce qui les rend invisibles à la simple observation.

Le traitement consiste à effectuer n érosions de manière à faire disparaître les ramifications, puis $n-1$ dilatations pour diminuer juste un peu la taille des gros îlots, sans les

déformer (Si nous effectuons n dilatations, la frontière entre les cœurs compacts et le graphite disparaît). En soustrayant l'image ainsi obtenue à l'originale, nous égalisons artificiellement la dynamique du signal des dendrites et celle des cœurs. Une méthode alternative consiste à seuiller l'image de manière à n'avoir que les objets hauts, à prendre le négatif de ce seuillage, à la multiplier par une valeur à déterminer, d'ajouter un (pour que les gros îlots restent visibles) et à multiplier le résultat par l'image originale. Ainsi, le signal dû aux îlots hauts reste identique et le signal provenant du fond et des îlots peu élevés est augmenté en raison du facteur multiplicatif.

2-b) Dimorphes $Sb_{\langle 300 \rangle} + Sb_{\langle 90 \rangle}$

A l'inverse, si nous déposons d'abord de gros agrégats, $Sb_{\langle 300 \rangle}$, puis de petits agrégats, $Sb_{\langle 90 \rangle}$, nous devons faire pousser des extrémités compactes sur des cœurs ramifiés. Après dépôt et observation en STEM, nous observons aussi le résultat escompté.



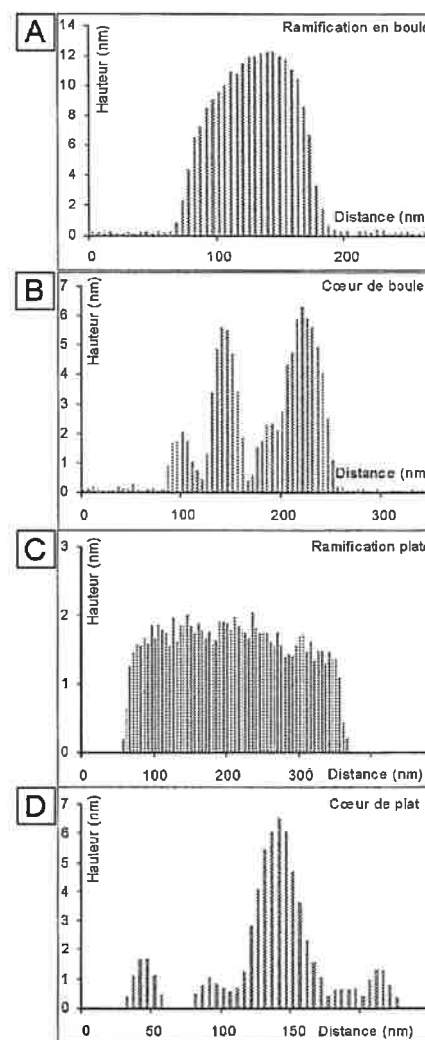
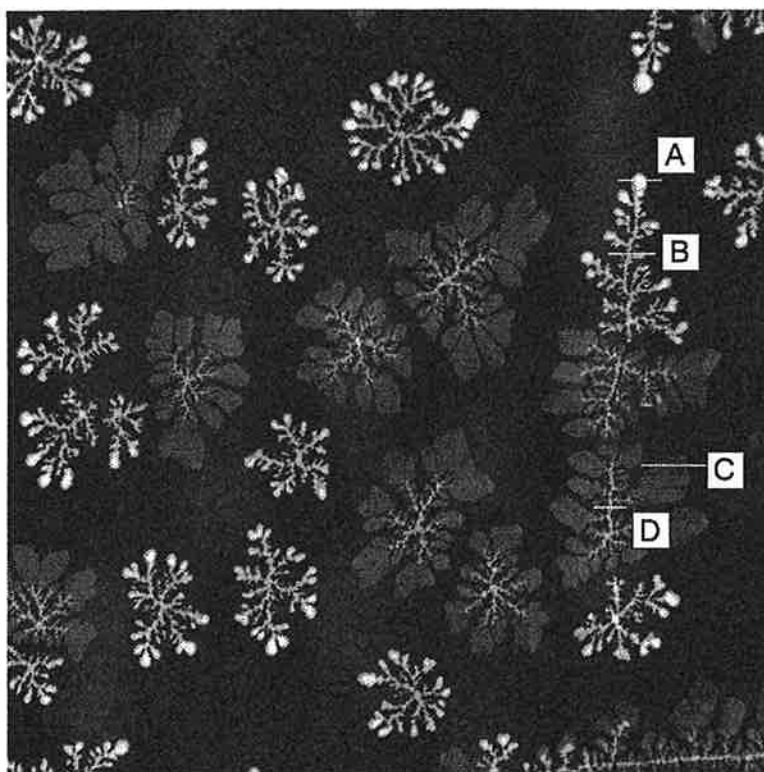
Îlot à bouts compacts et îlot à bouts plats

Images de STEM. Les îlots ont été obtenus par le dépôt de 1 MC de $Sb_{\langle 300 \rangle}$ en 2' suivi du dépôt de 2 MC de $Sb_{\langle 90 \rangle}$ en 6'.

Cependant, des objets dont le bout des ramifications est plat et relativement facetté se forment aussi. La forme facettée des terminaisons tend à indiquer un phénomène de cristallisation. Ce type d'objets facettés n'est jamais observé lors des dépôts de $Sb_{\langle 90 \rangle}$ seuls :

il est intimement lié à la présence préalable des îlots ramifiés. Nous reviendrons sur l'étude de ce phénomène plus en détail.

Le STEM nous permet de remonter aux caractéristiques des trois principales composantes morphologiques des îlots, les cœurs, les terminaisons plates et les terminaisons en boules.



Hauteurs comparées des différents composants des objets

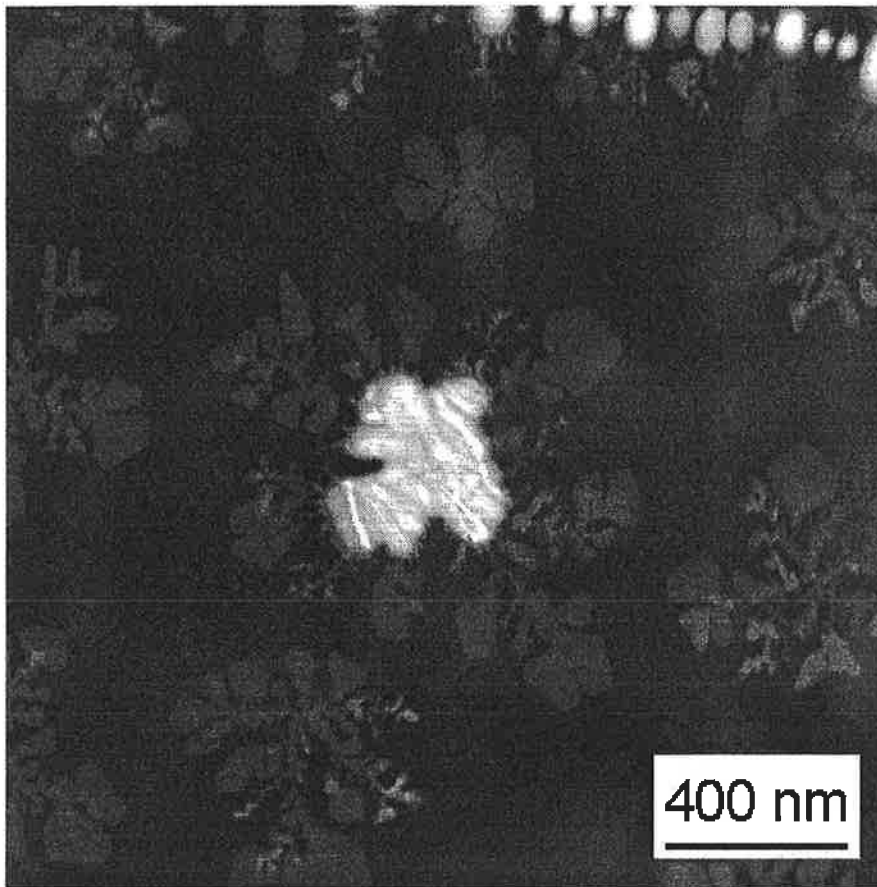
Pour chaque élément morphologique, une coupe a été effectuée. Nous pouvons ainsi comparer les hauteurs des terminaisons compactes, des terminaisons plates et de leurs cœurs respectifs (Voir le texte ci-dessous). Les îlots ont été obtenus par le dépôt de 1 MC de $Sb_{\langle 300 \rangle}$ en 2' suivi du dépôt de 2 MC de $Sb_{\langle 90 \rangle}$ en 6'. Image de STEM 5x5 μm .

La hauteur des cœurs est d'environ 6 nanomètres, valeur proche de celle obtenue lorsque seuls des agrégats de 300 atomes sont déposés. Les terminaisons plates ont environ 2 nanomètres de haut. Cette valeur correspond à la hauteur de 6 couches atomiques

d'antimoine. Enfin, la hauteur des extrémités compactes varie entre 10 et 15 nanomètres. Cette dernière valeur est inférieure à celle obtenue lors d'un dépôt de $Sb_{\langle 90 \rangle}$ seuls, où les îlots font entre 25 et 30 nanomètres de haut, sans doute parce que dans le premier cas, la croissance est tronquée par l'existence du premier dépôt.

2-c) Objets trimorphes

La fabrication d'îlots polymorphiques peut être étendue au dépôt successif de plus de deux tailles d'agrégats différentes. Nous avons ainsi construit des objets trimorphiques, par le dépôt d'agrégats de tailles moyennes successives de $\langle 90 \rangle$, $\langle 300 \rangle$ et $\langle 90 \rangle$.



Objet trimorphique

Issu des dépôts successifs à température ambiante de : 3.9 monocouches en 9'20" de Sb_{90} puis 1 monocouche en 14' de Sb_{300} et enfin 3.8 monocouches en 10' de Sb_{90} . Image STEM.

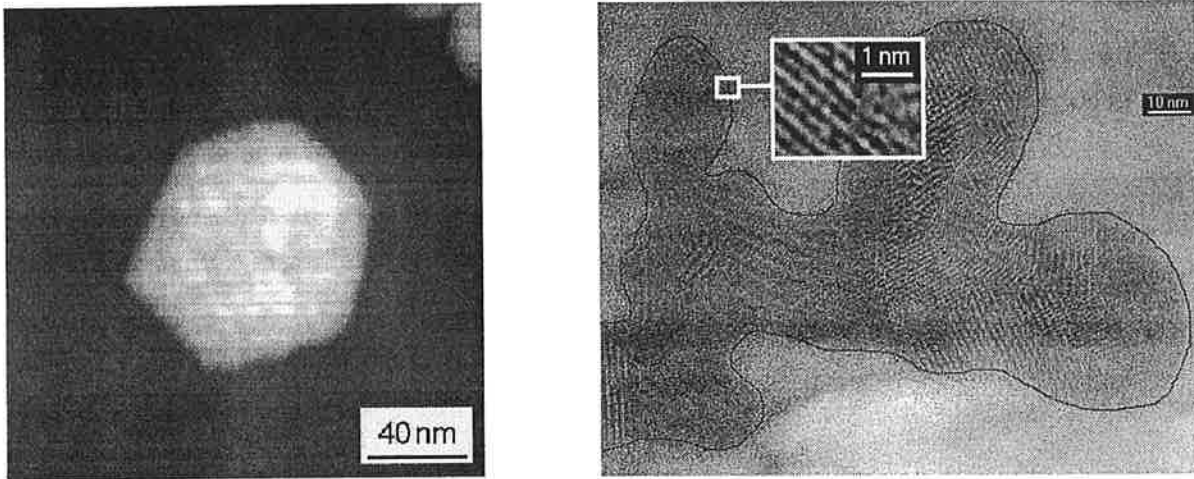
Pour les deux premiers dépôts, $Sb_{\langle 90 \rangle}$ puis $Sb_{\langle 300 \rangle}$, nous nous attendons à ce que la morphologie soit identique à celle des dimorphes formés de la même manière. Forts de la

connaissance acquise lors de la fabrication de dimorphes par dépôt de $Sb_{\langle 300 \rangle}$ puis $Sb_{\langle 90 \rangle}$, nous supposons que le troisième dépôt de $Sb_{\langle 90 \rangle}$ formera soit des boules, soit des terminaisons plates et facettées, à l'extrémité des ramifications des dimorphes déjà formés.

En STEM, le résultat correspond à nos prévisions : des îlots composés d'un cœur compact prolongé par des ramifications plates puis des extrémités compactes en boules ou facettées. De la même manière, un grand nombre de morphologies différentes peuvent être envisagées.

D) Cristallisation des îlots d'antimoine

La forme facettée des îlots obtenus par les dépôts successifs de gros puis de petits agrégats suggère un phénomène de cristallisation. Des images de microscopie électronique en transmission à haute résolution nous le confirment.



Îlot hexagonal et plans denses

L'image de gauche a été obtenue en STEM, la forme facettée, un hexagone presque parfait, laisse entendre que l'îlot est cristallisé. L'image de droite a été obtenue en microscopie électronique en transmission à haute résolution. Les bords du dendrite ont été réhaussés d'un trait pour guider l'œil. L'encart est une vue à fort grossissement d'un détail, montrant les franges dues à l'état cristallisé de l'îlot.

Les questions de la nature (polycristalline ou monocristalline, cristal d'oxyde d'antimoine ou d'antimoine pur...) et de l'origine (cristallisation pendant ou après dépôt, épitaxie, oxydation...) de ces objets inattendus se posent.

1) Cristallisation des bras

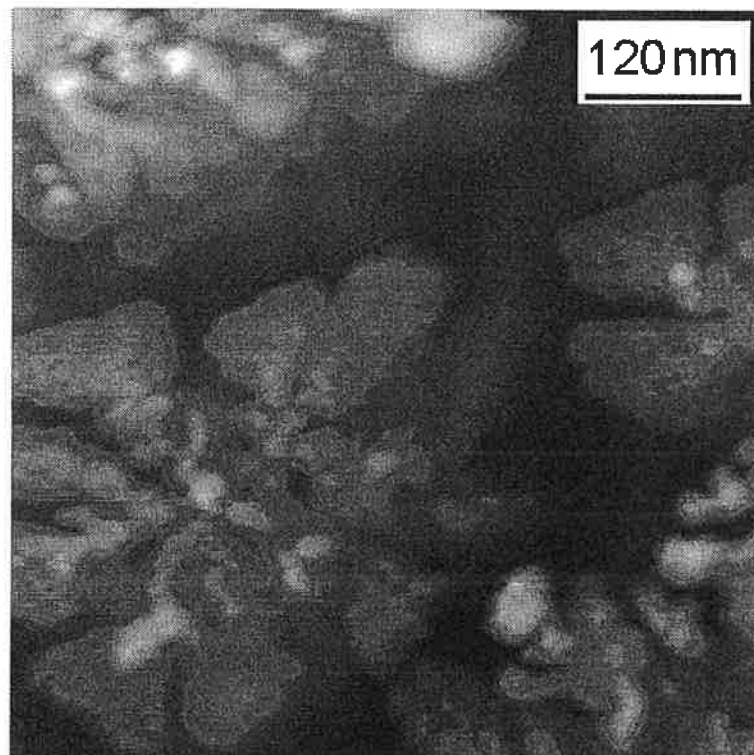
La cristallisation de l'antimoine a déjà fait l'objet d'études. Les couches minces d'antimoine ont la particularité de croître amorphes, jusqu'à une certaine épaisseur d_C , l'épaisseur critique, à partir de laquelle elles deviennent cristallines [SAVA87], [HASH82]. Ces couches amorphes peuvent aussi cristalliser lorsqu'elles sont irradiées par un faisceau d'électrons. Enfin, dès le tout premier stade de la croissance, des germes ont été observés sous forme cristallisée. Ces phénomènes ont soulevé de nombreuses questions, en particulier sur

l'origine et la variation de l'épaisseur critique, mais aussi sur l'origine de la cristallisation. Nous pouvons aussi envisager un phénomène d'épitaxie des agrégats d'antimoine sur la surface de graphite.

1-a) La cristallisation induite sous faisceau

Dès les années 70, il a été établi que les couches minces amorphes d'antimoine, préparées par évaporation sous vide, cristallisent lors de leur observation au microscope électronique. La traversée d'un échantillon par un faisceau d'électrons induit en effet un échauffement de la surface. Dans le cas de l'antimoine, cet apport d'énergie est suffisant pour induire la cristallisation d'une couche amorphe lors du refroidissement.

A titre d'illustration, K.Bahadur et K.L.Chaudary ont étudié comment une couche d'antimoine amorphe évaporée sous vide sur du chlorure de potassium cristallise sous faisceau, en fonction de la quantité de matière déposée. Lors de l'irradiation, l'échantillon devient polycristallin si la percolation n'est pas atteinte, monocristallin dans le cas contraire [BAHA69].



Îlot dimorphe observé en AFM-NC après transfert sous vide

L'îlot a été obtenu par le dépôt de 0,8 MC de $Sb_{\langle 300 \rangle}$ en 1'30" suivi du dépôt de 2,3 MC de $Sb_{\langle 90 \rangle}$ en 4'30".

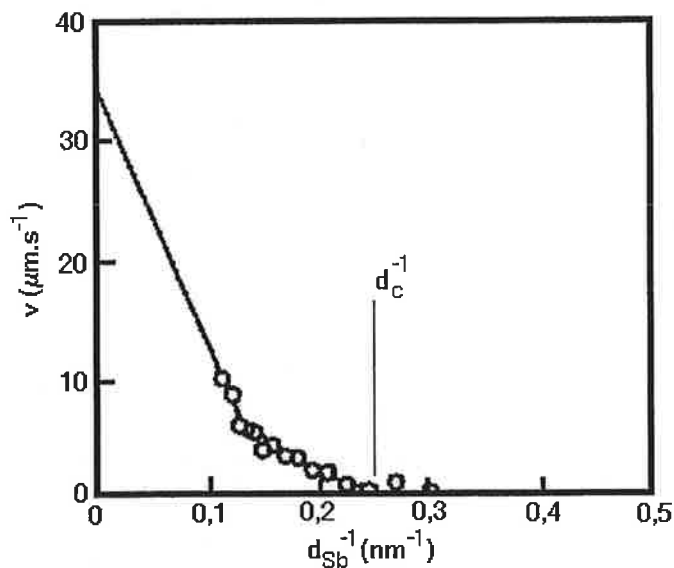
L'observation des îlots dimorphiques en AFM non contact après un transfert sous vide nous permet de nous assurer que la cristallisation est intrinsèque à nos expériences et ne dépend pas d'une quelconque irradiation. Elle nous permet de surcroît d'écarter le rôle de l'oxydation comme élément activateur de la cristallisation.

1-b) L'épaisseur critique

M.Hashimoto a étudié l'épaisseur critique de films d'antimoine déposés sur de nombreux substrats. Il a observé la propagation de la cristallisation avec une caméra, et mesuré la vitesse de cristallisation v en fonction de l'épaisseur de la couche d'antimoine déposée, en s'aidant de l'avancée du front de cristallisation extrapolée de séries d'images prises après dépôt. Il définit v comme :

$$v = \frac{1}{2} \left\langle \frac{dD}{dt} \right\rangle$$

où D est le diamètre des cristallites à un temps donné. La vitesse de cristallisation diminue lorsque l'épaisseur déposée diminue, pour finir par s'annuler au dessous d'une valeur qui correspond à l'épaisseur critique d_c [HASH84].



Courbe de vitesse de cristallisation en fonction du taux de couverture

Vitesse de cristallisation en fonction de l'inverse de l'épaisseur de film déposé. Le film est composé d'antimoine déposé sur une sous couche de cuivre à 303 K. D'après [HASH90].

Le traitement de la surface par évaporation d'une légère couche métallique peut considérablement augmenter la vitesse de cristallisation. L'idéal étant une sous couche discontinue, d'épaisseur inférieure au nanomètre. Pour certaines espèces chimiques (étain et plomb), la couche d'antimoine croît même cristalline : chaque îlot qui se forme est cristallin et il n'est pas possible de mesurer la vitesse de cristallisation [HASH90]. M.Hashimoto n'a cependant jamais observé la création des germes cristallins, mais toujours la propagation à partir de germes déjà existants au début. En fonction des substrats utilisés et de la température, l'épaisseur critique mesurée varie de 1 à 25 nm. Finalement, H.Hashimoto a perfectionné son modèle, renonçant au concept d'épaisseur critique : la vitesse de cristallisation tend vers zéro lorsque l'épaisseur déposée décroît, sans s'annuler. La valeur de la vitesse de cristallisation est alors régie par la cristallisation à l'interface avec le substrat et à l'interface avec le vide.

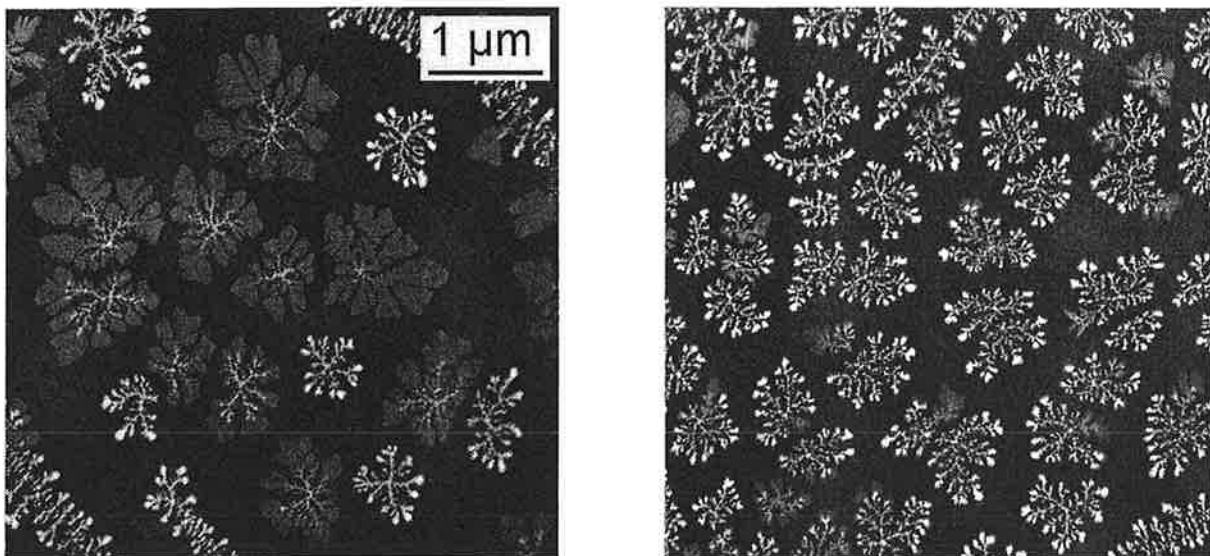
En 1992, Alain Hoareau et collaborateurs, à l'aide de mesures électriques et de microscopie électronique, ont expliqué le lien entre l'épaisseur critique et la propagation de la cristallisation par l'atteinte de la limite de percolation [HOAR92]. Lorsque le seuil de percolation est atteint, pour une certaine épaisseur de dépôt, la cristallisation se propage alors à tout l'échantillon.

1-c) Le germe initial

L'observation de A.Hoareau est en fait la suite d'études précédentes, où des couches minces d'antimoine avaient été observées par microscopie électronique. Ainsi, il avait été montré que la couche mince d'oxyde entourant les îlots cristallise en Sernamontite, Sb_2O_3 , sous l'influence du faisceau d'électrons du microscope [FUCH91a]. Les dépôts ont été recouverts d'une couche de carbone, prévenant toute cristallisation. Les observations suivantes, sur des dépôts aux premiers stades de la nucléation, ont montré que si la plupart des îlots étaient en phase amorphe, certains étaient cristallisés dans la phase de l'antimoine pur [FUCH91b]. Ces germes initiaux sont ainsi à l'origine de la cristallisation de l'échantillon dans son ensemble au seuil de percolation. Les sous couches métalliques effectuées par M.Hashimoto font ainsi office de germes, à partir desquels se propage la cristallisation, ce qui a pour effet de réduire l'épaisseur critique.

2) Taille des agrégats et taux de couverture

Il ressort des études antérieures, en particulier de celles de M.Hashimoto, que le taux de couverture θ_2 en agrégats du second dépôt peut jouer un rôle important dans la cristallisation. Le fait que cette dernière ne soit pas observée lorsque nous effectuons un dépôt de $Sb_{\langle 90 \rangle}$ uniquement nous laisse supposer que la taille moyenne $\langle n_1 \rangle$ des agrégats du premier dépôt est aussi un paramètre important. Nous avons donc effectué une série d'expériences en faisant varier les valeur de θ_2 et $\langle n_1 \rangle$ pour caractériser le rôle de ces deux paramètres. Nous avons fixé la valeur de θ_1 , le taux de couverture du premier dépôt, à 1 monocouche, et celle de $\langle n_2 \rangle$, la taille moyenne des agrégats du second dépôt, à 90. A partir des observations, nous pouvons établir l'influence des deux paramètres θ_2 et $\langle n_1 \rangle$ sur la morphologie des îlots dimorphiques. La morphologie des dépôts appelle plusieurs remarques :



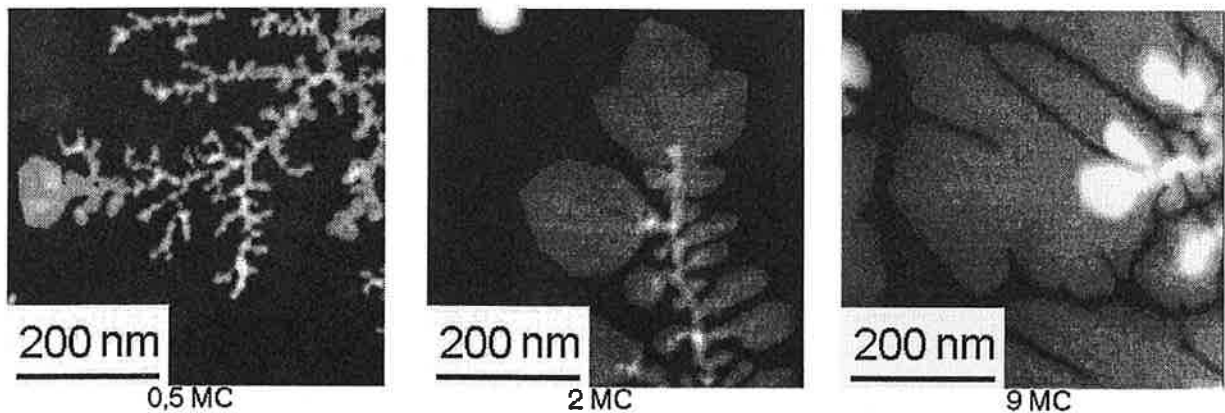
Cristallisation totale et cristallisation partielle

Images de STEM. A gauche, les îlots ont été obtenus par le dépôt de 1 MC de $Sb_{\langle 300 \rangle}$ en 2' suivi du dépôt de 2 MC de $Sb_{\langle 90 \rangle}$ en 6'. A droite, les îlots ont été obtenus par le dépôt de 1 MC de $Sb_{\langle 300 \rangle}$ en 1' suivi du dépôt de 2,1 MC de $Sb_{\langle 90 \rangle}$ en 7'.

- L'aspect général des dépôts peut se séparer en deux catégories. La première correspond à une séparation nette en deux types d'îlots, les terminaisons des premiers cristallisées et celles des seconds en boules. Nous avons nommé ce phénomène « cristallisation totale ». Il apparaît lorsque le taux de couverture est élevé. La seconde correspond à un seul type d'îlot de forme mixte. A l'intérieur d'un même îlot, certaines

ramifications sont plates et d'autres en boules. Ce phénomène a été appelé « cristallisation partielle », il apparaît plutôt pour les petits taux de couverture. La valeur seuil du taux de couverture, séparant ces deux types de morphologies, se situe aux alentours de 2 monocouches. Nous n'avons pas encore d'explication pour cette différence. Elle pourrait n'être pas liée aux taux de couverture, mais due à des caractéristiques de surface différentes, à une légère impureté des agrégats ou à une énergie seuil nécessaire à la propagation de la cristallisation à l'ensemble d'un îlot.

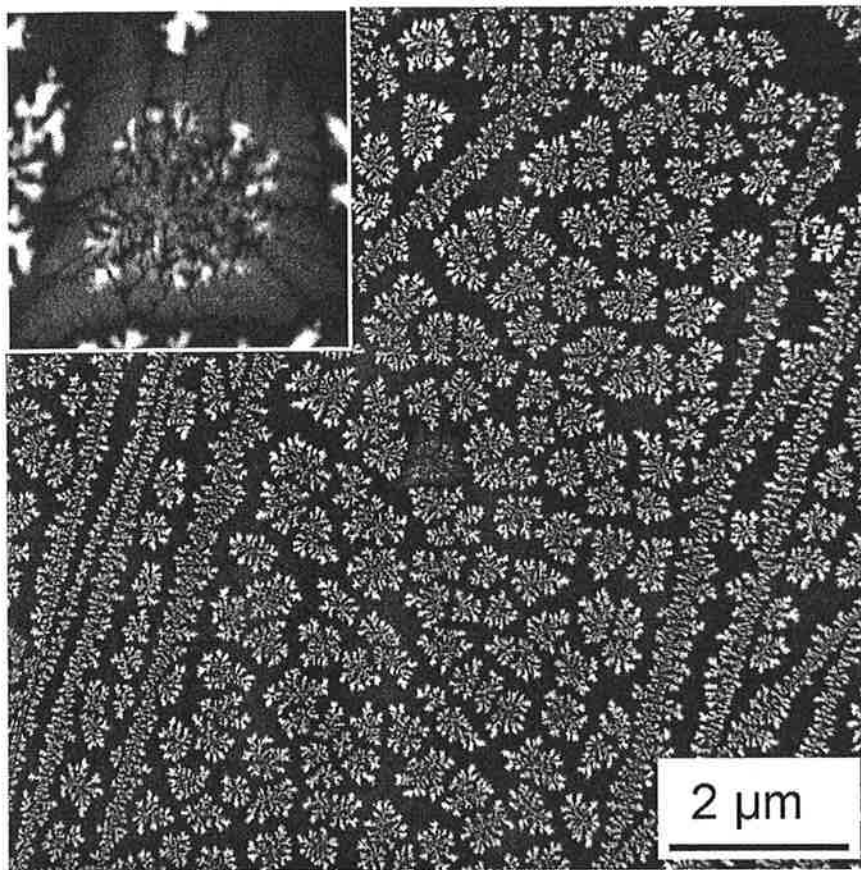
- Les terminaisons plates, suivant le taux de couverture θ_2 , présentent une évolution morphologique. Pour les petites valeurs de θ_2 , elles sont clairement facettées et plates, signe sans équivoque d'une cristallisation. L'analyse des angles des facettes ne fait ressortir aucune valeur privilégiée, la distribution statistique s'étale de 100° à 140° . Lorsque le taux de couverture croît, elles présentent des angles plus aigus et elles sont de moins en moins plates : elles présentent un aspect granulaire. Enfin, ces terminaisons recommencent à se ramifier lorsque le taux de couverture devient élevé, au delà de la dizaine de monocouches. Il est remarquable que ce même phénomène de ramification apparaisse aussi dans le cas des terminaisons sphériques pour les grands taux de couverture.



Evolution des terminaisons plates avec l'augmentation du taux de couverture

- Plus la taille $\langle n_1 \rangle$ des agrégats du premier dépôt augmente et plus le taux de cristallisation est faible. A partir de $\langle n_1 \rangle \sim 500$, les îlots cristallisés deviennent très rares et ne représentent que quelques % de l'ensemble des îlots. Cette observation doit être rapprochée de la variation de la largeur des bras exposée dans la partie A : à partir d'une taille d'agrégats, du fait de l'augmentation du temps de coalescence, les ramifications ont soit le même diamètre que les agrégats incidents, soit atteint un plateau. De la même manière, sans doute que le coût énergétique de la cristallisation augmente avec la taille des agrégats. Le système

ne peut plus franchir la barrière énergétique qui sépare l'état amorphe de l'état cristallin : les liaisons internes des gros agrégats les contraignent dans un état amorphe.



Un îlot cristallisé perdu au milieu d'îlots en boule

Images de STEM. Les îlots ont été obtenus par le dépôt de 0,6 MC de Sb_{<500>} en 40'' suivi du dépôt de 7 MC de Sb_{<90>} en 25'.

3) Analyse morphologique des îlots

Les observations accumulées vont-elles nous permettre de déterminer si la cristallisation se produit parce que nous atteignons l'épaisseur critique lors des dépôts, ce qui transforme les boules amorphes en extrémités plates et cristallines, ou parce qu'un germe initial induit une croissance cristallisée ?

Nous avons analysé les images de quelques dépôts. Nous avons calculé le nombre d'atomes contenus dans les terminaisons des objets, suivant qu'elles sont plates ou sphériques. Si nous sommes en présence d'un phénomène de cristallisation lié à l'épaisseur

critique, les terminaisons en boule, qui n'ont pas atteint θ_c , doivent contenir en moyenne moins de matière que les terminaisons plates, qui ont dépassé θ_c .

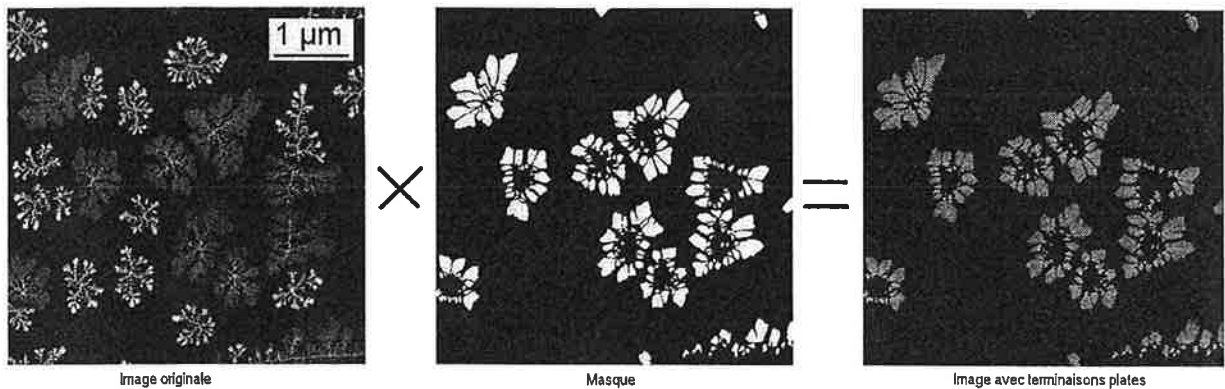
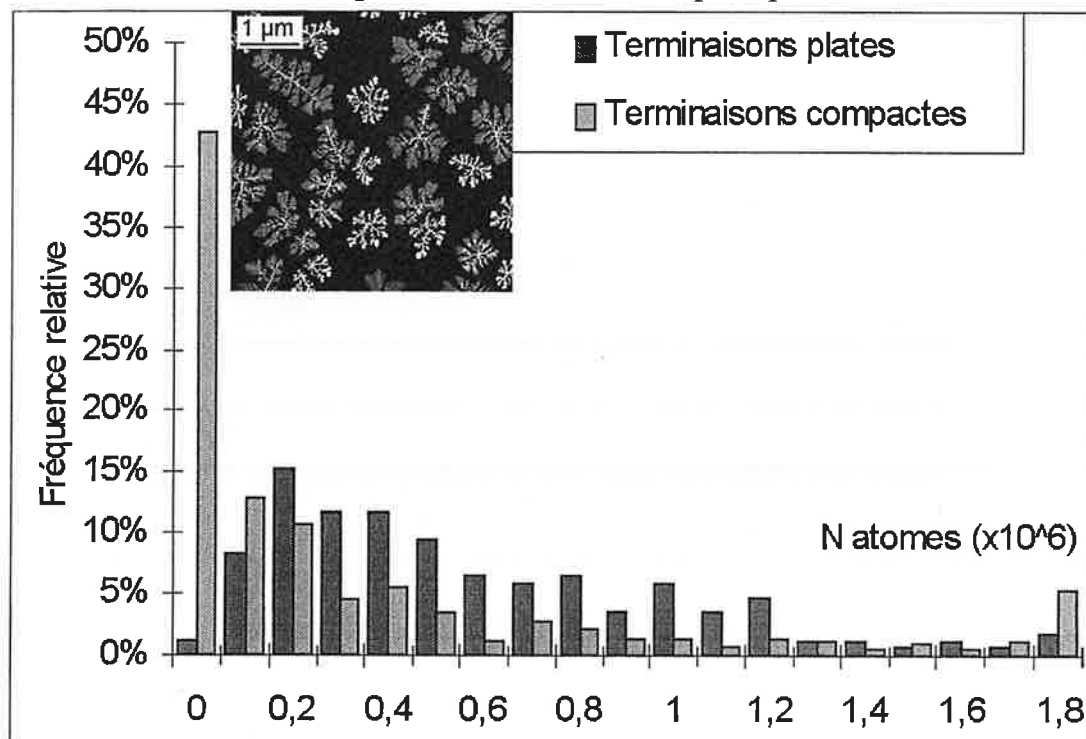


Illustration du traitement à base de masque appliqué aux terminaisons plates

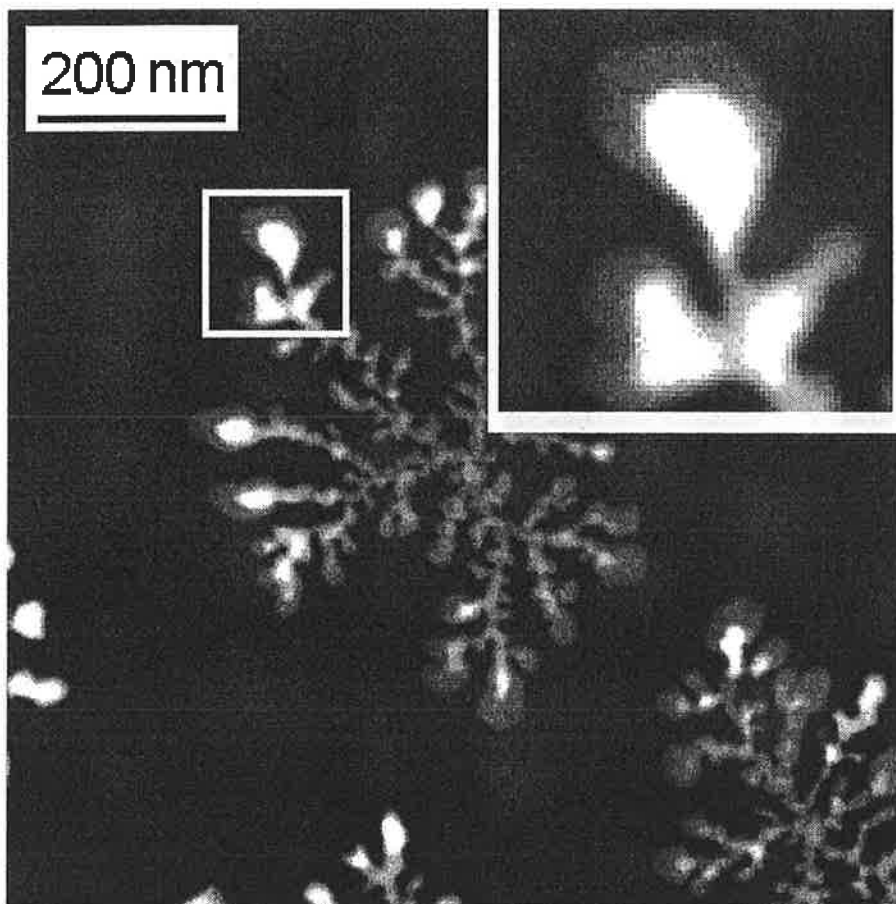
La méthode de dépouillement est comparable à celle décrite dans la partie A-1) pour transformer le signal d'un pixel en nombre d'atomes. Nous créons ensuite des masques, en effectuant des seuillages de différentes forces sur l'image, afin de sélectionner les parties des objets qui nous intéressent. Un logiciel effectue alors le décompte des objets et du nombre d'atomes qu'ils contiennent. Nous pouvons ainsi faire une statistique sur le nombre d'atomes contenus dans les terminaisons plates et dans celles hémisphériques.



Nombre d'atomes contenus dans les terminaisons plates et sphériques

Bien que les terminaisons plates contiennent en moyenne plus d'atomes que les terminaisons sphériques, ces dernières sont plus nombreuses à contenir 1,8 millions d'atomes ou plus. Remarquons de surcroît que le peu de valeurs faibles (entre 0 et 100000 atomes) dans le cas des terminaisons plates est dû plutôt à la difficulté de les délimiter lors de la fabrication des masques qu'à un réel fait expérimental, ce qui a pour effet d'augmenter quelque peu la valeur relative des autres points de cette série de données. A partir de ces statistiques, il n'apparaît pas que les terminaisons plates contiennent plus d'atomes, donc qu'elles aient été plus hautes et aient atteint une épaisseur critique.

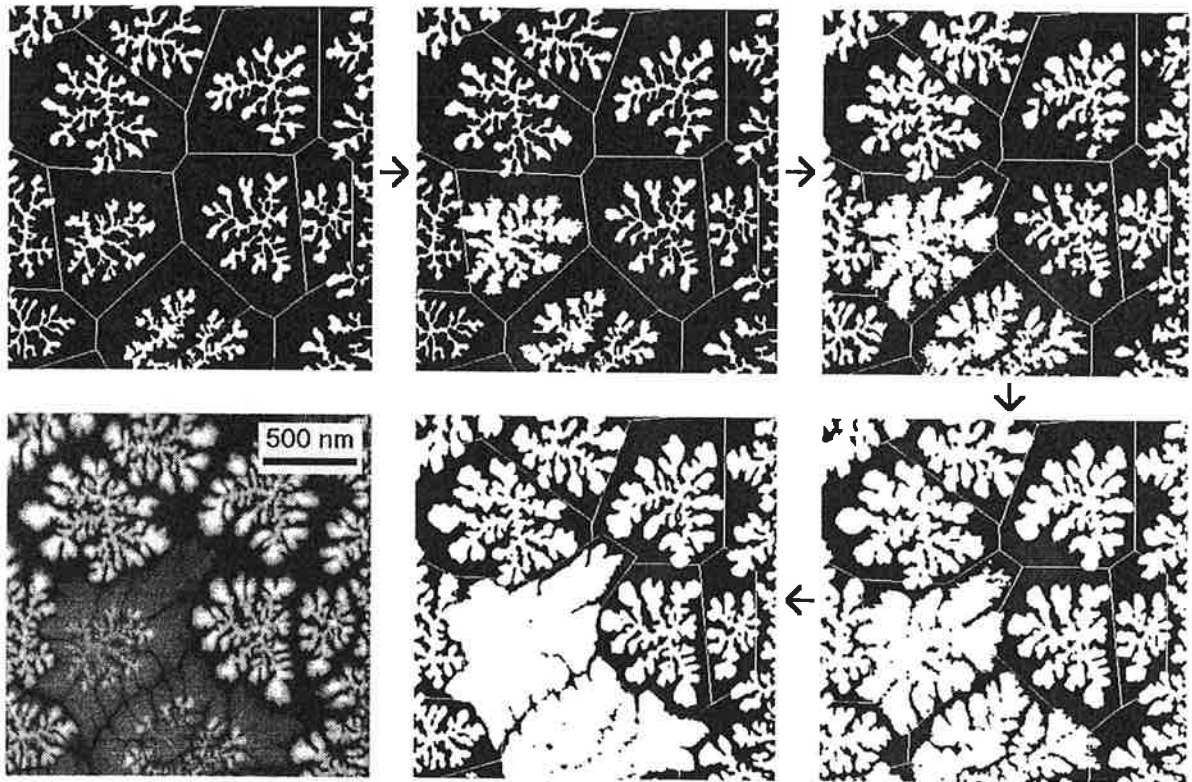
Cependant, certaines terminaisons planes présentent un renflement en leur centre, une séquelle de leur début de croissance sphérique, avant de cristalliser. Cela semble indiquer que la cristallisation intervient au cours de la croissance des îlots et plaide en faveur de l'atteinte d'une épaisseur critique.



Boule effondrée

Image de STEM. Les îlots ont été obtenus par le dépôt de 0,5 MC de $Sb_{\langle 300 \rangle}$ en 1'10" suivi du dépôt de 1 MC de $Sb_{\langle 90 \rangle}$ en 5'30".

Enfin, l'augmentation du taux de couverture θ_2 du second dépôt permet d'observer, alors que les terminaisons cristallisées se ramifient à nouveau et que les facettes disparaissent, que ces terminaisons occupent tout l'espace laissé libre par les autres îlots au cours de leur croissance.



Un îlot cristallisé et la représentation schématique du film de sa croissance

Le film de la croissance illustre l'hypothèse dynamique, où les polygones de Voronoï des îlots à terminaisons plates sont mouvants et empiètent sur ceux des objets à terminaisons compactes. Images de STEM traitées. Les îlots ont été obtenus par le dépôt de 1 MC de $Sb_{\langle 300 \rangle}$ en 2' suivi du dépôt de 7,5 MC de $Sb_{\langle 90 \rangle}$ en 9'.

Ce phénomène peut avoir deux explications :

- La première réside dans la dynamique de croissance des îlots. Les terminaisons plates croissent ainsi plus vite que celles en boule, puisqu'elles croissent en deux dimensions, et couvrent ainsi plus de surface que les terminaisons en boule, qui croissent en trois dimensions, avec un même nombre d'atomes. Il résulte d'un tel phénomène que la vision statique des zones de capture n'est plus valable. Les voronoï des objets à terminaisons plates ne sont pas figés dans le temps, mais grandissent et empiètent sur ceux des terminaisons

sphériques. La conséquence de ce phénomène est l'occupation par les terminaisons plates des interstices laissés libres par les objets à ramifications en boule sans qu'il y ait percolation.

- La seconde fait appel à l'épaisseur critique. Lors de croissance, l'îlot atteint l'épaisseur seuil et cristallise, la terminaison sphérique s'écroule alors et se transforme en terminaison plate. Cette hypothèse soulève cependant deux réserves : Pourquoi l'extrémité ne s'est-elle pas étalée de manière isotrope, mais a occupé l'espace libre ? Comment se fait-il que, après l'analyse du nombre d'atomes contenus dans toutes les extrémités du voisinage, elle ne contienne pas significativement plus de matière ?

D'après ces résultats, même si aucune certitude n'est acquise et que l'hypothèse de l'épaisseur critique ne peut pas être complètement écartée, elle est du moins fortement battue en brèche...

4) Analyse à très haute résolution : un début d'explication ?

Nous avons aussi effectué des études préliminaires de diffraction et microscopie à très haute résolution. Malgré les difficultés expérimentales d'interprétation dues à la couche d'oxyde qui enveloppe les objets, il apparaît que les terminaisons plates sont monocristallines, tandis que leurs cœurs dendritiques sont polycristallins. Les terminaisons sphériques, ainsi que leurs cœurs, sont amorphes.

Si les dendrites initialement formés sont amorphes, la cristallisation doit s'effectuer lors du second dépôt, celui de Sb_{90} . Les expériences de A.Hoareau et les observations récentes de K.Rademann et collaborateurs [KAIS01], effectuées en M.B.E. avec Sb_4 ou par dépôt d'agrégats de $<48>$ atomes, confirment le fait que la cristallisation s'effectue à partir du dépôt de petits édifices. Le processus de formation du germe cristallin n'est pas élucidé, mais plusieurs hypothèses sont possibles. En particulier :

- Il peut arriver qu'un agrégat de Sb_{90} soit cristallisé dans le jet. S'il se fixe à l'extrémité d'une ramification, elle présente alors un ordre cristallin local. Les agrégats suivants se réarrangent dans cet ordre cristallin. La cristallisation se propage alors à tout l'îlot, mais le cœur, contraint par sa croissance DLA et la mémoire des agrégats qui le composent, est polycristallin.

- Les agrégats déposés ne sont pas cristallins à l'origine, mais lorsqu'ils se collent à un îlot et se réarrangent, certains peuvent se mettre en épitaxie sur le substrat. Pour le graphite, nous avons un réseau hexagonal de paramètre 0,246 nm et d'angle 60° tandis que pour l'antimoine, nous avons un réseau rhomboédrique ($a=b=c$ et $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$) de paramètre 0,451 nm et d'angle 57° . Bien que le désaccord de maille entre la face (0001) du graphite et l'antimoine soit conséquent, de l'ordre de 9 %, l'épitaxie des petits agrégats est envisageable en regard de la plus grande malléabilité de leur structure interne et du gain d'énergie du système dans son ensemble.

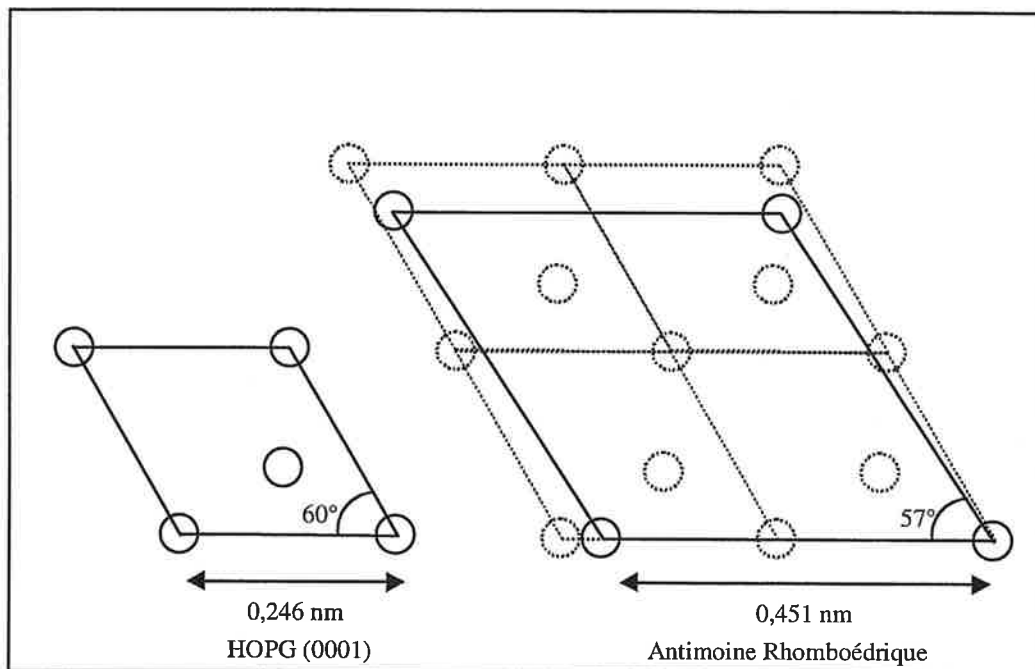
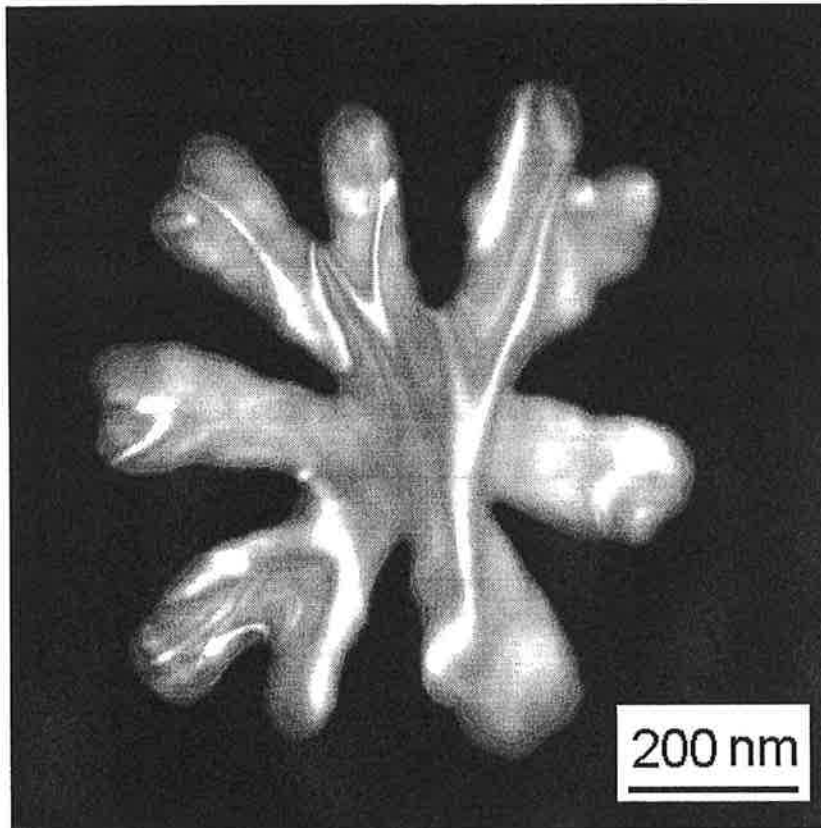


Schéma des deux réseaux cristallins

Le réseau de l'antimoine correspond presque exactement au double de celui du graphite : une épitaxie de l'antimoine sur le graphite n'entraînerait qu'une faible contrainte énergétique.

Les gros agrégats sont structurellement trop rigides et leur dépôt conduit à la formation d'îlots trop contraints pour pouvoir cristalliser, amorphes. De même que pour la première hypothèse, la cristallisation, une fois amorcée, se propage ensuite à tout l'îlot. L'idée de cette sensibilité des agrégats de petites tailles (ici Sb_{90}) à la cristallisation est renforcée par l'observation, pour certains îlots issus de leur dépôt, d'un contraste de phase suggérant une cristallisation.



Îlot de Sb₉₀ avec franges de Moiré observé en STEM

L'îlot a été obtenu par le dépôt de 2 MC de Sb_{<90>} en 8'50".

Au terme de cette étude succincte, nous sommes finalement en mesure de dire que d'une part l'hypothèse de l'épaisseur critique laisse trop de doutes pour être retenue, d'autre part que l'hypothèse d'une cristallisation des petits agrégats se propageant dans l'édifice, bien que prometteuse, présente encore trop peu d'arguments en sa faveur. Une étude cristallographique complète est nécessaire pour pouvoir déterminer la phase de cristallisation des îlots à partir des paramètres de réseau exacts et peut-être distinguer entre la cristallisation par épitaxie, dans une phase commensurable avec celle du graphite, et la cristallisation dans le jet, dans une phase propre à l'antimoine ou à l'un de ses oxydes.

E) Finalement, la percolation

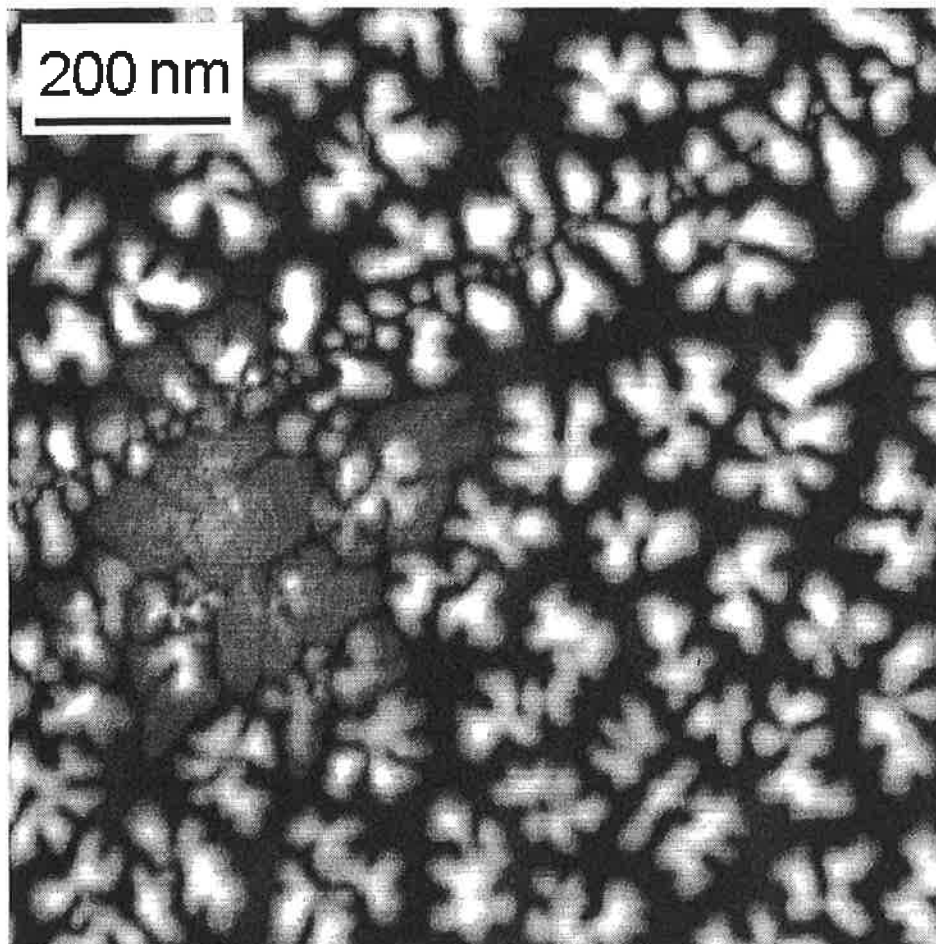
L'augmentation du taux de couverture conduit à une jonction entre les îlots. Finalement, une couche continue se forme sur le substrat. C'est la percolation.

1) Pas si facile ...

Cependant, la percolation n'est pas si aisée à atteindre. La quantité de matière à déposer, et par conséquent le temps de dépôt, peuvent devenir gargantuesques. En particulier, pour un dépôt de Sb_{90} , les objets font entre 25 et 30 nm de hauteur, les agrégats ne collent qu'à 50% environ sur le substrat, il est nécessaire de déposer l'équivalent de 60 nm, soit 200 monocouches pour espérer atteindre la percolation. De plus, plus le taux de couverture augmente, plus la proportion de surface occupée par les îlots est grande. Les nouveaux agrégats ont une probabilité plus élevée de tomber sur un îlot, par collision frontale, que d'atterrir sur le substrat, pour diffuser et augmenter la surface d'îlot. L'espace entre les îlots met ainsi énormément de temps à se combler.

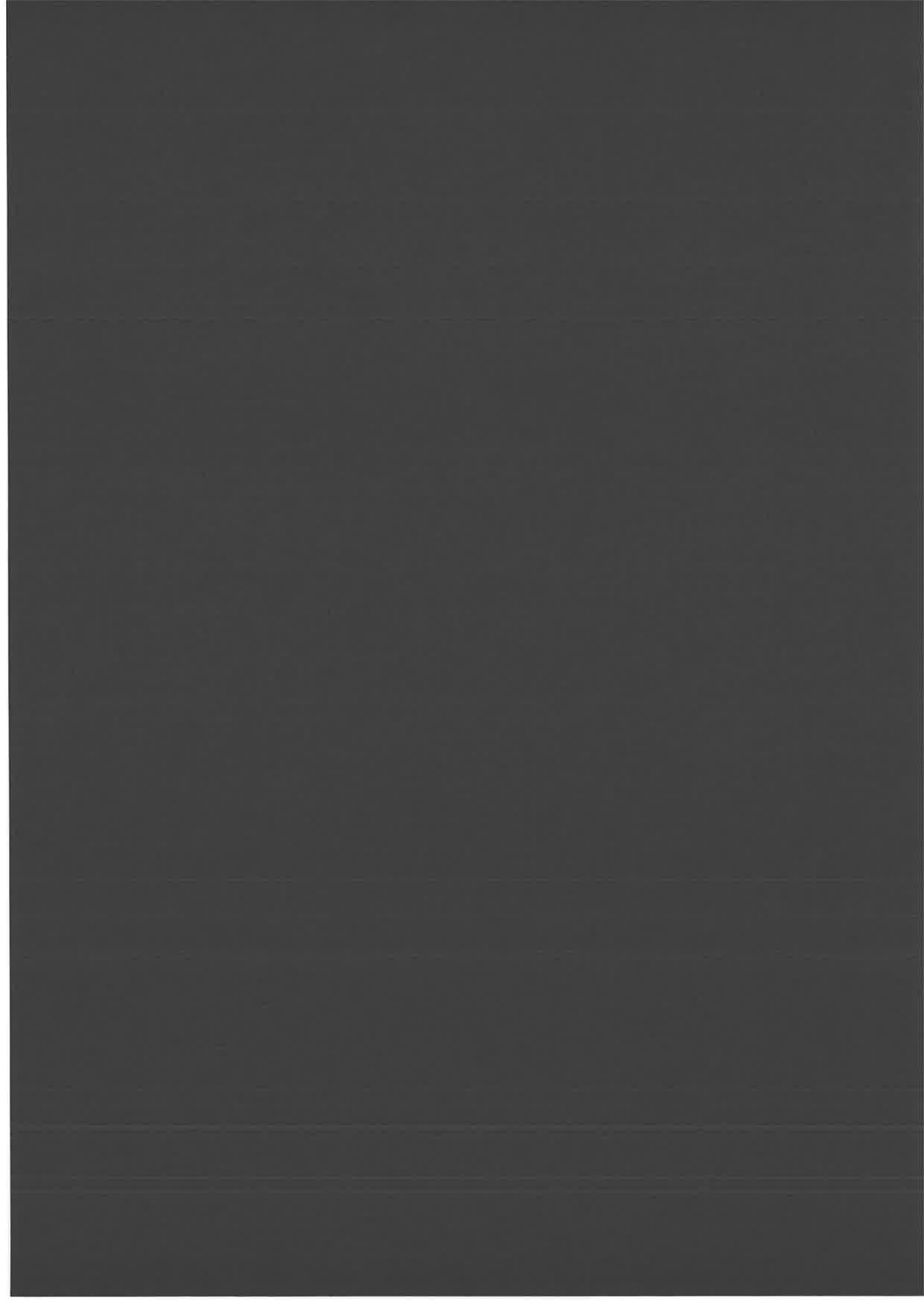
2) Propagation de la cristallisation

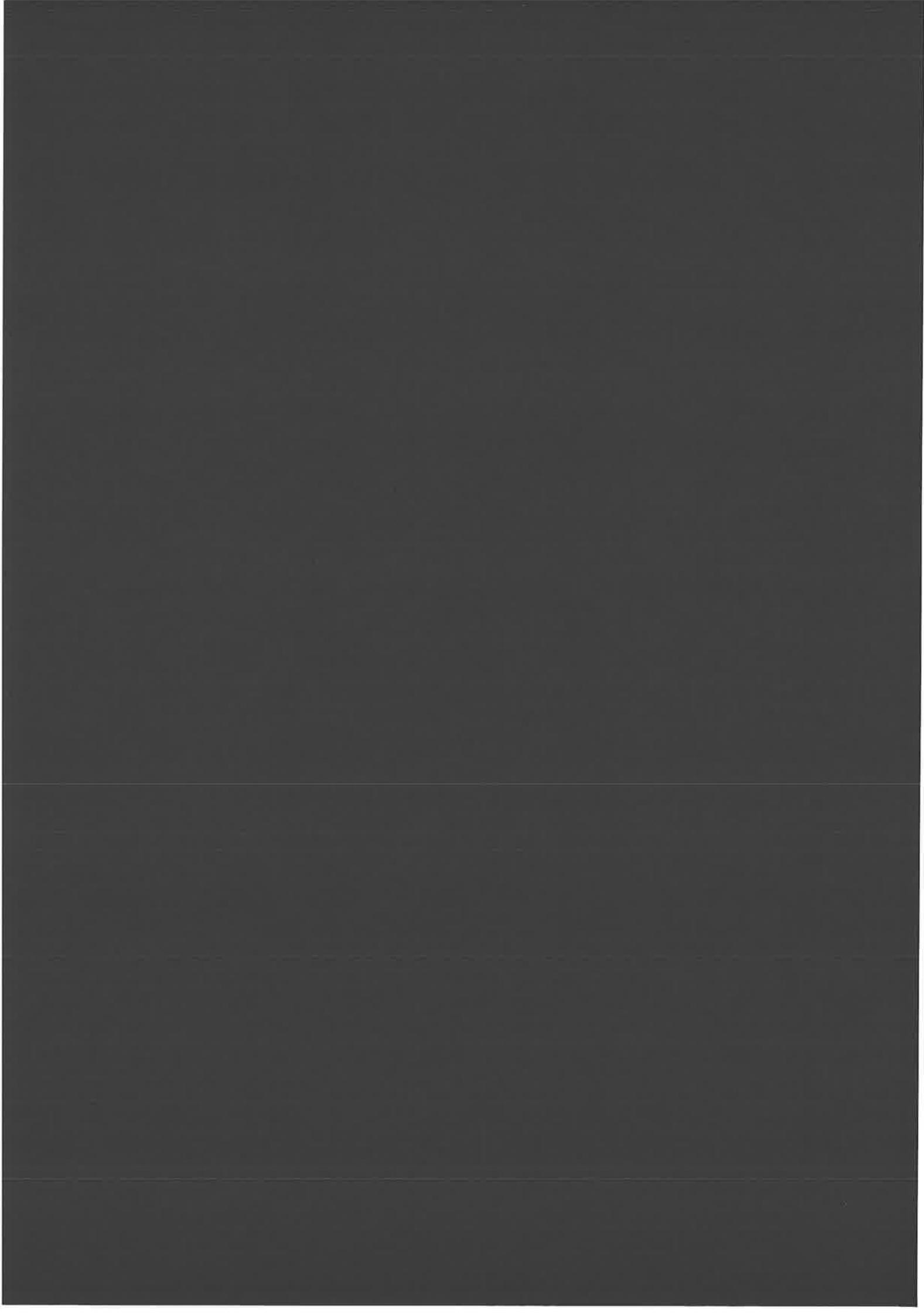
Nous n'avons ainsi jamais observé la percolation complète de nos échantillons. Cependant, pour certains dépôts, nous avons observé la jonctions d'îlots. Dans ces cas, nous avons vérifié, comme A.Hoareau et collaborateurs [HOAR92] auparavant, que la cristallisation se propage d'un îlot à l'autre lorsque la jonction se réalise. Lorsque un premier îlot, au cours de sa croissance, touche un second îlot déjà cristallisé, il devient cristallisé lui-même. De proche en proche, la zone de cristallisation s'étend. Nous observons finalement un ensemble d'îlots cristallisés qui se jouxtent, séparés des îlots qui les entourent, dont la croissance a été compacte.



Propagation de la percolation

Image STEM. Les îlots ont été obtenus par le dépôt de 0,7 MC de $Sb_{\langle 900 \rangle}$ en 15'' suivi du dépôt de 8,5 MC de $Sb_{\langle 90 \rangle}$ en 30'. Remarquons que la densité d'îlots est anormalement élevée, probablement à cause de la présence d'ions dans le vide résiduel (problème abordé dans le prochain chapitre).





CHAPITRE IV :

- NUCLEATION -

Il ne faut pas confondre :
« Les agrégats se cognent et nucléent »
avec
« Les agrégats énucléés se cognent ».

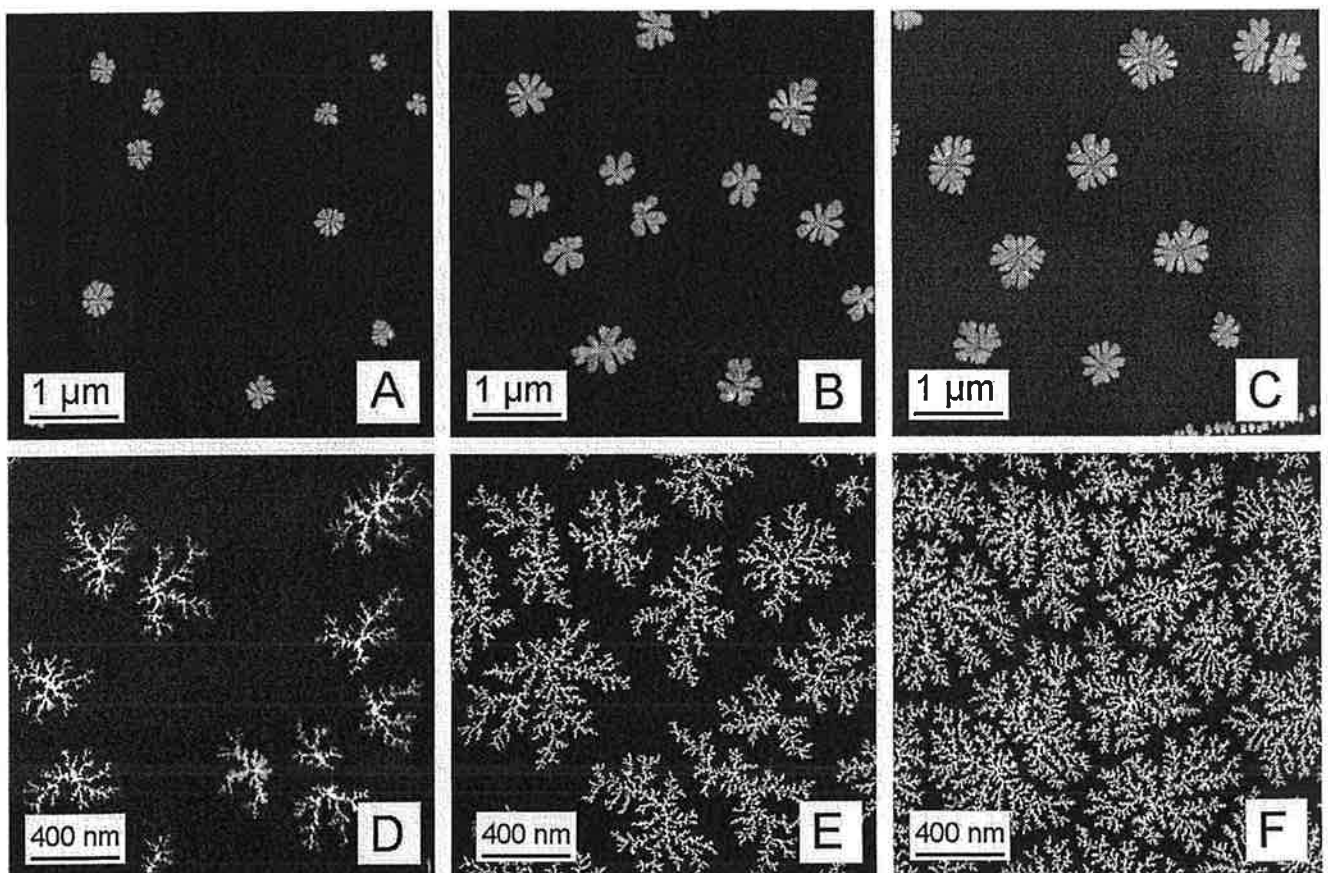
Jérôme Le Roux

Après avoir étudié les propriétés d'un îlot isolé, nous avons vu qu'elles dépendent aussi de son voisinage. Nous nous focalisons donc dans ce chapitre sur les propriétés d'ensemble, statistiques, d'un dépôt. La densité d'îlots à saturation, N_S , se révèle être d'un intérêt tout particulier. Elle influe en effet sur la taille des voronoïs, donc sur les grandeurs physiques moyennes du dépôt, comme le rayon de giration. De plus, sa dépendance avec le flux et sa variation avec la taille des agrégats permettent de sonder le mécanisme de nucléation. Le mode de nucléation des agrégats est ainsi étudié par diverses méthodes et remis en question.

A) Nombre d'îlots à saturation pour une taille donnée

1) Dépendance en taux de couverture et en flux

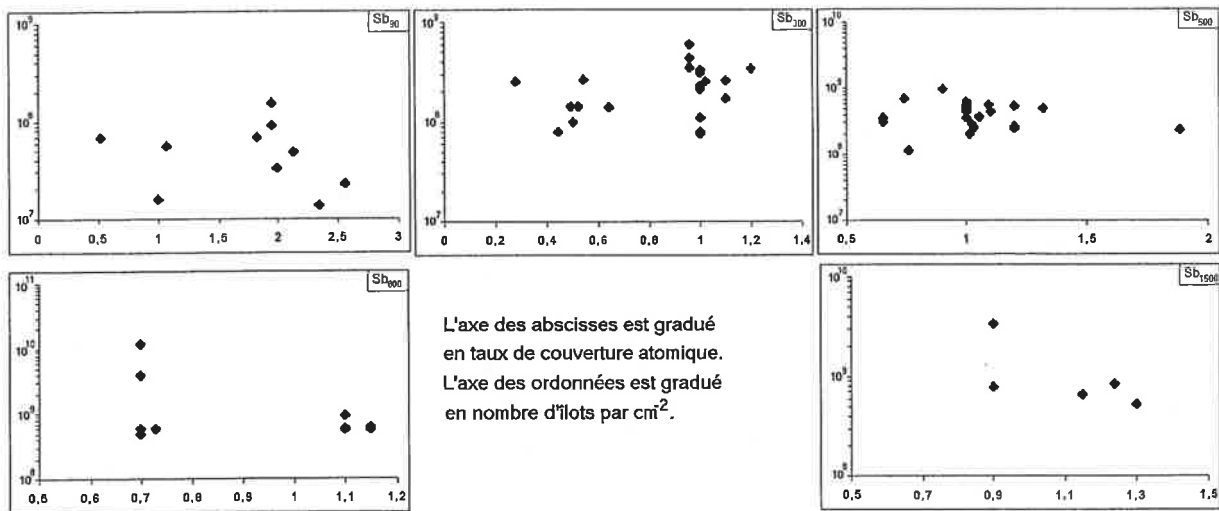
Pour différentes distributions de tailles d'agrégats d'antimoine, centrées autour de 90, 300, 500, 800 et 1500 atomes, nous avons effectué plusieurs dépôts à taux de couverture croissant sur des surfaces de HOPG préparées de façon « standard ». Nous avons à chaque fois mesuré la densité d'îlots et nous n'avons pas observé de variation. Nous sommes ainsi assurés de travailler dans un régime de croissance pure : le nombre d'îlots formés est à saturation et la phase de nucléation est terminée.



Dépôts d'agrégats à taux de couverture croissant observés en STEM

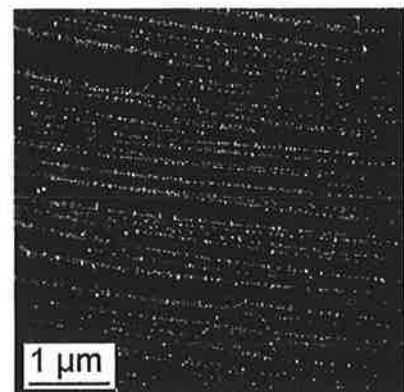
Dépôts d'agrégats d'antimoine sur HOPG « standard ». La taille moyenne des agrégats des images A, B et C est de 90 atomes. Le taux de couverture croît de la gauche vers la droite, il vaut 0,5 MC (A), 1,8 MC (B) et 2,6 MC (C). La taille moyenne des images D, E et F est de 500 atomes. Le taux de couverture croît, il vaut 0,5 MC (D), 0,95 MC (E) et 1,32 MC (F).

Ceci n'est pas surprenant : la phase de nucléation intervient dans les tout premiers instants du dépôt, lorsque le nombre d'agrégats est de l'ordre du nombre d'îlots finalement formés. Pour donner un ordre de grandeur, ce dernier est d'une dizaine par micromètre carré, 10^{13} agrégats par m^2 , ou encore $\langle n \rangle \cdot 10^{13}$ atomes par m^2 . Nous travaillons avec des taux de couverture de l'ordre de la monocouche (entre 0,5 et 20 monocouches) soit environ 10^{19} atomes. m^{-2} , ce qui fait mille fois plus que le taux de couverture correspondant à la phase de nucléation pour des agrégats de mille atomes et dix mille fois plus pour des agrégats de cent atomes. La gamme de taux de couverture que nous avons utilisée est ainsi bien supérieure à celle où la nucléation prend place.

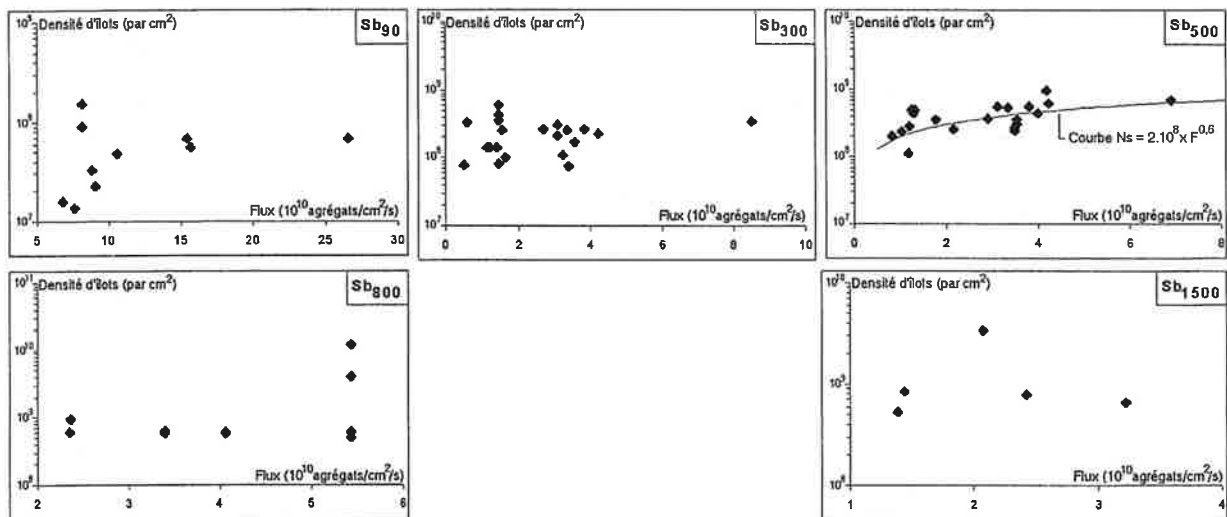


Densité d'îlots à taux de couverture croissant pour plusieurs tailles d'agrégats

La grande dispersion dans les résultats est due à la difficulté de contrôler complètement les conditions expérimentales et en particulier la qualité du vide, comme il l'a déjà été précisé dans le chapitre expérimental. Nous reviendrons dans la suite de ce chapitre sur l'influence de l'environnement sur la densité d'îlots. De plus, il existe une dispersion au niveau de la qualité des surfaces de graphites. Nous avons ainsi pu remarquer, au cours des nombreux dépôts effectués, que ce sont systématiquement les mêmes substrats qui présentent de grandes terrasses, de petites terrasses, ou d'immenses réseaux de marches, comme ci-contre (surfaces légèrement vicinales).

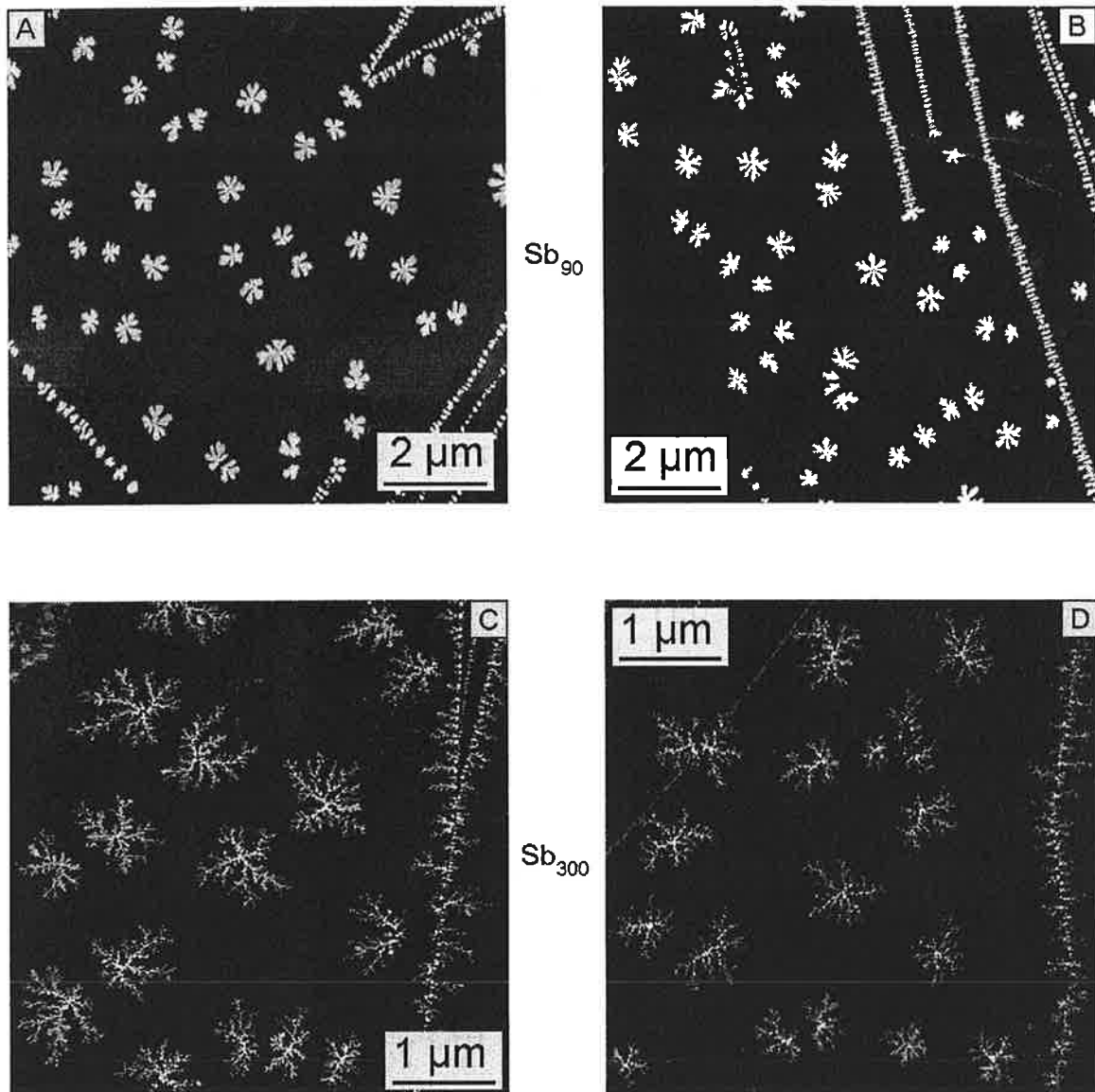


Nous nous intéressons maintenant à la dépendance en flux de la densité d'îlots. Pour des tailles moyennes d'agrégats identiques à celles déposées précédemment, nous effectuons des dépôts dans des conditions de flux différentes et à taux de couverture fixé. Là encore, nous mesurons la densité d'îlots à saturation : la présence ou l'absence d'une dépendance avec le flux nous renseigne sur le mécanisme de nucléation (homogène ou hétérogène).



Densité d'îlots pour des dépôts de flux différents et plusieurs tailles d'agrégats

Pour les agrégats de petite taille, 90 et 300 atomes par agrégat, nous ne remarquons aucune variation notable avec le flux, comme le montrent les images. Pour ceux de 500 atomes, en revanche, la variation est nette et vaut environ $N_S \sim F^{0,5}$. Les résultats pour les tailles de 800 et 1500 atomes sont trop peu nombreux pour être représentatifs. Ces résultats sont à comparer avec ceux de la thèse de L.Bardotti [BARD95], où la nucléation homogène est clairement mise en évidence dans le cas des agrégats d'antimoine 2200 sur graphite. De même, nous pouvons aussi comparer la densité d'îlots obtenue par dépôt de Sb₄ avec celle de K.Rademann et collaborateurs [HEYD01].

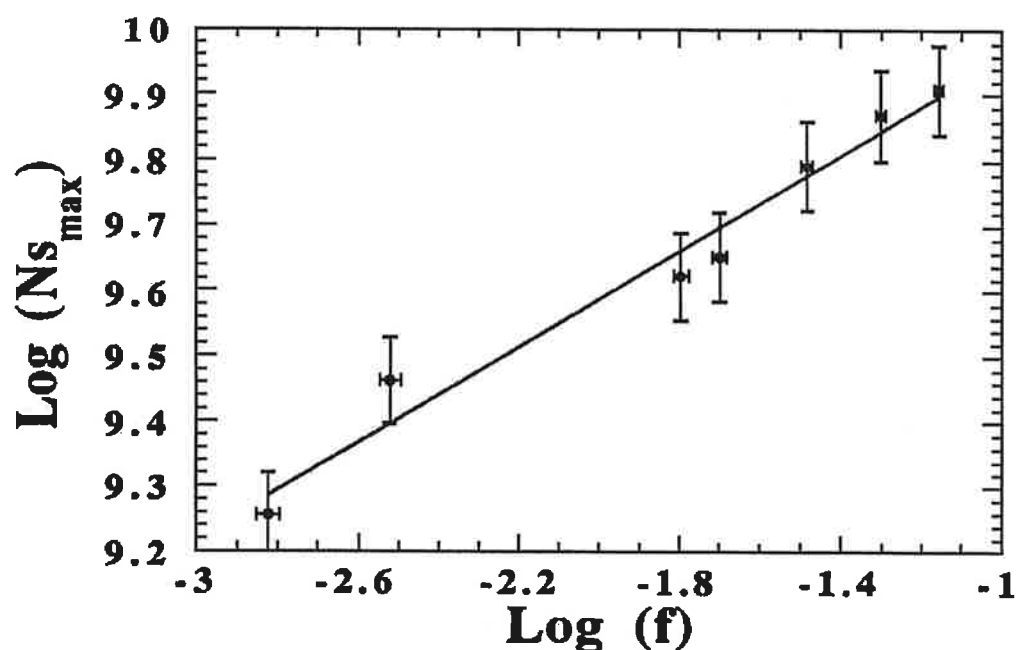


Images de dépôts pour différents flux

A : $Sb_{\langle 90 \rangle}$, flux de 10^{11} agrégats.cm⁻².s⁻¹ pour 2,1 MC. B : $Sb_{\langle 90 \rangle}$, flux de 3.10^{11} agrégats.cm⁻².s⁻¹ pour 1,8 MC. C : $Sb_{\langle 300 \rangle}$, flux de 6.10^9 agrégats.cm⁻².s⁻¹ pour 1 MC. D : $Sb_{\langle 300 \rangle}$, flux de 10^{10} agrégats.cm⁻².s⁻¹ pour 0,5 MC.

2) $Sb_{\langle 2200 \rangle}$ sur graphite

L.Bardotti s'est intéressé au cas des agrégats d'antimoine de 2200 atomes, déposés sur HOPG (0001) sous un vide de 10^{-5} Pa [BARD96]. En faisant varier le flux lors des dépôts et en mesurant N_S , la loi de puissance liant les deux grandeurs est $N_S = A.F^{0,37 \pm 0,03}$.



Graphique Log-Log de $N_S(F)$

Dépendance en flux de la densité d'îlots pour des agrégats d'antimoine déposés sur HOPG.
D'après [BARD96].

En comparant cette valeur avec celles déduites du modèle minimal de Villain et Pimpinelli : $N_S \sim F^{1/3}$ pour la diffusion des monomères d'agrégats, $N_S \sim F^{0,4}$ pour la diffusion des dimères d'agrégats, ou encore $N_S \sim F^{2/(4+Df)} = F^{0,35}$ lorsque la forme des îlots est fractale de dimension fractale $Df = 1,65$ et le dimère est le germe critique, il est clair que la nucléation se fait par collision et que les dimères de $Sb_{\langle 2200 \rangle}$ sont germes critiques. Nous rappelons que dans ce cas, la taille des bras correspond exactement au diamètre des agrégats déposés : la relaxation est négligeable (nous l'avons vu au chapitre III). La densité d'îlots est comprise entre 10^8 et 10^{10} îlots.cm⁻².

3) Sb₄ et Au sur graphite

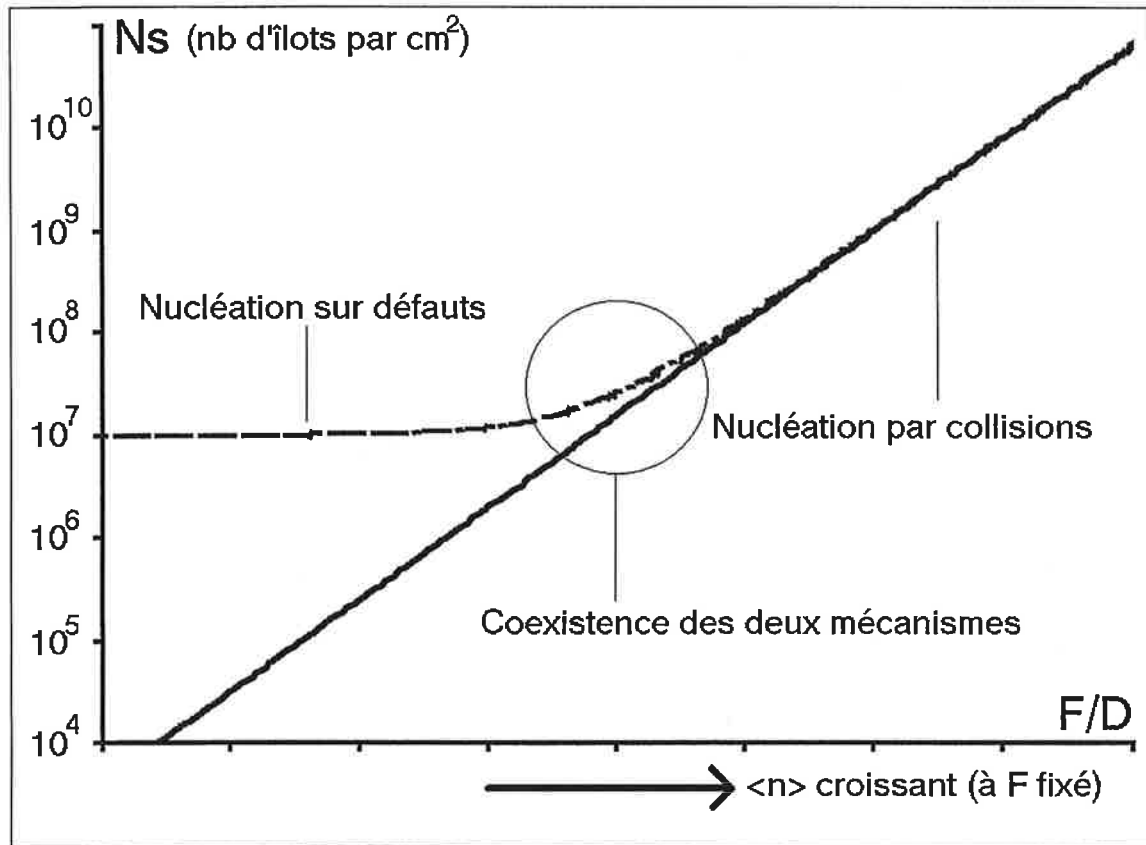
Dans le cas de K.Rademann [HEYD01], les îlots sont formés par évaporation moléculaire de tétramères, déposés sur la surface de HOPG clivée à l'air, à la température de 308 K, sous un vide de 10^{-4} Pa. L'auteur précise que la morphologie est extrêmement sensible à la densité de défauts du graphite et aux conditions d'évaporation. Elle dépend aussi de la densité d'îlots à saturation, comprise entre $23,5 \cdot 10^8$ et $0,5 \cdot 10^8$ îlots.cm⁻² : plus celle-ci est faible et plus les îlots sont ramifiés. A l'inverse, plus elle est grande et plus les îlots sont compacts. La hauteur des îlots ramifiés, mesurée par STM, atteint 36 nm.

Un dernier élément de comparaison nous provient du travail de T.P.Darby et C.M.Wayman, qui ont étudié à l'aide d'un microscope électronique la morphologie de couches minces d'or évaporé sur graphite. Ils ont en particulier comparé la morphologie des films en fonction de la méthode de clivage. Les surfaces de graphite clivées à l'air, puis rentrées dans la chambre à vide pour effectuer le dépôt, présentent une densité d'îlots de $4 \cdot 10^{11}$ îlots.cm⁻² tandis que les surfaces clivées sous vide (pression de base de $4 \cdot 10^{-8}$ Pa), avant le dépôt, ont une densité d'îlots de $6 \cdot 10^7$ îlots.cm⁻² [DARB75a]. Les auteurs remarquent aussi que même les graphites clivés sous vide présentent de grandes inhomogénéités : la densité d'îlots peut varier d'un facteur dix sur deux terrasses d'une même surface distantes de quelques micromètres [DARB75b].

4) Discussion

Si dans le cas de L.Bardotti la situation est simple, il semble que dans le notre, elle soit plus compliquée. La dépendance du nombre d'îlots avec le flux est nulle pour les agrégats de petite taille, ce qui est la trace d'une nucléation sur les défauts du substrat. Pour les agrégats plus gros, la situation change : la dépendance en flux apparaît clairement pour les agrégats de 500 atomes. Ceux-ci nucléeraient par collision de dimères d'agrégats. Nos résultats indiquent ainsi que les petits agrégats nucléent sur les défauts du graphite. Leur mobilité est grande, un agrégat arrivant sur la surface diffuse et rencontre un défaut avant de rencontrer un autre agrégat. Il nucléé sur ce défaut. La densité du gaz à deux dimensions d'agrégats diffusants reste ainsi faible et la probabilité d'évènements collisionnels n'atteint pas la valeur nécessaire pour observer la nucléation par collisions. Pour de plus grosses tailles, la diffusion est plus lente et le gaz deux dimensions d'agrégats peut atteindre la densité nécessaire à la nucléation

par collision. Certains îlots se forment toujours sur les défauts. Nous assistons donc à une nucléation intermédiaire, où nucléation sur défauts et nucléation par collisions sont simultanément présentes. Dans le cas de L. Bardotti, la diffusion des agrégats est tellement faible et le gaz à deux dimensions si dense que les agrégats nucléent essentiellement par collisions.



Variation de N_s en fonction de F/D ou de $\langle n \rangle$

Un problème reste cependant en suspens : si les agrégats de 500 atomes nucléent par collision et si leur dimère est le germe critique, les agrégats de 1000 atomes sont immobiles sur le substrat. Comment se fait-il que des agrégats de 1500, voire 2200 atomes, soient encore mobiles ? La raison de ce paradoxe tient sans doute dans le changement de forme lié à la collision de deux agrégats. En effet, dans la diffusion, la forme des agrégats est généralement supposée circulaire, mais la forme résultante d'une collision est plutôt ellipsoïdale. La friction avec le substrat est donc plus grande pour l'édifice résultant de la collision de deux agrégats de 500 atomes que pour un agrégat de 1000 atomes.

Ainsi, en fonction de la valeur du coefficient de diffusion, la nature de la nucléation change. Pour des diffusions rapides, les agrégats sont préférentiellement piégés par les défauts du substrat et, le coefficient de diffusion augmentant, des événements de diffusion par collisions interviennent et deviennent prépondérants. Nous remarquons de surcroît que pour les tailles d'agrégats de 90 et 300 atomes, où la nucléation est hétérogène, la densité d'îlots à saturation est différente : $5 \cdot 10^7$ pour $Sb_{\langle 90 \rangle}$ et $2 \cdot 10^8$ pour $Sb_{\langle 300 \rangle}$. Ce phénomène suppose un effet de la taille des agrégats sur la décoration des défauts lors de la nucléation.

B) Etude STM du graphite

Les défauts du graphite jouent un rôle dans la nucléation des agrégats, en particulier pour les petites tailles. Il est donc important de chercher à les connaître. Le STM, permettant des études haute résolution des surfaces, est un outil particulièrement adapté.

1) Le graphite : un système modèle

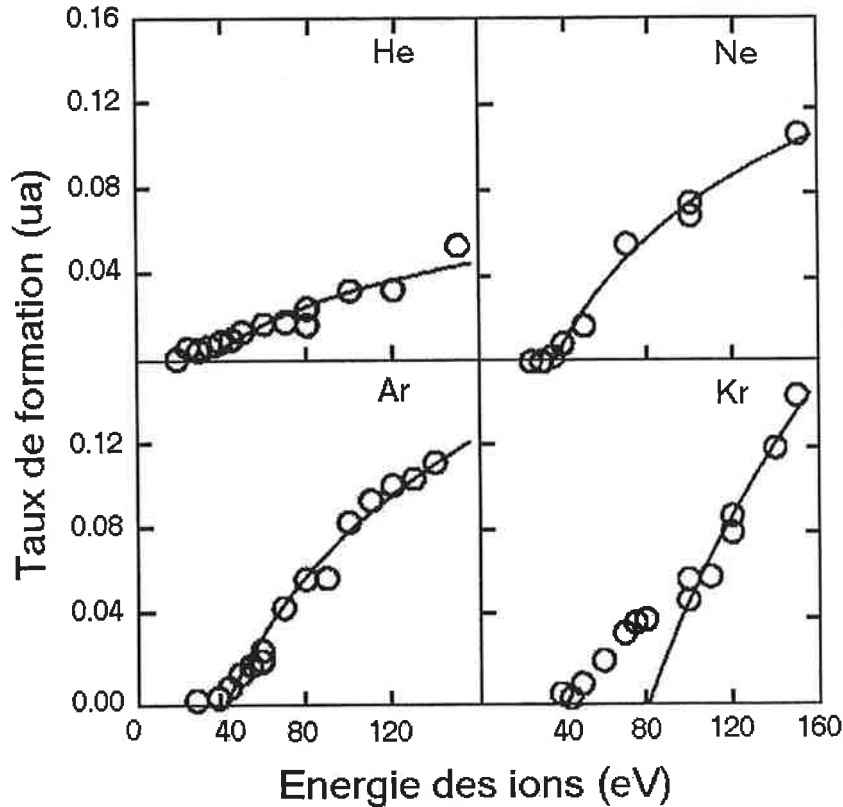
Le graphite présente l'intérêt d'être facile à étudier en STM. Avec environ 5mV et 5nA en valeurs de consigne, la résolution électronique est obtenue dès la première approche. Dans le cas du graphite HOPG, la structure observée se présente sous la forme d'un réseau hexagonal. En effet, le réseau en nids d'abeilles est composé de deux types d'atomes, les premiers, de type α , ont un voisin dans les plans inférieur et supérieur et les seconds, de type β , n'en ont pas. En STM, ces deux types d'atomes ne réagissent pas de la même manière et les atomes de type α proches de la surface ne participent pas au courant tunnel. Ainsi, le réseau hexagonal observé correspond au réseau des atomes de type β [KELL98].

2) Irradiation des surfaces de graphite

L'effet de l'irradiation sur le graphite dépend de l'énergie cinétique des ions incidents. Au delà d'une énergie de seuil, l'énergie seuil de pénétration, les ions pénètrent le substrat, en passant par le centre des hexagones de carbone, créant des défauts interstitiels entre la première et la deuxième couche du réseau cristallin. Puis, si l'énergie des ions augmente jusqu'au seuil de déplacement, ils peuvent déplacer ou arracher un atome de la première couche lors de l'impact, perturbant encore plus le réseau. Pour des énergies croissantes, les ions pénètrent des couches plus profondes du réseau et déplacent de plus en plus d'atomes de carbone. Enfin, la collision devient tellement violente que des atomes sont arrachés, des produits de fusion peuvent même être formés.

La valeur de l'énergie de pénétration seuil a été mesurée par D.Marton et collègues [MART93] pour les ions de gaz rares, He, Ne, Ar et Kr, envoyés sur des surfaces de graphite, avec des énergies cinétiques variant entre 0 et 160 eV. Par spectroscopie Auger, ils ont mesuré à partir de quelle énergie les ions sont présents sur la surface. Cette énergie

correspond à l'énergie de pénétration seuil. Ils ont trouvé qu'elle croît avec le rayon atomique des ions, et vaut $22,5 \pm 2,5$ eV pour He, $32,5 \pm 2,5$ eV pour Ne, $43,5 \pm 1,5$ eV pour Ar et $47,5 \pm 2,5$ eV pour Kr.



Energies seuils du graphite mesurées par Rabalais et collaborateurs [MART93]

Notre méthode d'irradiation du graphite est plus « artisanale ». Pour des raisons de commodité, nous utilisons la tête de jauge ionique se trouvant dans la chambre de dépôt. Cela nous permet en effet d'irradier les surfaces avant, pendant ou après dépôt en un laps de temps court. Par l'intermédiaire des gaz de nucléation de la source, nous pouvons contrôler la composition de l'atmosphère qui génère les ions ainsi que la dose d'irradiation que subit l'échantillon.

Une jauge ionique est composée de trois parties, le filament, qui joue le rôle de cathode au potentiel de 30 V, la grille, jouant le rôle d'anode à 180 V, et le collecteur d'ions, mis à la masse. Le filament émet des électrons qui sont accélérés vers la grille. L'énergie cinétique des électrons peut atteindre 150 eV, valeur supérieure au potentiel d'ionisation de la plupart des atomes. Ces électrons peuvent donc ioniser les atomes du vide résiduel. Les ions ainsi créés sont soit reçus par le collecteur, où ils créent un courant qui correspond à la pression, soit

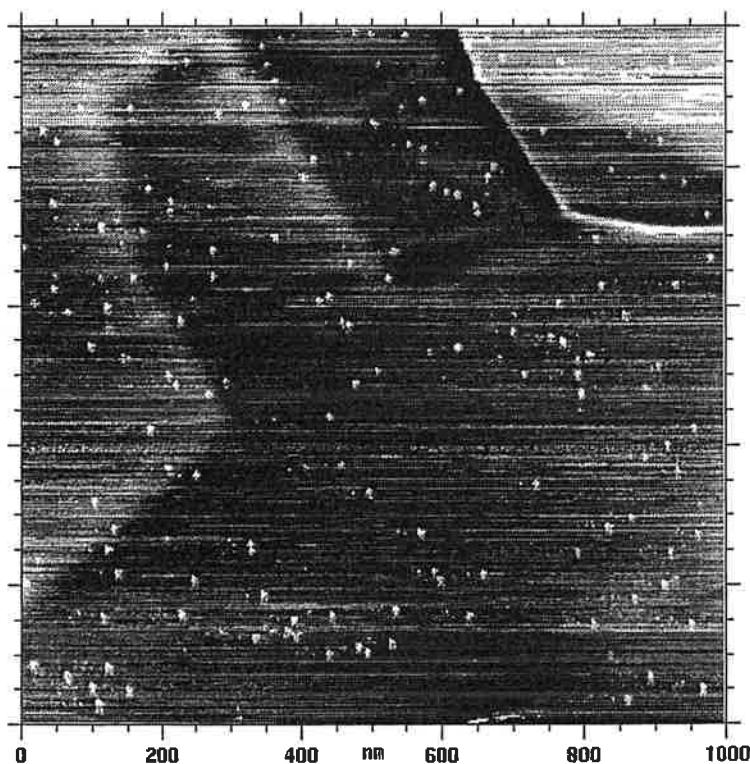
dispersés dans l'enceinte. Une partie des ces derniers irradient la surface de graphite, dont le porte échantillon est polarisé à -50 V pour plus d'efficacité dans la collecte des ions. L'énergie cinétique des ions peut atteindre 230 eV, valeur dix fois supérieure au seuil de pénétration du graphite. Le vide lors de l'irradiation correspond au vide lors des dépôts, avec une pression d'environ 10^{-5} Pa, composée aux deux tiers d'hélium et à un tiers d'argon. La pression résiduelle dans l'enceinte est au maximum de 5.10^{-7} Pa : la proportion d'espèces autres que l'hélium et l'argon est négligeable. Enfin, l'efficacité de l'ionisation varie suivant les espèces chimiques : en prenant la molécule d'azote comme référence (100%), l'hélium est ionisé à 18% et l'argon à 129% [GRAN]. L'hélium est six fois moins ionisé que l'argon par la jauge, ce qui fait finalement un rapport trois entre les ions d'argon et d'hélium et nous laisse supposer que les défauts que nous créons sur le graphite sont en majorité dus aux ions d'argon.

3) Plusieurs types de défauts

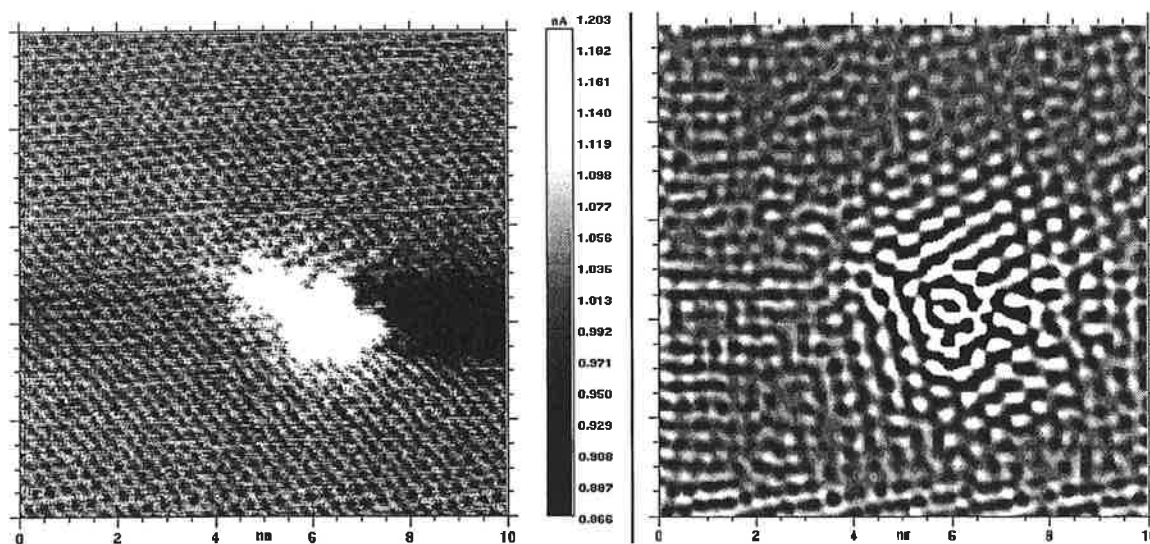
Nous avons irradié un graphite pendant 100 minutes, préparé auparavant de manière « standard ». La pression était de 1.10^{-5} Pa (à comparer à la pression de base de 10^{-7} Pa), le porte échantillon était polarisé à -50V. Nous l'avons ensuite transféré sous vide dans le STM. En mode à hauteur constante, nous observons sur les images de faible grandissement de nombreux points blancs, correspondant à un fort courant tunnel, à cause de l'augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi.

Image 1x1 µm de HOPG irradié

Observée en STM, en mode à hauteur constante, 40 mV, 1,9 nA, 130 défauts.



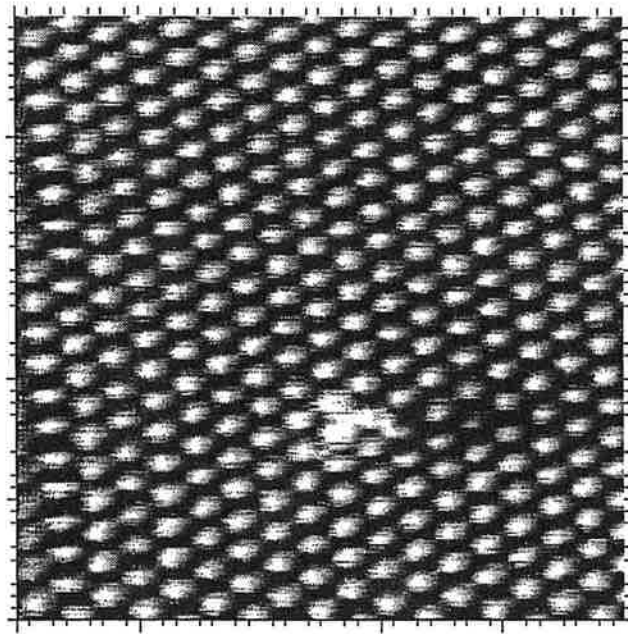
Une analyse plus détaillée des zones des défauts fait apparaître la structure cristalline du graphite, passablement perturbée, sur des distances de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Certains points blancs présentent une surstructure, de type $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, caractéristique des interférences entre les fonctions d'ondes électroniques, dues à la présence de centres diffuseurs [SHED92]. Ces centres diffuseurs sont les défauts d'irradiation que nous avons créés. Nous observons aussi, plus rarement, de petits défauts localisés, intéressant une dizaine d'atomes environ.



Défaut racine en racine de 3

STM à z constant, 50mV, 1 nA. A gauche, l'image STM originale, à droite, un filtre passe bande a été appliqué à cette même image, faisant apparaître la sur-structure en racine de 3.

Afin de vérifier que ces défauts sont bien dus à l'irradiation, nous avons préparé un graphite selon la manière « standard », et l'avons observé en STM. La densité de défaut est tellement faible qu'elle ne peut pas être mesurée. Seuls quelques rares défauts, de type $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, peuvent être détectés au milieu d'une terrasse. La densité de défauts est inférieure à un par micromètre carré. Des études beaucoup plus précises ont été menées sur les défauts d'irradiation du graphite. En particulier, J.R.Hahn et H.Kang, ont montré que les perturbations localisées proviennent des liaisons pendantes dues à une lacune monoatomique de la surface de graphite [HAHN96]. Ils ont aussi montré que la surstructure en $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ est sans doute due aux atomes interstitiels implantés entre les deux premières couches de graphite [HAHN99]. Cette surstructure est par ailleurs la seule manière de distinguer entre un défaut dû à un atome interstitiel et un défaut dû à l'arrachage de plusieurs atomes de carbone.



Défaut localisé, STM à z constant

5x5 nm, 50 mV, 1nA, vitesse de balayage de 100 nm.s^{-1} . Cette structure est sans doute due à la présence d'une lacune dans le réseau de graphite.

En conclusion, le montage expérimental nous permet d'irradier les substrat avec des ions Ar^+ et de créer des défauts interstitiels sur le graphite. Une dose d'irradiation de 100 minutes crée une densité de défauts de 150 par μm^2 .

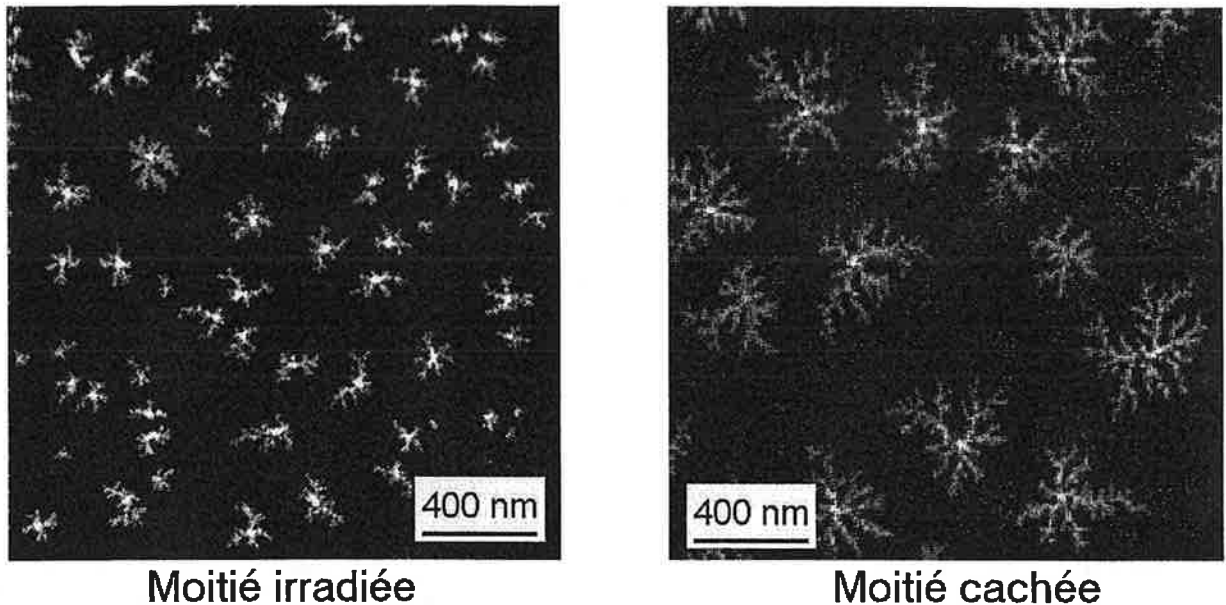
C) Dépôts sur du graphite irradié

Nous avons caractérisé les effets de l'irradiation de la surface de graphite seule, nous cherchons maintenant à déterminer quelle est l'influence des défauts sur les dépôts. Le processus de nucléation dépend de la taille des agrégats, les effets de l'irradiation sont donc certainement différents selon qu'ils s'appliquent au dépôt d'agrégats de 90 ou de 1000 atomes. Une telle étude peut nous permettre de mieux comprendre l'influence des défauts sur la diffusion et la nucléation des agrégats. Nous avons souvent évoqué les problèmes d'homogénéité dans la densité de défauts, que ce soit d'une surface à l'autre ou pour une même surface, nous allons donc utiliser les portes échantillons dotés de caches, pour préserver une moitié de substrat de l'irradiation. En travaillant sur la même surface, moitié irradiée et moitié cachée, nous réduirons ainsi les inhomogénéités. Nous définissons dorénavant la procédure d'irradiation comme étant l'allumage de la jauge ionique pendant 10 minutes, sous une pression de 10^{-5} Pa composée pour deux tiers d'hélium et un tiers d'argon, tandis que le porte échantillon est polarisé à -50 V. D'après la partie précédente, nous nous attendons à ce qu'une telle irradiation produise 15.10^8 défauts par cm^2 .

1) Etudes préliminaires de faisabilité

Avant de tenter des expériences sur l'irradiation des dépôts d'agrégats, nous devons vérifier un point crucial : notre cache protège-t-il des ions créés par la jauge ?

Nous l'avons vérifié en effectuant un dépôt de 1 monocouche de $\text{Sb}_{\langle 300 \rangle}$ après avoir irradié une moitié de surface de graphite, tout en protégeant la seconde par le cache. Le résultat est observé en STEM. L'effet de l'irradiation est net : les îlots de la moitié cachée ressemblent à ceux attendus pour une surface préparée de manière « standard », tant par leur morphologie que par leur densité, tandis que ceux de la partie irradiée présentent une densité très supérieure. Il apparaît toutefois nécessaire d'attendre la disparition totale des ions du vide résiduel avant le dépôt, ce qui demande typiquement une quinzaine de minutes.



Test de l'efficacité de protection du porte échantillon à cache

Une moitié du substrat est cachée tandis que l'autre est irradiée. Nous déposons 15 minutes plus tard 1 MC de Sb300 en 1'20". La partie cachée présente une densité de 3 îlots par μm^2 tandis que la partie irradiée présente une densité de 19 îlots par μm^2 , soit 16 îlots par μm^2 de plus, à comparer aux 15 défauts par μm^2 créés par l'irradiation.

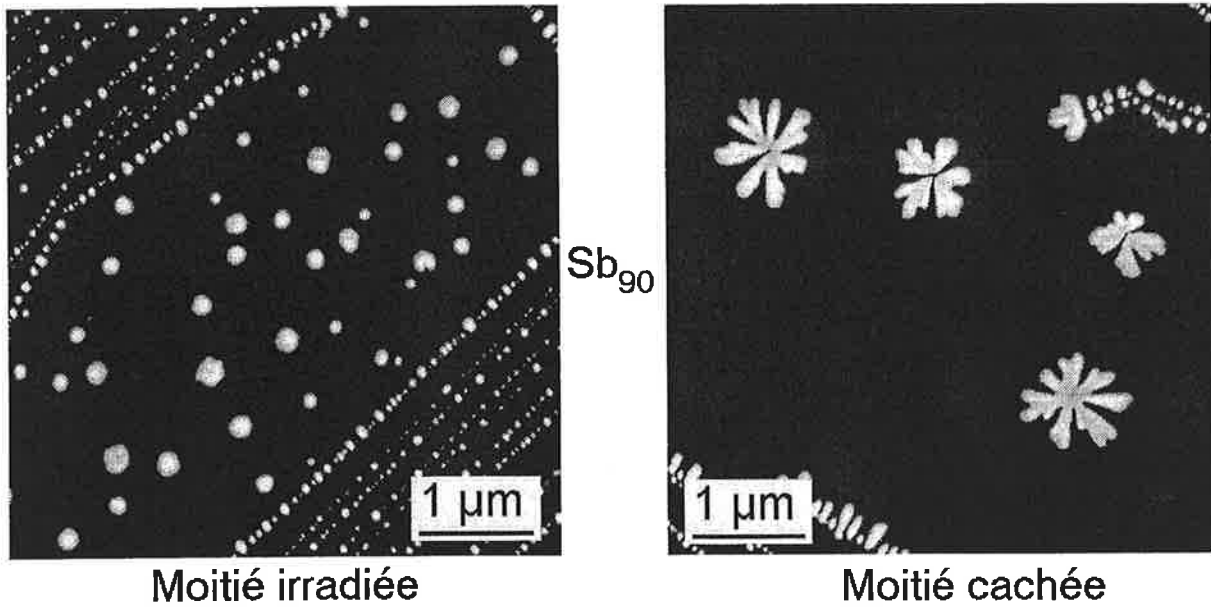
2) Irradiation avant dépôt

Pour cette série de dépôts, nous avons donc utilisé un porte échantillon doté de cache, de manière à irradier une moitié de la surface de graphite avant de déposer les agrégats. Nous avons ensuite effectué le même dépôt sur les deux côtés de l'échantillon. Plusieurs tailles moyennes d'agrégats ont été utilisées : $\langle 90 \rangle$, $\langle 300 \rangle$, $\langle 650 \rangle$ et $\langle 1300 \rangle$. Le résultat est observé en STEM.

Pour les tailles d'agrégats de 300 et 650 atomes, la densité d'îlots a été multipliée par dix en moyenne sur la partie de surface irradiée. Sauf pour les agrégats de 90 atomes, la morphologie des îlots n'est pas altérée par l'irradiation : elle demeure ramifiée. Pour le dépôt d'agrégats de $\text{Sb}_{\langle 90 \rangle}$ sur une surface de graphite irradiée, la morphologie devient compacte. Selon le modèle simple exposé au troisième chapitre, la réduction de la zone de capture de chaque îlot, par le biais de l'augmentation de la densité d'îlots, empêche ces derniers d'atteindre leur rayon critique, au delà duquel la croissance est dendritique. La densité d'îlots

résultant du dépôt d'agrégats de 1300 atomes n'est que peu altérée, ce qui dénoterait que la nucléation est homogène.

Il ressort de cette série d'expérience que lorsque la densité de défauts est élevée, les agrégats explorent les défauts avant de se rencontrer, et la nucléation se fait sur les défauts. L'irradiation contrôlée des surfaces de graphite est ainsi un moyen supplémentaire de maîtriser le nombre et la taille, donc la forme, des îlots formés lors du dépôt d'agrégats.



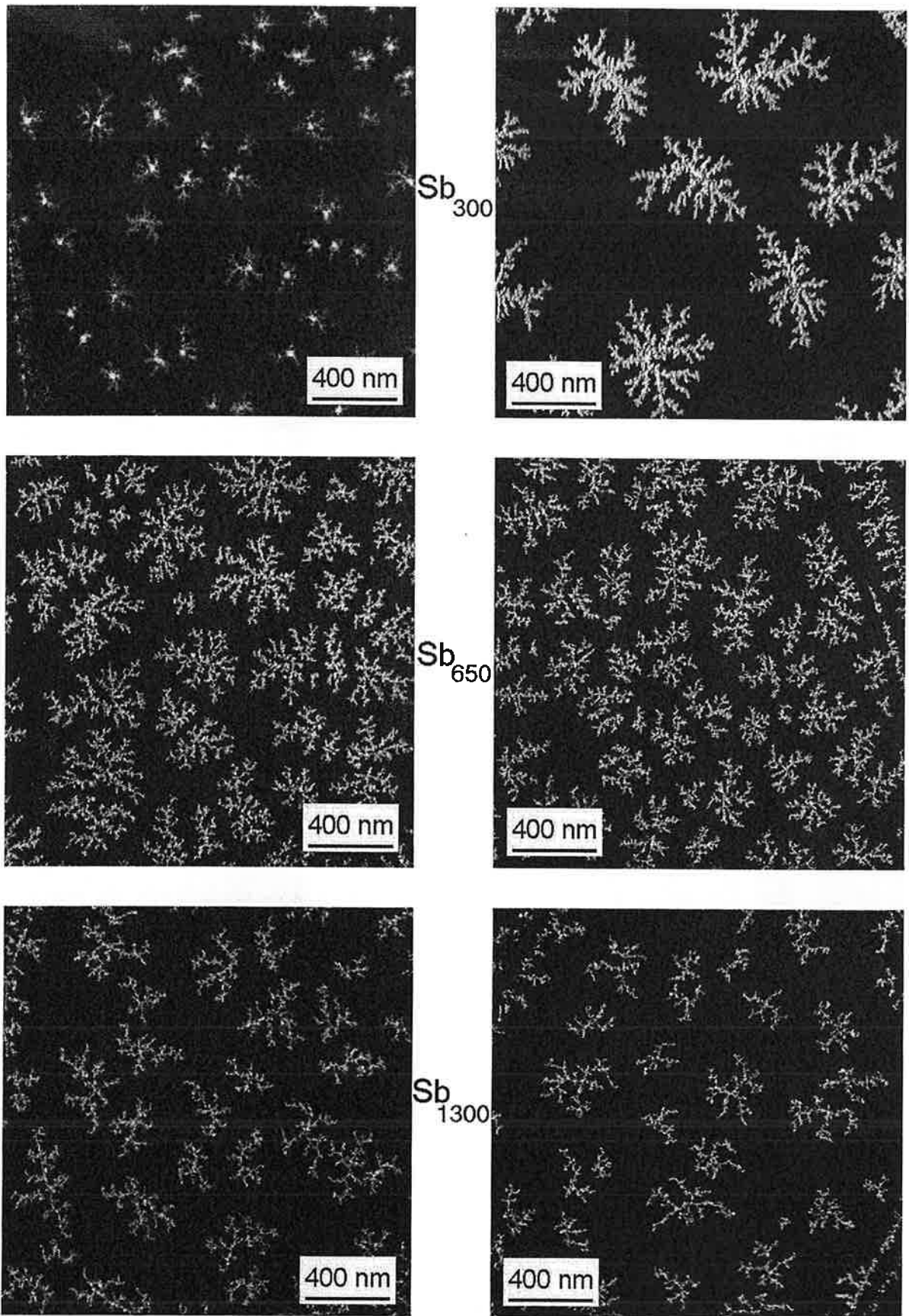
Dépôt de Sb<90> sur HOPG irradié et non irradié

2,3 monocouches de Sb<90> déposées en 12 minutes. La moitié irradiée fait bien ressortir la nature compacte, relaxée, de la morphologie résultant du dépôt d'agrégats de 90 atomes.

Taille	90	300	400	500	600	1300
HOPG « standard »	$1,3 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^8$	$5,0 \cdot 10^8$	$9,5 \cdot 10^8$	$9,3 \cdot 10^8$	$7,8 \cdot 10^8$
HOPG Irradié	$2,2 \cdot 10^8$	$3,3 \cdot 10^9$	$2,8 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^9$	$1,3 \cdot 10^9$	$1,3 \cdot 10^9$

Tableau des densités d'îlots à saturation sur graphite

Pour chaque taille d'agrégats, une moitié de surface est cachée tandis que l'autre est irradiée. Nous effectuons ensuite un dépôt de 1 monocouche. Les densité d'îlots sont données par cm^2 .

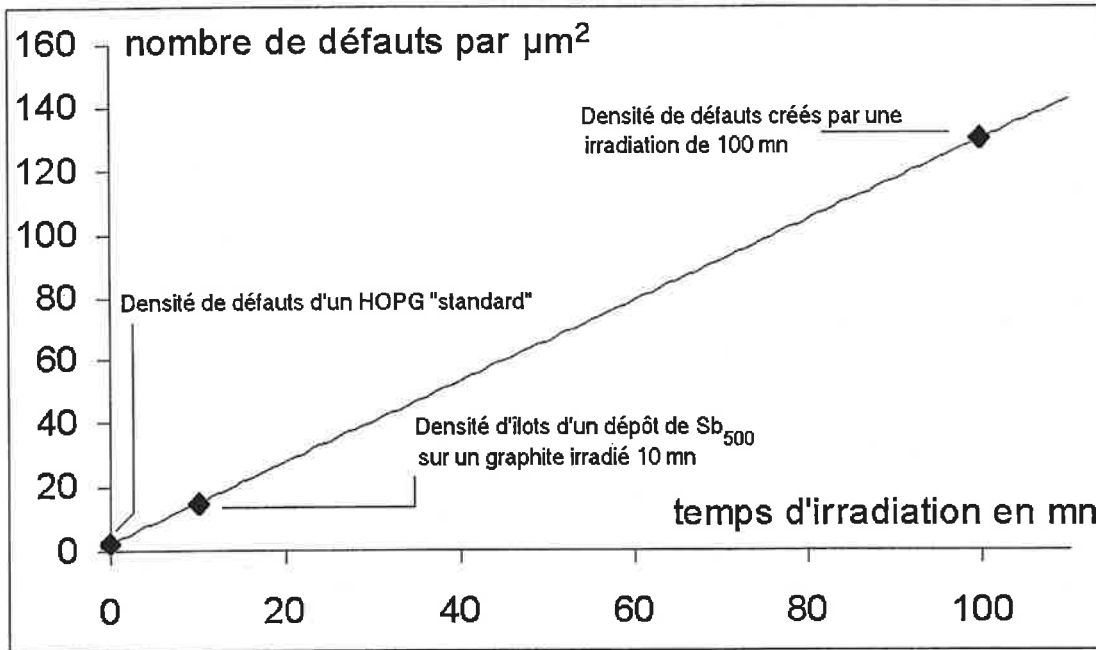


Moitié irradiée

Moitié cachée

Dépôts de différentes tailles d'agrégats sur HOPG irradié / non irradié

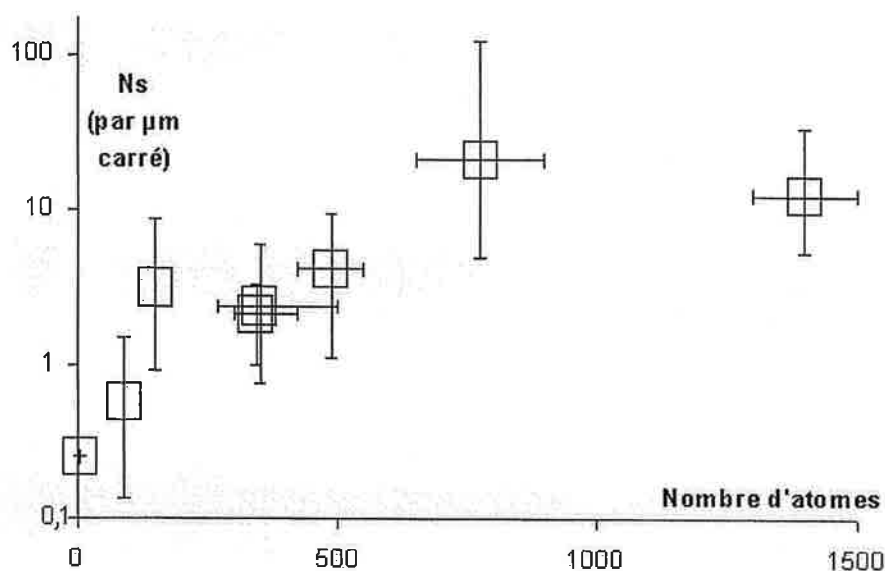
Même si les données manquent, il est logique de penser que la densité n_D de défauts créés croît linéairement avec le temps d'irradiation, $n_D = n_0 + n_i.t$, où n_0 est la densité de défauts de la surface sans irradiation et n_i la densité de défauts créée par la jauge par unité de temps. Si nous admettons que pour des agrégats de 500 atomes, tous les défauts sont saturés, les trois points formés par la densité d'îlots sans irradiation, la densité d'îlots après irradiation de 10 minutes et l'irradiation de 100 minutes du graphite doivent se trouver sur cette droite.



Nombre de défauts formés en fonction du temps d'irradiation

3) Evidence d'une variation de N_s avec la taille des agrégats

A partir des images précédentes, nous pouvons mesurer la densité d'îlots en fonction de la taille des agrégats incidents, pour des surfaces de graphite « standard » et des surfaces de graphite irradié. Ces courbes montrent clairement que la densité d'îlots à saturation augmente avec la taille des agrégats. Elle semble atteindre un plateau, pour $n \sim \langle 700 \rangle - \langle 800 \rangle$ atomes par agrégat. Les faibles valeurs de N_s pour les petites tailles d'agrégats suggèrent que les agrégats de tailles différentes « ressentent » les défauts différemment.

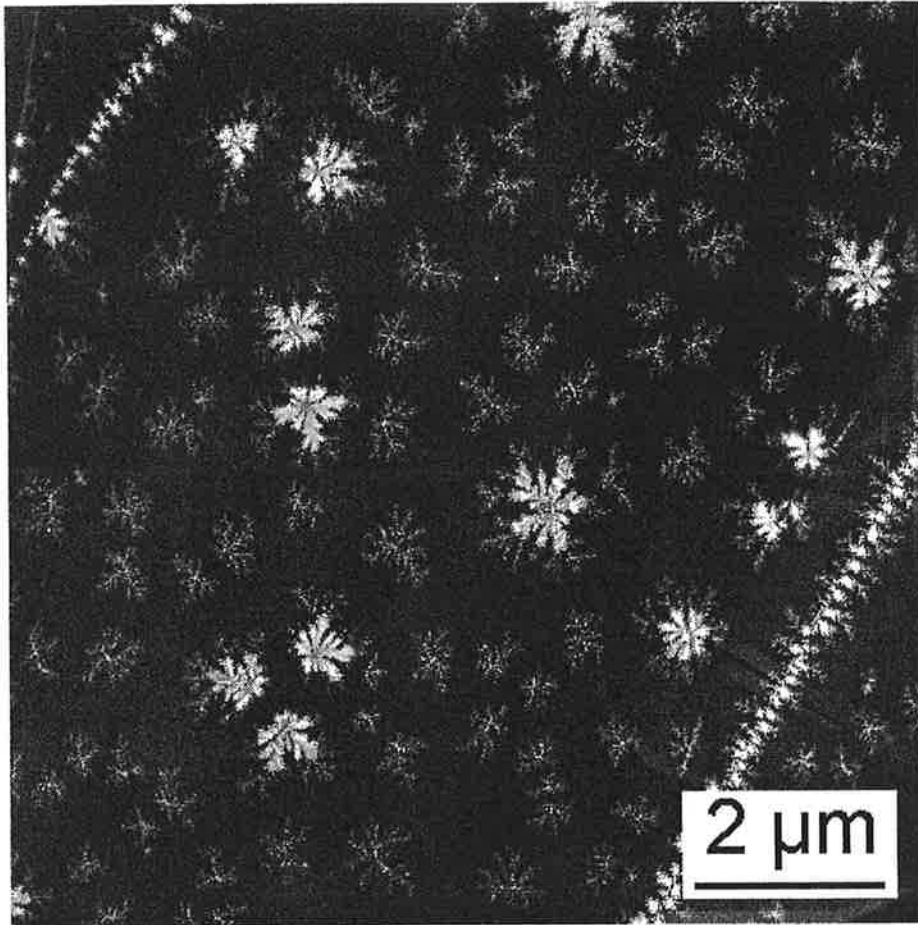


Courbe de $N_s(<n>)$ pour les surfaces de graphite « standard »

4) Objets dimorphes $Sb_{<90>} + Sb_{<300>}$

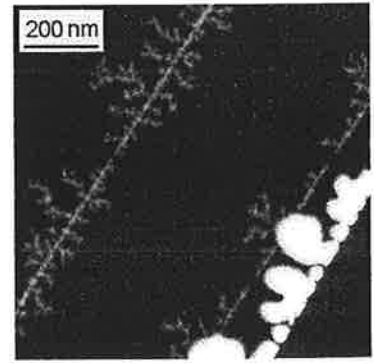
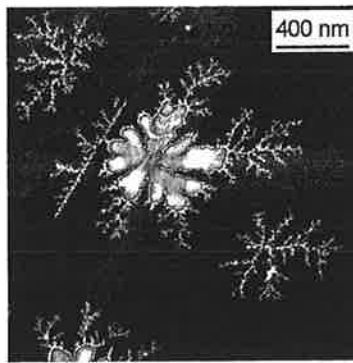
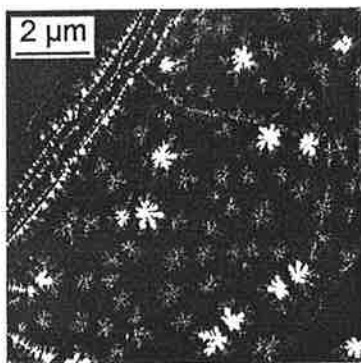
La formation d'objets dimorphiques sur HOPG « standard » par dépôt de deux tailles d'agrégats nous fournit des arguments en faveur de cette hypothèse. En effet, les dépôts d'agrégats de $Sb_{<90>}$ puis de $Sb_{<300>}$ suggèrent deux remarques. Sur les images à grande échelle, il apparaît que les îlots formés par les agrégats de $Sb_{<300>}$ sont quatre fois plus nombreux que ceux formés originellement par les agrégats de 90 atomes. Nous voyons aussi que lors du premier dépôt, les agrégats de 90 atomes se sont parfois alignés en chapelets : ils ont fait apparaître des structures linéaires, qui sont des marches et des joints de grain à la surface du cristal. Le second dépôt d'agrégats de 300 atomes a donc « décoré » de nouveaux défauts linéaires du substrat.

Sur ces défauts, l'absence de la forme haute et compacte caractéristique des îlots formés par les agrégats de 90 atomes suggère que ces derniers n'ont pas été perturbés dans leur diffusion.



Îlots dimorphes au milieu d'îlots monomorphes

Image STEM traitée. 1 MC de $Sb_{<90>}$ déposée en 5'45" suivie de 0,5 MC de $Sb_{<300>}$ déposée en 2'35". Les îlots nouveaux formés par le dépôt d'agrégats de 300 atomes sont 6 fois plus nombreux (environ 77 contre 13) que ceux formés initialement par le dépôt d'agrégats de 90 atomes.



$Sb_{<90>}$, $Sb_{<300>}$ et sensibilité aux marches

Mêmes conditions expérimentales que ci-dessus. La croissance des îlots formés d'agrégats de 300 atomes est perturbée par des défauts que ne semblent pas avoir ressenti les agrégats de 90 atomes.

Cette observation est à rapprocher de certaines images AFM effectuées sur des dépôts de $\text{Sb}_{\langle 300 \rangle}$, où l'influence des marches du graphite sur la croissance des îlots est clairement visible. L'îlot a commencé à croître de manière dendritique et isotrope, jusqu'à ce qu'une ramification rencontre une marche. La dendrite a alors poussé le long de la marche, de manière linéaire. Une coupe transversale nous apprend que cette marche est mono- ou diatomique. Les marches du graphite paraissent ainsi être un défaut pour les agrégats de 300 atomes. La perturbation du réseau électronique générée par une marche ne s'étend pas sur plus de quelques nanomètres, comme le montrent les images STM. Il faut noter que l'effet de pointe peut augmenter artificiellement la perturbation.

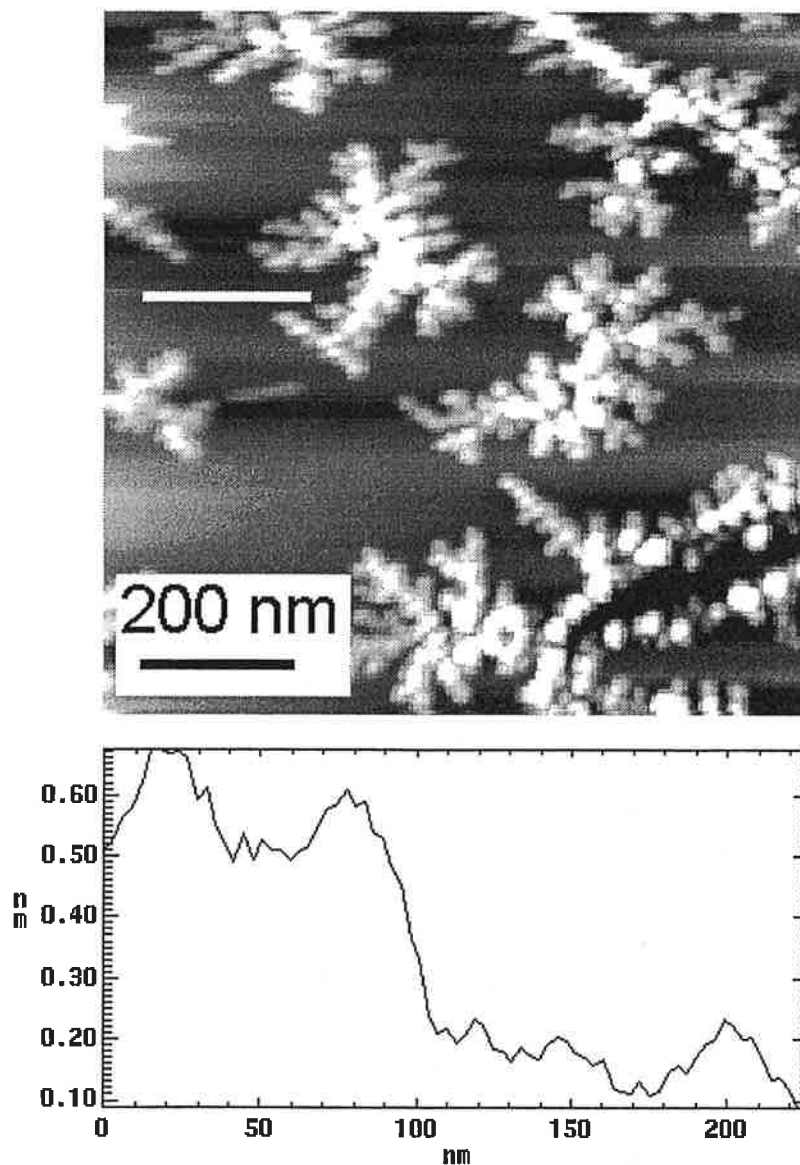
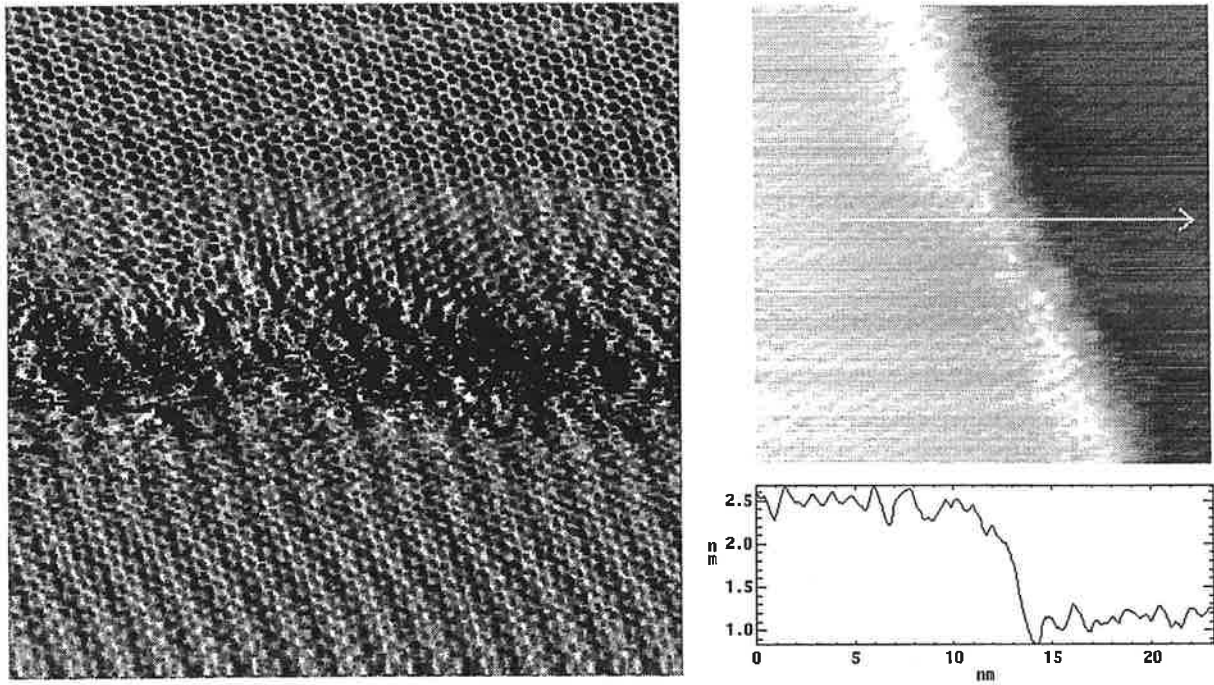


Image d'AFM avec une marche et un objet – coupe

Dépôt de 1 MC de $\text{Sb}_{\langle 300 \rangle}$.



Une marche de quatre plans de graphite imagée en STM

A gauche une image de l'intensité, à droite une image de la hauteur de la pointe. La coupe effectuée donne une hauteur d'environ 1,2 nm, soit quatre plans de graphite superposés (la distance entre plans est de 0,34 nm). L'extension de la perturbation des électrons, visible sur l'image de gauche, ne dépasse pas 10 nm. Les deux images ont les mêmes caractéristiques : 30x30 nm, 50 mV, 1,15 nA et une vitesse de balayage de 100 nm.s⁻¹.

Ainsi, les agrégats ne « ressentent » pas les défauts de la même manière en fonction de leur taille, mais quelles sont l'origine et la nature d'une telle différence ?

D) Tentative d'explication

La dépendance de la sensibilité des agrégats envers les défauts en fonction de leur taille peut être envisagée sous plusieurs angles, une vision statique, selon laquelle les agrégats sont piégés irréversiblement par les défauts et une vision dynamique, impliquant que les agrégats ont un temps de résidence limité sur les défauts, avant de pouvoir s'en échapper et migrer de nouveau sur le substrat.

1) Vision statique

La vision statique est un modèle purement énergétique. Le substrat comprend différents défauts représentés par des puits de potentiel de profondeurs variables. Ainsi, à chaque taille de lacune ou de défaut interstitiel correspond une énergie d'interaction. A chaque taille d'agrégat correspond une énergie minimum de piège. Lorsqu'un agrégat rencontre un défaut d'énergie supérieure à celle nécessaire à sa diffusion, il est stoppé. Il faut de plus grandes énergies pour stopper les petits agrégats, plus mobiles.

Cependant, si, comme nous l'avons vu, il suffit d'une marche monoatomique pour stopper la diffusion d'un agrégats de 300 atomes, quelle peut être la nature des défauts qui immobilisent seulement les agrégats de 1500 atomes ?

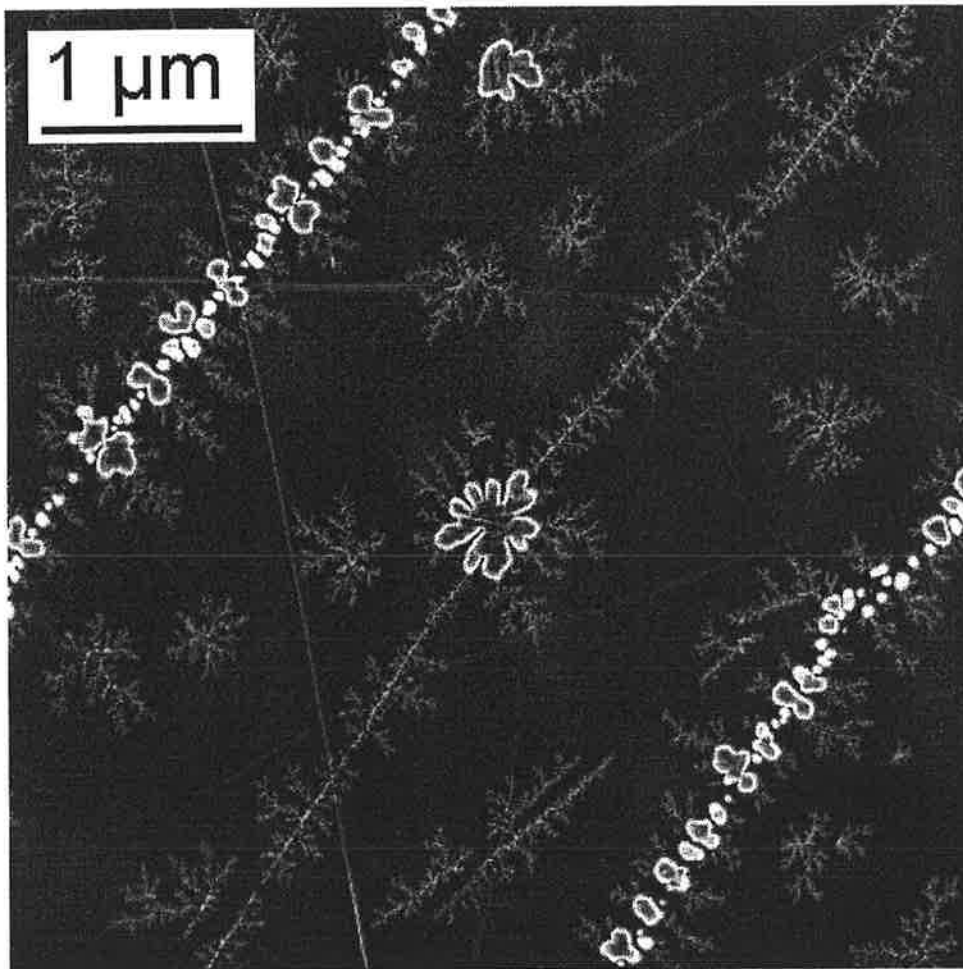
De plus, nous créons principalement deux types de défauts, les lacunes et les défauts interstitiels. Le flux et l'énergie d'irradiation étant faibles, ces défauts sont en majorité monoatomiques (ajout ou manque d'un seule atome) et impliquent au maximum deux ou trois atomes. Nous avons donc une dizaine de défauts différents sur la surface. Comment générer, à partir de ce nombre réduit de défauts, assez d'énergies différentes pour piéger les agrégats sur une gamme de taille allant de 90 à 1500 atomes ?

2) Vision dynamique

Le modèle dynamique, version raffinée du modèle statique, répond aux quelques réserves soulevées par ce dernier. Si les défauts ont des énergies différentes, ils ne piègent pas obligatoirement les agrégats. Ceux-ci peuvent en effet s'en échapper, mais après un certain

temps de résidence. Ce temps de résidence dépend de l'énergie du défaut, mais aussi de la taille des agrégats, au même titre que leur coefficient de diffusion.

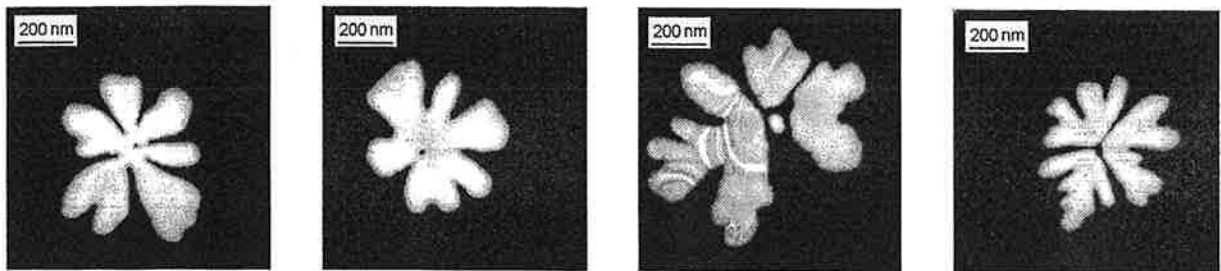
Si, au cours de la phase de nucléation, le temps de résidence est supérieur à l'intervalle de temps entre l'arrivée de deux agrégats sur le même défaut, alors nous pouvons imaginer le scénario suivant. Lorsque un agrégat est piégé par un défaut, un second agrégat arrive. La taille du nouvel agrégat augmente, ainsi que son temps de résidence sur le défaut. A partir d'une certaine taille, le temps de résidence devient si grand qu'il peut être considéré infini. Un nouvel îlot est apparu. C'est la nucléation par collisions assistée par les défauts. Ce schéma explique que certains îlots formés de $Sb_{\langle 90 \rangle}$ soient traversés par des marches révélées par les îlots formés de $Sb_{\langle 300 \rangle}$, lors du dépôt de deux tailles d'agrégats.



Îlot de $Sb_{\langle 90 \rangle}$ traversé par une marche

1 MC de $Sb_{\langle 90 \rangle}$ déposée en 5'45" suivie de 0,5 MC de $Sb_{\langle 300 \rangle}$ déposée en 2'35". Image STEM traitée.

Il explique aussi pourquoi le centre de certains îlots formés de Sb<90> présente un trou ou une crevasse, dû par exemple au joint de grain initial sur lequel l'îlot a nucléé. Ainsi, un seul type de défaut peut changer le nombre d'îlot à saturation lorsque la taille des agrégats déposés varie.



Îlots formés d'agrégats de 90 atomes dont le cœur est « torturé »

3) Conclusion

Si la morphologie obtenue lors du dépôt d'agrégats sur une surface peut être expliquée par la compétition de deux temps caractéristiques, τ et Δt , la modélisation du processus de nucléation du même dépôt en nécessite un troisième, τ_R , le temps de résidence d'un agrégat sur un défaut. La nucléation s'explique alors par la compétition entre nucléation par collision, pour de petits coefficients de diffusion, et la nucléation sur défauts, pour des diffusions rapides. Le passage entre les deux mécanismes s'effectue continûment, du fait de la variation de τ_R avec la taille des agrégats. Si τ_R est nul, la nucléation se fait par collisions et le nombre d'îlots à saturation varie avec le flux, tandis que si τ_R est infini, les défauts sont des pièges parfaits et la densité d'îlots à saturation n'est autre que la densité de défauts de la surface.

E) Irradiation après dépôt : les agrégats sont trop rapides

1) Principe

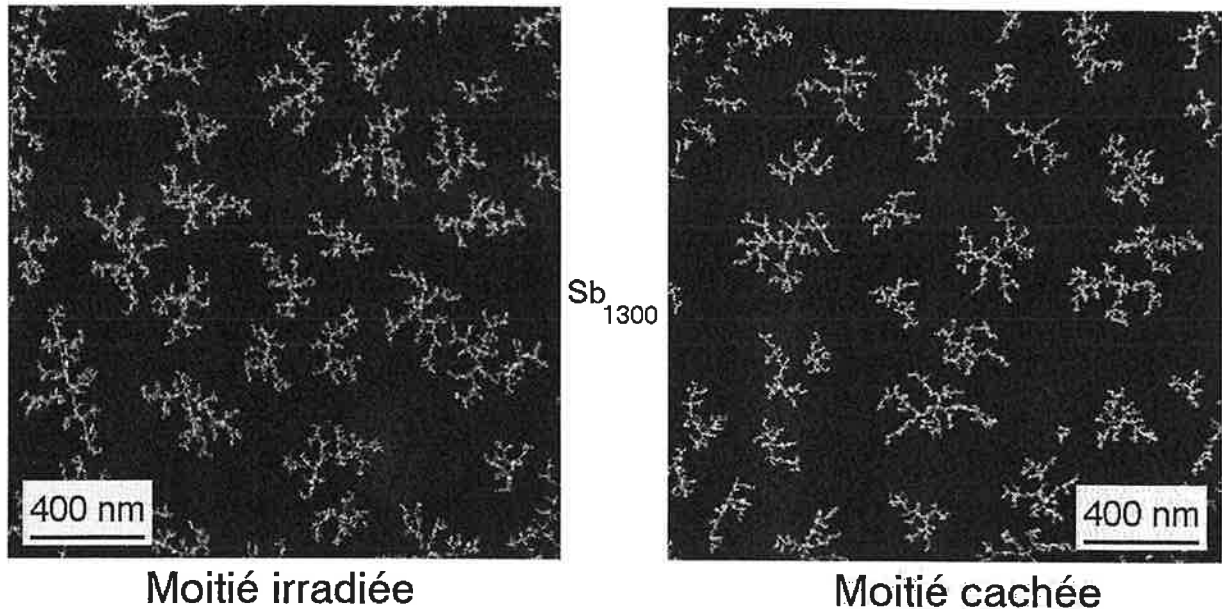
Puisque les défauts stoppent la diffusion des agrégats, en agissant comme des sites de nucléation pour de nouveaux îlots, peut-être est-il possible de geler la diffusion sur la surface, par une irradiation violente, juste après le dépôt des agrégats.

Le principe d'une telle expérience consiste à déposer des agrégats d'une taille définie sur un graphite « standard » et à utiliser un porte échantillon à cache de manière à observer les effets de l'irradiation sur une moitié du substrat tandis que l'autre sert de témoin. Les agrégats diffusent sur la surface et les îlots commencent à se former. Si nous procédons à une violente irradiation, nous gelons la diffusion, en faisant varier le retard entre dépôt et irradiation. Il est alors possible de visualiser les modifications apportées aux nanostructures. A partir d'une série d'images avec des retards différents, nous pouvons espérer remonter au coefficient de diffusion des agrégats. La méthode suppose qu'il existe une taille d'agrégats dont la diffusion soit assez lente pour ne pas être terminée dans le temps écoulé avant l'irradiation, d'environ 30 secondes, qui est le retard minimum accessible expérimentalement.

2) Résultats

La première étape consiste à vérifier l'innocuité de l'irradiation a posteriori sur la morphologie des îlots déjà formés. Nous effectuons un dépôt, puis nous cachons une moitié de la surface et irradiions l'autre moitié après 3 heures d'attente. Aucune modification de la morphologie des îlots n'est visible et l'innocuité de l'irradiation sur la morphologie est ainsi démontrée.

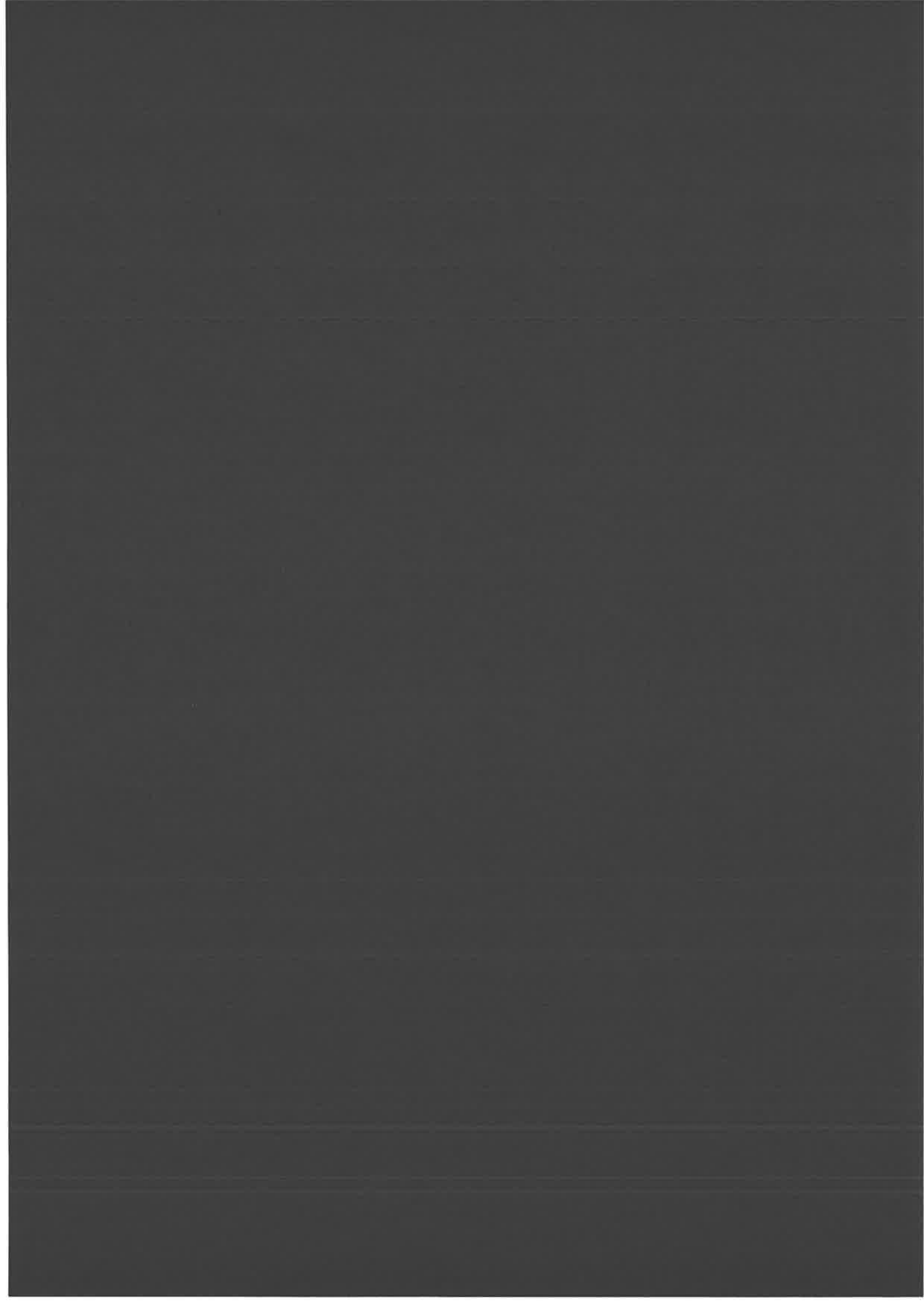
En irradiant une surface 30 secondes après le dépôt d'une monocouche d'agrégats de 500 atomes, il n'apparaît aucune différence entre la partie irradiée et la partie non irradiée de l'échantillon. Les agrégats de 500 atomes diffusent donc trop vite et les dépôts sont complètement formés après 30 secondes. Avec une taille d'agrégat plus grande, 1500 atomes, qui sont plus lents, aucun effet n'est visible non plus. La diffusion des agrégats d'antimoine sur le graphite est donc plus rapide que notre fenêtre d'observation.

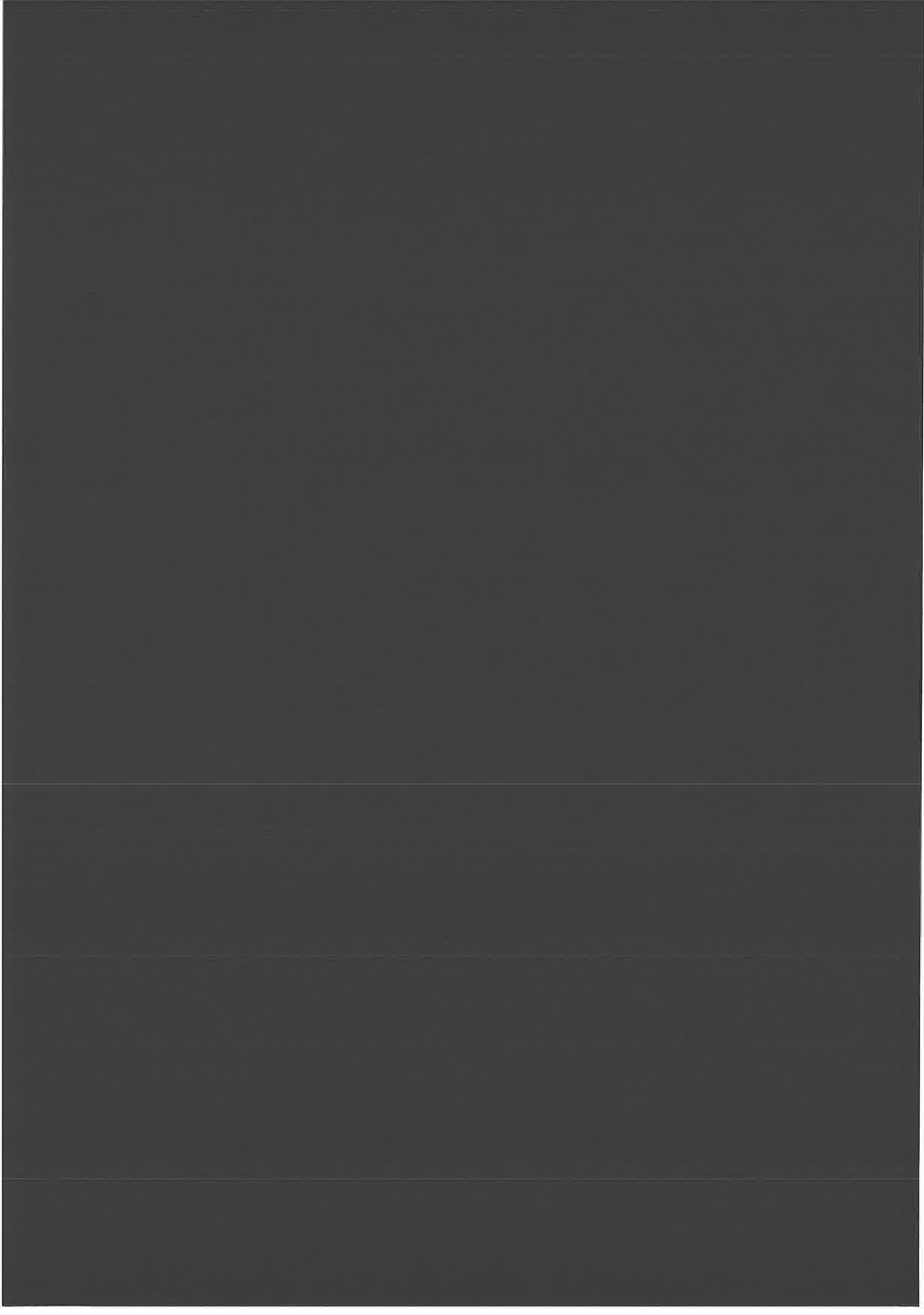


Irradiation après dépôt

Le substrat est irradié 30 secondes après le dépôt de 0,9 monocouche d'agrégats de 1300 atomes en 30 secondes. La création de défauts n'a aucun effet sur la formation des îlots.

Puisqu'il n'est pas possible de diminuer plus notre fenêtre d'observation pour caractériser les effets de l'irradiation, il faut ralentir la diffusion des agrégats. Deux méthodes sont envisageables pour réduire le coefficient de diffusion. La première consisterait à travailler avec des tailles d'agrégats plus grandes, plusieurs milliers d'atomes et la seconde serait de travailler à basse température. Néanmoins, le fait que l'irradiation n'entraîne aucune modification morphologique nous permet d'estimer une borne inférieure pour le coefficient de diffusion des agrégats. En effet, le temps de diffusion mis par les derniers agrégats déposés pour s'incorporer à un îlot est inférieur à 30 secondes. La distance parcourue pendant ce temps est de l'ordre de l'intervalle entre les îlots, soit une centaine de nanomètres, ce qui nous donne $D > 3,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $T = 300$ Kelvins.





CHAPITRE V :

- RELAXATION -

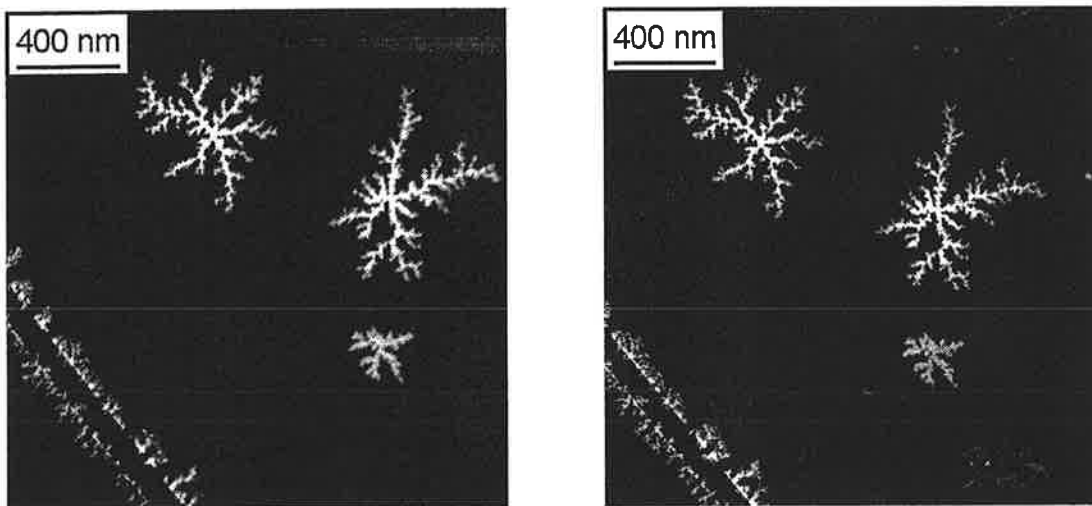
*Relax don't do it
When you want to go to it
Relax don't do it
When you want to come.*

Frankie Goes To Hollywood

A) Chauffage de dépôts d'antimoine

1) Principe et expérience

Nous avons vu précédemment que le dépôt d'agrégats d'antimoine de tailles supérieures à 300 atomes sur graphite permet d'obtenir des formes de croissance hors d'équilibre, métastables d'un point de vue thermodynamique. Ce chapitre est consacré à l'étude du retour à l'équilibre de ces formes ramifiées. Connaître l'évolution de leur morphologie au cours du temps, pour une température donnée, représente une première étape d'observation directe. Elle peut nous permettre de répondre à de nombreuses questions : Quels sont les principaux mécanismes impliqués dans la restructuration ? Quelles sont leurs énergies d'activations ? Quelles sont les formes finales ? Ces dernières gardent-elles une mémoire de leur forme initiale ?



Un dépôt d'agrégats observé à un an d'intervalle

0,5 monocouche d'agrégats de $Sb_{<300>}$ déposée sur HOPG en 130 secondes à 295 Kelvins.

Nous abordons en premier lieu la relaxation à température ambiante. L'utilisation des grilles de microscopie permet de quadriller et de référencer les échantillons. Il est ainsi possible de retrouver des îlots et d'étudier leur évolution morphologique en fonction du temps qu'ils ont passé à température ambiante. Nous constatons que les nanostructures d'antimoine n'évoluent pas dans ces conditions. L'atmosphère dans laquelle s'effectue le vieillissement

des échantillons (sous vide ou à pression ambiante) n'a pas d'influence : ce n'est pas l'enveloppe d'oxyde qui entoure les îlots après une remise à l'air qui inhibe la relaxation. L'absence de relaxation à température ambiante pose le problème de l'énergie d'activation des mécanismes et plus concrètement celui de la température de chauffage à utiliser pour les expériences. Nous avons déposé trois échantillons, puis nous les avons chauffés pendant 10 minutes sous ultra vide (10^{-7} Pa), aux températures respectives de 423, 453 et 473 Kelvins. A 423 Kelvins, nous n'avons observé aucun effet visible, mais à 453 et 473 Kelvins, la morphologie est modifiée : les plus petites ramifications ont disparu et un début de fragmentation a commencé. Le phénomène de relaxation est donc extrêmement sensible à la température, puisqu'une variation de trente Kelvins, soit environ 30 meV, suffit à l'activer et à rendre ses effets visible après dix minutes.

Après ces quelques préliminaires, nous pouvons définir le mode expérimental des séries de mesures qui vont suivre. Les conditions de dépôt sur les surfaces de graphite sont fixées à 1 monocouche d'agrégats d'antimoine de taille moyenne de 500 atomes. Pour chaque durée de chauffage, nous effectuons le dépôt sur deux surfaces, la première sert de référence tandis que la seconde est chauffée sous ultra-vide à l'une des deux températures retenues, 453 ou 473 Kelvins.

Les différents mécanismes de relaxation (l'évaporation-condensation, la diffusion périphérique et le flux visqueux) ont été discutés au chapitre I, ainsi que leur dépendance temporelle. La relaxation des fractals vers leur forme d'équilibre s'accompagne d'une perte de leur auto-similarité. La largeur des ramifications ξ grandit pour devenir identique à la taille de l'objet, ou du fragment si il y a fragmentation, au fur à mesure de la relaxation. Cette variation de largeur renseigne sur l'avancement du retour à l'équilibre. Connaissant les valeurs des largeurs pour différents temps de relaxation, nous pouvons en déduire la dépendance temporelle du phénomène, selon la loi :

$$\xi \sim \xi_0 \cdot \left(\frac{t}{t_0}\right)^{-(1+\beta)}$$

L'expérience consiste donc à effectuer deux dépôts identiques sur deux graphites différents. Le temps de référence t_0 correspond au temps initial, à partir duquel le second dépôt est chauffé sous vide pendant un temps t_i à la température T , permettant ainsi de déterminer $\xi(t_i, T)$. La largeur des bras de référence ξ_0 permet de s'affranchir de la dispersion expérimentale lors des dépouillements. En effet, la largeur des bras varie avec la taille des

agrégats, et la source d'agrégats fournit une distribution de taille assez large. D'une expérience à l'autre, la taille des agrégats déposés, donc la largeur des ramifications, varie légèrement, ce qui entraîne une dispersion des résultats. Lors des dépouillements, tracer ξ/ξ_0 en fonction de t permet de réduire cette dispersion.

2) Dépouillement

Déterminer ξ à partir des images de microscopie électronique nécessite un traitement d'image conséquent. Nous enlevons d'abord le bruit de fond des images, puis nous les seuillons. Une première méthode consiste à mesurer ξ à partir des valeurs de la surface S et du périmètre P des objets. En effet :

$$S = A.\xi^2 \text{ et } P = 2.(A+1).\xi$$

Ces égalités sont valables lorsque l'on considère que les fractals sont formés de A carrés de largeur ξ mis bout à bout, ξ étant ainsi la largeur des ramifications. Elles ne sont donc dans notre cas qu'approximatives. De manière plus générale, pour des objets de forme fractale, nous avons $A(\xi) \sim \xi^{-D_f}$ et la surface et le périmètre dépendent de la dimension fractale :

$$S \sim \xi^{-D_f}.\xi^2 \text{ et } P \sim \xi^{-D_f}.\xi$$

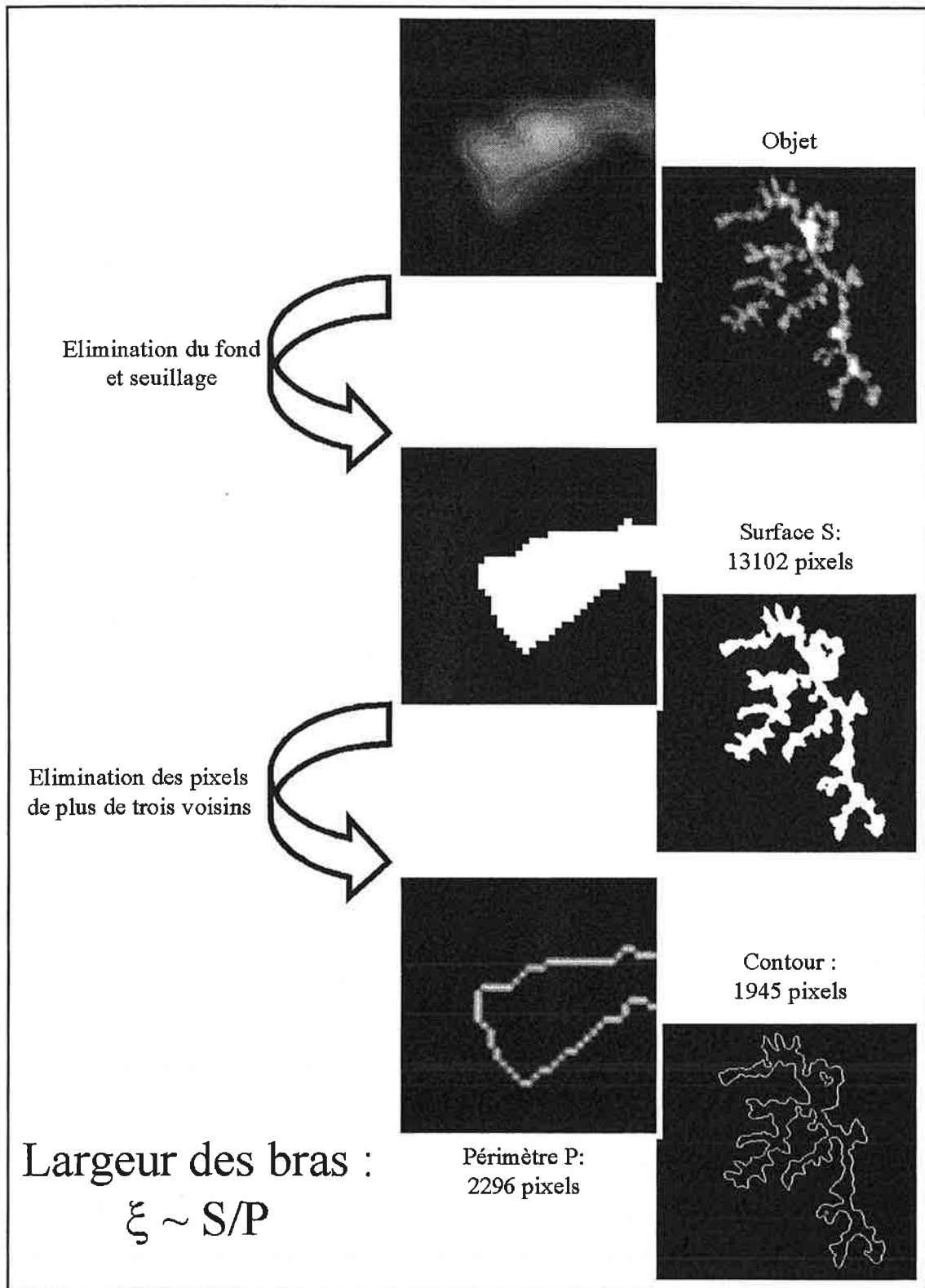
En faisant le rapport de la surface sur le périmètre, nous obtenons une grandeur proportionnelle à ξ :

$$S / P \sim \xi$$

La mesure de la surface, une fois le seuillage effectué (l'utilisation préalable de filtres « Edge Enhancement » permet de mieux délimiter les contours des îlots), ne présente pas de difficulté : il suffit de compter tous les pixels de l'objet. La mesure du périmètre consiste à appliquer un filtre à l'image, pour ne conserver que les pixels du contour. Ces derniers sont numérotés suivant leur position sur le périmètre à partir d'une origine arbitraire, jusqu'à ce que le tour de l'objet soit effectué. En sommant les pixels dans cet ordre, tout en pondérant ceux situés sur une diagonale par le facteur $2^{+0,5}$, nous obtenons la valeur du périmètre.

Cependant, faire le rapport de la surface sur le périmètre ne permet d'obtenir qu'une grandeur proportionnelle à ξ . Pour pouvoir comparer les valeurs de ξ obtenues après différents temps de chauffage, il faut nous assurer que ce coefficient de proportionnalité ne varie pas, ou peu, avec la géométrie des îlots, en particulier leur dimension fractale, ou avec les conditions expérimentales. La seconde méthode de mesure, beaucoup plus directe, nous a

permis de nous en assurer. Elle consiste à effectuer des coupes par rapport au squelette des objets, tout comme cela a été décrit au chapitre III-A-1.



Calcul du périmètre et de la surface

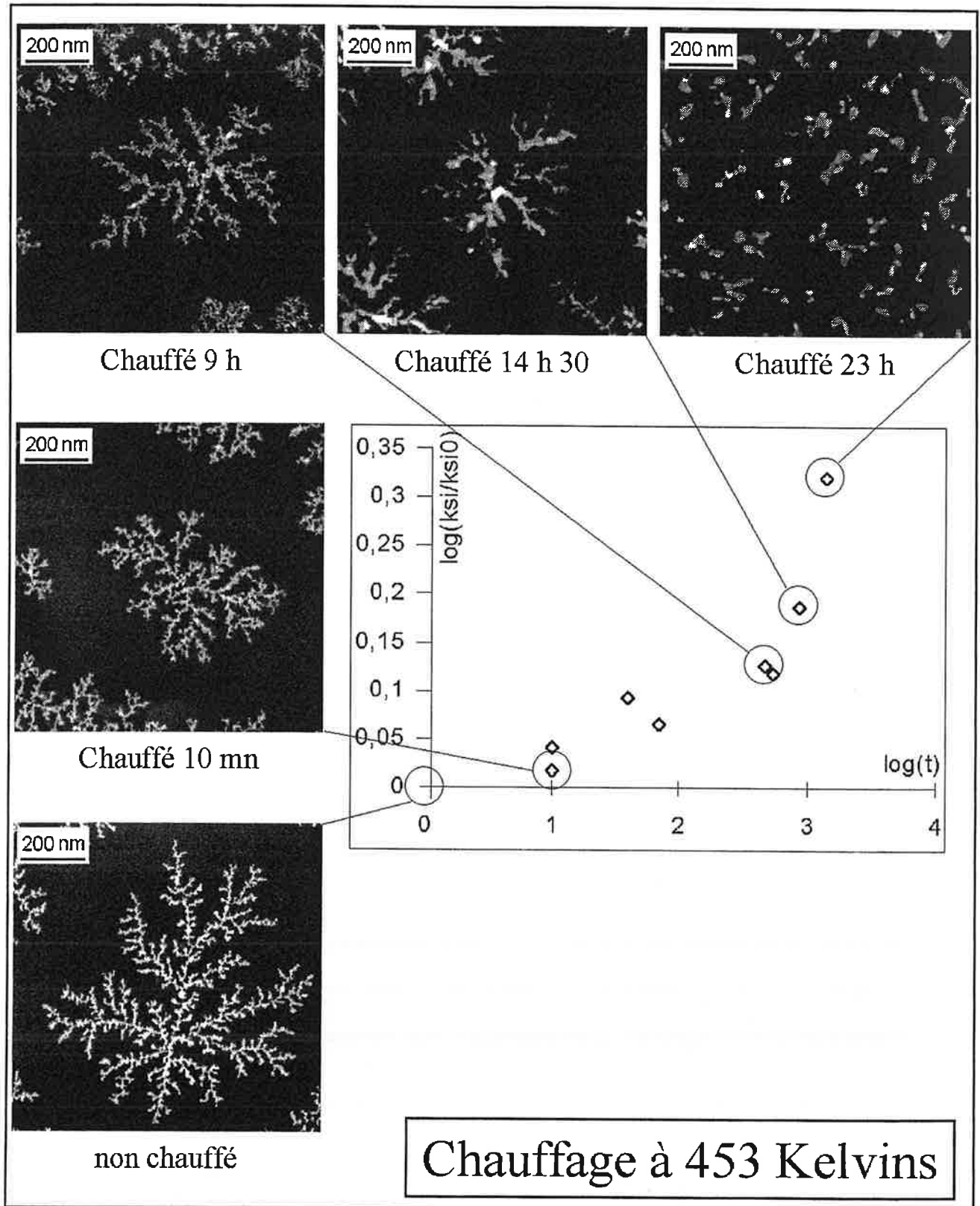
3) Résultats

Pour la température de 453K, les temps de chauffage ont été de 10 minutes, 70 minutes, 9 heures, 14 heures 30 et 23 heures 30. D'après la courbe, l'évolution morphologique est faible, même après des temps de chauffage de plusieurs jours. Cependant, les images montrent une nette évolution morphologique. Les îlots se fragmentent et deviennent compacts, mais leur taille reste de l'ordre de grandeur de la largeur des ramifications, c'est pourquoi la courbe augmente peu, même si la relaxation a bien lieu. La fragmentation des îlots indique que le flux visqueux n'intervient pas dans la relaxation. De plus, la morphologie résultant du chauffage pendant 23 heures, où aucun polygone de Voronoï ne peut être distingué, est typique de l'évaporation condensation.

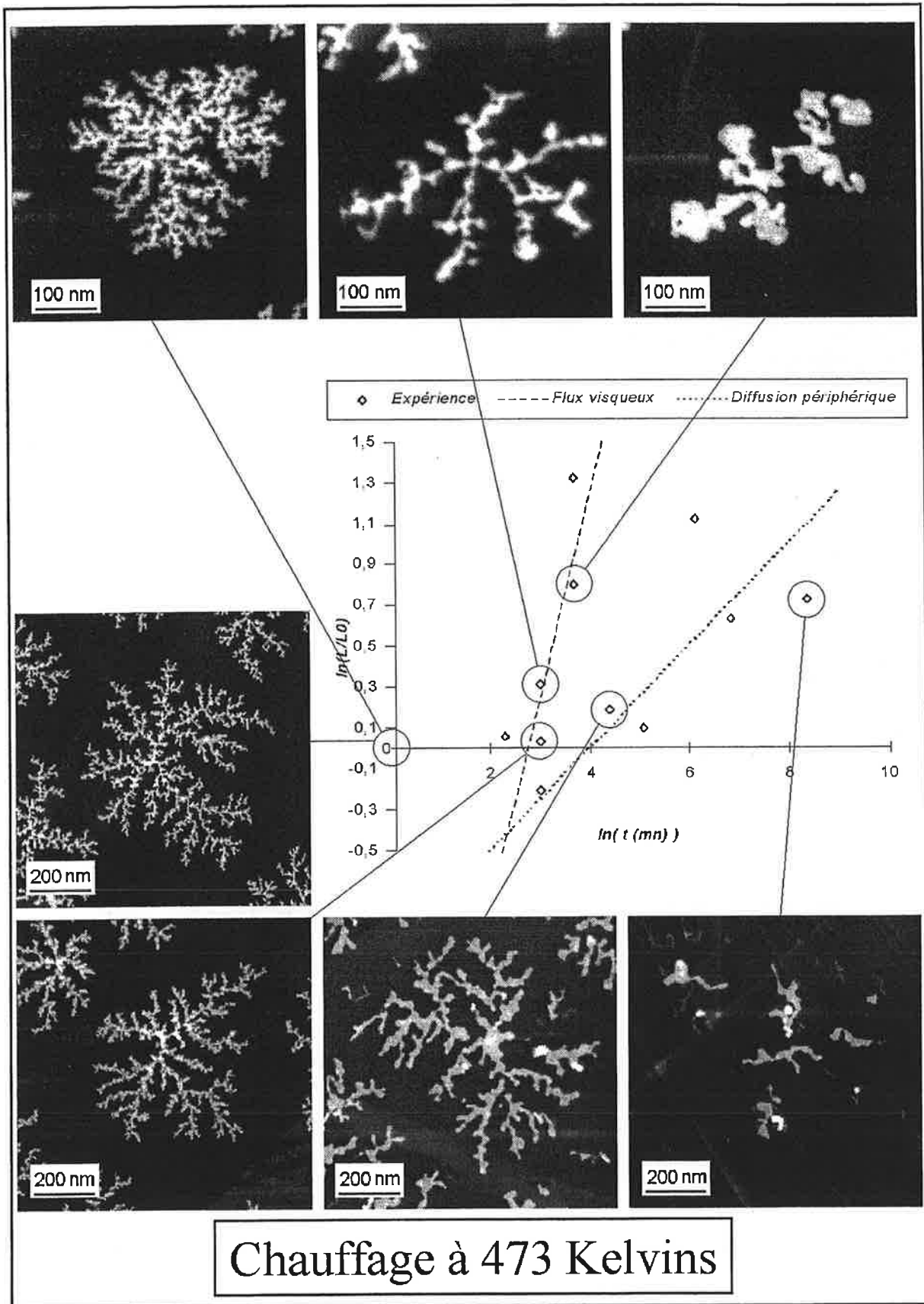
Pour le chauffage à 473K, l'évolution est plus marquée. Les temps de chauffage ont été de 10, 20, 30, 40 et 50 minutes, 1 heure, 1 heure 10, 2 heures 40, 7 heures 30, 15 heures 30 et 71 heures 30. Les points de courbe de relaxation sont extrêmement dispersés (un échantillon chauffé 15h30 peut être moins relaxé qu'un échantillon chauffé 7h30). Cela rend l'interprétation d'autant plus ardue. Ce problème est résolu à partir d'une vue globale des nombreuses images obtenues, en les classant selon l'ordre chronologique en premier lieu et selon les valeurs de ξ croissantes en second lieu. Nous pouvons alors séparer les objets finaux comme appartenant à deux séries distinctes.

La première, à partir des points variant en $t^{0,25}$, met en évidence la relaxation par diffusion périphérique. Les objets se fragmentent en plusieurs endroits et commencent à devenir sphériques. La place des nouveaux objets est un témoignage de la taille du fractal originel, la répartition de la masse est conservée [OLIV96]. En choisissant les images de la partie linéaire, provenant de la relaxation par flux visqueux, les îlots se contractent vers le centre, formant de larges objets.

Il semble donc que la relaxation emploie deux mécanismes, le premier étant la diffusion périphérique et le second étant le flot visqueux. Les deux pentes de coefficient 0,25 et 1 semblent en effet se détacher de l'analyse de la courbe expérimentale. La raison de cette bifurcation dans la voie vers la relaxation n'est pas encore claire. Elle peut être due aux variations de propreté du graphite, aux variations de température, si un mécanisme est activé à partir d'un certain seuil. Ce peut aussi être dû aux variations de qualité de la pression dans la chambre de chauffage...



Images et courbe de chauffage à 180°C



Chauffage à 473 Kelvins

Images et courbes de chauffage à 200°C

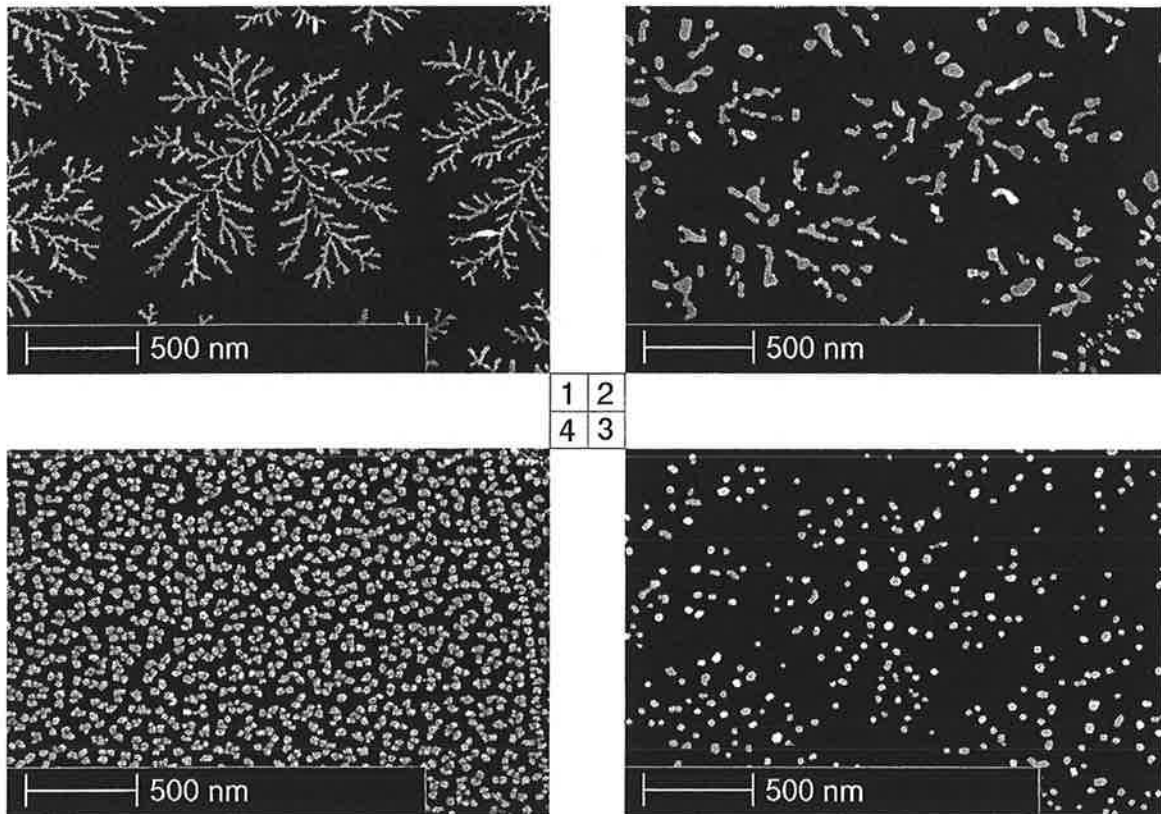
B) Dépôts d'argent sur des surfaces de graphite

A l'échelle du nanomètre, les agrégats d'argent produits en jet moléculaire ont déjà un comportement métallique. Les électrons des couches électroniques externes ($5s^1$) sont délocalisés sur l'ensemble de l'édifice et la réponse aux excitations électromagnétiques est collective ; elle est de plus fortement corrélée à la couche interne la plus proche ($4d^{10}$). Ceci différencie les agrégats d'argent de ceux d'alcalins, dont la structure des électrons de valence est semblable. Il en résulte que les propriétés spécifiques des couches minces d'argent, et de métaux nobles en général, conduisent à des applications variées dans de nombreux domaines et sont encore loin d'être complètement exploitées et comprises. Nous pouvons citer, entre autres, les couches minces réfléchissantes, les effets d'antenne tels que l'effet SERS (Surface Enhanced Raman Scattering), la catalyse (par exemple l'oxydation de l'éthylène)... La physique à l'échelle du nanomètre régit tous ces phénomènes, au même titre qu'elle gouverne la morphologie des couches minces. Le lien entre la forme et la fonction, entre la morphologie des îlots et leurs propriétés physiques, est donc intrinsèque à ce type de physique. La corrélation systématique entre la forme et la fonction, en particulier les propriétés optiques, permettrait de mieux comprendre ce lien. Ces raisons nous ont convaincus de transposer la compréhension et la maîtrise de la morphologie acquises avec l'antimoine au dépôt d'agrégats d'argent. La première étape de ce projet passe par le développement et la caractérisation d'une nouvelle source d'agrégats (décrite au chapitre II), selon le même principe d'agrégation gazeuse, de manière à fabriquer à partir d'agrégats d'argent des couches minces dont les propriétés morphologiques sont contrôlées.

1) Dépôt et morphologie à température ambiante

Les surfaces de graphite sont préparées de manière identique à celle employée pour l'antimoine. La spectrométrie de masse par temps de vol nous montre que notre source peut générer des agrégats constitués d'une centaine d'atomes à un millier. Le flux est compris entre $2,6 \cdot 10^5$ et $2,6 \cdot 10^4$ atomes. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, soit l'équivalent d'un taux de couverture d'une monocouche en une à dix minutes.

La morphologie des îlots obtenus se divise en quatre grandes catégories, sans toutefois que la séparation entre les trois premières soit réellement définie. Pour ces quatre catégories, la hauteur des îlots paraît plus grande que dans le cas de l'antimoine : en SEM, le rapport signal sur bruit est élevé et le contraste des images est bon (avec l'antimoine, ce rapport est faible, le contraste est donc mauvais et les îlots sont gris clair sur un fond gris foncé). La première catégorie comprend les formes fractales comparables à celles obtenues par dépôt d'antimoine. Il existe cependant des différences notables : la largeur des ramifications vaut 20 nanomètres et certaines d'entre elles sont fragmentées, en particulier au niveau du centre des objets. La seconde catégorie rassemble les îlots dont la morphologie est comparable à celle obtenue lors de la relaxation des dépôts d'antimoine par diffusion périphérique. Les îlots sont très fragmentés, mais ils gardent la mémoire de l'objet initial : rayon de giration et zone de Voronoï. La largeur des fragments vaut environ 25 nanomètres.

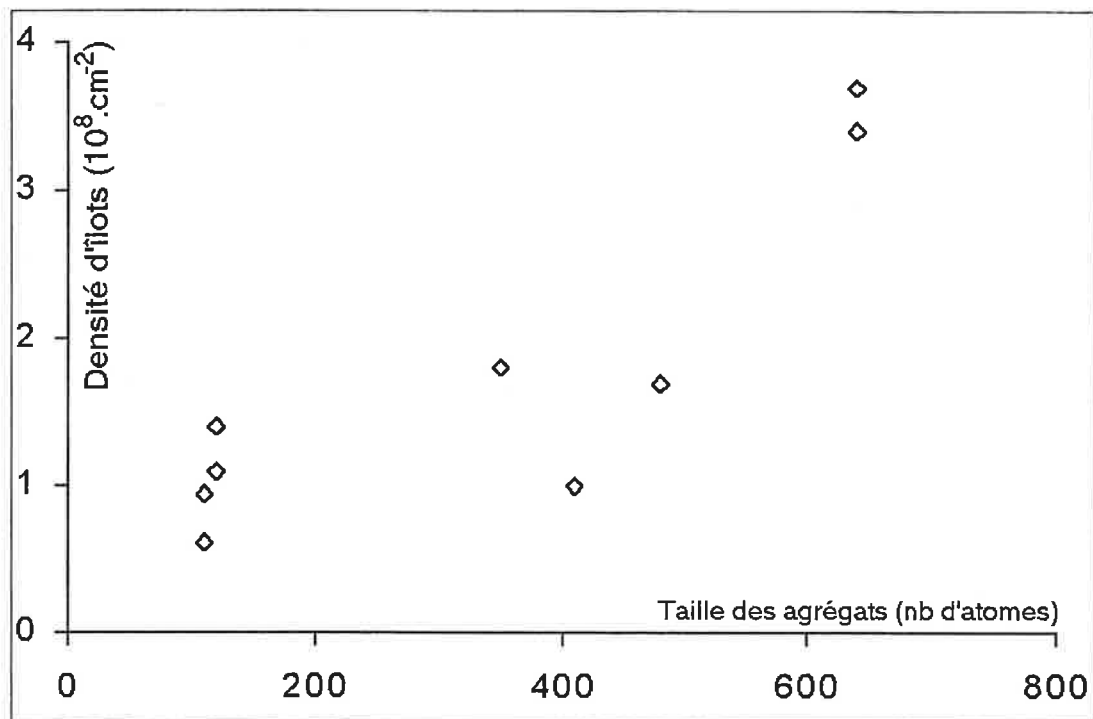


Images SEM d'îlots d'argent

La morphologie peut être classée en quatre catégories, notées sur la figure. Les conditions de dépôt sont de 5 monocouches avec un flux de $1,7 \cdot 10^{-12}$ atomes. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Les tailles moyennes respectives des agrégats sont : 1 : 120 atomes, 2 : 540 atomes, 3 : 380 atomes, 4 : 640 atomes. La taille des agrégats ne semble pas corrélée à la morphologie.

La troisième catégorie est similaire à la seconde, mais elle se distingue par la forme circulaire des fragments. Leur diamètre vaut environ 36 nanomètres. Enfin, la quatrième catégorie présente de tous petits îlots circulaires dont le diamètre vaut entre 20 et 30 nanomètres, assemblés en chapelets de 1 à 5 sphères. Ils ont répartis de manière homogène : rien ne montre qu'un îlot initial se soit fragmenté.

Pour les trois premières catégories, si, contrairement au cas de l'antimoine, le processus de relaxation semble activé à température ambiante, la diffusion et la nucléation sont comparables : la densité d'îlots est légèrement inférieure, sinon identique, à celle des dépôts d'agrégats d'antimoine de 300 atomes. Le nombre de mesures est faible et aucun effet de taille ne semble se dessiner. Par ailleurs, la variation de la morphologie ne semble pas non plus liée à la taille des agrégats (voir figure ci-dessus). Le cas de la quatrième catégorie est particulier.



Densité d'îlots en fonction de la taille moyenne des agrégats d'argent

Les densités d'îlots par cm^2 dans le cas de l'antimoine sur HOPG « standard » sont de 10^7 pour $\text{Sb}_{\langle 90 \rangle}$, $2 \cdot 10^8$ pour $\text{Sb}_{\langle 300 \rangle}$, $5 \cdot 10^8$ pour $\text{Sb}_{\langle 500 \rangle}$ et environ 10^9 à partir de $\text{Sb}_{\langle 600 \rangle}$.

En effet, à 1300 Kelvins, le rayonnement des filaments de tantale utilisés pour chauffer la source induit l'ionisation de certaines espèces du gaz porteur et entraîne une irradiation continue de la surface de graphite pendant le dépôt. La densité d'îlots, qui est de l'ordre de

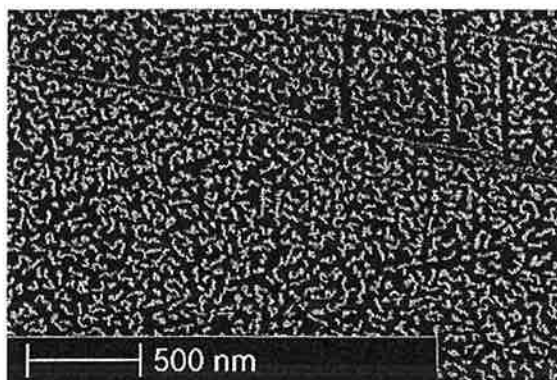
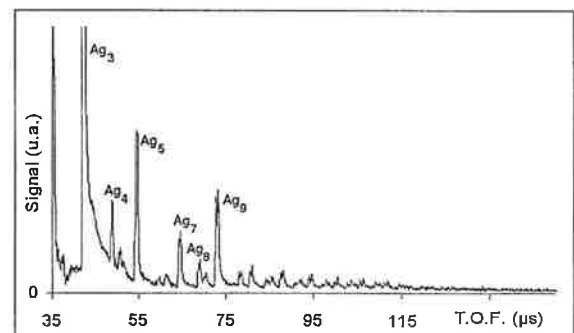
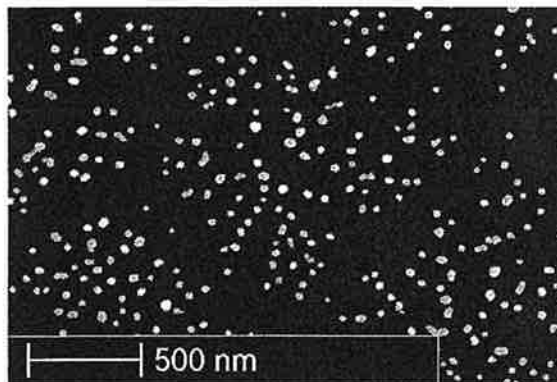
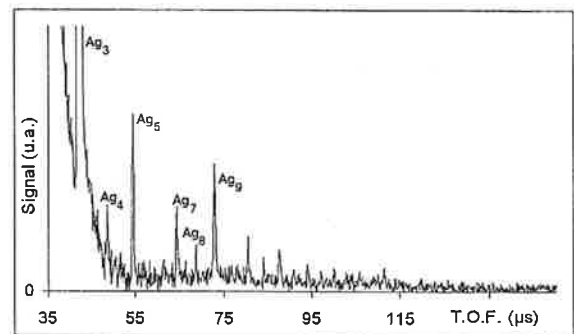
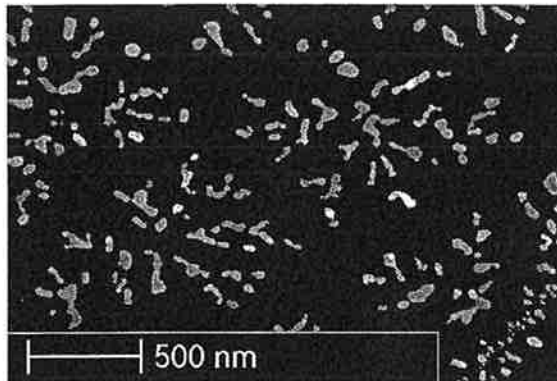
quelques 10^{10} d'îlots.cm⁻², croît alors linéairement avec la durée du dépôt sans jamais atteindre la saturation. Dans ces conditions, la nucléation s'effectue de manière hétérogène et la création de défauts dans la durée de l'expérience, donc de sites de nucléation, entraîne l'augmentation du nombre des îlots.

2) Pureté de l'argent

La morphologie des dépôts d'argent rappelle très fortement celle des dépôts d'antimoine relaxés, la première catégorie correspondant au cas des agrégats d'antimoine non chauffés, la seconde au cas de l'antimoine chauffé et la troisième à un état de relaxation encore plus avancé, que nous n'avons pas observé avec l'antimoine. La morphologie intrinsèque de la dernière catégorie est difficile à interpréter, du fait de la complexité qu'introduit la variation de la densité d'îlots. En observant les spectres de temps de vol avant dépôt, nous avons pu remarquer la corrélation entre la pureté des agrégats et la morphologie des dépôts. Moins les agrégats d'argent sont purs et plus les îlots semblent fondus. Nous voyons sur les spectre de temps de vol que des pics intermédiaires s'intercalent dans le spectre caractéristique des agrégats d'argent pur (typique des agrégats métalliques, avec les effets de couches électroniques remplies à 8 et 20 électrons de valence pour les tailles d'agrégats de 9 et 21 atomes respectivement).

La réactivité des agrégats d'argent, avec l'eau et l'oxygène en particulier, est grande. Elle a tendance à améliorer la nucléation (ici au sens de formation) des agrégats. Nous vérifions en effet que lorsque la source nucléée les agrégats dans un gaz porteur contenant des impuretés, le flux est jusqu'à dix fois plus élevé. Une étude extensive de la nucléation des agrégats d'argent en présence de vapeur d'eau ou d'oxygène [BREC99] a montré qu'elle présente trois régimes, un régime pur (spectre de masse d'agrégats Ag_n^+), un régime non saturé et un régime saturé, en fonction de la composition des gaz porteurs. Le régime non saturé, lorsque la proportion d'eau et d'oxygène représente moins de 1%, voit la coexistence des agrégats métalliques avec des d'agrégats de composition $(Ag_nO_3H_x)^+$, où $x = 3$ et 7 sont les espèces dominantes. Le régime saturé ne montre plus d'agrégats métalliques, mais deux séries de composés hydroxydés, $(YX_n)^+$ et $(ZX_n)^+$ dont le terme précurseur Y^+ a la forme $(Ag_4O_3H_x)$, avec x impair valant entre 1 et 7, le terme précurseur Z^+ la forme $(Ag_5O_5H_x)$, avec x pair compris entre 2 et 14, et le bloc de construction la forme $(Ag_3O_3H_x)$, avec $x =$

5±1. Les agrégats que nous déposons sur le graphite doivent être de nature semblable, hétérogènes : des structures complexes composées d'atomes d'argent, d'oxygène et d'hydrogène.



Nucléation avec une fuite d'air contrôlée au niveau de la source.

Lien entre spectrométrie de masse par TOF et la morphologie

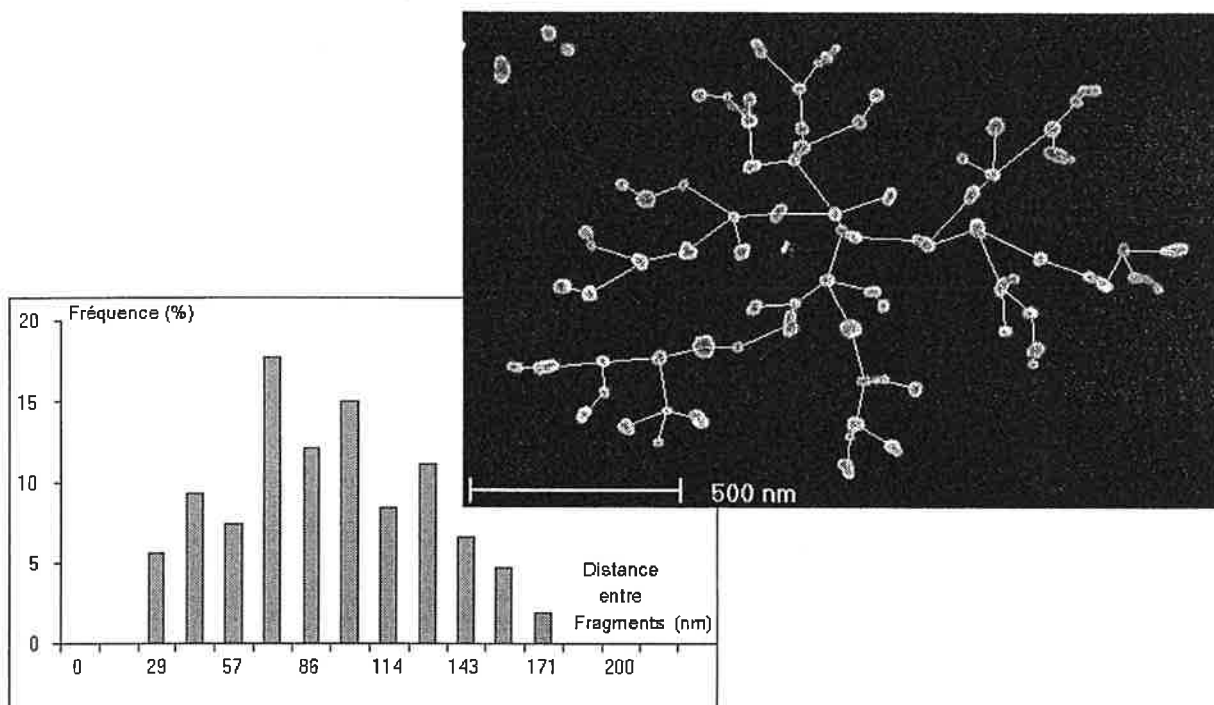
Les conséquences du changement de la nature des particules diffusantes sur les mécanismes de la nucléation et de la croissance sont peu prévisibles. Elles découlent principalement de la variation des énergies de liaison impliquées (avec le substrat, entre particules, dans la relaxation...), donc de la variation du rapport $\Delta E/kT$. En ce qui concerne la relaxation, la présence d'oxygène atomique dans l'argent augmente la relaxation des îlots

d'argent [LAYS01]. A.Layson et P.Thiel ont étudié la croissance d'argent sur la face (100) de l'argent. Il ont remarqué, par des observations de LEED, que la distance entre îlots, stable en atmosphère propre, augmente en présence d'oxygène, d'autant plus rapidement que la pression partielle d'oxygène est grande. Cette augmentation de la distance entre îlots est attribuée à une densification, une compaction, des îlots d'argent, initiée par la présence d'oxygène. A l'inverse, D.L.Olynick et collaborateurs ont observé, lors de la croissance de nanoparticules de cuivre (très proche de l'argent par sa configuration électronique), que la présence d'oxygène influe sur la cristallinité et sur les directions de croissance des particules, en modifiant les énergies de surface des facettes [OLYN98]. Les morphologies observées sont semblables à celles présentées dans ce chapitre. De plus, il ont interprété la diminution de la taille moyenne des îlots comme étant due à l'inhibition de la relaxation par la couche d'oxygène recouvrant les particules et empêchant ainsi leur coalescence.

Ceci explique que nous observons des morphologies résultant de stades de relaxation plus ou moins avancés lorsque nous déposons des agrégats d'argent de puretés différentes, bien que la température ne varie pas. Dans le cas de la relaxation de l'antimoine, ΔE est fixé et nous avons fait varier la température T et le temps de chauffage t . Dans le cas de l'argent, la température est fixée et nous faisons indirectement varier ΔE , par le biais de la nature chimique des agrégats. Dans les deux cas cependant, nous observons en microscopie des morphologies similaires sur le substrat.

Nous avons vu au chapitre I que, dans la relaxation par diffusion périphérique, une relation lie l'espacement des fragments à la largeur des ramifications d'origine. Pour les objets à deux dimensions ou à la limite très plats, cette relation est [THOU97] $D = 75.\xi$ où D est l'espacement entre les fragments et ξ la largeur des ramifications non fragmentées. Pour les objets à trois dimensions, cette relation devient [BREC01] $D = 4,4.\xi$. Nous avons mesuré le rapport D/ξ dans le cas de tous les fractals d'argent fragmentés, qui correspondent à des agrégats hétérogènes. Nous ne retenons pour les dépouillements que les fractals pour lesquels la relaxation est complètement aboutie et les fragments sphériques. Il faut reconstruire le squelette du fractal initial à partir de la position des fragments, en mesurant les distances les séparant. Nous avons remarqué que cette valeur varie peu en fonction de la taille des agrégats et du taux de couverture du dépôt. Dans ce dernier cas, nous observons un plus grand nombre de fragments et les polygones de Voronoï sont moins définis, puisque plus remplis. Cette distance vaut entre 75 et 100 nanomètres ; la largeur des bras que nous mesurons lorsque les

dépôts donnent des îlots non fragmentés est de 20 nm, donc $4 < D/\xi < 5$. Cette valeur est compatible avec la simulation, lors de la relaxation d'un îlot tridimensionnel. Nous ne pouvons pas savoir si les dendrites ont été à un moment connexes ou si la fragmentation a lieu au cours du dépôt, mais cela montre que des ramifications de plus de 80 nm de longueur ont poussé au début du dépôt, avant de se fragmenter. Nous pouvons néanmoins en déduire, puisque nous avons vérifié que la morphologie n'évolue plus après la remise à l'air des échantillons, que la borne supérieure du temps de relaxation correspond au temps écoulé entre le début du dépôt et la sortie de la surface à l'air, soit en général une demi-journée.



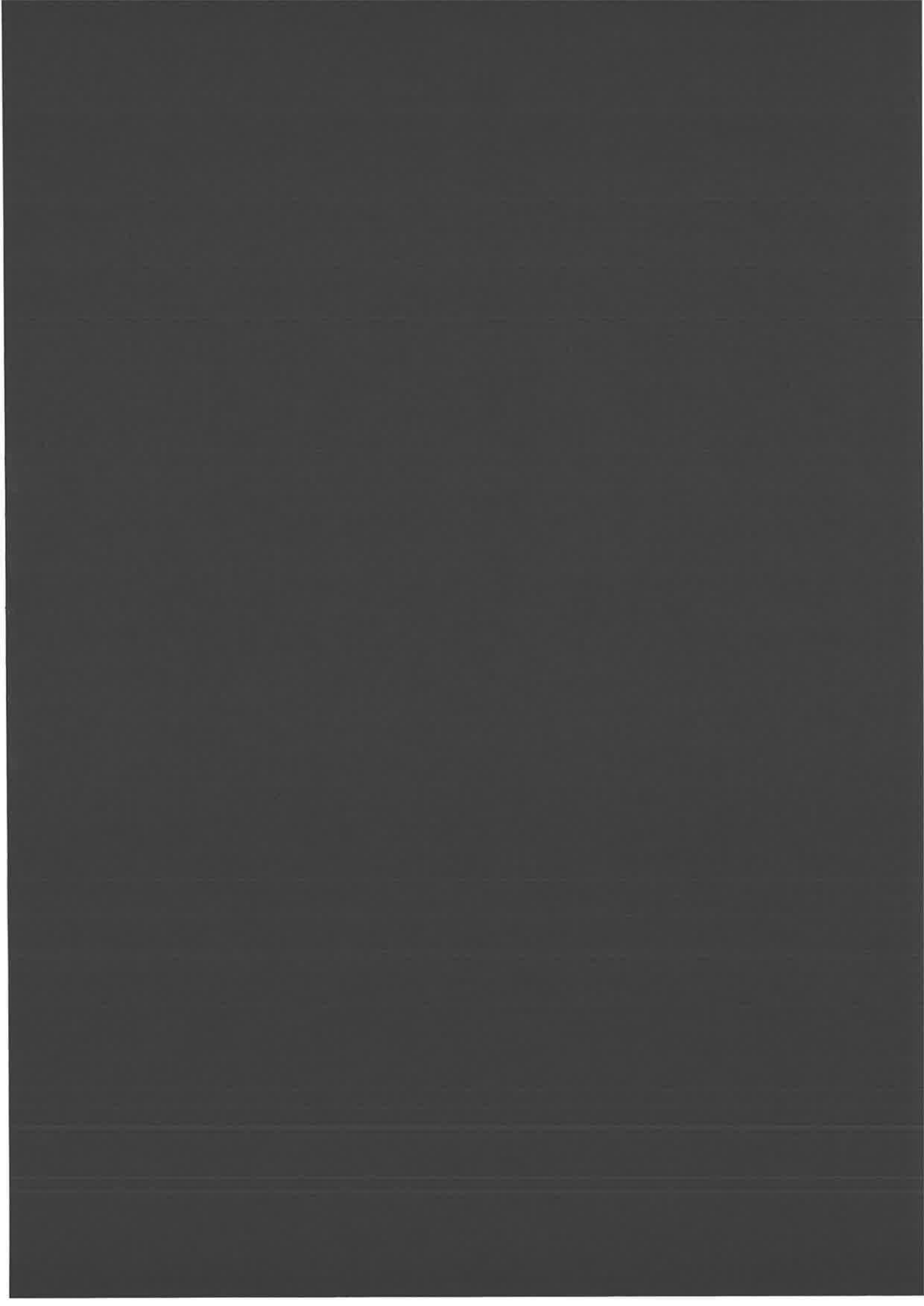
Exemple de dépouillement

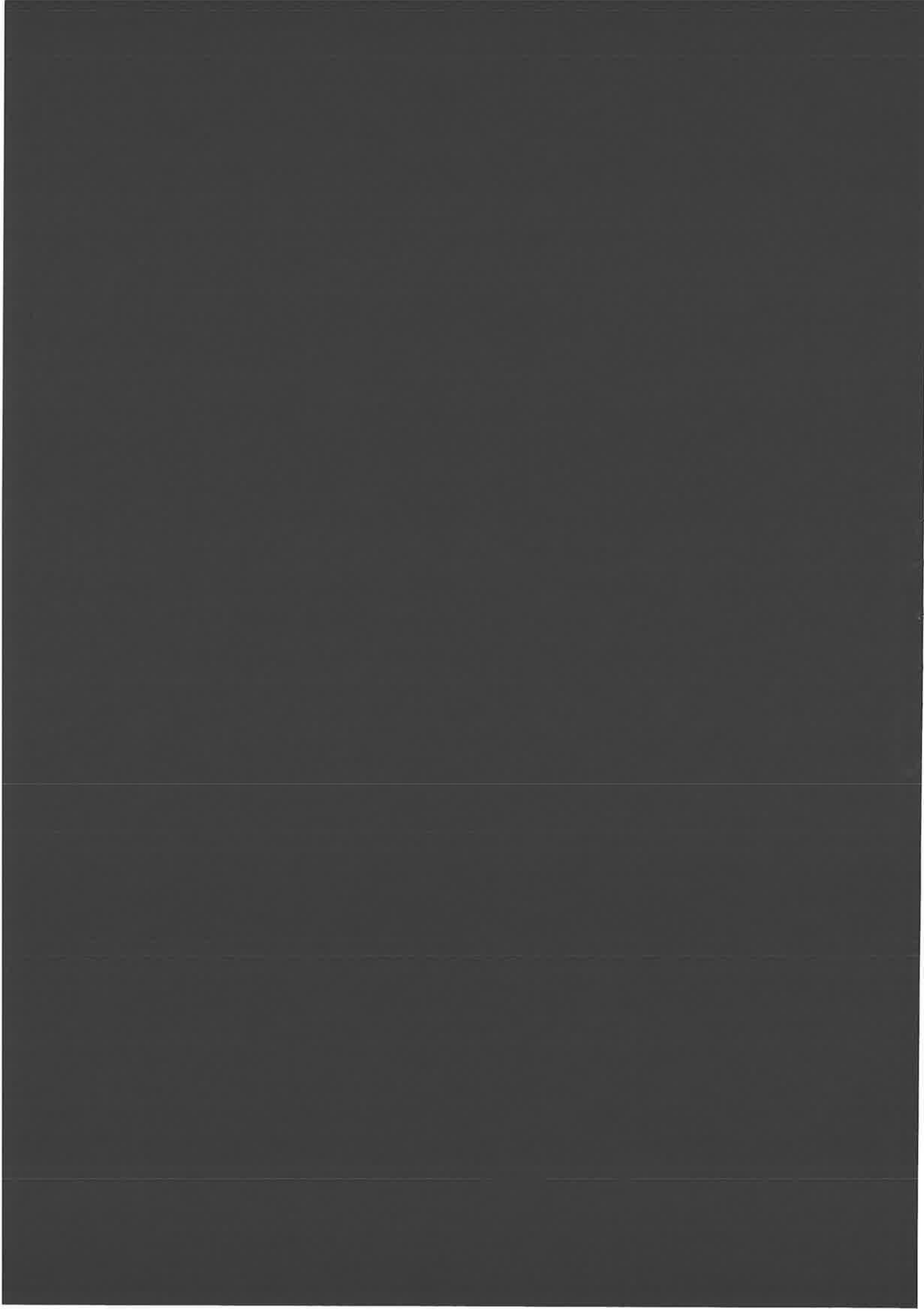
Ce résultat est obtenu sur le dépôt de 1,9 MC d'agrégats d'argent de 230 atomes en 8'. Les gaz porteurs contenaient de l'oxygène et de la vapeur d'eau. Le squelette reconstruit « à la main » permet d'obtenir l'histogramme de la distribution des distances entre fragments. La valeur moyenne est comprise entre 70 et 100 nanomètres.

Quand la relaxation n'est pas aboutie, lorsque les fragments ne sont pas sphériques, effectuer une telle mesure est plus délicat : la distance entre les fragments n'est pas définitive, les valeurs extrêmes ne sont donc pas prises en compte. Nous avons cependant remarqué que mesurer la distance entre les centres de masse des fragments changeait peu la valeur moyenne de la distribution. Nous avons donc effectué cette étude dans le cas de la relaxation des îlots dendritiques formés par le dépôt d'agrégats d'antimoine. Nous avons mesuré dans ce dernier

cas une valeur d'environ 80 nm, mais la largeur des ramifications vaut 10 nm, ce qui donne $D/\xi \sim 8$. Toutes proportions gardées, les dendrites d'antimoine semblent se comporter de manière plus bidimensionnelle que l'argent, tout comme le suggère la différence de contraste observée en microscopie électronique entre les dépôts d'agrégats d'argent et les dépôts d'agrégats d'antimoine.

A partir de l'observation des trois premières catégories de morphologie, la présence d'une faible couche non métallique dans les agrégats semble augmenter la diffusion de surface, ce qui accroît le processus de relaxation. Plus la fraction non métallique de l'agrégat est grande et plus la relaxation est aboutie. Cependant, il est difficile de comprendre l'évolution du système dans la mesure où l'on ignore la répartition des atomes d'impureté dans la géométrie de l'agrégat initial. La coalescence s'effectue-t-elle par la partie métallique s'il y a ségrégation entre le métal et l'oxyde dans l'agrégat ? L'accumulation d'îlots en forme de chapelets résulte-t-elle d'un effet de gangue complète d'isolant entourant la partie métallique, lorsque les impuretés sont en forte proportion ? Quel est le rôle exact des impuretés dans la diffusion de surface ? Autant de questions qui demandent une étude exhaustive approfondie.





- CONCLUSION -

J'crois qu' suis sur l'point de conclure.

Jean-Claude Dusse

Tout au long de ce manuscrit, nous avons tenté de mettre en exergue aussi bien la richesse que la complexité (elles vont sûrement de pair) de ce sujet. Cela provient sans doute de ce qu'il se trouve à la croisée de deux domaines déjà vastes, la physique des agrégats et la physique des surfaces. De chacun de ces deux domaines, la croissance de couches minces à partir du dépôt d'agrégats emprunte des phénomènes, pour les fondre en un seul. L'effet de taille, cher à la physique des agrégats, influe sur la forme de croissance des îlots, la faisant passer de sphérique à dendritique. Il intervient aussi dans le mécanisme de la nucléation, tantôt homogène puis hétérogène. Il apparaît finalement dans la cristallisation des îlots. La physique des surfaces apporte son extrême sensibilité aux conditions expérimentales : état de la surface en ce qui concerne le processus de nucléation, importance de la pureté des agrégats d'argent, en particulier lors de la relaxation de forme des îlots. Enfin, le dépôt d'agrégats pour la croissance de couches minces présente un avantage indéniable par rapport au dépôt d'atomes : il autorise un paramètre de contrôle supplémentaire, au travers de la taille de la particule déposée.

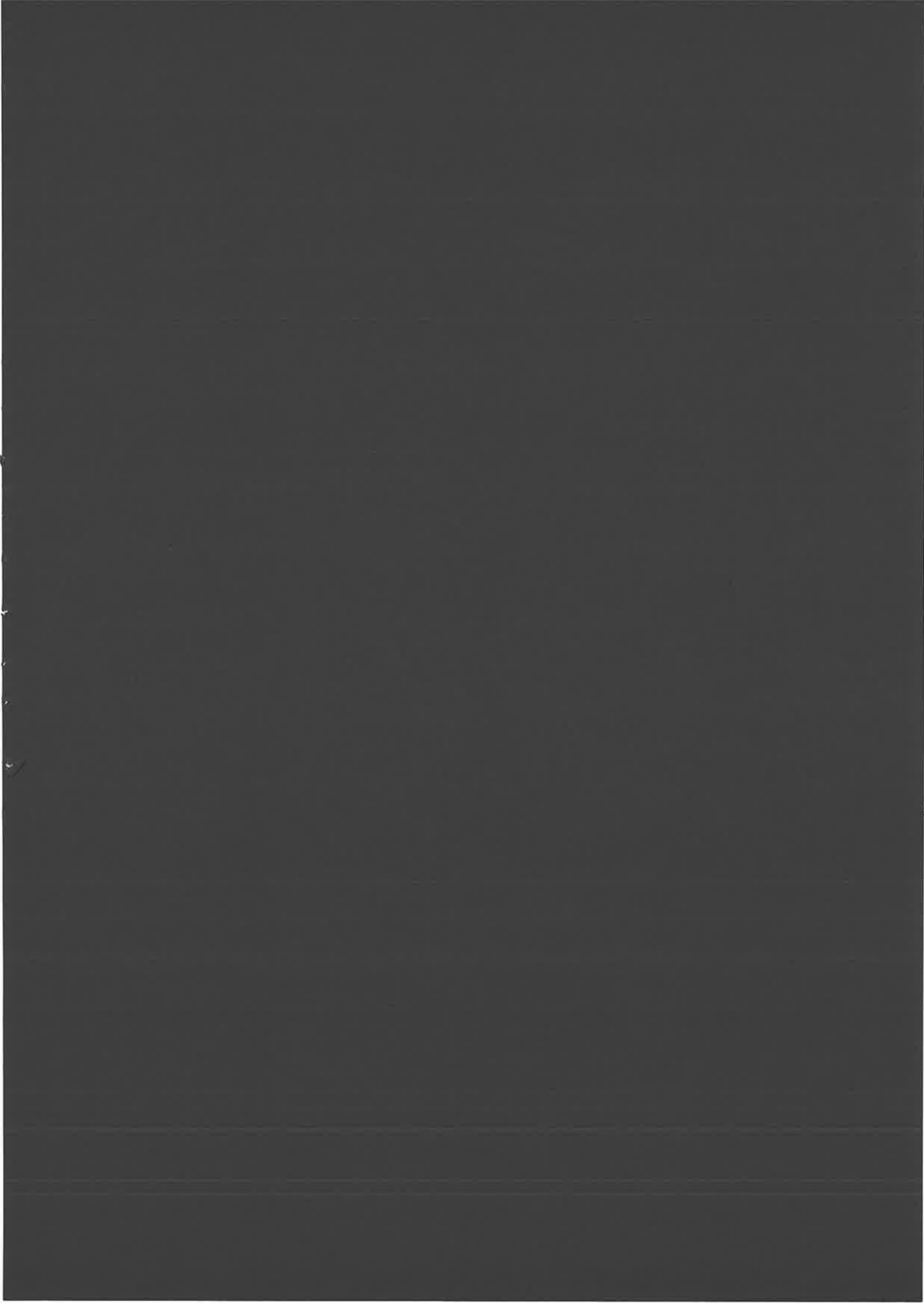
Toutes ces raisons nous confortent dans l'idée que les agrégats sont un outil prometteur pour l'obtention de matériaux nanostructurés originaux. Nous pouvons citer deux exemples : les îlots polymorphes et les fractals d'argent. Par un choix adéquat des paramètres et de leur domaine de variation, les îlots polymorphes pourraient déboucher sur des applications originales, grâce à leurs caractéristiques inédites. Les îlots d'argent quand à eux sont d'une utilité particulière, par exemple pour l'exploitation et la compréhension de l'effet SERS (Surface Enhanced Raman Scattering : exaltation du signal Raman de particules adsorbées sur une surface induite par la présence d'une sous-couche métallique rugueuse). Une collaboration est d'ailleurs entamée avec le groupe de microscopie de champ proche de A.Débarre et P.Tchénio sur ce sujet. Des systèmes nouveaux pourraient ainsi être synthétisés pour l'étude de la conductivité électronique, du magnétisme ou des interfaces métal-oxyde.

Conclusion

Ce dernier thème constitue d'ailleurs l'un des axes vers lequel s'oriente le groupe. Comprendre dans quelle mesure le dépôt d'un agrégat oxydé sur une surface métallique diffère du dépôt d'un agrégat métallique sur une surface d'oxyde est un défi enthousiasmant.

Il manque cependant quelques études à ce travail pour être complet. Une étude cristallographique complète des objets dimorphiques permettrait de mieux comprendre les phénomènes dynamiques et énergétiques intervenant dans leur croissance. Une étude complète en température de la diffusion, de la nucléation et de la croissance des îlots lèverait sans doute les dernières incertitudes sur le poids relatif des différents mécanismes en compétition. Les données concernant en particulier les grandes tailles d'agrégats demandent aussi d'être complétées par une meilleure statistique.

La résolution de tous ces problèmes passe nécessairement par le développement de nouvelles sources d'agrégats neutres, plus « brillantes » et mieux définies en taille, ainsi qu'une nouvelle avancée dans les techniques de contrôle de l'ultra vide.



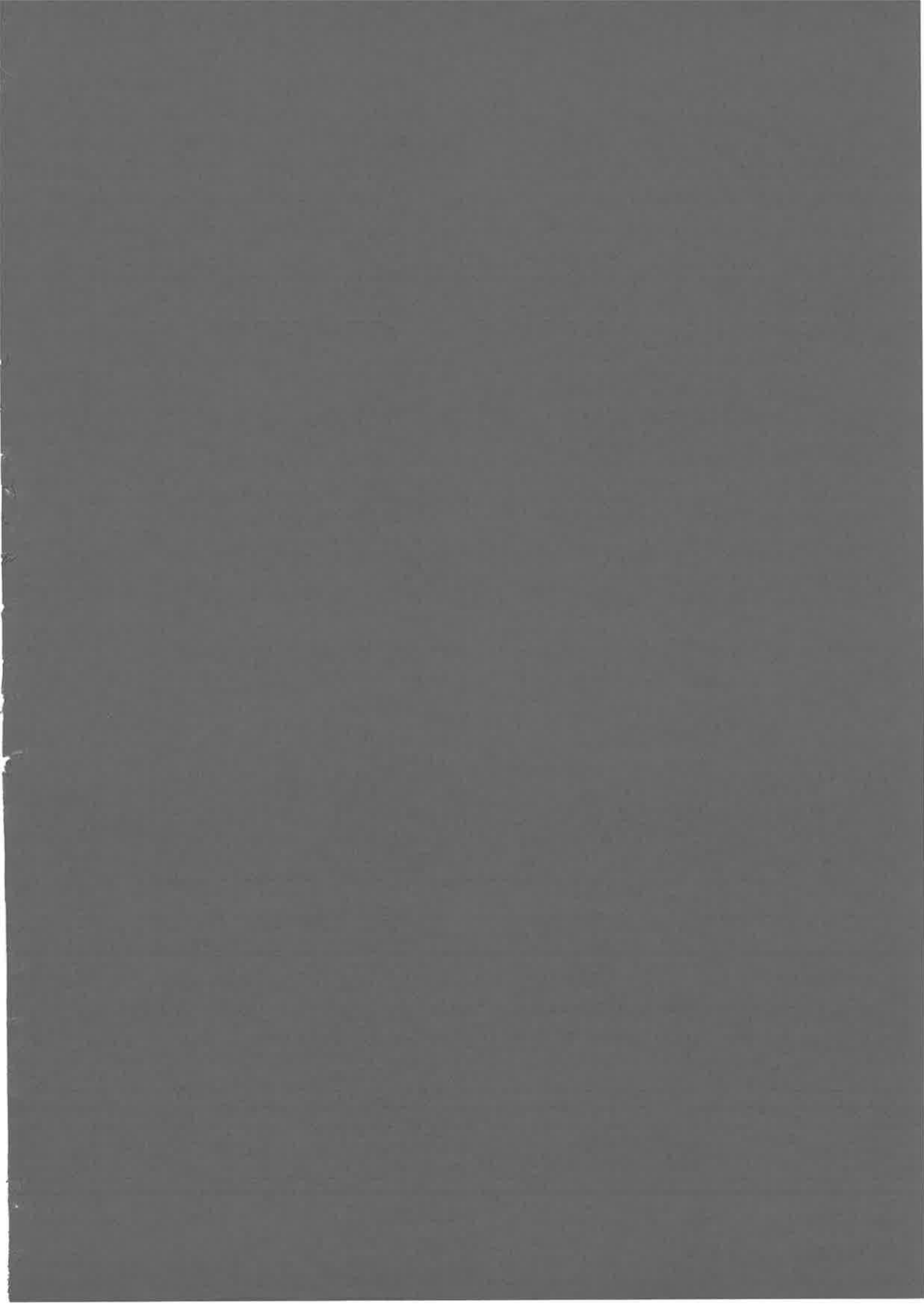
Références

- [CONT98] : M.Conti, B.Meerson, P.V.Sasorov, Phys.Rev.Lett., **80**-21 – p.4693 (1998)
- [DARB75a] : T.P.Darby, C.M.Wayman, J.Crystal Growth, **28** – p.41 (1975)
- [DARB75b] : T.P.Darby, C.M.Wayman, J.Crystal Growth, **29** – p.98 (1975)
- [DELT97] : P.Deltour, J.L.Barat, P.Jensen, Phys.Rev.Lett., **78**-24 – p.4597 (1997)
- [DIU89] : B.Diu, C.Guthmann, D.Lederer, B.Roulet, Physique Statistique, Hermann (1989)
- [EGER86] : R.F.Egerton, Electron Energy Loss in the Electron Microscope, Plenum Publ. Corp. (1986)
- [EGGE98] : J.Eggers, Phys.Rev.Lett., **80**-12 – p.2634 (1998)
- [FUCH91a] : G.Fuchs, M.Treilleux, F.Santos Aires, B.Cabaud, P.Melinon, A.Hoareau,
Phil.Mag.B, **63**-3 – p.715 (1991)
- [FUCH91b] : G.Fuchs, M.Treilleux, F.Santos Aires, P.Melinon, B.Cabaud, A.Hoareau,
Thin Solid Films, **204** – p.107 (1991)
- [GRAN] : Series 307 vacuum gauge controller instruction manual, Granville-Phillips
- [HABE91] : H.Haberland, M.Karrais, M.Mall, Z.Phys.D, **20** – p.413 (1991)
- [HAHN96] : J.R.Hahn, H.Kang, S.Song, I.C.Jeon, Phys.Rev.B, **53**-4 – p.R1725 (1996)
- [HAHN99] : J.R.Hahn, H.Kang, Phys.Rev.B, **60**-8 – p.6007 (1999)
- [HAMI95] : J.C.Hamilton, M.S.Daw, S.M.Foiles, Phys.Rev.Lett., **74**-14 – p.2760 (1995)
- [HASH82] : M.Hashimoto, H.Sugibuchi, K.Kambe, Thin Solid Films, **98** – p.197 (1982)
- [HASH84] : M.Hashimoto, Thin Solid Films, **116** – p.373 (1984)
- [HASH90] : M.Hashimoto, K.Umezawa, R.Muruyama, Thin Solid Films, **188** – p.95 (1990)
- [HAUT91] : J.Hautman, M.L.Klein, Phys.Rev.Lett., **63**-13 – p.1763 (1991)
- [HEYD01] : M.Hetde, B.Cappella, H.Sturm, C.Ritter, K.Rademann, Surf.Sci., **476** – p.54 (2001)
- [HOAR92] : A.Hoareau, J.Xiong Hu, P.Jensen, P.Melinon, M.Treilleux, B.Cabeaud,
Thin Solid Films, **209** – p.161 (1992)
- [HWAN92] : R.Q.Hwang, C.Günther, J.Schröder, S.Günther, E.Kopatzki, R.J.Behm,
J.Vac.Sci.Technol.A, **10**-4 – p.1970 (1992)
- [IRIS95] : T.Irisawa, M.Uwaha, Y.Saito, Europhys.Lett., **30**-3 – p.139 (1995)
- [IRIS96] : T.Irisawa, M.Uwaha, Y.Saito, Fractals, **4**-3 – p.251 (1996)
- [JENS98] : P.Jensen, H.Larralde, M.Meunier, A.Pimpinelli, Surf.Sci., **412/413** – p.458 (1998)
- [KAIS01] : B.Kaiser, B.Stegemann, H.Kaukel, K.Rademann, à paraître
- [KASH76] : Kashchiev, Surf.Sci., **55** – p.477 (1976)
- [KELL98] : K.F.Kelly, N.J.Halas, Surf.Sci., **416** – p.L1085 (1998)
- [KHAR95] : S.V.Khare, N.C.Bartelt, T.L.Einstein, Phys.Rev.Lett., **75**-11 – p.2148 (1995)
- [LAYS01] : A.R.Layson, P.A.Thiel, Surf.Sci., **472** – p.L151 (2001)
- [LUED99] : W.D.Luedtke, U.Landman, Phys.Rev.Lett., **82**-19 – p.3835 (1999)

- [MAMY73] : B.A.Mamyrin, V.I.Karataev, D.V.Shmikk, V.A.Zagulin,
Sov.Phys.-JETP, **37**-1 – p.45 (1973)
- [MART93] : D.Marton, K.J.Boyd, T.Lytle, J.W.Rabalais, Phys.Rev.B, **48**-10 – p.6757 (1993)
- [MASS71] : A.Masson, J.J.Métois, R.Kern, Surf.Sci., **27** – p.463 (1971)
- [MAXT] : Model TM-200 Operation and service manual, Maxtek Inc.
- [METO78] : J.J.Métois, J.C.Heyraud, Y.Takeda, Thin Solid Films, **51** – p.105 (1978)
- [MO91] : Y.W.Mo, J.Kleiner, M.B.Webb, M.G.Lagally, Phys.Rev.Lett., **66**-15 – p.1998 (1991)
- [MORG95] : K.Morgenstem, G.Rosenfeld, B.Poelsema, G.Comsa, Phys.Rev.Lett., **74**-11 – p.2058 (1995)
- [MORY89] : C.Mory, C.Coliex, Ultramicroscopy, **28** – p.339 (1989)
- [MULH95] : P.A.Mulheran, J.A.Blackman, Phil.Mag.Lett., **72**-1 – p.55 (1995)
- [MULL99] : T.Müller, W.Selke, Eur.Phys.J.B, **10** – p.549 (1999)
- [NICH65] : F.A.Nichols, W.W.Mullins, J.Appl.Phys., **36**-6 – p.1826 (1965)
- [OLIV96] : N.Olivi-Tran, R.Thouy, R.Jullien, J.Phys.I France, **6** – p.557 (1996)
- [OLYN98] : D.L.Olynick, J.M.Gibson, R.S.Averback, Phil.Mag., **77**-5 – p.1205 (1998)
- [PAI97] : W.W.Pai, K.Swan, Z.Zhang, J.F.Wendelken, Phys.Rev.Lett., **79**-17 – p.3210 (1997)
- [PAL99] : S.Pal, K.Fichthorn, Phys.Rev.B, **60**-11 – p.7804 (1999)
- [PERE97] : A.Perez, P.Melinon, V.Dupuis, P.Jensen, B.Prevel, J.Tuaille, L.Bardotti, C.Martet,
M.Treilleux, M.Broyer, M.Pellarin, J.L.Vaille, B.Palpant, J.Lerne,
J.Phys.D, **30** – p.1 (1997)
- [REIM85] : L.Reimer, Scanning Electron Microscopy, Springer (1985)
- [ROSE99] : G.Rosenfeld, K.Morgenstem, M.Esser, G.Comsa, Appl.Phys.A, **69** – p.489 (1999)
- [ROUX88] : J.P.Roux, Thèse de doctorat de l'Université Paris XI Orsay (1988)
- [SATT80] : K.Sattler, J.Mühlbach, E.Recknagel, Phys.Rev.Lett., **45**-10 – p.821 (1980)
- [SAVA87] : D.E.Savage, M.G.Lagally, Appl.Phys.Lett., **50**-24 – p.1719 (1987)
- [SHED92] : G.M.Shedd, P.E.Russell, Surf.Sci., **266** – p.259 (1992)
- [SHOL95] : D.S.Sholl, R.T.Skodje, Phys.Rev.Lett., **75**-17 – p.3158 (1995)
- [SIEK91] : H.R.Siekmann, C.Lüder, J.Faehrmann, H.O.Lutz, K.H.Meiwes-Broer,
Z.Phys.D, **20**-1 – p.417 (1991)
- [SOLE96] : J.Soler, Phys.Rev.B, **53**-16 – pR10540 (1996)
- [THOU97] : R.Thouy, N.Olivi-Tran, R.Jullien, Phys.Rev.B, **56**-9 – p.5321 (1997)
- [TIGN00] : I.Tignères, Thèse de doctorat de l'Université Cergy-Pontoise (2000)
- [VILL92] : J.Villain, A.Pimpinelli, L.Tang, D.Wolf, J.Phys.I France, **2** – p.2107 (1992)
- [VILL94] : J.Villain, A.Pimpinelli, Physique de la croissance cristalline, Eyrolles (1994)
- [VOTE86] : A.F.Voter, Phys.Rev.B, **34**-10 – p.6819 (1986)

Références

- [WALL47] : P.R.Wallace, Phys.Rev., 71-9 – p.622 (1947)
- [WANG98] : S.C.Wang, U.Kürpick, G.Ehrlich, Phys.Rev.Lett., 81-22 – p.4923 (1998)
- [WEN94] : J.-M.Wen, S.-L.Chang, J.W.Burnett, J.W.Evans, P.A.Thiel,
Phys.Rev.Lett., 73-19 – p.2591 (1994)
- [WILE55] : W.C.Wiley, I.H.McLaren, Rev.Sci.Inst., 26-12 – p.1150 (1955)
- [WITT81] : T.A.Witten et L.M.Sander, Phys.Rev.Lett., 47-19 – p.1400 (1981)
- [YOON97] : B.Yoon, Thèse de doctorat de l'Université Paris XI Orsay (1997)
- [YOON99] : B.Yoon, V.M.Akulin, P.Cahuzac, F.Carlier, M.de Frutos, A.Masson, C.Mory, C.Colliex,
C.Bréchnignac, Surf.Sci., 443 – p.76 (1999)
- [ZHU96] : H.Zhu, R.S.Averback, Phil.Mag.Lett., 73-1 – p.27 (1996)



Titre :

Nanostructures formées par dépôt d'agrégats : croissance, morphologie et stabilité

Résumé :

Ce travail de thèse étudie les modes de nucléation, de croissance et de relaxation d'îlots de taille nanométrique formés sur des surfaces de graphite par dépôt à faible énergie d'agrégats neutres d'antimoine et d'argent, fabriqués avec une source à condensation gazeuse. La taille des agrégats incidents constitue le principal paramètre de contrôle. Les différentes morphologies sont observées en microscopie électronique.

Les tétramères nucléent sur les défauts du graphite. Plus la taille des agrégats augmente, plus le coefficient de diffusion diminue et plus ils sont sensibles aux défauts du substrat, la densité d'îlots augmente. Leur forme de croissance, de compacte, devient dendritique. Pour les très gros agrégats, le coefficient de diffusion est si faible qu'ils nucléent par collision avant de rencontrer un défaut. La densité d'îlots varie alors avec le flux. En irradiant la surface avec des ions avant le dépôt, il est possible d'augmenter le nombre de défauts ainsi que la densité d'îlots. En déposant successivement deux tailles d'agrégats différentes sur la même surface, il se forme des îlots de morphologie complexe, polymorphes. Ils mettent en évidence la différence de sensibilité des agrégats aux défauts en fonction de leur taille et l'apparition d'un phénomène de cristallisation du second dépôt, induit par la présence du premier.

Par chauffage du substrat, il est possible d'activer la relaxation de la forme hors d'équilibre des objets constitués d'agrégats d'antimoine. Cela fait apparaître une contraction de la matière vers le centre de l'îlot ainsi que la fragmentation des ramifications, principalement du fait de l'activation de la diffusion de surface des atomes. Pour les îlots constitués d'agrégats d'argent, la relaxation apparaît à température ambiante. Les agrégats d'argent pur donnent des îlots dendritiques. Lorsque les agrégats contiennent des impuretés, les îlots sont fragmentés, du fait de l'augmentation de la diffusion qui accélère la relaxation.