

ORSAY

N° D'ORDRE

**UNIVERSITE DE PARIS-SUD  
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

présentée

Pour obtenir

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

PAR

Bokwon YOON

SUJET : Dépôt d'agrégats préformés : étude de la croissance de formes d'équilibre et hors équilibre, de leur fragmentation par microscopie, modélisation et simulation

Soutenue le 8 décembre 1997 devant la Commission d'examen

Mme C. BRECHIGNAC

Mr C. COLLIEX

Mr M. HERITIER

Mr P. JENSEN

Mr R. JULLIEN

Mr A. MASSON

Rapporteur

Rapporteur



## Remerciement

Je voudrais remercier vivement Catherine Bréchnac et Christian Colliex qui m'ont accepté en thèse puis m'ont dirigé. Malgré leur position élevée au laboratoire et au CNRS, ils ont su m'éclairer de leurs conseils et les discussions avec eux se sont avérées importantes pour achever ce travail de thèse. Je remercie aussi vivement Albert Masson pour la gentillesse avec laquelle il m'a offert de discuter sur la physique des surfaces, gentillesse qui s'est prolongée jusqu'au jour de la soutenance. Je remercie aussi Michel Héritier d'accepter de présider le jury de thèse et Pablo Jensen et Rémi Jullien d'en être les rapporteurs.

Plus particulièrement, je remercie très chaleureusement Frédéric Carlier qui m'a appris toutes les techniques expérimentales et théoriques d'étude des agrégats. Le courage qu'il m'a donné était indispensable tout au long de ce travail de thèse. Tous les résultats expérimentaux ainsi que leur discussion ont été obtenus grâce à lui : il a toujours été présent pour la préparation de la centaine d'échantillons que j'ai analysés pour cette thèse. Il a eu enfin la grande gentillesse de corriger mon manuscrit, écrit en mauvais français. Philippe Cahuzac et Marta De Frutos ont su me guider de leurs conseils au cours des discussions que j'ai eues avec eux lors des expériences et de l'analyse des résultats, qu'ils en soient remerciés ainsi que tous les membres du groupe de 12h15.

J'ai appris la microscopie électronique avec l'aide de Claudie Mory puis j'ai appliqué son enseignement pour la caractérisation des échantillons. Qu'elle reçoive ici le témoignage de ma reconnaissance ainsi que tous les membres du groupe de microscopie électronique du Laboratoire de Physique des Solides.

Je remercie enfin mes parents et beaux-parents en Corée pour m'avoir apporté support et courage. Je n'oublierai non plus jamais les sacrifices de ma femme ainsi que l'aide qu'elle m'a apporté tout au long de mes études en France.







# Table des matières

I. Introduction	1
II. Dispositifs expérimentaux	5
II-1 Principe des sources d'agrégats à condensation gazeuse	6
II-2 Spectroscopie de masse	8
II-2-1 Temps de Vol (Wiley MacLaren)	8
II-2-2 Rélectron (miroir électrostatique)	12
II-3 Préparations des échantillons	14
II-4 Microscopies	16
II-4-1 Microscopie électronique à transmission à balayage (STEM)	16
II-4-2 Microscopie à force atomique	21
II-4-3 Comparaisons entre STEM et AFM	22
II-5 Analyses des images	24
II-5-1 Digitalisation de l'image	24
II-5-2 Bruits et leur suppression	25
II-5-3 Filtre de rang ( <i>rank filter</i> )	28
II-5-4 Identification des objets	29
II-5-5 Méthode de mesure de la taille des îlots	31
III. Dépôts d'agrégats d'antimoine sur le graphite	37
III-1 Dépôt d'agrégats d'antimoine sur graphite en fonction de la taille d'agrégats déposés : résultats expérimentaux	39
III-1-1 Changement de la morphologie des îlots	39
III-1-2 Influence de la propreté de surface sur la morphologie de la croissance	41
III-1-3 Dimension fractale des objets observés lors du dépôt d'agrégats d'antimoine sur graphite	43
III-2 Modèle de croissance fractale	46
III-2-1 Comparaison entre les différents modes de croissance	46
III-2-1-1 Modèle du dépôt aléatoire	46
III-2-1-2 Modèle du dépôt balistique	48
III-2-1-2 Modèle de l'agrégation limitée par diffusion	50
III-2-1-4 Critère de choix : la dimension fractale pour différents modes de croissance fractale	52
III-2-2 Affinement du modèle de croissance impliquant l'agrégation limitée par diffusion (DLA) et restructuration	53
III-2-2-1 Processus diffusionnel (marche au hasard)	55
III-2-2-2 Instabilité de Mullins-Sekerka	57

III-2-2-3	Simulation de DLA modifié sur une surface restreinte avec dépôt	58
III-2-3	Restructuration en fonction de la taille des agrégats déposés	68
III-3	Stabilité des structures fractales avec la température	79
III-3-1	Théories de relaxation thermique	83
III-3-2	Simulation de relaxation thermique de fractal	86
<b>IV.</b>	<b>Dépôts d'agrégats d'antimoine sur carbone amorphe</b>	<b>97</b>
IV-1	Résultats expérimentaux	99
IV-1-1	Distribution des tailles d'îlots en fonction de la taille d'agrégats incidents	99
IV-1-2	Coalescence des agrégats de taille moyenne de 2000 atomes	106
IV-2	Modèle de nucléation et croissance des forme d'équilibre des couches minces	107
IV-2-1	Rappel des différents modes de croissance des îlots par dépôt atomique	107
IV-2-2	Critères de la forme d'équilibre du dépôt d'agrégats d'antimoine	109
IV-2-3	Modèle cinétique de nucléation et croissance	110
IV-2-4	Mobilité des agrégats d'antimoine sur les surface de carbone amorphe en fonction de leurs tailles	117
<b>V.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>123</b>
<b>Annexe A.</b>	<b>Principe et propriétés des structures fractales</b>	<b>125</b>
A-1	Définition de dimension fractale (dimension de Hausdorff-Becikovitch)	125
A-2	Généralisation de la mesure de fractals, multifractalité	128
<b>Annexe B.</b>	<b>Méthodes de mesure de la dimension fractale</b>	<b>131</b>
B-1	Comptage de boîtes (box-counting)	131
B-2	Carrés concentriques (Nesting Squares)	134
B-3	Méthode utilisant la relation d'échelle entre la masse et la taille de plusieurs fractals	136





## I. Introduction

En cette fin du XX<sup>ème</sup> siècle, l'élaboration et la mise en point de matériaux nouveaux constituent un pan important de l'activité de recherche dans de nombreux laboratoires aussi bien publics qu'industriels. Les enjeux économiques qui en découlent sont en effet de première importance dans la mesure où cette quête de matériaux aux propriétés améliorées, voire même originales peut en transformer complètement les champs d'utilisation. C'est ainsi que la maîtrise de techniques permettant l'élaboration de structures quasiment à l'échelle atomique, comme l'épitaxie par jet moléculaire, a ouvert la voie à l'élaboration de matériaux composites variés avec des périodicités caractéristiques dans le domaine du nanomètre. Les développements les plus spectaculaires sont les structures à puits ou fils quantiques dans le domaine des semiconducteurs ou les senseurs magnétiques utilisant les propriétés de magnétorésistivité géante dans des empilements de multicouches magnétiques-non magnétiques. Dans ce monde de la nanophysique, on a bien vite compris que les propriétés originales de l'objet (ou matériau) ainsi élaboré sont gouvernées par des effets de dimension réduite et de surface. D'où l'ampleur des recherches actuelles qui visent à réaliser, manipuler et organiser des blocs élémentaires de taille nanométrique afin d'avoir accès à des propriétés nouvelles.

C'est dans ce contexte que se situe le travail décrit dans ce mémoire de thèse. Il a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire Aimé Cotton et le Laboratoire de Physique des Solides, tous deux situés sur le campus d'Orsay. A l'origine de cette collaboration, un moteur puissant a été l'obtention d'un contrat européen de type Brite-Euram dont le premier volet "*Deposition of slow and energetic clusters*" doit se poursuivre désormais sous le titre de "*Cluster engineered materials*". On retrouve dans ces appellations les mots importants pour introduire la suite de ce travail.

Le premier mot est "cluster", ou agrégat en français. On sait qu'il s'agit d'un ensemble d'atomes (de quelques unités à quelques milliers) présentant des propriétés physico-chimiques intermédiaires entre celles des atomes ou molécules constitutifs et celles du solide massif, mais qui dépendent beaucoup de la taille (ou du nombre d'atomes constitutifs). Depuis plus d'une dizaine d'années, une équipe du Laboratoire Aimé Cotton s'est particulièrement investie dans l'étude de ces propriétés sur des populations d'agrégats en jets libres.

Pour réaliser un solide à partir de ces agrégats, il est nécessaire de les déposer sur une surface solide ou de les condenser dans une matrice, tout en s'évertuant de préserver au cours de cette opération leurs propriétés spécifiques. Dans quelle mesure est-ce que ceci est possible ? C'est à cette question plus particulièrement que mon travail a essayé d'apporter une réponse au moins partielle. Il existe deux façons de réaliser le dépôt des agrégats sur une surface: soit à partir d'un flux de neutres dont l'énergie cinétique est simplement thermique ou apportée par la vitesse d'entraînement du gaz lors de la production des agrégats; soit à partir d'un flux de particules ionisées dont l'énergie cinétique est contrôlée par la tension d'accélération et peut prendre alors des valeurs très importantes. Dans le premier cas, il s'agit de déposer des agrégats lents, dans le second des agrégats rapides et un paramètre

physique permettant de classer les comportements différents au moment de l'impact est l'énergie par atome, exprimée en eV/atome, bien inférieure à l'unité pour les agrégats neutres et bien supérieur à l'unité pour les agrégats ionisés.

C'est à ce niveau qu'intervient le second mot important contenu dans le titre du projet, à savoir "*engineered*". Il signifie clairement la volonté de contrôler le processus afin de pouvoir construire à volonté des structures prédéterminées. On imagine aisément que l'impact d'agrégats de forte énergie constitue une technique brutale, comme le montre très bien par les séquences de simulation numériques réalisé Haberland et al [1]. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à l'approche douce, à savoir déposer les agrégats incidents avec une énergie cinétique très faible de façon à minimiser les risques éventuels de destruction au moment de l'impact. Certains auteurs décrivent cette technique sous le sigle LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition).

A ce stade de l'opération doivent intervenir des moyens d'observation suffisamment sophistiqués pour contrôler et mesurer les structures ainsi réalisées : nous avons donc fait appel aux outils offerts par la microscopie à haute résolution spatiale, microscopie électronique d'une part, microscopie à force atomique d'autre part. Celles-ci nous ont permis d'observer et de mesurer la forme, la densité, la dimension des objets ainsi créés. Il est apparu immédiatement que même dans les premiers stades du dépôt, les objets n'étaient pas simplement une distribution aléatoire des agrégats incidents. Ces derniers, même à température ambiante, sont mobiles. Ils peuvent donc se déplacer, se rencontrer et coalescer de façon à donner naissance à des structures plus complexes. Nous distinguerons clairement dans la suite de ce travail la distribution des agrégats en vol, avant dépôt, qui est déterminée par le fonctionnement de la source d'agrégats et la distribution des îlots formés sur la surface au moment de l'observation. Notre travail de thèse a donc été d'étudier en détail, dans quelques cas particuliers, les relations entre ces deux distributions.

La voie suivie ne constitue évidemment pas la seule approche possible pour la construction de matériaux nouveaux élaborés à partir des briques élémentaires que sont les agrégats et possédant un certain degré d'organisation. Nous ne citerons que pour mémoire les travaux utilisant les techniques de chimie douce où les nanoparticules élémentaires sont élaborées par exemple à partir de phases micellaires et l'arrangement en édifices bi- ou tridimensionnels contrôlé par la longueur des chaînes organiques entourant ces agrégats [2]. Nous ne sommes pas non plus les seuls à explorer l'approche offerte par la technique de production et de dépôt contrôlé à partir de sources agrégats en phase gazeuse. L'équipe de l'université de Lyon poursuit des travaux en bien des points semblables aux nôtres [3]. Mais il semble bien que mise à part les recherches exploratoires de l'équipe japonaise de Takagi et Yamada [4, 5], les travaux décrits dans la suite de ce manuscrit, avec ceux publiés par l'équipe de Lyon, constituent actuellement les études les plus avancées dans ce domaine.

Le texte qui suit se compose donc de trois parties. Les dispositifs expérimentaux utilisés au cours de ce travail sont décrits dans le chapitre II, ainsi que quelques concepts importants de traitement d'images qui se sont révélés particulièrement utiles pour l'analyse du grand nombre de résultats expérimentaux accumulés. Les agrégats étudiés sont constitués d'atomes d'antimoine. Les données relatives aux dépôts sur des surfaces de graphite sont exposées dans le chapitre III. La formation des morphologies fractales qui sont alors

---

observées, est discutée dans le cadre du modèle de l'agrégation limitée par diffusion (DLA). Un paragraphe est consacré à l'étude de la fragmentation de ces structures hors équilibre au cours d'un traitement de recuit thermique (effet de thermo-relaxation). Les observations expérimentales sont comparées alors avec des simulations de type Monte Carlo. Dans le chapitre IV, nous nous intéressons aux structures compactes qui sont produites lorsque le dépôt a lieu sur des surface de carbone amorphe. Les distributions de tailles et de densités mesurées dans ces conditions sont analysées et interprétées à partir de modèles cinétiques simples de nucléation-croissance.

L'ensemble de ce travail constitue une première étape dans l'exploration des processus qui doivent être maîtrisés pour parvenir, à plus longue échéance, à une réelle ingénierie de matériaux élaborés à partir d'agrégats élémentaires.

---

**Références**

- [1] H. Haberland, Z. Insepov et M. Moseler  
- Phys.Rev.B **51**, 11061 (1995)
- [2] R. L. Whetten, J.T. Khoury, M.M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z.L. Wang,  
C.C. Cleveland, W.D. Luedtke et Landman  
- Adv. Mat **8**, 428 (1996) et références incluses
- [3] A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis, P. Jensen, B. Prevel, J. Tuaille, L. Bardotti,  
C. Martet, M. Treilleux, M. Broyer, M. Pellerin, J.L. Vaille, B. Palpant et J. Lerme,  
- J. Phys. D **30**, 1 (1997) et références incluses
- [4] R.L. Eachern, W.L. Brown, M.F. Jarrold, M. Sosnowski, G. Takaoka, H. Usui et  
I. Yamada  
- J. Vac. Sci. Tech. **A9**, 3105 (1991) et références incluses
- [5] I. Yamada, H. Inokawa et T. Takagi  
- J. Appl. Phys. **56**, 2746 (1984)





## **II. Dispositifs expérimentaux**

Ce chapitre présente les différentes techniques expérimentales utilisées pour réaliser ce travail. Le dispositif expérimental se compose de trois parties; (II-1) la production et (II-2) la caractérisation des agrégats libres, (II-3) la préparation des échantillons, (II-4) l'analyse des échantillons par microscopie (électronique ou à force atomique), (II-5) quelques concepts de traitement d'image et la méthode de mesure de la taille des îlots.

## II-1 Principe des sources d'agrégats à condensation gazeuse

Les agrégats libres sont produits par une source à condensation gazeuse [1]. La vapeur atomique ou moléculaire est produite par chauffage ohmique d'un creuset. La formation d'un agrégat de  $n+1$  atomes se fait par accréation d'un atome sur un agrégat de  $n$  atomes déjà formé dans une région de forte densité atomique en présence d'un gaz porteur hélium ou argon refroidi à l'azote liquide.



où le symbole \* indique que l'agrégat est dans un état excité. L'excès d'énergie est évacué lors des collisions avec un gaz porteur. L'agrégat  $X_n^*$  se stabilise (Figure II-1):



où A indique un atome du gaz porteur. Dans le cas de l'antimoine, la vapeur est constituée de tétramère  $Sb_4$ ; alors  $n = 4p$ .

Les agrégats traversent ensuite une enceinte de pompage différentiel qui permet d'obtenir un jet libre où les collisions deviennent très rares, la nucléation et la croissance s'arrêtent.

La Figure II-1 nous montre le schéma de notre source d'agrégats. La composition du creuset est choisie afin d'éviter toute réaction chimique avec l'élément. Nous avons utilisé un creuset en nitrure de bore pour les agrégats d'antimoine. La partie supérieure du creuset est maintenue à une température supérieure ( $\sim 100^\circ$ ) à celle de la partie inférieure afin d'éviter la condensation du matériau sur le couvercle. Le vapeur atomique ou moléculaire entre dans un tube où le gaz porteur s'écoule. La nucléation et la croissance des agrégats s'effectuent dans ce tube. Par rapport à la source à détente adiabatique, elle a l'avantage de nécessiter une plus petite pression de vapeur (quelques  $10^{-2}$  mbar comparé à quelques  $10^2$  mbar).

Selon les besoins nous pouvons contrôler la taille moyenne et le flux d'agrégats en changeant les paramètres de la source : la température du creuset, le diamètre du trou de sortie et la composition du gaz porteur. La température du creuset plus élevée augmente la densité de vapeur, ceci conduit à l'accréation d'un atome sur un agrégat plus probable. Le diamètre du trou de sortie contrôle le débit de gaz dans le tube où la nucléation et la croissance apparaissent. Pour produire des petits agrégats, par exemple des agrégats d'antimoine de taille moyenne  $\langle n \rangle$  égale à 90 atomes, on utilise uniquement comme gaz de l'hélium et un trou de sortie dont le diamètre est grand ( $\phi \cong 2$  mm). Pour les gros agrégats où  $\langle n \rangle$  est supérieur à 500 atomes, on utilise une température du creuset suffisamment élevée, un mélange de gaz hélium et argon et un trou de sortie dont le diamètre est petit ( $\phi < 1$  mm). La taille des agrégats augmente quand on augmente la température du creuset et elle est très sensible au rapport entre la pression de l'hélium et celle de l'argon. Sans gaz porteur, la source produit un jet effusif de  $Sb_4$ .

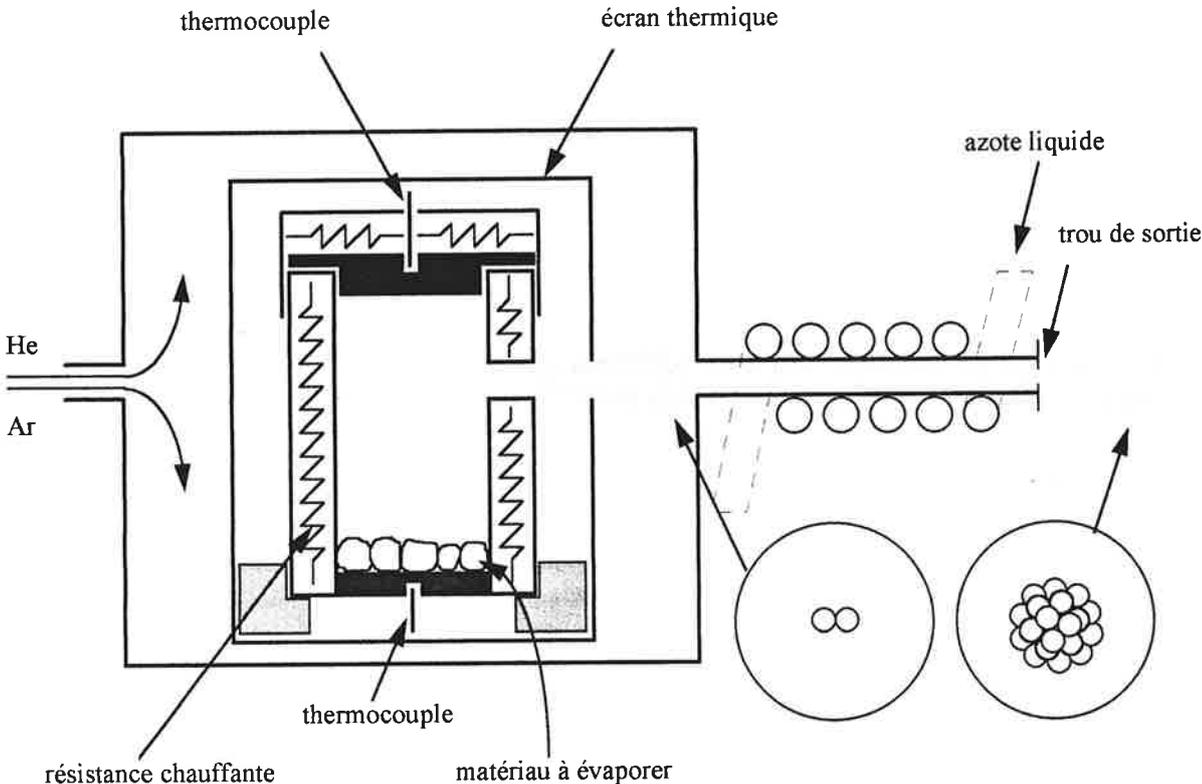


Figure II-1 Schéma de la source à condensation gazeuse

## II-2 Spectroscopie de masse

La distribution en taille d'agrégats ainsi formée est analysée par un spectromètre de masse. Si la résolution est bonne elle permet d'identifier la composition chimique d'un agrégat. Il y a plusieurs méthodes de spectroscopie de masses (quadrupolaire, secteurs magnétique et électrostatique, temps de vols ...). Chaque méthode a ses avantages et ses désavantages. Comme la plupart des groupes, nous utilisons la méthode de spectroscopie par temps de vol (*Time-Of-Flight*). L'avantage de cette méthode est qu'elle ne présente aucune limite en taille dans l'analyse.

### II-2-1 Spectroscopie par temps de vol (type Wiley MacLaren)

Les agrégats neutres provenant de la source sont ionisés par un laser pulsé et accélérés dans une région constituée de trois plaques accélératrices, soit deux étapes d'accélération, et le signal est détecté par un détecteur placé au bout du temps de vol (Figure II-2). Au milieu des première et deuxième plaques a lieu l'ionisation des agrégats par le laser dont l'énergie de photon est de 6.42 eV. W. C. Wiley et I. H. McLaren ont étudié les propriétés de focalisation d'un tel système d'accélération afin d'en améliorer la résolution [2].

La masse d'un agrégat de  $n$  atomes de masse  $m_0$  est donnée par :

$$m(n) = nm_0 \quad (\text{II-3})$$

L'agrégat est ionisé et accéléré par les champs électriques créés par les plaques accélératrices. A l'aide de la loi de conservation de l'énergie on peut déduire la relation entre la longueur de la trajectoire et le temps :

$$\int_{t_1}^{t_2} dt = \sqrt{\frac{m}{2}} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\sqrt{T(x)}} \quad (\text{II-4})$$

où  $T(x)$  est l'énergie cinétique à la position  $x$ ,  $\frac{1}{2}mv(x)^2$

Considérons le schéma de spectroscopie de temps de vol présenté dans la Figure II-2. Les écartements entre les plaques accélératrices sont notés  $l_1$  et  $l_2$  et les différences de tensions  $V_1$  et  $V_2$ . Le temps total pour aller de l'ionisation à la détection est obtenu à l'aide de l'équation (II-4).

$$t = \left[ \frac{2ml_1}{eV_1} \right]^{1/2} \left\{ \left[ l_1 - x_0 + \frac{ml_1}{2eV_1} v_0^2 \right]^{1/2} - \left[ \frac{ml_1}{2eV_1} v_0^2 \right]^{1/2} \right\} \\ + \left[ \frac{2ml_1}{eV_1} \right]^{1/2} \left\{ \left[ l_2 + \frac{l_2 V_1}{l_1 V_2} (l_1 - x_0) + \frac{ml_2}{2eV_2} v_0^2 \right]^{1/2} - \left[ \frac{l_2 V_1}{l_1 V_2} (l_1 - x_0) + \frac{ml_2}{2eV_2} v_0^2 \right]^{1/2} \right\}$$

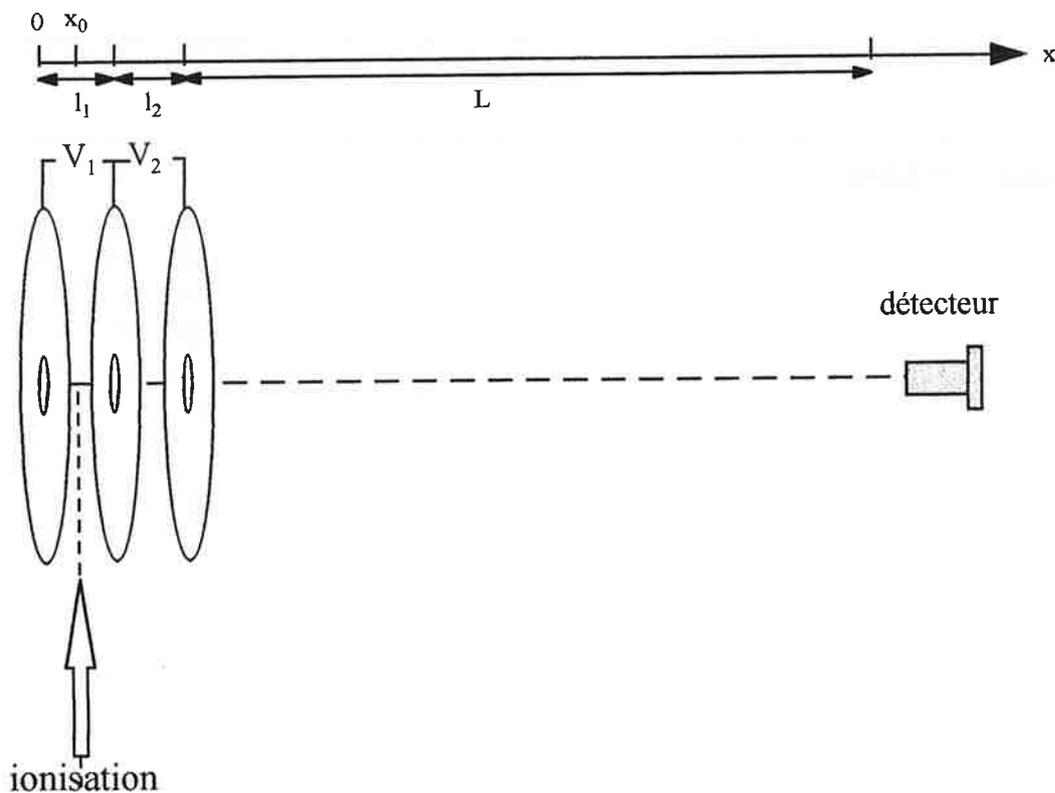


Figure II-2 Système d'accélération et de détection (Temps de vol Wiley- MacLaren)

$$+ \frac{L}{\sqrt{v_0^2 + \frac{2eV_1}{m l_1} (l_1 - x_0) + \frac{2eV_2}{m}}} \quad (\text{II-5})$$

où  $L$  est la distance entre la dernière plaque et le détecteur,  $x_0$  est la position d'ionisation et  $v_0$  est la vitesse initiale de l'agrégat neutre.

Lorsque  $l_1 \ll L$  et  $l_2 \ll L$ , comme c'est le cas expérimentalement ( $l_1 = 15$  mm,  $l_2 = 20$  mm et  $L = 2300$  mm), les deux premiers termes deviennent négligeables.  $x_0$  est à peu près au milieu des deux premières plaques; en remplaçant  $x_0$  par  $\frac{l_1}{2} + \Delta x$  où  $\Delta x$  est une petite déviation, on obtient donc :

$$t(\Delta x) \cong \frac{L}{\sqrt{v_0^2 + \frac{2eV_1}{m l_1} \left( \frac{l_1}{2} - \Delta x \right) + \frac{2eV_2}{m}}} \quad (\text{II-6})$$

Parce qu'on ne peut pas avoir un point de focalisation du laser idéal, on a toujours une dispersion dans la position de l'ionisation. Cependant, si on examine l'équation (II-6) attentivement on peut obtenir une relation très intéressante.

$$t(\Delta x)_{|\Delta x > 0} > t(\Delta x)_{|\Delta x < 0} \quad (\text{II-7})$$

Les agrégats sont ionisés quasi-instantanément ( $\approx 30$  ns) et on peut considérer que l'instant d'ionisation est le même pour tous les agrégats. Un agrégat ionisé à la position  $\Delta x > 0$  a besoin de plus de temps pour arriver au détecteur qu'un agrégat ionisé à  $\Delta x < 0$ . L'équation (II-7) traduit ce fait. En ajustant les paramètres  $V_1$  et  $V_2$ , on peut réduire la perte de résolution de masse qui vient de la dispersion de la position d'ionisation. Ce type d'amélioration de la résolution est appelé **compensation de la position**.

A la limite de  $\frac{1}{2}mv_0^2 \ll eV_i$  où  $i = 1$  et  $2$ , l'équation (II-5) s'écrit :

$$\begin{aligned} t &\cong L\alpha m^{1/2} \left\{ 1 - \frac{1}{2}\alpha^2 v_0^2 m + O(\alpha^4 v_0^4 m^2) \right\} \\ &\cong a_0 n^{1/2} + a_1 n^{3/2} \end{aligned} \quad (\text{II-8})$$

$$\text{où } \alpha = \left[ 2e \left[ \frac{V_1}{l_1} \left( \frac{l_1}{2} - \Delta x \right) + V_2 \right] \right]^{-1/2}, \quad a_0 = L\alpha m_0^{1/2} \text{ et}$$

$$a_1 = -\frac{1}{2}L\alpha^3 m_0^{3/2} v_0^2. \quad (\text{II-9})$$

Après étalonnage du temps en fonction de la masse à l'aide de l'équation (II-8) dans le spectre de masse, on obtient le coefficient du terme en  $n^{3/2}$ . Muni de ce coefficient et l'équation (II-9), on peut calculer la vitesse initiale de l'agrégat neutre,  $v_0$ .

$$v_0 = \left[ \frac{-2a_1}{L\alpha^2 m_0^{3/2}} \right]^{1/2} \quad (\text{II-10})$$

La valeur de  $v_0$  dépend fortement de la vitesse d'entraînement du gaz porteur et de l'élément qui constitue l'agrégat. Pour les agrégats d'antimoine, avec un gaz porteur hélium et argon, sa valeur est à peu près de 300 m/s et l'énergie cinétique correspondante pour les agrégats d'antimoine est de 0.05 eV/atome.

Le signal est détecté soit par un multiplicateur d'électron secondaire soit par une galette de microcanaux, accumulé sur un oscilloscope numérique (LeCroy 9350) puis transféré vers un ordinateur via une carte GPIB et un logiciel.

La figure II-3 montre quelques spectres de masses d'agrégats d'antimoine pour différentes conditions de source d'agrégats. Afin d'éviter la fragmentation des agrégats lors de l'ionisation, nous avons utilisé un laser à faible flux. Le spectre de masses des ions est alors identique à celui des neutres. La largeur de la distribution des tailles d'agrégats  $\Delta n$  est

environ égale à la taille moyenne  $\langle n \rangle$ . Puisque l'énergie des photons du laser est voisine du potentiel d'ionisation de l'agrégat  $\text{Sb}_{84}$ , le spectre de masse des agrégats d'antimoine pour  $\langle n \rangle$  égal à 90 est perturbé et ne donne pas la véritable forme de distribution des tailles; pour observer un signal, il faut augmenter le flux de photons : on induit alors une légère fragmentation des ions lors de l'ionisation. Les conditions de la source pour chaque distribution sont présentées dans le Tableau II-1.

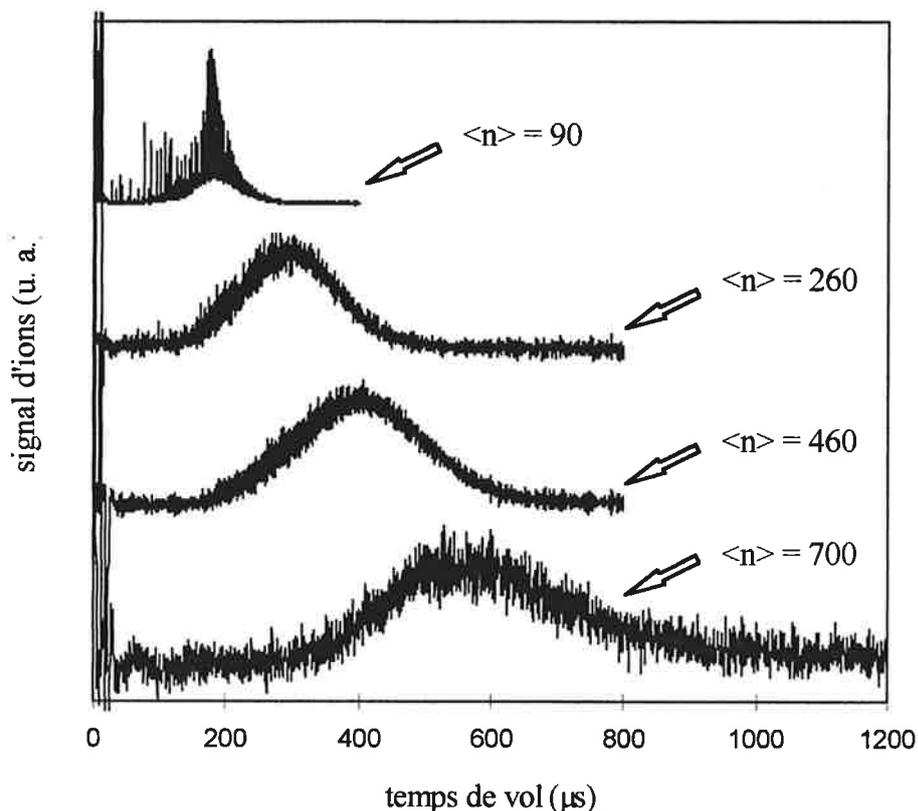


Figure II-3 Spectres de masses mesurés par la méthode de temps de vol Wiley-McLaren pour différentes conditions de source.

$\langle n \rangle$	$T_{\text{creuset}} (\text{°C})$	$P_{\text{He}} (\text{mbar})$	$P_{\text{Ar}} (\text{mbar})$	$\phi (\text{mm})$
90	540	15	0	1.6
260	550	7	3	2.0
460	550	7	4	0.85
700	580	8	3	0.85

Tableau II-1 Conditions de source pour différentes tailles moyennes des agrégats d'antimoine;  $T_{\text{creuset}}$  est la température du creuset,  $P_{\text{He}}$  la pression de gaz He,  $P_{\text{Ar}}$  la pression de gaz Ar et  $\phi$  le diamètre du trou de sortie.

### II-2-2 Réflectron (miroir électrostatique)

Le réflectron décrit dans la Figure II-4 est utilisé afin de réduire l'énergie cinétique des ions ou d'améliorer encore la résolution du spectromètre de masse avec le temps de vol Wiley-McLaren.

Le réflectron est constitué d'une série de plaques accélératrices qui génèrent un gradient de champ électrique. Quand on applique une tension à des plaques qui est plus grande que l'énergie cinétique divisée par la charge, les ions sont repoussés; l'ensemble de ces plaques s'appelle un réflectron qui agit comme un miroir pour les ions.

La longueur totale du réflectron est noté  $l_3$  et la tension appliquée  $V_3$  (voir la Figure II-4). Le temps passé par un agrégat dans le réflectron avec une vitesse initiale  $v_0$  est obtenu à l'aide de l'équation (II-4).

$$\begin{aligned} t &= 2\sqrt{\frac{m}{2}} \int_0^{x_1} \frac{dx}{\sqrt{T(x)}} = 2\sqrt{\frac{m}{2}} \int_0^{x_1} \frac{dx}{\sqrt{T_0 - eV_3x/l_3}} = \sqrt{2m} \frac{l_3}{eV_3} \int_0^{T_0} \frac{dy}{\sqrt{y}} \\ &= \frac{\sqrt{8mT_0}}{eV_3} l_3 = \frac{2mv_0 l_3}{eV_3} \end{aligned} \quad (\text{II-11})$$

où  $T_0 = \frac{1}{2}mv_0^2$  est l'énergie cinétique initiale et  $y$  est  $T_0 - \frac{eV_3x}{l_3}$ .

Quand les agrégats ont une dispersion de vitesse autour de la vitesse moyenne, le temps pour arriver au réflectron est différent pour le même instant de départ. L'agrégat de grande vitesse arrive plus vite que l'agrégat de petite vitesse. Par contre, l'agrégat rapide passe plus de temps dans le réflectron. Après passage du réflectron, la situation change. Considérons un agrégat de vitesse  $v_0 + \Delta v$ . En utilisant l'équation (II-11) le temps passé dans le réflectron est donné par :

$$t(\Delta v) = \frac{2ml_3}{eV_3} (v_0 + \Delta v) \quad (\text{II-12})$$

Quand on considère les situations où les signes de  $\Delta v$  sont opposés, on a la relation suivante;

$$t(\Delta v)|_{\Delta v > 0} > t(\Delta v)|_{\Delta v < 0} \quad (\text{II-13})$$

On peut donc diminuer la perte de résolution qui est venue de dispersion de la vitesse. Cette amélioration de résolution est appelée **compensation de la vitesse**.

En utilisant une combinaison de spectroscopie de Wiley-MacLaren et un réflectron on peut obtenir la résolution,  $m/\Delta m$ , supérieure à 4000.

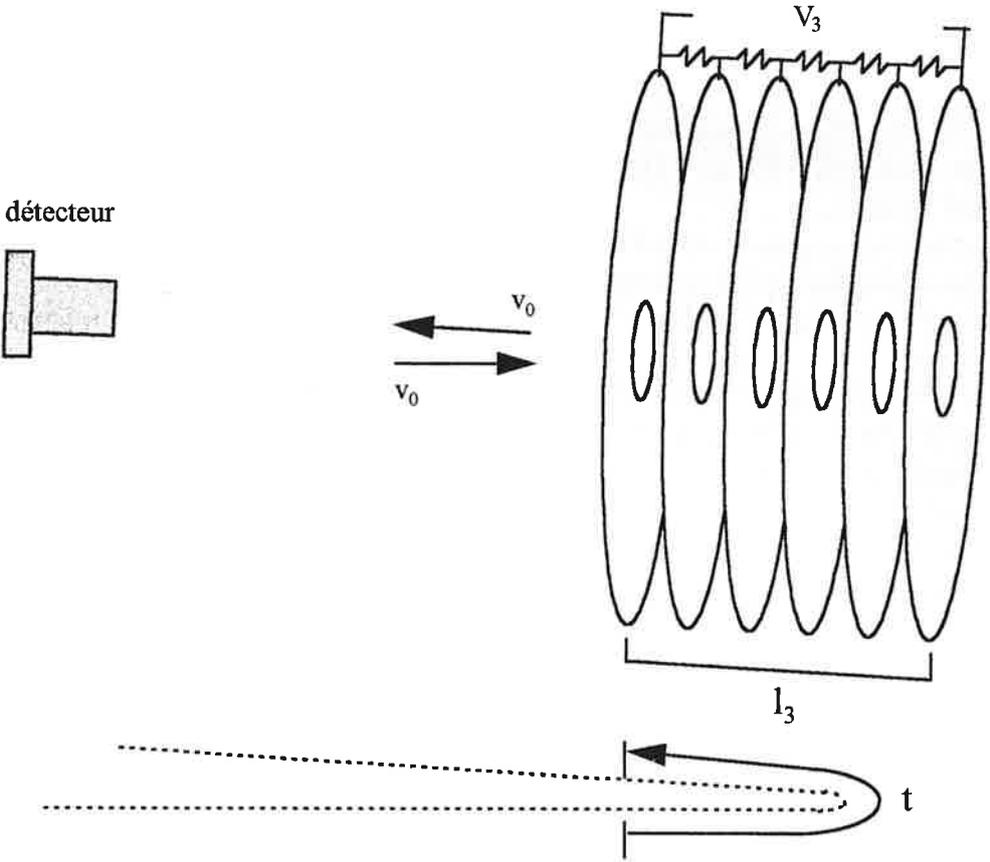


Figure II-4 Schéma du réflectron (miroir électrique)

### II-3 Préparations des échantillons

La préparation des échantillons est effectuée dans une chambre de déposition décrite dans la Figure II-5. La chambre de déposition nécessite un très bon vide afin d'éviter toute contamination et l'oxydation du dépôt. Ce vide est assuré par la combinaison d'une pompe turbo-moléculaire et ionique et le vide limite atteint est de quelques  $10^{-9}$  mbar (hors fonctionnement de la source).

La chambre de déposition est équipée d'un porte-échantillon et d'une balance à quartz. Le porte-échantillon supporte le substrat. La position du substrat et son angle avec la direction du flux d'agrégats sont réglables. Il est amovible lors des phases de dépôt et de spectroscopie de masses; puisque nous utilisons une énergie cinétique des agrégats très élevée ( $\sim 5$  keV) pour leur analyse en masse, nous sommes obligés de déplacer le substrat de la position du dépôt afin d'éviter la destruction de la surface. Le porte-échantillon est équipé d'un filament qui nous permet de chauffer le substrat afin d'éliminer la contamination sur la surface ou pour les dépôts à chaud. Une balance à quartz placée devant le porte-échantillon mesure le flux d'agrégats.

Une autre chambre pour le transfert et le stockage des échantillons est connectée à la chambre de déposition dont le vide est maintenu par une pompe ionique. Celle-ci est ouverte sur l'extérieur à travers un sas rapide. Le vide dans cette chambre est en permanence de quelques  $10^{-9}$  mbar.

Nous avons utilisé deux types de substrats : surfaces de graphite et couches minces de carbone amorphe. Après la mise sous vide, les substrats sont chauffés à environ  $200^{\circ}\text{C}$  pendant plusieurs heures afin d'éliminer la contamination sur la surface. Dans le cas du carbone amorphe, aucun changement sur la morphologie des îlots (taille, structure, densité) n'a été observé. Par contre, pour le graphite, la préparation est un paramètre critique. Les échantillons les plus reproductibles ont été obtenus dans ces conditions d'étuvage. Avant le dépôt des agrégats, nous ajustons la distribution de tailles en utilisant la spectroscopie de temps de vol puis mesurons le flux d'agrégats neutres avec la balance à quartz. Nous déposons ensuite les agrégats neutres sur le substrat. Au final, nous vérifions le flux d'agrégats. Quand on dépose des agrégats avec des énergies d'impact trop élevées, ils produisent des défauts sur la surface voir même la détruisent. Nous avons donc choisi de déposer seulement des agrégats neutres; l'énergie d'impact des agrégats d'antimoine neutres est d'environ  $0.05$  eV par atome.

Les échantillons de graphite sont transférés vers le microscope à force atomique sous vide ( $\sim 10^{-8}$  mbar). Pour la microscopie électronique nous clivons à atmosphère ambiante les feuilles de graphite sur lesquelles le dépôt d'agrégats a été réalisé sous ultravide et les collons sur des grilles de cuivre. Les échantillons préparés sont ensuite transférés vers le microscope électronique à l'air. Le dépôt sur carbone amorphe est effectué sur des couches minces de carbone amorphe ( $\sim 40$  nm d'épaisseur) supportées par des grilles de cuivre. Les dépôts d'agrégats sur carbone amorphe sont analysés seulement par microscopie électronique.

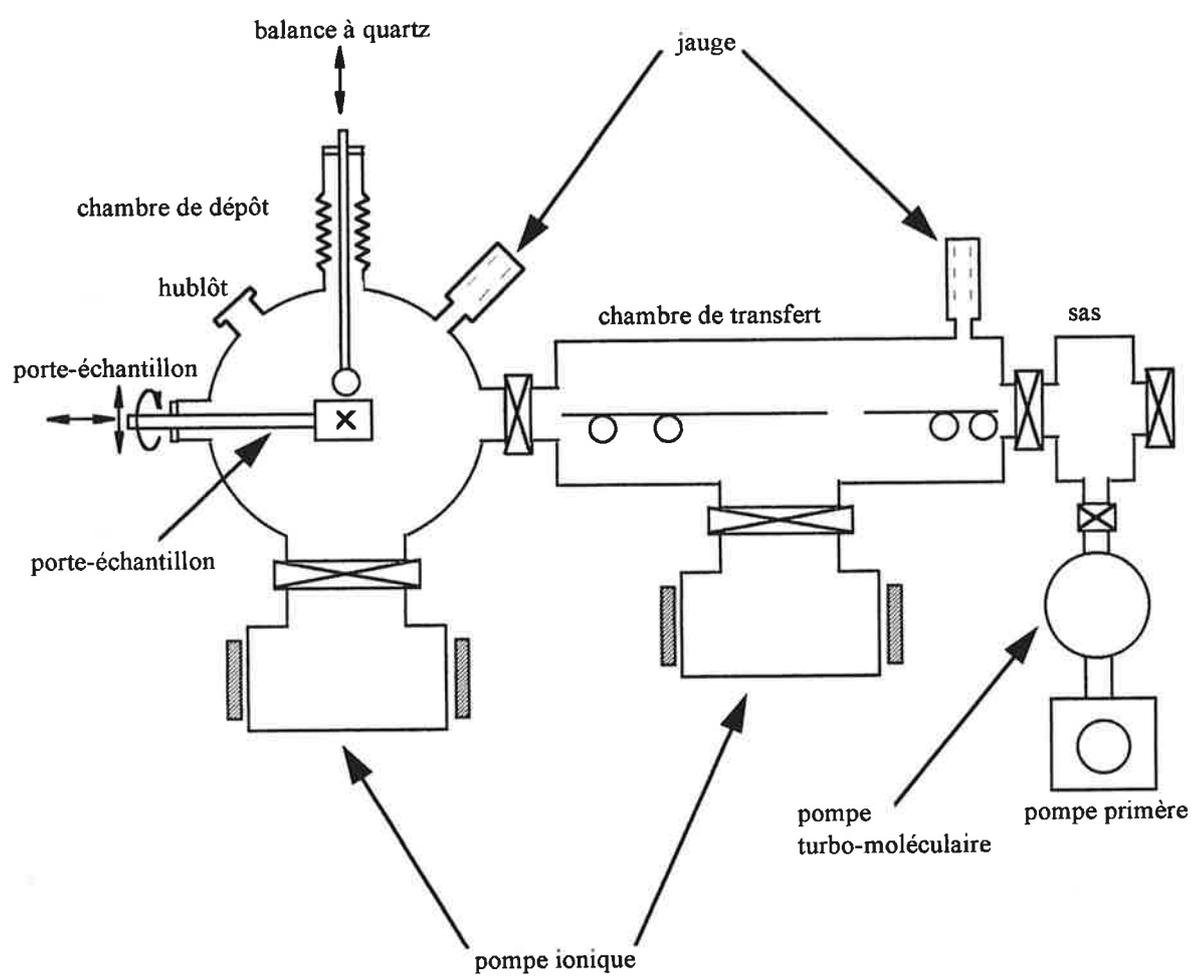


Figure II-5 Schéma de la partie pour la déposition

## II-4 Microscopies

Les échantillons préparés sont analysés par deux types de microscopie. Ce sont la microscopie électronique à transmission à balayage (STEM : *scanning transmission electron microscopy*) et la microscopie à force atomique (AFM : *atomic force microscopy*). Cette section présente les principes des deux microscopes.

### II-4-1 Microscopie électronique à transmission à balayage (STEM)

Afin d'analyser les échantillons après déposition d'agrégats nous avons utilisé la microscopie électronique à transmission à balayage (STEM VG HB501) [3]. La source d'électrons est un canon à effet de champ. L'émission s'effectue à température ambiante. Ce type d'émission présente plusieurs avantages par rapport à l'émission thermique: le flux d'électrons y est intense, la brillance plus élevée ( $10^8 \sim 10^9$  A/cm<sup>2</sup>·sr ou bien de  $10^5$  A/cm<sup>2</sup>·sr à 100 kV) et la largeur énergétique naturelle du faisceau plus réduite (0.3 eV au lieu de 0.8 ~ 1 eV).

Dès l'émission, les électrons extraits sous quelques kV, sont accélérés à 100 kV. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon après passage à travers un système optique de deux lentilles condenseur et d'une lentille objectif. Le diamètre de la sonde incidente sur l'échantillon atteint dans les meilleures conditions une taille aussi petite que 0.45 ~ 0.5 nm définie comme le diamètre du cercle contenant 70 % du courant total incident (de l'ordre de 0.1 ~ 0.2 nA dans ces conditions). La Figure III-6 montre la distribution calculée de l'intensité électronique dans la sonde, telle qu'elle a pu être vérifiée par analyse des fonctions d'autocorrelation d'images enregistrées sur des agrégats d'uranium quasi-atomiques.

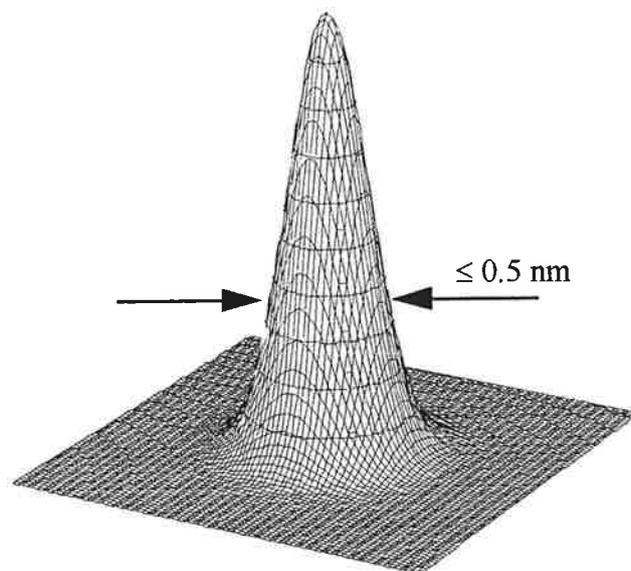


Figure II-6 Distribution typique (gaussienne) de l'intensité d'électrons de la sonde

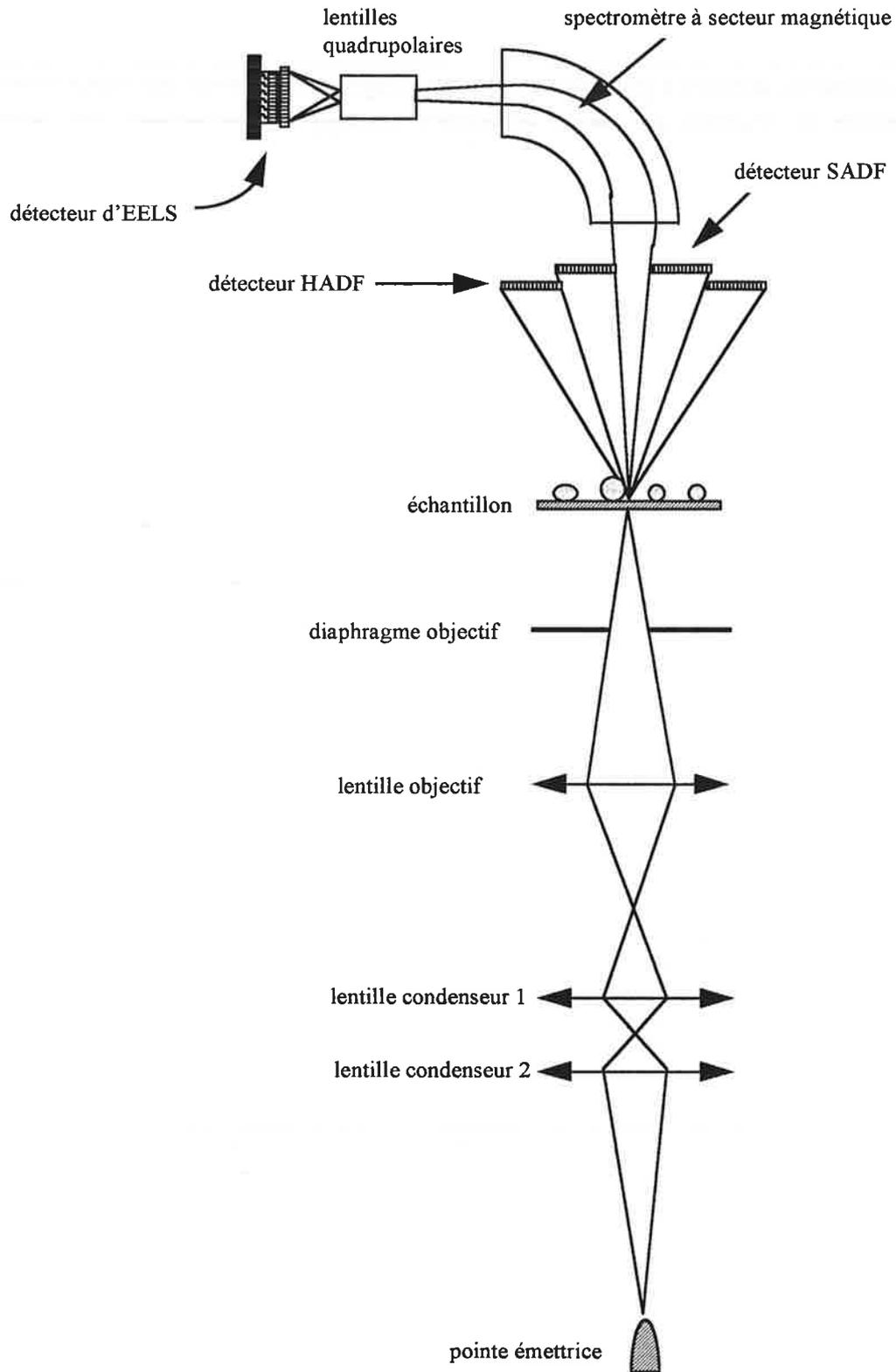


Figure II-7 Schéma du STEM équipé pour la spectroscopie d'EELS

Le schéma de principe de l'ensemble de la colonne du microscope STEM est présenté dans la Figure II-7. Au cours de la traversée de l'échantillon, les électrons de haute énergie du faisceau primaire interagissent avec les atomes constitutifs de la matière à travers des processus variés d'interactions élastiques ou inélastiques. Pour une position donnée de la sonde, les électrons diffusés à plus ou moins grand angle, à l'occasion des chocs élastiques, sont recueillis et mesurés par deux détecteurs annulaires sous-tendant des domaines angulaires concentriques à plus ou moins grand angle (SADF : *small angle annular dark field* et HADF : *high angle annular dark field*). Dans chaque cas, les électrons génèrent dans un scintillateur un flux de photons qui est mesuré et amplifié en signal électrique à travers un photomultiplicateur. Une image STEM de fond noir annulaire est acquise lorsque la sonde est balayée sur la surface de l'échantillon à l'aide du système des bobines de balayage. Ce mouvement est désormais sous contrôle digitalisé et on obtient ainsi directement des images numérisées. Le temps d'acquisition d'une image de  $512 \times 512$  pixels varie entre 1 seconde à quelques dizaines de secondes selon le temps de séjour du faisceau en chaque point image (quelques  $\mu\text{s}$  à quelques centaines de  $\mu\text{s}$ ) dépendant du courant primaire de sonde et du signal sur bruit requis.

Dans le cadre d'un modèle de diffusion simple, le signal d'un pixel de l'image en mode HADF est proportionnel au nombre de centres diffuseurs le long du parcours de l'électron incident à travers l'échantillon. Il est donc proportionnel à l'épaisseur locale et à la composition et on peut donc relier sa valeur au nombre d'atomes à l'aide de l'équation suivante :

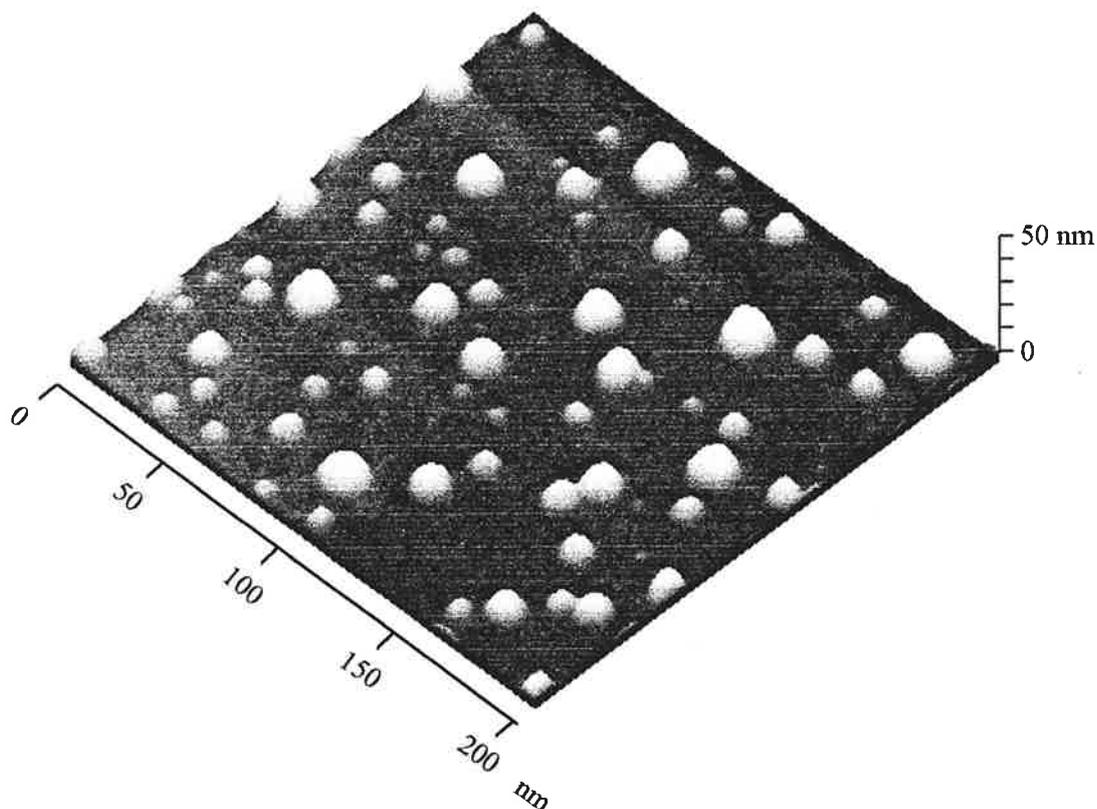


Figure II-8 Présentation tridimensionnelle d'une image du STEM en mode HADF

$$S = \left( \sum_i \sigma_i N_i \right) I_e \Delta t A \quad (\text{II-14})$$

où  $S$  est le signal d'un pixel,  $N_i$  est le nombre d'atomes de l'élément  $i$  dans la colonne sous ce pixel,  $\sigma_i$  est la section efficace de diffusion des électrons dans l'angle solide déterminé par le détecteur HADF pour l'élément  $i$ ,  $I_e$  est le courant du faisceau d'électrons incident,  $\Delta t$  est le temps d'acquisition d'un pixel et  $A$  est un facteur de gain déterminé par l'électronique de détection.

La Figure II-8 montre la présentation tridimensionnelle d'une image du STEM en mode HADF du dépôt d'agrégats d'antimoine sur une surface de carbone amorphe. La hauteur d'un îlot est proportionnelle à son diamètre et la forme observée est approximativement hémisphérique. Dans ce cas, l'équation II-14 s'écrit :

$$S = (N_C \sigma_C + N_{Sb} \sigma_{Sb}) I_e \Delta t A \quad (\text{II-15})$$

Sont connus  $\sigma_C$ ,  $\sigma_{Sb}$ ,  $I_e$ ,  $\Delta t$  et  $A$ ;  $N_C$  est déduit de l'épaisseur de la couche mince de carbone, on peut donc calculer  $N_{Sb}$  pour chaque pixel de l'image.

Revenons à la Figure II-7. Une partie du faisceau transmis à travers l'échantillon, et contenue dans un domaine angulaire réduit autour de l'axe, est recueillie par un diaphragme et pénètre dans un secteur magnétique dont le rôle est de mesurer la distribution des vitesses de ces électrons transmis. L'ensemble est désigné comme le spectromètre de perte d'énergie (EELS : *Electron Energy Loss Spectrometry*). Il se compose d'un secteur magnétique, de lentilles quadrupolaires et d'un détecteur parallèle. Le secteur a des faces d'entrée et de sortie inclinées et courbées de façon à corriger les aberration du second ordre. Comme la dispersion à la sortie du prisme n'est que de  $1.8 \mu\text{m}/\text{eV}$  à comparer avec les dimensions caractéristiques des cellules du réseau de photodétecteur ( $25 \mu\text{m}$ ), le rôle des lentilles quadrupolaires est d'agrandir le spectre (dispersion ajustable de  $12.5 \mu\text{m}/\text{eV}$  à  $5 \text{mm}/\text{eV}$ ) avant de le mesurer sur le détecteur parallèle constitué de 1024 barrettes de  $2.5 \text{mm}$  de longueur et  $25 \mu\text{m}$  de largeur. La configuration générale de STEM permet donc d'acquérir simultanément les deux types d'informations principales (élastique et inélastique).

Les interactions élastiques ont lieu essentiellement avec les noyaux de la cible et sont responsables en particulier de diffraction de Bragg sur un échantillon cristallin : il n'y alors aucun changement de l'état interne de la cible. Par contre, les interactions inélastiques donnent lieu à des changements d'état interne. Ce sont principalement :

- les interaction avec les phonons (confondues pratiquement avec les interactions purement élastiques à cause de la résolution énergétique limitée de l'analyseur.)
- les interactions avec les électrons de valence et de conduction (individuelles ou collectives - plasmons)
- les interactions avec les électrons de coeur atomique donnant lieu à des informations caractéristiques sur la nature chimique des éléments présents

On conçoit donc pourquoi cette technique à été utilisé pour l'analyse locale.

Cette technique constitue aussi une approche pour mesurer l'épaisseur locale en utilisant les arguments simples qui suivent. L'intensité totale  $I_{\text{tot}}$  après la traversée de l'échantillon est donnée par :

$$I_{\text{tot}} = \int_E I(E) dE \quad (\text{II-16})$$

où  $I(E)$  est l'intensité différentielle de tous les électrons qui ont des énergies entre  $E$  et  $E+dE$ .

Les électrons après transmission à travers l'échantillon sont divisés en deux catégories : les électrons ayant subi une perte d'énergie et les électrons n'ayant subi aucune perte. Si l'épaisseur augmente, la fraction d'électrons  $I_0$  n'ayant subi aucune perte décroît exponentiellement :

$$I_0 = \int_E I_0(E) dE = e^{-t/\lambda} I_{\text{tot}} \quad (\text{II-17})$$

où  $t$  est l'épaisseur de l'échantillon,  $\lambda$  est le libre parcours moyen des électrons incidents dans la matière de l'échantillon et  $I_0(E)$  est l'intensité différentielle des électrons qui n'ont pas perdu d'énergie après la transmission.

L'épaisseur de l'échantillon est donc :

$$t = \lambda \log \left( \frac{I_{\text{tot}}}{I_0} \right) \quad (\text{II-18})$$

Le logiciel (EL/P Gatan) qui pilote le spectromètre EELS dans le STEM permet d'obtenir facilement l'épaisseur d'une région locale ( $\sim 1 \text{ nm}^2$ ) de l'échantillon.

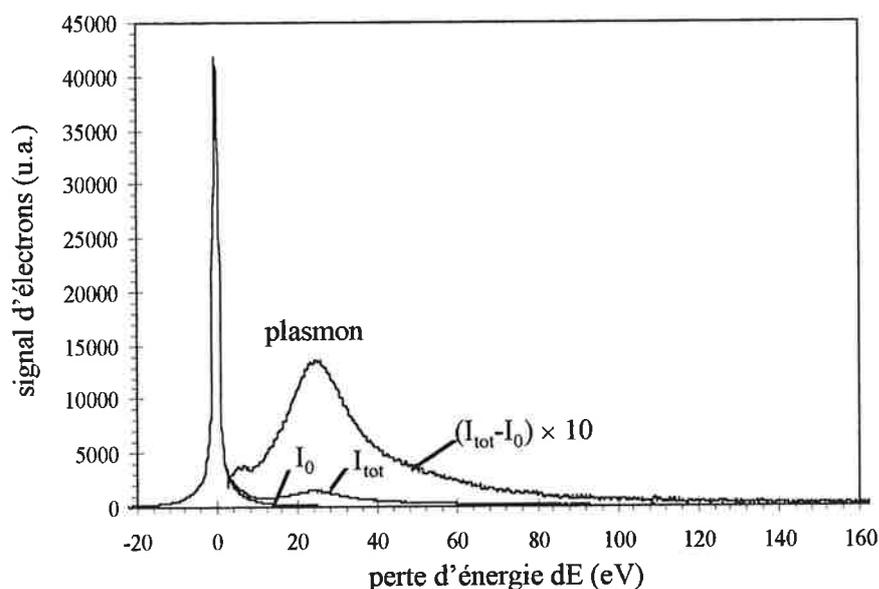


Figure II-9 Spectre d'EELS pour une couche mince de carbone amorphe d'épaisseur 40 nm

## II-4-2 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie électronique nécessite un transfert à l'air ce qui constitue un inconvénient majeur dès lors que l'on veut étudier la stabilité des îlots après le dépôt des agrégats (par exemple élévation de température). Dans ce cas, nous avons utilisé la microscopie à force atomique (AFM). Nous avons transféré l'échantillon dans l'AFM sous vide puis l'avons analysé en mode non-contact.

L'origine de la microscopie à force atomique est l'invention de la microscopie par effet tunnel (STM) en 1981 par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer à IBM Zürich. Quand une pointe fine est placée à moins de 10 Å de la surface de l'échantillon, des électrons peuvent traverser par effet tunnel la barrière de potentiel créée par l'espace vide entre la pointe et l'échantillon (ou vice versa). Puisque le courant tunnel varie très rapidement en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon, le STM construit une image de la surface en balayant la pointe sur la surface d'échantillon. Ou bien le courant tunnel est maintenu constant, et c'est alors la distance pointe/surface qui varie (image topographique), ou à l'inverse, on enregistre le courant pour une distance fixée (image spectroscopique). Pour que ce processus puisse être utilisé, l'échantillon doit être conducteur ou semiconducteur.

La microscopie à force atomique reprend le même principe de balayage d'une pointe sur une surface que le STM mais le signal mesuré est la force entre la pointe et la surface au lieu du courant tunnel. Un avantage de l'AFM par rapport au STM est qu'il peut étudier des échantillons isolants. La Figure II-10 (a) montre le schéma de l'AFM.

La force entre la pointe et la surface fait fléchir le cantilever qui porte la pointe. La position du cantilever est mesurée en utilisant une technique optique. Le photodétecteur très sensible en position mesure le déplacement du faisceau laser réfléchi par le cantilever et donc la force qui lui est appliquée.

Dans le mode contact, la pointe est en contact direct avec la surface de l'échantillon qui est déplacé latéralement (Figure II-10 (b)). Lorsque la force entre la pointe et la surface est maintenue constante la mesure de la distance pointe/échantillon génère des données topographiques, et à l'inverse si la distance est maintenue constante la mesure de la force entre la pointe et la surface génère des données spectroscopiques de force. Dans ce mode, une force latérale importante agit entre la pointe et la surface et la déforme de manière irréversible lors de déplacement (en particulier, balayer et faire disparaître tous les agrégats déposés comme nous avons pu le constater au cours des mêmes étapes de ce travail.

Dans le mode non-contact le cantilever vibre près de sa fréquence de résonance (100 ~ 400 kHz) (Figure II-10 (c)). L'amplitude de vibration est de quelques dizaines d'angstroms à quelques centaines. Pendant le balayage l'électronique détecte soit le changement de fréquence soit celui d'amplitude. Normalement l'AFM en mode non-contact maintient la fréquence de résonance ou l'amplitude de vibration constante et asservit l'échantillon verticalement à ce point de consigne (image topographique); l'autre fonctionnement (image spectroscopique) où la distance est maintenue constante et où on mesure variation de fréquence ou d'amplitude n'est pas utilisé en général.

L'AFM en mode non-contact est avantageux pour les surfaces fragiles, par exemple les couches liquides, puisque la force latérale est inexistante pendant le balayage. Dans nos expériences, nous avons utilisé l'AFM en mode non-contact (Omicron) à cause de l'absence d'effet d'entraînement.

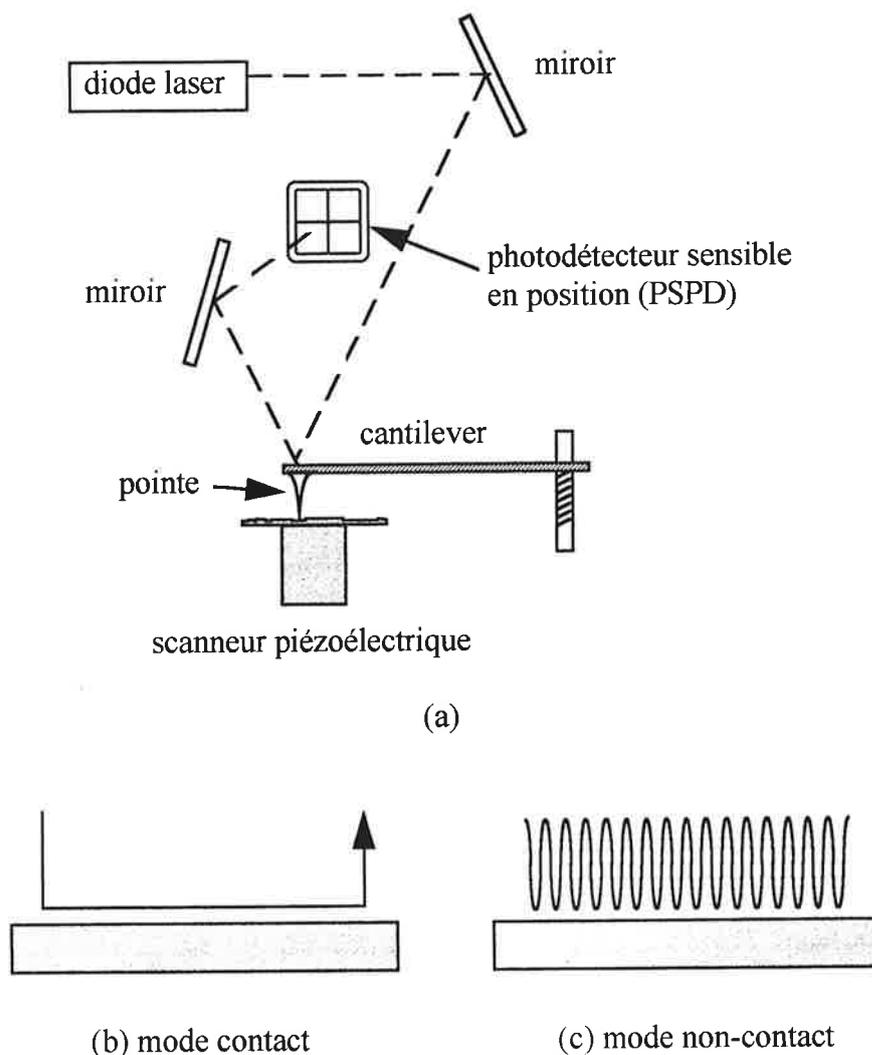


Figure II-10 Schéma de microscopie à force atomique (a) et Deux différents modes de l'AFM ((b) et (c))

Notre AFM fonctionne sous ultravide ( $10^{-9}$  mbar). L'imagerie est obtenue en maintenant l'amplitude de vibration du cantilever constante, et en asservissant la distance pointe/échantillon à une fréquence de vibration donnée à l'aide d'une céramique piézo-électrique.

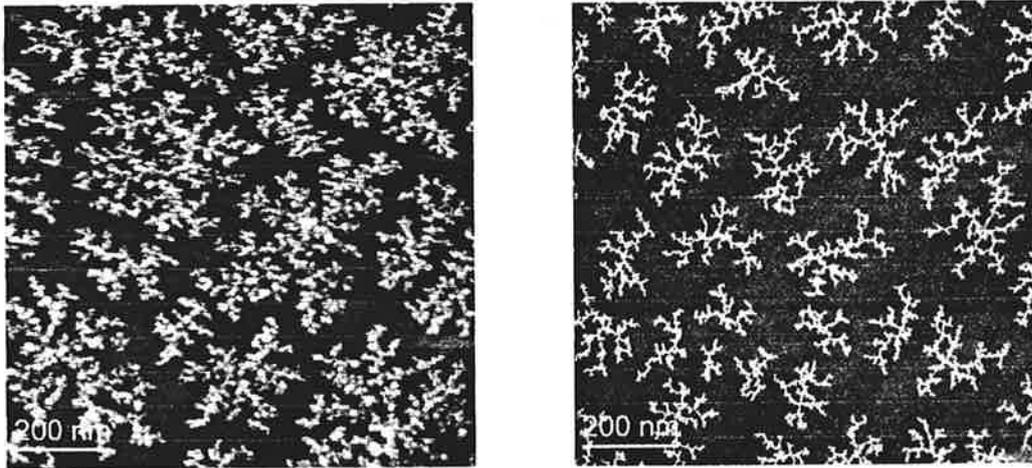
#### II-4-3 Comparaisons entre STEM et AFM

Il y a plusieurs raisons pour utiliser deux différents types de microscopie, STEM et AFM. Pour le STEM, nous sommes obligés de préparer des échantillons très minces ( $< 100$  nm) et de passer les échantillons à l'air pour les transférer au STEM après le dépôt. Il y a donc des problèmes de préparation des échantillons et d'oxydation. S'il existe des effets importants d'oxydation sur les échantillons, le STEM n'est pas avantageux. Mais si les

effets restent limités, le STEM est très avantageux à cause de sa résolution excellente (jusqu'à 0.5 nm) et des possibilités d'imagerie qualitative qu'il offre.

Pour l'AFM en mode non-contact, la résolution est moins bonne que le STEM à cause de l'effet de convolution de la forme de la pointe et de son éloignement sur l'image (~ 10 nm). Mais il n'est pas nécessaire d'utiliser un substrat très mince et il fonctionne sous ultravide. Pour les analyses microscopiques où l'oxydation doit être strictement évitée, l'AFM est donc indispensable.

Pour convaincre des similitudes et différences entre les deux types d'observations microscopiques, nous présentons deux images obtenues avec les différents microscopes sur des échantillons ayant subi exactement les mêmes étapes de traitement avant et au cours du dépôt (Figure II-8). Il est évident que la résolution du STEM est meilleure que celle de l'AFM en mode non-contact. Par conséquent, il nous semble raisonnable de supposer dans la suite de ce travail que le transfert à l'air ne modifie pas sensiblement la morphologie des îlots déposés.



(a) image de l'AFM en mode non-contact (b) image du STEM en mode HADF

Figure II-11 Comparaison des images du STEM et de l'AFM en mode non-contact

## II-5 Analyses des images

Au cours de ce travail, près de mille images ont été enregistrées. Ces images sont des fonctions scalaires ou vectorielles sur un espace bidimensionnel. Afin d'en examiner les propriétés structurales et morphologiques de l'échantillon qu'elles contiennent, nous avons été amenés à utiliser et développer des méthodes d'analyse d'images appropriées pour effectuer des mesures sur un nombre d'objets pouvant dépasser le million.

Dans cette section, nous présentons la conception de l'image digitalisée directement acquise avec les microscopes que nous avons utilisés, les diverses techniques utiles de filtrages pour supprimer les bruits et une méthode d'identification des objets sur l'image. Enfin, une méthode de mesure de la taille des îlots sur l'image du STEM en mode HADF sera exposée.

### II-5-1 Digitalisation de l'image

Dans la réalité l'image que l'on voit est une fonction continue  $g(\vec{r})$ . La digitalisation de l'image est une transformation d'une fonction continue vers une fonction discrète. Chaque élément de la fonction discrète est appelé pixel. Le détail de la digitalisation dépend du détail d'échantillonnage des pixels. Nous présentons le principe de digitalisation en le reliant au principe de l'obtention des images du STEM.

Considérons la fonction gaussienne suivante :

$$K(x, y) = \frac{\sigma}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{\sigma^2}\right) \quad (\text{II-19})$$

L'intensité de la sonde du STEM en fonction de la position s'exprime par une fonction semblable à l'équation (II-19) (voir la Figure II-6). La valeur de  $\sigma$  indique la taille de la sonde et détermine la résolution de l'image. Le signal du détecteur en mode HADF est proportionnel au nombre d'électrons diffusés dans l'angle solide du détecteur. La convolution du signal local par le kernel du type ci-dessus est directement liée à sa valeur mesurée en ce point. Pendant le temps d'acquisition d'un pixel  $\Delta t$  le détecteur collecte le signal et le met en mémoire ainsi que la position de balayage de la sonde. Ensuite la sonde se déplace vers la position suivante pour finalement acquérir l'image.

D'une manière générale, la formule mathématique qui donne la valeur de l'intensité mesurée à la position  $(j, k)$  s'écrit

$$f(j, k) = A \iint g(x, y) K(x - j\Delta x, y - k\Delta y) dx dy + B \quad (\text{II-20})$$

où  $j$  et  $k$  sont des nombres entiers et  $\Delta x$  et  $\Delta y$  sont les intervalles d'échantillonnage. Les coefficients  $A$  et  $B$  dépendent des propriétés de composition locale de l'image, du gain et du décalage (*offset*) de l'appareil de capture. La transformation depuis les valeurs continues de la fonction d'image et leurs digitaux est appelée **quantisation**.

## II-5-2 Bruits et leur suppression

Des bruits aléatoires dégradent l'image apportant une difficulté pour leur analyse. Normalement ces bruits se produisent pendant le capture de l'image ou sa transmission. Les bruits que l'on rencontre le plus souvent dans les images microscopiques sont les bruits additifs et multiplicatifs. En terme de dépendance sur l'intensité des signaux originaux, les deux types de bruits sont décrit par les équations suivantes :

$$f(x, y) = g(x, y) + v(x, y) \quad (\text{II-21-a})$$

$$f(x, y) = g(x, y)[1 + v(x, y)] \quad (\text{II-21-b})$$

où  $g$  est l'image originale et  $v$  est le bruit.

Quelques méthodes de filtrage permettent la suppression des bruits aléatoires ou d'autres petites fluctuations sur l'image. Nous présentons trois méthodes de filtrage parmi les plus utilisées : filtre par moyennage, filtre médiane et filtre passe bas [4, 5].

Considérons les bruits aléatoires  $v$  dont la valeur moyenne est zéro et la déviation standard  $\sigma$  et supposons qu'on peut acquérir plusieurs images sur la même scène. Le résultat du moyennage sur un même pixel  $g_1, g_2, \dots, g_n$  de  $n$  images avec les valeurs de leurs bruits  $v_1, v_2, \dots, v_n$  est donné par :

$$\frac{g_1 + \dots + g_n}{n} + \frac{v_1 + \dots + v_n}{n} \quad (\text{II-22})$$

Le deuxième terme devient donc une variable aléatoire dont la valeur moyenne est zéro et la déviation standard  $\sigma/\sqrt{n}$ . Autrement dit, le rapport entre les valeurs du bruit et du pixel diminue. C'est pourquoi la qualité de l'image du STEM est meilleure pour les temps d'acquisition longs.

Pour une seule image, le moyennage s'effectue sur des pixels voisins (filtrage par moyennage). Les résultats sont acceptables pour des bruits plus petits que les petits objets intéressants dans l'image.

Considérons maintenant la transformation linéaire d'une image  $g(m, n)$  définie par l'équation suivante;

$$f(j, k) = \sum_{(m, n) \in \Omega} h(j - m, k - n)g(m, n) \quad (\text{II-23})$$

où  $\Omega$  est un ensemble de voisins. L'équation (II-23) est équivalente à la convolution discrète des pixels  $g(m, n)$  par un kernel  $h(m, n)$  et le kernel  $h$  est appelé le masque de convolution. On utilise souvent la dimension de  $\Omega$  comme  $3 \times 3, 5 \times 5$ , etc.

Le filtrage par moyennage est une transformation linéaire. Le filtre par moyennage s'effectue en remplaçant la valeur du pixel par la valeur moyenne des pixels voisins. Dans la plupart des cas on utilise un des masques suivants :

$$h = \frac{1}{9} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}, \quad h = \frac{1}{10} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}, \quad h = \frac{1}{16} \begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 4 & 2 \\ 1 & 2 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{II-24})$$

Par rapport au premier masque, le deuxième et le troisième masque dans (II-24) sont utilisés pour mieux conserver une prépondérance du pixel du centre et pour éliminer les bruits avec une distribution gaussienne.

Le filtre par moyennage est efficace pour éliminer le bruit impulsif (ou bruit de grenaille) et la dégradation à petite échelle, mais il pose un problème pour les bords abrupts; ce filtre a tendance à lisser les objets en forme de marche.

L'idée du filtre médian est de remplacer la valeur du pixel par la valeur médiane des pixels voisins. Par rapport au filtre par moyennage le lissage des bords abrupts est plus petit et on peut l'appliquer itérativement. Le filtre médian est un cas spécial de filtre de rang (*rank filter*) qui sera présenté à la section suivante.

Le filtre passe bas utilise la manipulation des pixels dans l'espace de Fourier. Considérons la transformation de Fourier discrète de l'image :

$$F(u, v) = \sum_j \sum_k e^{i2\pi(ju/N_1 + kv/N_2)} f(j, k) \quad (\text{II-25})$$

où les coordonnées  $(u, v)$  sont appelées fréquences spatiales. Les pixels proches de l'origine,  $u = v = 0$ , contiennent les informations sur les fluctuations à basse fréquence, et les pixels loin de l'origine celles à haute fréquence. En supprimant ou diminuant une certaine partie des hautes fréquences on peut supprimer les bruits correspondants. Pour les bruits dont les fréquences ne sont pas suffisamment hautes comparées à celle des objets intéressants, ce filtre n'est pas efficace. Un choix adéquat de la région de suppression est nécessaire. La Figure II-12 montre les étapes de l'application du filtre passe bas sur une courbe avec des bruits aléatoires. On peut étendre ce type de filtre aux filtres passe haut et passe bande. Ceux-ci présentent un intérêt moindre dans nos traitements d'images.

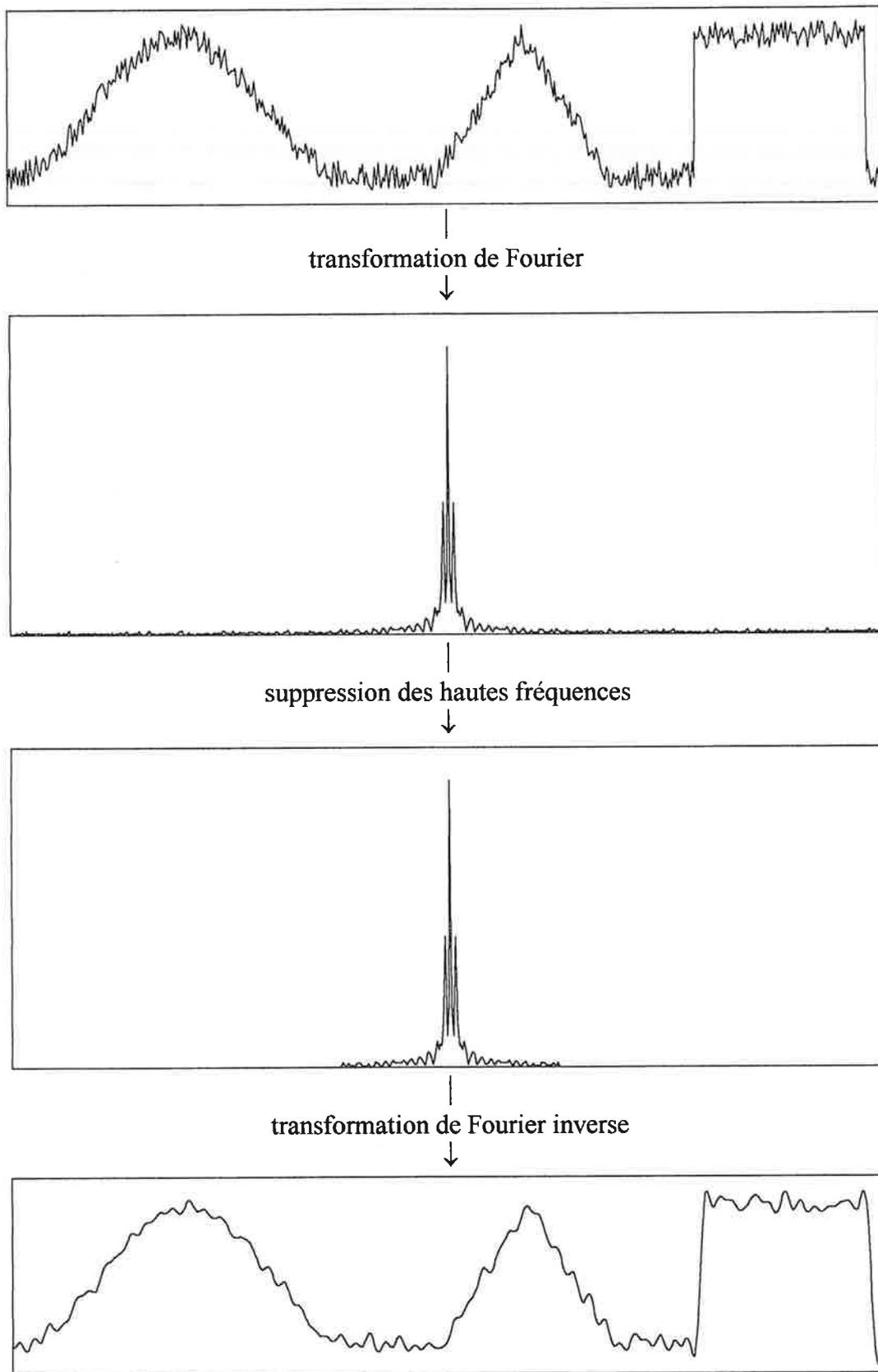


Figure II-12 L'application du filtre passe bas sur une courbe avec des bruits aléatoires

### II-5-3 Filtre de rang (*rank filter*)

L'idée de filtre de rang est de remplacer le pixel par un pixel spécifiquement choisi dans le tableau des valeurs des pixels voisins triés. Le filtre médian est une possibilité; une autre possibilité est de remplacer par le pixel de valeur maximale ou minimale, définissant une généralisation des opérations de dilatation et d'érosion. La Figure II-13 montre le schéma de ces trois différentes possibilités de filtre de rang avec 8 pixels voisins : dans la théorie de morphologie mathématique, la dilatation et l'érosion sont définies d'une manière plus abstraite [4].

La dilatation est utilisée afin d'éliminer les petits trous dans les objets et les petits détails des contours. Elle augmente la taille de l'objet. L'érosion élimine les objets de largeur égale à un. Elle décompose les objets complexes en objets plus simples et en diminue la taille. Pour conserver la taille originale de l'objet on utilise une combinaison de dilatations et d'érosions; une érosion suivie par une dilatation est appelée l'ouverture et une dilatation suivie par une érosion est appelée la fermeture. L'ouverture et la fermeture sont utiles afin d'éliminer les détails de l'image qui sont suffisamment plus petits que l'élément structurel global.

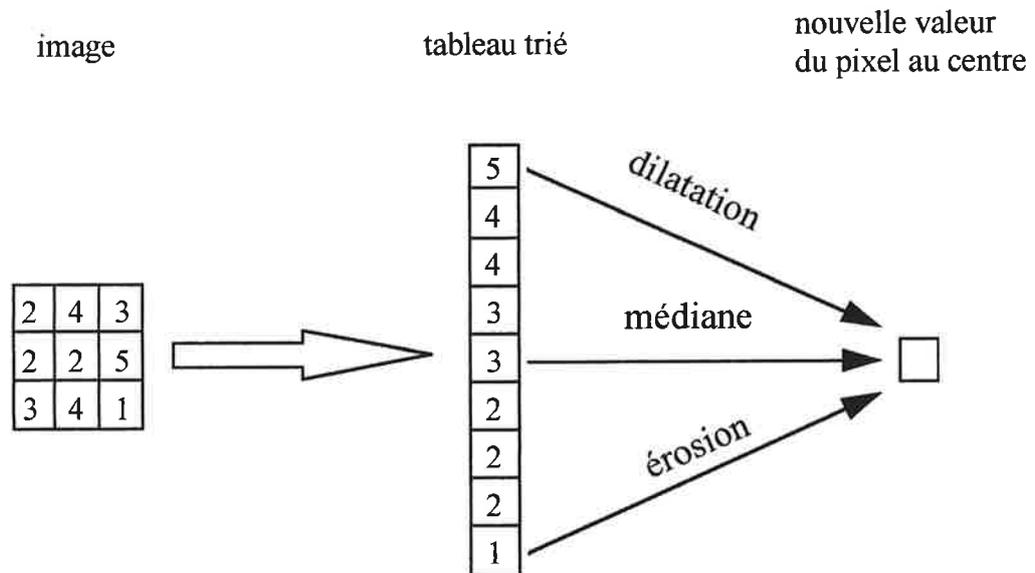


Figure II-13 Quelques possibilités de filtre de rang

### II-5-4 Identification des objets

L'identification des objets est indispensable pour automatiser les procédures qui traitent des propriétés géométriques et structurelles des objets dans une image [4]. Supposons que l'image,  $R$ , est composée de  $m$  régions disjointes,  $R_i$ . Plus généralement, l'image  $R$  est composée des objets et du fond.

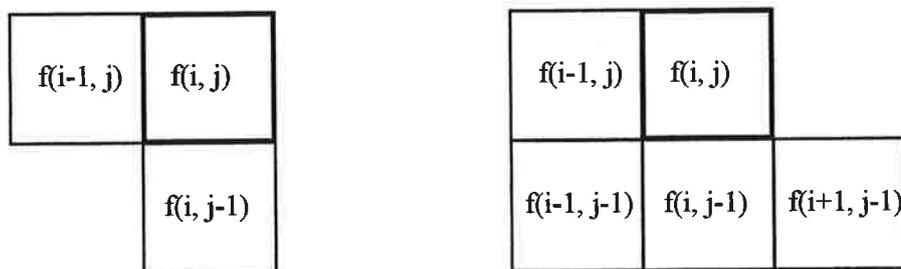
$$\bigcup_{i=1, i \neq b}^m R_i = R_b^c \quad (\text{II-26})$$

où  $R_b^c$  est l'ensemble complément,  $R_b$  est le fond, et les autres régions sont les objets.

Le but de l'identification des objets est de séparer les régions et mettre des étiquettes uniques pour chaque région de l'objet. Nous présentons la méthode utilisée pour nos analyses [4]. L'algorithme est le suivant (voir la Figure II-15 pour un exemple);

- (1) Remplacer les valeurs des pixels par 0 pour les pixels qui appartiennent au fond, et par 1 pour les pixels des objets; c'est la segmentation
- (2) On balaye l'image ligne par ligne et pour chaque pixel non-nul on procède comme suit :
  - Si tous les voisins (voir la Figure II-14) déjà comptés ont la valeur du fond (0) on remplace le pixel par une nouvelle valeur non-nulle (au départ 2 puis 3 puis 4...).
  - Si tous les voisins ont la même valeur non-nulle on remplace le pixel par cette valeur.
  - Si les valeurs des voisins sont différentes on remplace le pixel par une des valeurs non-nulle des voisins. On sauvegarde la paire des différentes valeurs des voisins. On considère que ces deux valeurs sont équivalentes (paire équivalente).
- (3) On balaye l'image une deuxième fois et on remplace chaque pixel par la valeur équivalente la plus basse dans le tableau des paires équivalentes.

Normalement la binarisation par seuillage est utilisée pour la segmentation. Différentes méthodes de seuillage donnent différents résultats. S'il y a du bruit sur l'image ou si l'image est corrompue, il faut faire un pré-traitement, par exemple un filtrage ou une restauration d'image.



(a) connectivité à 4 voisins

(b) connectivité à 8 voisins

Figure II-14 Différentes connectivité de voisins

Pour la deuxième étape le nombre de voisins varie selon la condition de voisinage appliquée. Quand on considère les voisins les plus proches, il y a quatre pixels à considérer et cette condition est appelée connectivité à 4 voisins. Par contre quand on considère les voisins jusqu'aux deuxièmes plus proches, il y a huit voisins à considérer et elle est appelée connectivité à 8 voisins.

L'image originale et la nouvelle image étiquetée après identification des objets sont utilisées pour une analyse où la classification (ou une autre interprétation des objets) est faite.

La Figure II-15 montre la procédure schématique de l'identification des objets. Avec différentes suppositions de connectivité nous avons obtenu différents résultats.

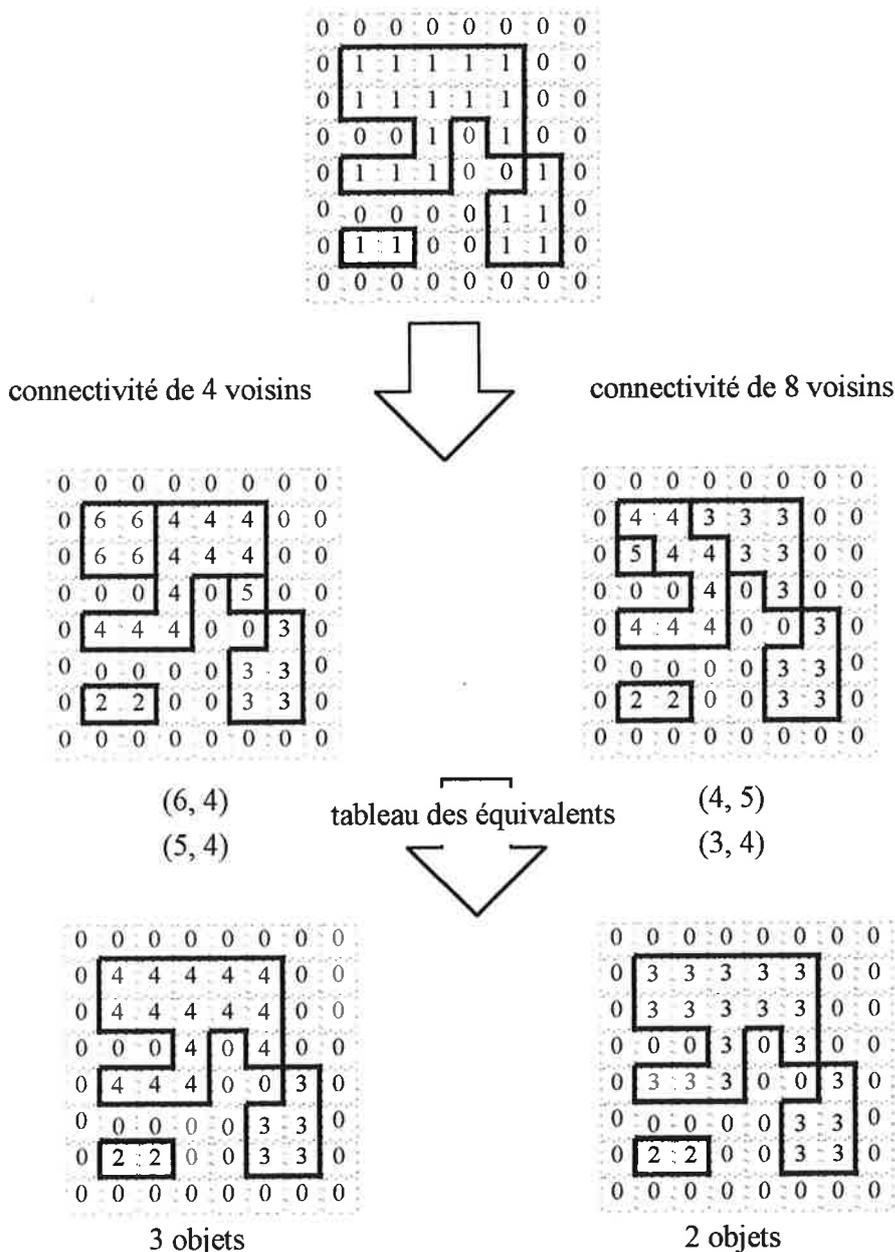


Figure II-15 Identification des objets suivant les deux connectivités

### II-5-5 Méthode de mesure de la taille des îlots

La méthode conventionnelle de mesure de la taille des îlots est basée sur la mesure de la surface ou du diamètre d'un objet correspondant à l'îlot sur une image binaire après une segmentation avec une méthode de seuillage (Figure II-16). Puisque l'image seuillée dépend de la méthode de seuillage, les résultats en dépendent aussi. De plus, la mesure de la taille des îlots sur une image binaire signifie qu'il n'y a aucune information sur la hauteur des îlots. Malgré tout, toutes les déterminations de distributions des tailles des îlots sur des couches minces sont effectuées avec ce type de méthode. Quand on utilise la relation linéaire entre le nombre d'atomes et la valeur du signal d'un pixel sur les images du STEM en mode HADF (équation II-14), on peut surmonter les problèmes de la méthode conventionnelle et atteindre une meilleure précision.

Considérons un échantillon où il n'y a qu'un seul élément. C'est le cas si on a pris soin de soustraire un signal constant à l'image venant de la couche mince de carbone amorphe (Figure II-17, profils n° 4). Quand on suppose le flux d'électron  $I_e$  et le temps d'acquisition par pixel  $\Delta t$  constants, on peut transformer l'équation II-14 pour les images du STEM en mode HADF en une forme plus simplifiée :

$$N = cS \quad (\text{II-27})$$

où  $N$  est le nombre d'atomes sur un pixel,  $S$  est la valeur de signal et  $c$  est un coefficient valant  $c = 1/(\sigma I_e \Delta t A)$ .

La Figure II-17 montre un exemple de l'analyse sur l'image du dépôt d'agrégats de taille moyenne 150 atomes sur une couche mince de carbone amorphe d'épaisseur 40 nm. Nous avons choisi trois îlots de tailles différentes et une région qui ne contient pas d'îlots. en utilisant l'équation (II-27) nous avons ensuite calculé le nombre d'atomes d'antimoine pour chaque région: le détail de la détermination du coefficient  $c$  est décrit dans le chapitre IV. Quand on regard les profils bidimensionnels créés avec les données brutes de l'image originale, on trouve que les signaux du petit îlot de 90 atomes est identifiable sur les bruit de fond.

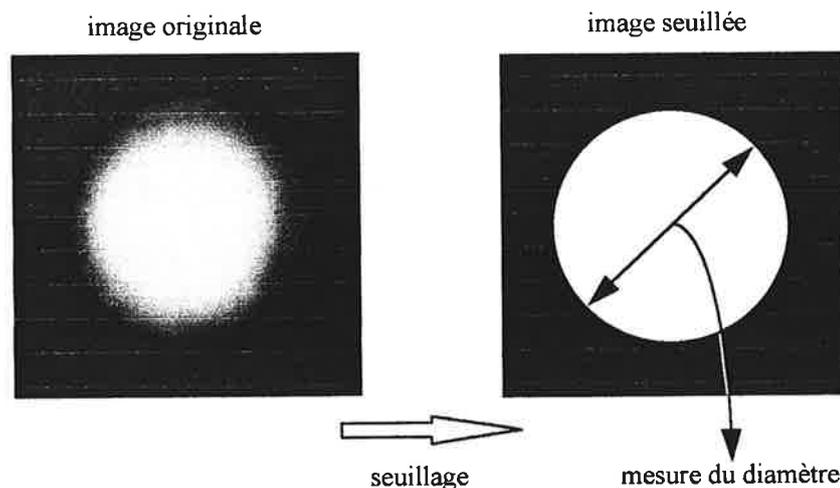


Figure II-16 Méthode conventionnelle de mesure de la taille des îlots.

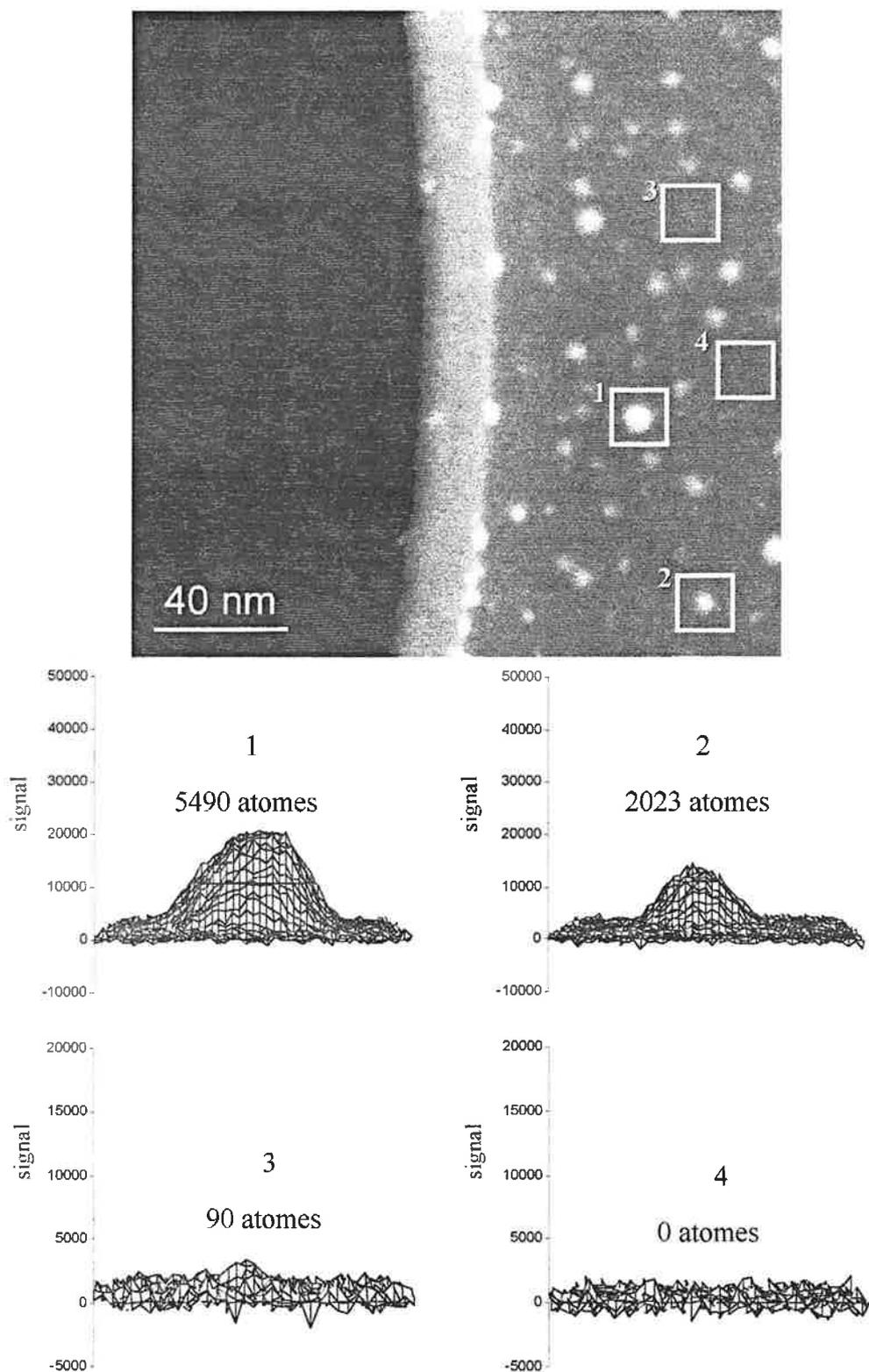


Figure II-17 Exemple de la détermination de tailles des îlots sur l'image du STEM issue du dépôt d'agrégats d'antimoine sur une couche mince de carbone amorphe

Quand on connaît la valeur de  $c$ , on peut calculer le nombre d'atomes des îlots en utilisant la somme des valeurs des pixels et l'équation (II-27). Mais quand il y a plusieurs îlots sur une image, la situation est plus compliquée et on a besoin d'un temps d'analyse plus long. Il faut donc un algorithme spécial pour automatiser les processus d'analyse.

Pour déduire la distribution de tailles des îlots nous avons développé une méthode spéciale d'analyse. Avec cette nouvelle méthode de mesure de la taille des îlots, nous avons réduit énormément le temps d'analyse (voir la Figure II-20). Les étapes sont les suivantes:

- (1) On prépare le masque pour l'image en mode HADF.
- (2) On compte et étiquette les objets sur l'image de masque.
- (3) On calcule la somme des signaux pour chaque objet de l'image de masque dans l'image réelle.
- (4) On transforme la somme des signaux en nombre d'atomes.

L'image de masque est une image binaire où la valeur du pixel sur les objets est 1 et celui du fond est 0 (segmentation). Puisque les bruits contenus dans l'image originale donne des effets inattendus de segmentation, nous avons d'abord appliqué un filtre médian ou un filtre passe bas sur l'image originale afin de les éliminer. Pour conserver les petits objets pendant la segmentation, un seuillage manuel a été utilisé. Puisque nous sommes les signaux dans un îlot par rapport au signal du fond, si l'objet sur l'image de masque est assez grand la somme des signaux n'est pas sensible à la méthode de seuillage (voir la Figure II-18). Pour augmenter la taille des objets sur l'image de masque nous avons utilisé une dilatation, décrite dans la section II-5-3.

Compter et étiqueter les objets sur l'image de masque est réalisé en utilisant la méthode d'identification des objets décrite dans la section II-5-4, et nous avons utilisé le modèle de connectivité de 8 voisins. L'image étiquetée est stockée en mémoire dans l'ordinateur.

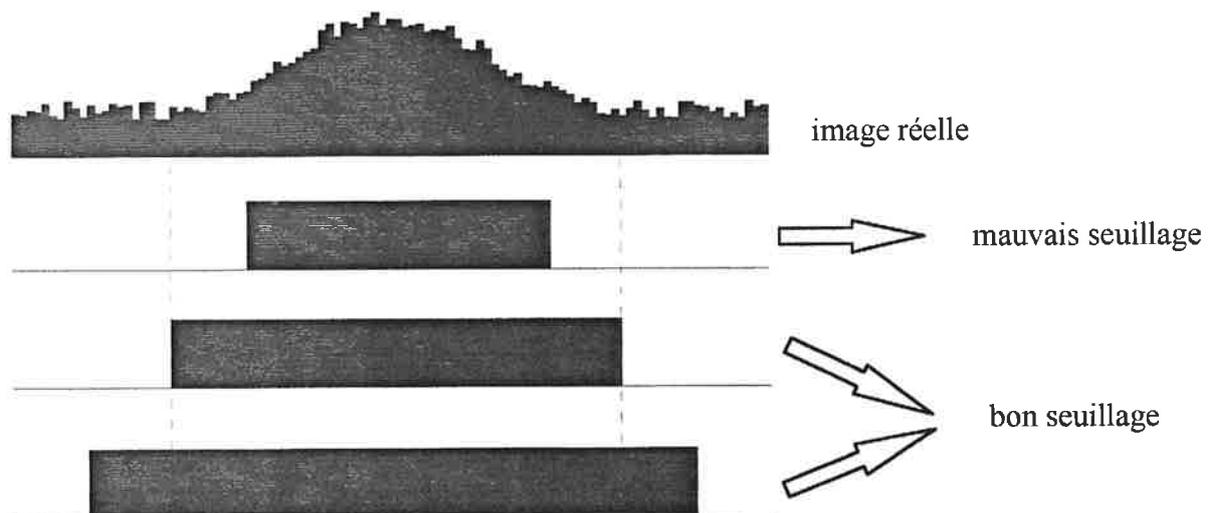


Figure II-18 Critère de seuillage; si on prend une valeur du seuil trop haute, l'objet sur l'image de masque ne contiendra pas tous les signaux.

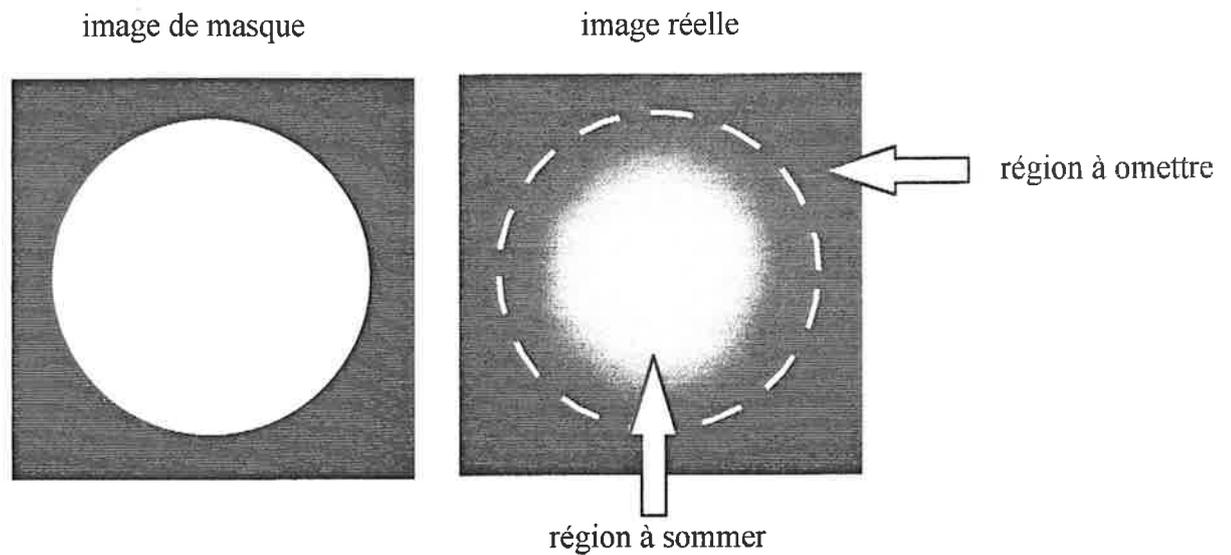


Figure II-19 La région à omettre et à sommer en comparant l'image de masque où tous les objets sont étiquetés.

Sommer les signaux pour chaque îlot se fait à l'aide de l'image étiquetée. En balayant l'image originale, si le pixel appartient à un des objets de l'image étiquetée nous ajoutons la valeur du pixel sur la somme des pixels de cet objet. Après un balayage nous obtenons le tableau des sommes des signaux pour chaque îlot (Figure II-19).

La transformation de la somme des signaux en nombre d'atomes est faite facilement par les multiplications du coefficient  $c$  dans l'équation (II-27) sur la somme des signaux.

Cette méthode est très rapide et permet par exemple de traiter 300 îlots en une dizaine de minutes.

La figure II-20 montre un exemple d'une application de cette nouvelle méthode de la mesure de taille des îlots sur une image réelle du dépôt d'agrégats d'antimoine sur une surface de carbone amorphe.

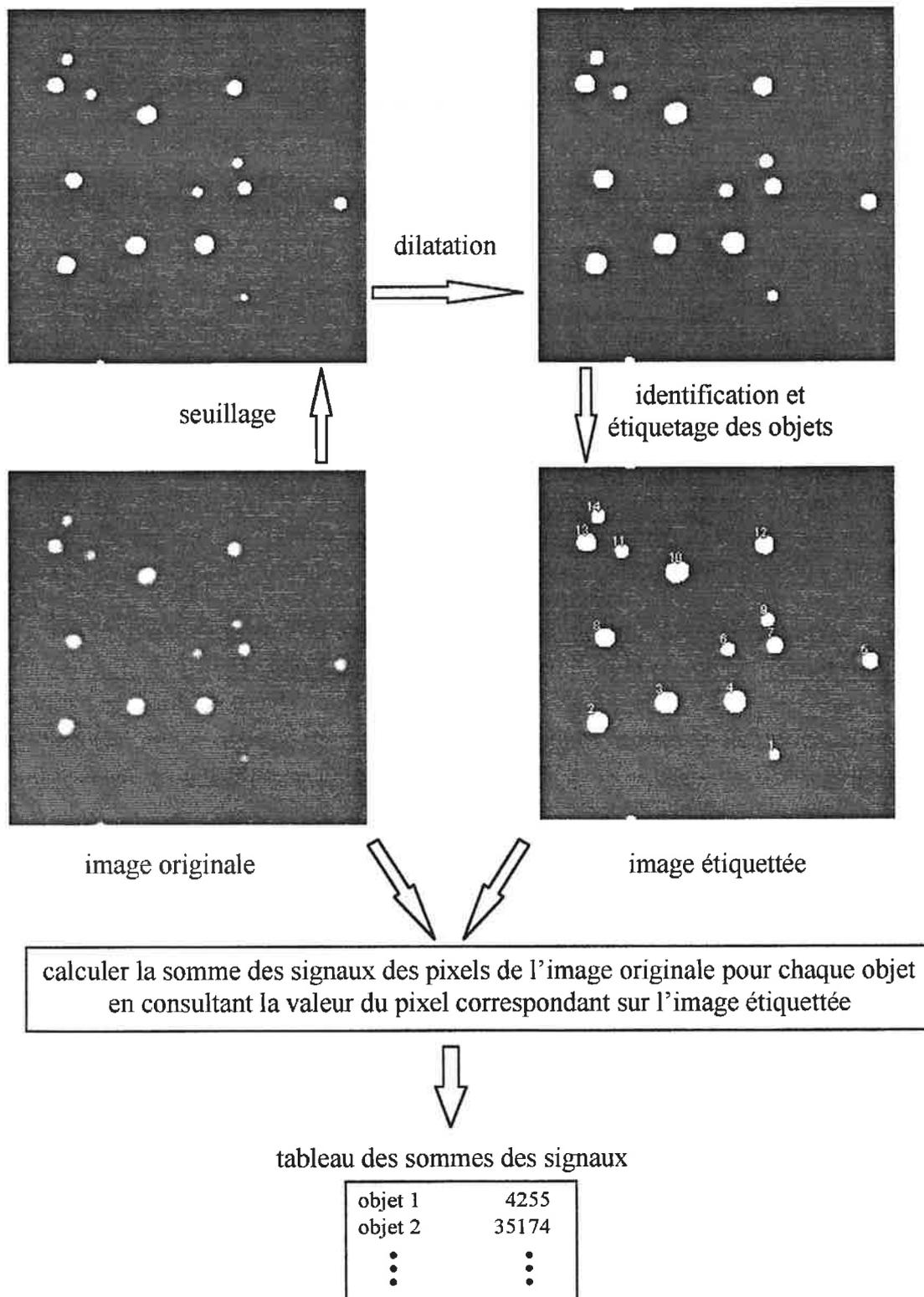


Figure II-20 Méthode de mesure de la taille des îlots sur une image du STEM en mode HADF

**Références**

- [1] K. Sattler, J. Muhlbach et L. Wöste  
- *Phys. Rev. Lett.* **45** 821 (1980)
- [2] W. C. Wiley et J. M. McLaren  
- *Rev. Sci. Inst.* **26**, 1150 (1955)
- [3] C. Mory et C. Colliex  
- *Ultramicroscopy* **28**, 339 (1989)
- [4] M. Sonka, V. Hlavac et R. Boyle  
- *Image Processing, Analysis and Machine Vision*, Chapman & Hall  
Computing (1993)
- [5] G. A. Baxes  
- *Digital Image Processing*, John Wiley & Sons, Inc. (1994)





### III. Dépôts d'agrégats d'antimoine sur le graphite

La surface de clivage (0001) du graphite constitue pour beaucoup d'expérimentateurs la surface modèle : parfaitement plane et inerte, elle est simplement préparée à l'air en utilisant du ruban adhésif. On obtient ainsi des terrasses de plusieurs milliers d'angström de largeur sans défauts. Les atomes dans un plan sont fortement liés et les plans ne sont liés entre eux que par une force de Van der Waals ; on peut s'attendre à ce que tout atome ou agrégat déposé n'ait donc qu'une faible interaction avec la surface. Cette faible interaction et cette absence de défauts sur de grandes échelles permet d'espérer l'observation de propriétés intrinsèques à l'espèce déposée sans "grande" perturbation par le substrat. Dans le cadre de ce travail, elle s'impose comme cas d'école pour étudier des formes de croissance d'objets à l'échelle du nanomètre en fonction de la brique élémentaire, un agrégat dont la taille varie. Pour caricaturer, l'objet est libre de grandir sur une surface peu perturbante et isotrope.

La migration des espèces, par exemple la diffusion lors d'un mouvement brownien, est un des autres terrains de recherche. Le groupe de Lyon a été pionnier dans ce domaine [1] en se focalisant sur la diffusion, les concepts de nucléation et de croissance d'îlots. Leur taille, leur densité dépendent de paramètres expérimentaux, la couverture, le flux de matière incident, la température de la surface... L'utilisation de la simulation est indispensable pour relier ces observables à des données physiques intrinsèques au couple agrégat-surface, coefficient de diffusion, énergies d'activation ....[1].

Néanmoins, la dépendance en taille de ces formes de croissance n'avait que peu été étudiée et la structure interne des objets peu discutée.

La technique expérimentale employée est celle décrite dans le chapitre II. La distribution d'agrégats neutres d'antimoine produite par la source à condensation gazeuse est déposée sur une surface de graphite. La taille moyenne des agrégats avant dépôt est ajustée en modifiant la température du creuset et la composition des gaz porteurs. Le spectromètre de masse à temps de vol permet de contrôler leur distribution de masses. Il est utilisé avec une ionisation par laser à faible flux afin d'éviter la fragmentation des agrégats lors de l'ionisation. La Figure III-1 montre des distributions de masse d'agrégats d'antimoine obtenues dans différentes conditions.

Nous avons déposé des agrégats de différentes distributions de tailles sur des surfaces de graphite. Le vide dans la chambre de déposition est maintenu à  $10^{-8}$  mbar afin d'éviter toute oxydation. La spectroscopie XPS a permis de vérifier qu'il n'y a pas d'oxydation. Puisque l'énergie d'impact est de l'ordre de 0.05 eV par atome, qui est beaucoup plus petite que l'énergie de fragmentation d'un agrégat d'antimoine (1 ~ 2 eV) [2], nous pouvons considérer qu'il n'y a pas de fragmentation des agrégats lors du dépôt.

Les échantillons sont transférés sous ultravide vers l'AFM et observés en mode non-contact. Pour les analyses par le STEM, les feuilles de graphite sont clivées en les collant sur des grilles de cuivre puis transférées dans le microscope par l'intermédiaire d'une exposition à l'air.

La Figure III-2 montre deux images typiques obtenues en mode d'imagerie à fond noir annulaire (HADF) du STEM après dépôt d'agrégats d'antimoine de masse moyenne 500 et 150 atomes. La forme fractale des îlots y est clairement visible et la densité d'îlots est de l'ordre de  $10^9$  cm<sup>-2</sup>.

Dans ce chapitre nous étudierons la formation des îlots en fonction de la taille moyenne de la distribution des agrégats. Les résultats expérimentaux seront comparés à des modèles de croissance afin de comprendre les mécanismes responsables des morphologies observées.

Nous étudierons aussi la stabilité des objets fractals par augmentation de température, et comparerons les résultats expérimentaux avec une modèle de relaxation thermique de structures hors équilibre.

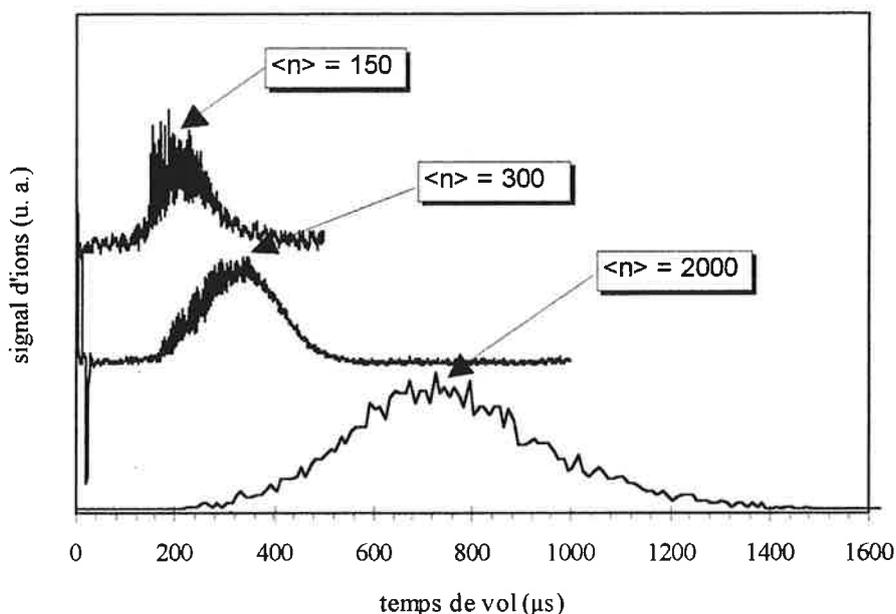


Figure III-1 Distributions en masse d'agrégats d'antimoine obtenus dans différentes conditions.

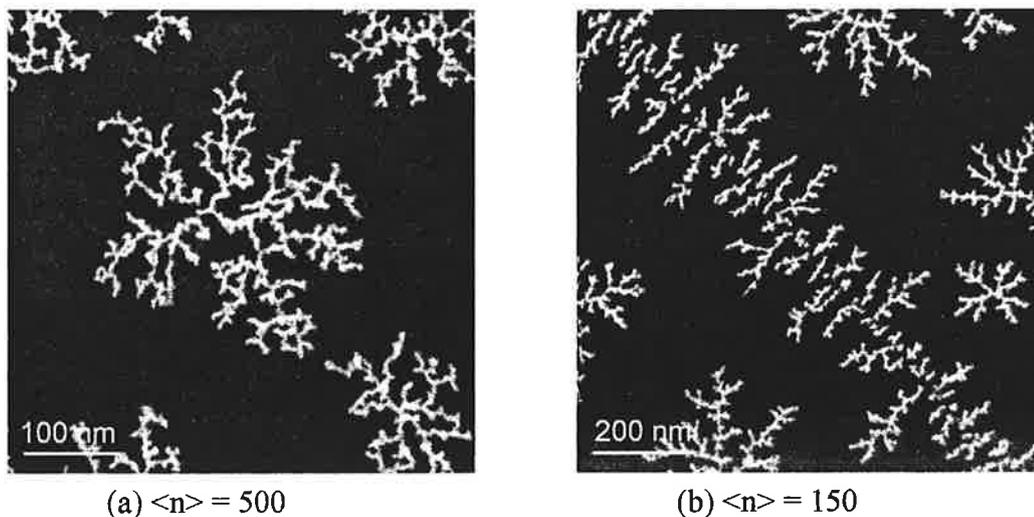


Figure III-2 Images de fond noir annulaire à grand angle (HADF) de dépôt des agrégats de taille moyenne 500 et 150 atomes sur une surface de graphite; pour l'image (b) la présence d'une marche perturbe la croissance.

### **III-1 Dépôt d'agrégats d'antimoine sur graphite en fonction de la taille d'agrégats déposés : résultats expérimentaux**

Cette section présente les résultats expérimentaux relatifs au dépôt d'agrégats d'antimoine sur des surfaces de graphite : les images obtenues par STEM en fonction de la taille des agrégats avant dépôt (III-1-1), les dépôts sur des surfaces de graphite avec différentes propretés (III-1-2) et la mesure des dimensions (III-1-3)

#### **III-1-1 Changement de la morphologie des îlots**

Les images en mode HADF du STEM regroupées dans la Figure III-3 montrent les morphologies des îlots d'antimoine pour différentes tailles moyennes d'agrégats avant dépôt [3]. Nous observons une croissance compacte (forme d'équilibre des îlots) pour le dépôt de tétramères et une croissance fractale (forme hors équilibre) pour les dépôts d'agrégats de taille moyenne au dessus de 150 atomes. L'image du dépôt d'agrégats de taille moyenne 90 atomes montre une morphologie intermédiaire entre la forme compacte et fractale. Puisque le signal d'un pixel de l'image est proportionnel à l'épaisseur de matière sur la surface, le changement de niveau des gris des pixels montre la structure tridimensionnelle à petite échelle de la croissance.

La largeur des bras est plus grande que le diamètre des agrégats déposés même pour le dépôt d'agrégats de taille moyenne 460 atomes. Cela signifie qu'il y a des restructurations locales pendant la croissance. La largeur des bras de l'objet fractal à partir du dépôt d'agrégats de taille moyenne 90 atomes est une fonction décroissante de la taille moyenne des agrégats déposés. Un mécanisme qui pourrait être responsable de la variation observée de la largeur des bras sera présenté dans la section III-2-4.

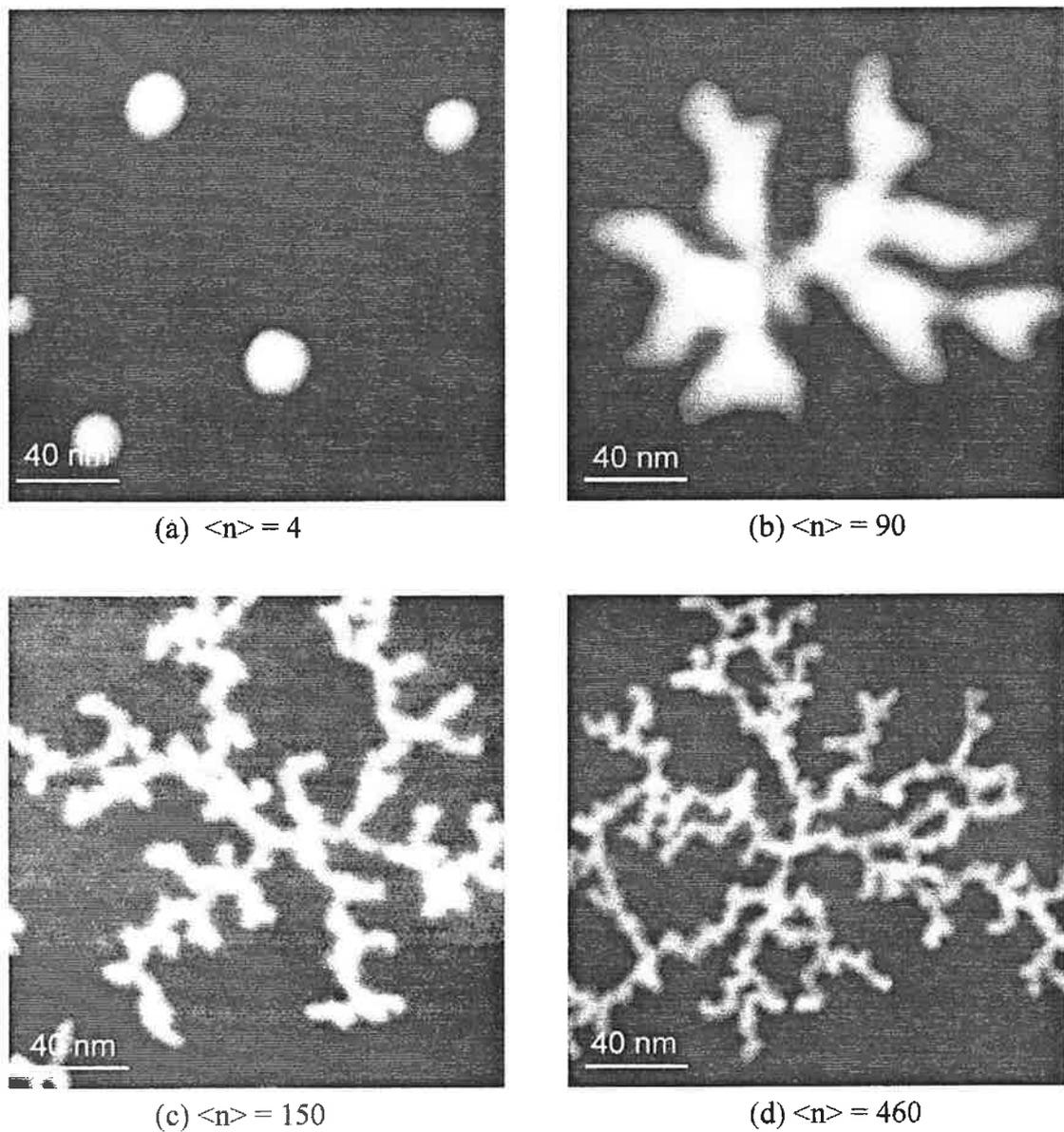


Figure III-3 Quatre images STEM de  $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$  - dépôt d'agrégats de taille moyenne (a)  $\langle n \rangle = 4$ , (b)  $\langle n \rangle = 90$ , (c)  $\langle n \rangle = 150$  et (d)  $\langle n \rangle = 460$

### III-1-2 Influence de la propreté de surface sur la morphologie de la croissance

Afin d'étudier l'influence de la propreté de surface sur la croissance fractale, nous avons utilisé des surfaces de graphites ayant subi différentes préparations. Les protocoles de préparation décrits au chapitre II-3 donnent des résultats différents sur la morphologie des îlots. La Figure III-4 montre trois images d'AFM en mode non-contact et la Figure III-5 montre cinq images de STEM de dépôt d'agrégats de taille moyenne 500 atomes sur des surfaces de graphite de différentes propretés.

La propreté de la surface modifie radicalement la morphologie des îlots. Au fur et à mesure que la surface est moins propre, on constate d'abord une augmentation de la densité d'îlots conservant une forme fractale, mais de plus faible taille. Pour les surfaces les plus contaminées nous n'observons plus de formes fractales de croissance mais seulement des îlots compacts, à la limite de résolution de l'AFM, mais des densités beaucoup plus élevées. Signalons que dans le cas de la cinquième image STEM (Figure III-5), la surface de graphite a subi une étuvage supplémentaire à 500°C, vraisemblablement responsable de la grand taille des fractals observés.

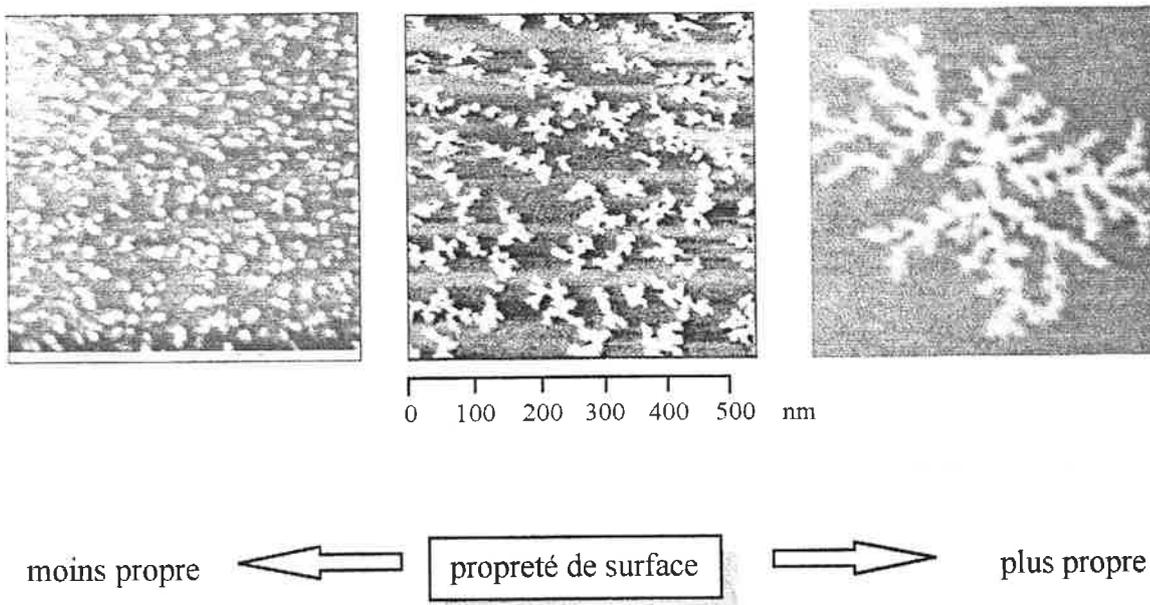


Figure III-4 Dépôt d'agrégats d'antimoine sur les surfaces de graphite de différentes propretés : images AFM en mode non-contact

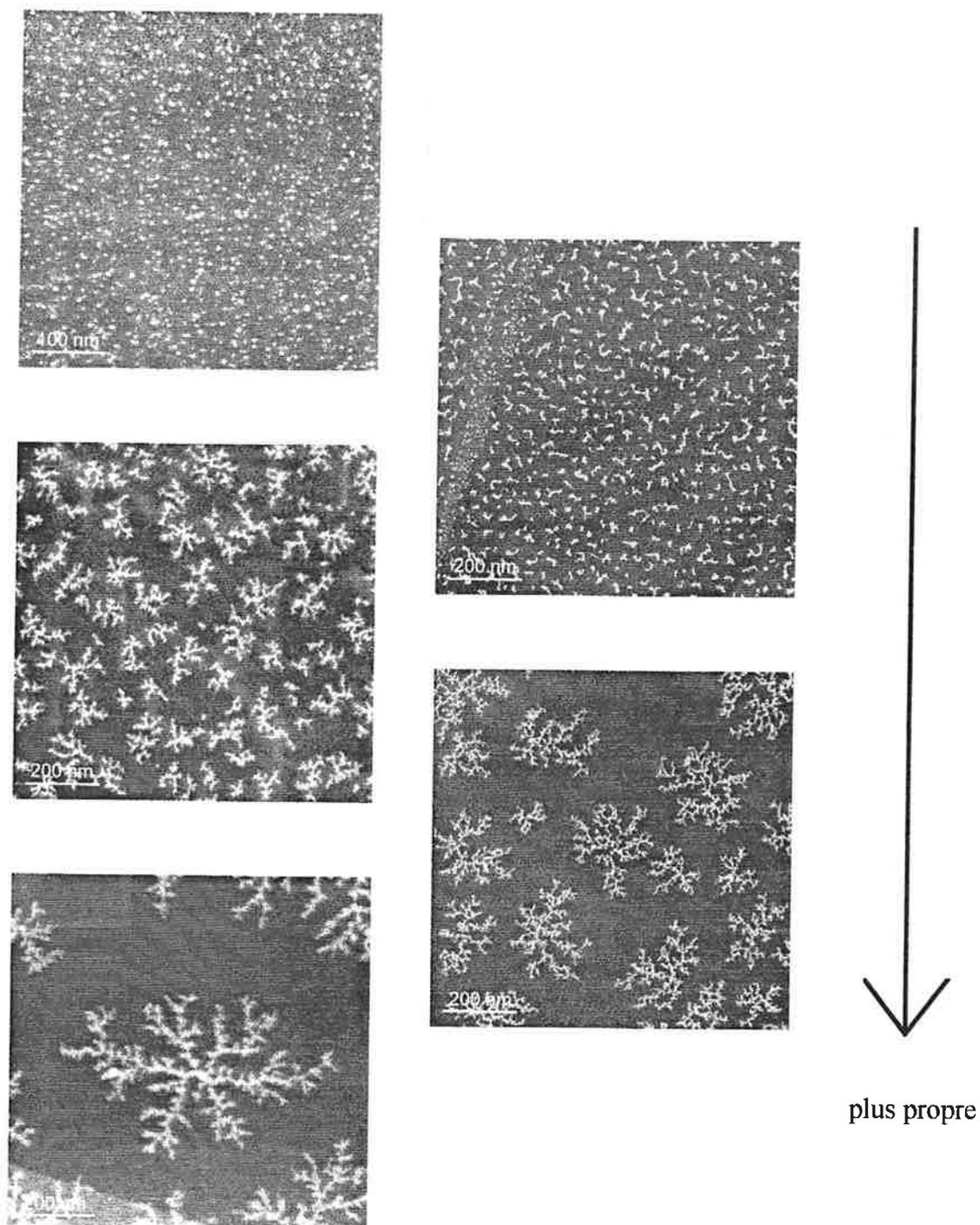


Figure III-5 Dépôt d'agrégats d'antimoine sur les surfaces de graphite de différentes propretés : images STEM en mode HADF

### III-1-3 Dimension fractale des objets observés lors du dépôt d'agrégats d'antimoine sur graphite

Nous avons mesuré la dimension fractale [3] pour les dépôts d'agrégats d'antimoine de différentes tailles moyennes avec une méthode qui utilise la relation d'échelle entre la masse et la taille des fractals (Annexe B-3). Le principe de la mesure et les propriétés des fractals sont présentés dans l'annexe A.

Nous avons enregistré les images STEM au grandissement 50000, où la largeur d'un pixel correspond à 3.9 nm. Pour cet grandissement, les images contiennent un nombre suffisant d'objets pour réduire l'erreur statistique lors de la détermination de la dimension fractale. Les étapes de la mesure de la dimension fractale sont les suivantes :

- (1) On isole chaque fractal dans l'image et on soustrait la composante du fond dû au carbone.
- (2) On mesure le rayon de gyration  $R_g$  et la masse  $M$ .
- (3) A partir du tableau des valeurs de  $R_g$  et  $M$  pour différents objets fractals après répétition des étapes (1) et (2), on effectue un ajustement aux moindres carrés avec une loi de type  $M(R_g) = \rho_0 R_g^D$  pour déduire la valeur de la dimension fractale  $D$ .

Les dimensions fractales obtenues sont  $1.63 \pm 0.14$  pour le dépôt d'agrégats de taille moyenne 150 atomes et  $1.65 \pm 0.09$  pour le dépôt d'agrégats de taille moyenne 600 atomes (Figures III-6 et 7). Ces valeurs seront comparées avec les valeurs de la dimension fractale prévues pour différents modes de croissance fractale, afin de déterminer le mode de croissance prévalent dans nos expériences (III-2-1).

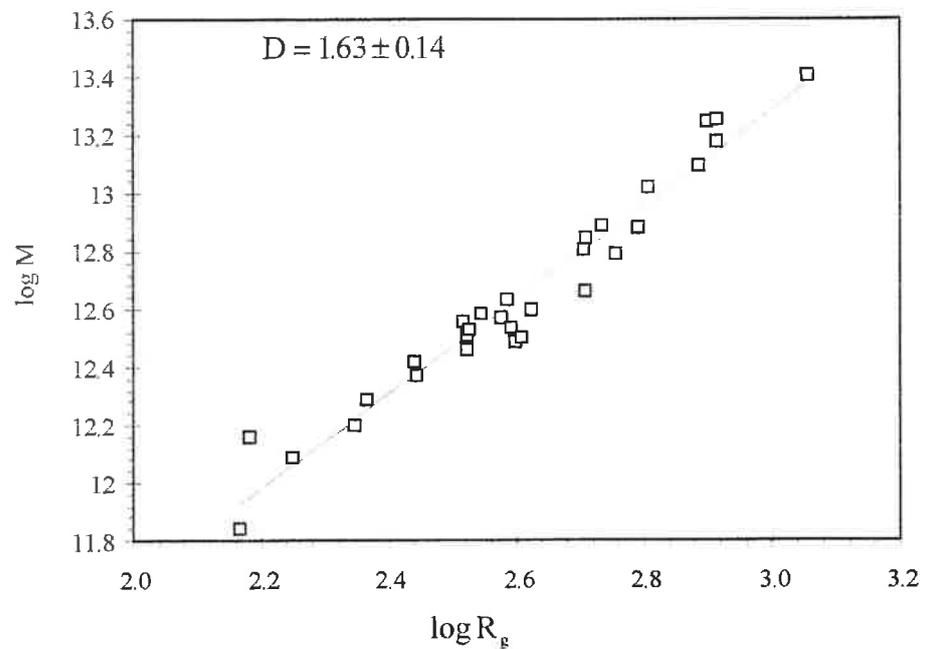
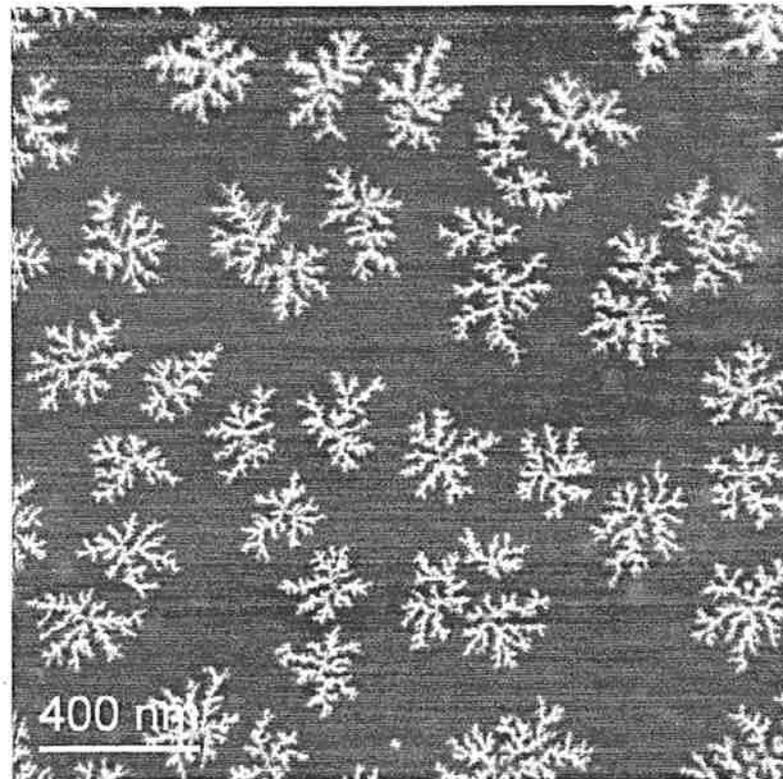


Figure III-6 Dimension fractale pour le dépôt d'agrégats d'antimoine dont la taille est centrée sur 150 atomes.

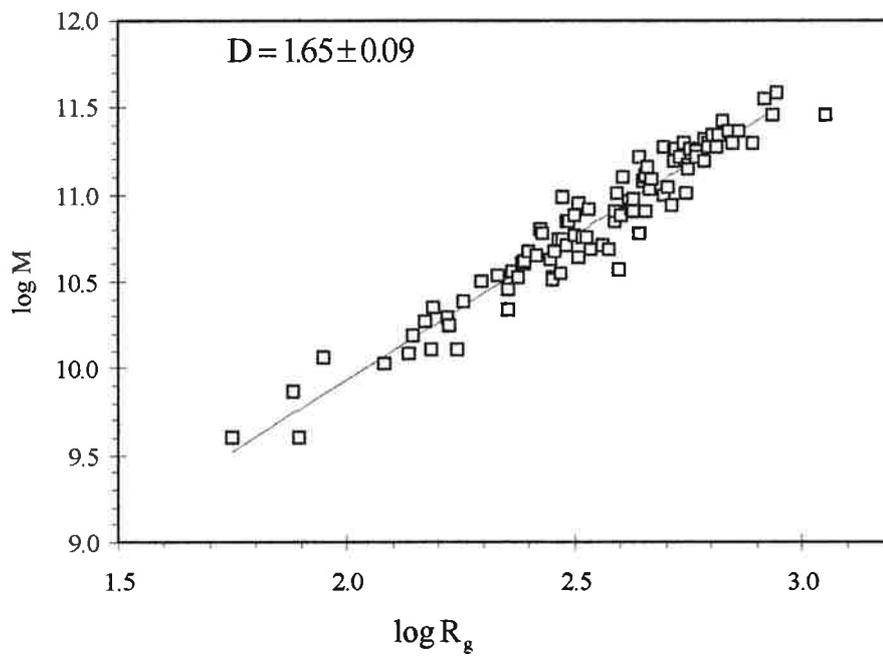
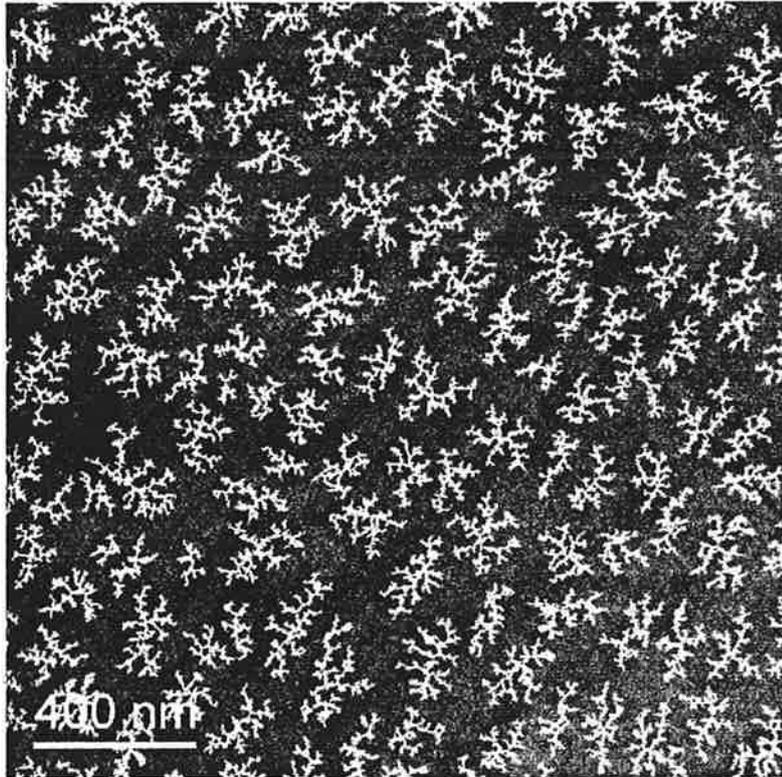


Figure III-7 Dimension fractale pour le dépôt d'agrégats d'antimoine dont la taille est centrée sur 600 atomes.

## III-2 Modèles de croissance fractale

Dans cette section nous étudions quelques modes de croissance afin de prouver que le modèle de l'agrégation limitée par diffusion [4] (DLA : *Diffusion Limited Aggregation*) explique nos résultats expérimentaux. Nous présentons aussi quelques modèles DLA modifiés [1] pour mieux comprendre deux aspects de la croissance fractale du dépôt d'agrégats : la mobilité des agrégats et leur restructuration locale lors de la croissance en îlots.

### III-2-1 Comparaison entre les différents modes de croissance

Les propriétés structurales et morphologiques des formes de croissance sont déterminées par le détail du mécanisme de croissance. Si on sait réaliser des simulations numériques pour différents modèles, cela s'avérera utile pour comprendre le mécanisme de croissance mis en jeu.

Nous rappelons pour commencer trois modes simples de croissance et les résultats des simulations correspondantes, afin d'identifier le mécanisme de croissance fractale valable nos résultats expérimentaux.

#### III-2-1-1 Modèle du dépôt aléatoire

Supposons que l'agrégat n'a pas de mobilité sur la surface et que l'interaction entre les agrégats est négligeable. La particule reste immobile à la position où elle est déposée sur la surface. Puisque la dimension latérale de l'échantillon que l'on peut explorer avec le STEM est au maximum de 3 mm de diamètre, ce qui est faible par rapport à la section du faisceau au niveau où le substrat est placé (30 mm de diamètre), on peut considérer que le dépôt est aléatoire du fait de l'homogénéité du flux incident au moment de l'impact.

L'image (a) de la Figure III-8 montre un schéma de mécanisme de dépôt aléatoire. A partir d'une position aléatoire, une particule est lâchée et se colle après avoir touché le sommet de la surface. L'image (b) montre un dépôt aléatoire d'un assez grand nombre de particules sur une ligne de 256 pixels. Le calcul a été effectué pour un ensemble de 50000 particules lâchées, et pour mieux visualiser les étapes de croissance, nous avons changé la couleur, toutes les 5000 particules. L'image présente une grande rugosité de la surface terminale.

Puisque la couverture des agrégats dans notre expérience est assez faible, nous avons fait une simulation de dépôt aléatoire sur une surface bidimensionnelle avec un nombre de particules assez faible, correspondant à un taux de couverture de 10 %. La Figure III-9 montre le résultat de la simulation. Nous n'avons pas observé de croissance fractale et la densité de particules est quasiment homogène. Le modèle de dépôt aléatoire ne correspond donc pas à nos résultats expérimentaux.

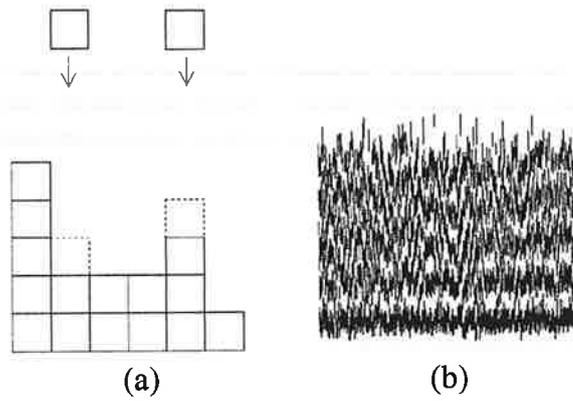


Figure III-8 Dépôts aléatoires; (a) mécanisme de dépôt aléatoire et (b) simulation avec 50000 particules sur une ligne de 256 pixels.

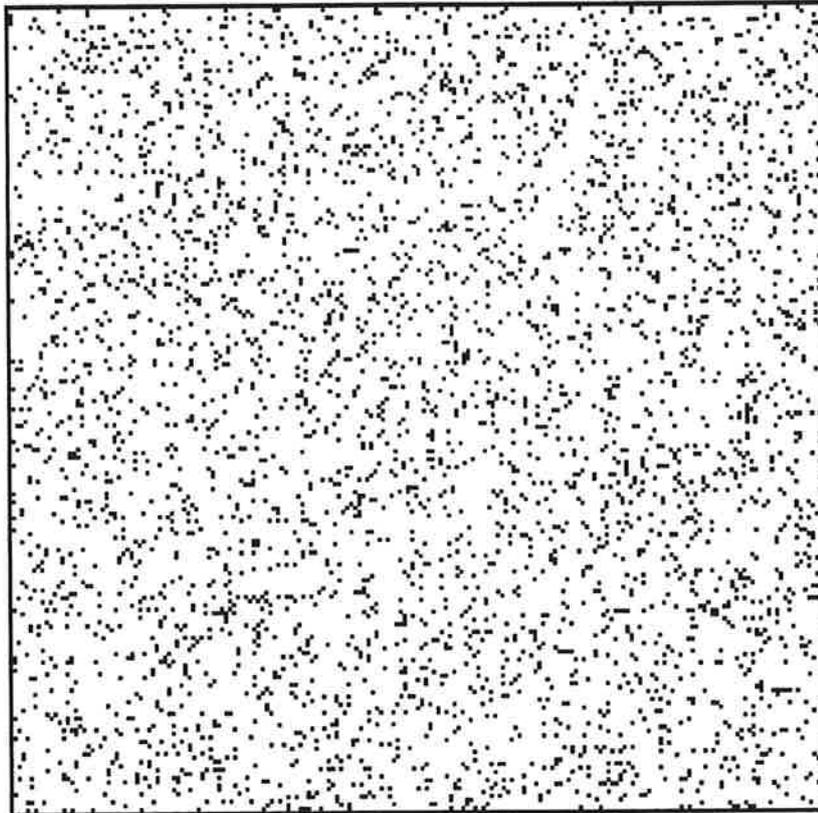


Figure III-9 Dépôt aléatoire de 4000 particules sur une surface bidimensionnelle de 200x200

### III-2-1-2 Modèle du dépôt balistique

Maintenant nous supposons que l'agrégat possède une mobilité sur la surface mais toujours un mouvement de trajectoire linéaire; autrement dit, le libre parcours moyen de diffusion sur la surface est suffisamment long. Nous supposons aussi que l'interaction entre les agrégats est assez forte pour qu'un agrégat se fixe irréversiblement dès qu'il en rencontre un autre. Nous ne considérons pas de restructuration. Dans ce cas là, le mode de croissance est appelé dépôt balistique [5].

L'image (a) de la Figure III-10 montre le schéma du mécanisme de dépôt balistique. Une particule suit une trajectoire linéaire et se colle dès qu'elle vient au contact d'une particule déjà collée. Les images (b) et (c) de la Figure III-10 montrent deux simulations typiques de dépôt balistique sur une ligne. Nous n'avons considéré qu'une seule direction pour les trajectoires linéaires (verticale à l'interface) mais deux conditions différentes de voisinage pour le critère de collage : collage : sur un des sites les plus proches seulement ou en considérant aussi les deuxièmes plus proches. Pour ces deux conditions de voisinage, nous avons obtenu des croissances fractales mais avec des densités différentes de particules.

Nous avons ensuite réalisé une simulation de dépôt balistique avec un germe de croissance. Cette fois, la trajectoire est rectiligne dans le plan de la surface; les conditions de collage restent identiques. Les étapes de simulation sont les suivantes :

- (1) On place une particule servant germe de nucléation au centre de la surface.
- (2) On choisit aléatoirement une position très éloignée de l'origine. A partir de cette position on lance une nouvelle particule suivant une trajectoire linéaire avec une direction aléatoirement choisie.

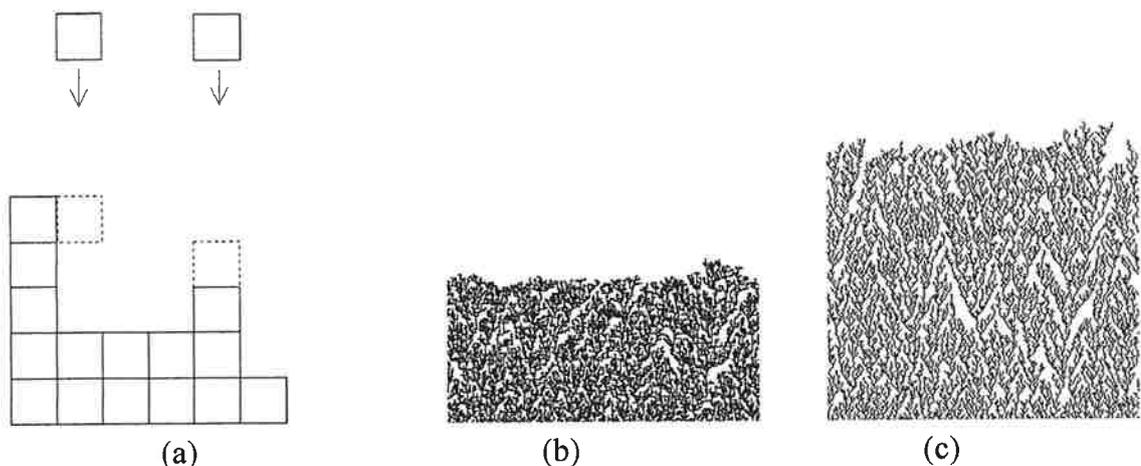
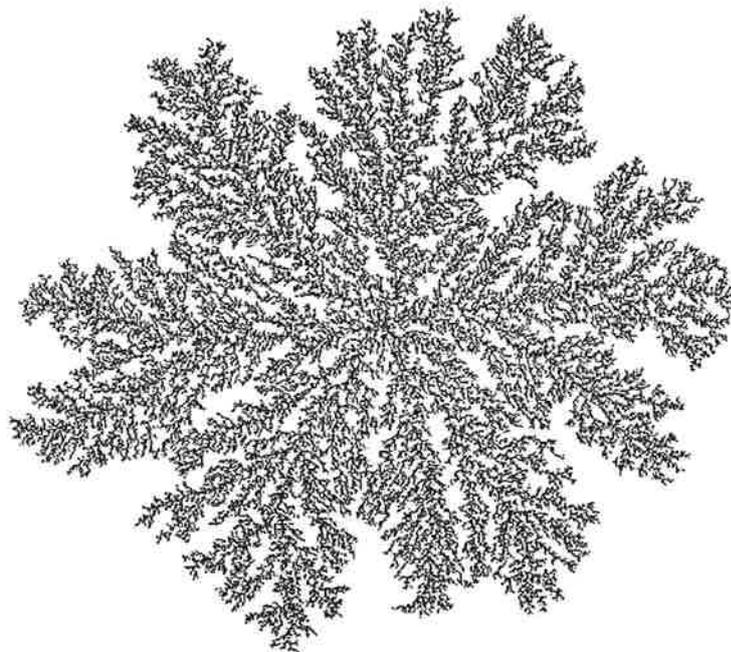


Figure III-10 Dépôts balistiques; (a) montre comment le dépôt balistique se réalise et (b) et (c) montrent des simulations avec 15000 particules sur une ligne de 256 pixels avec les sites de collages les plus proches seulement (b) ou incluant les seconds voisins (c). Nous n'avons considéré qu'une seule direction de trajectoire linéaire.

- (3) Pendant la trajectoire linéaire si la particule rencontre une autre particule elle s'y colle, sinon on la néglige.
- (4) On répète les étapes (2) et (3).

La Figure III-11 montre le résultat d'une telle simulation. Nous observons une croissance fractale pour laquelle la densité de particules est quasiment homogène. Par rapport au résultat expérimental, cette croissance fractale est plus compacte et présente davantage de branches (Figure III-11).



1100 R

Figure III-11 Une simulation de dépôt balistique avec 45000 particules

### II-2-1-3 Modèle de l'agrégation limitée par diffusion (DLA)

Quand nous supposons un processus diffusif sur la surface de dépôt au lieu de trajectoires linéaires dans le modèle du dépôt balistique, le mode de croissance devient l'agrégation limitée par diffusion [4]. L'image (a) de la Figure III-12 montre le schéma de ce mécanisme. Une particule suit un mouvement via une marche au hasard et se colle après avoir touché la surface ou bien une autre particule déjà collée. Une simulation typique de l'agrégation de diffusion limitée sur une ligne (Figure III-12 (b)) montre une croissance fractale, mais avec une forme moins compacte par rapport au dépôt balistique.

Nous avons aussi effectué une simulation bidimensionnelle de DLA avec un germe de croissance. Son algorithme est similaire à celui du dépôt balistique, mais le mouvement de trajectoire linéaire est remplacé par la marche au hasard. Les étapes de simulation sont suivantes :

- (1) On met une particule servant de germe de nucléation au centre.
- (2) On choisit aléatoirement une position très éloignée de l'origine. A partir de cette position une nouvelle particule commence à bouger en sautant à chaque fois d'une petite distance suivant une direction aléatoirement choisie.
- (3) Pendant la diffusion, si elle rencontre une autre particule elle s'y colle. Si elle dépasse une certaine valeur de distance à l'origine, on la considère perdue.
- (4) On répète les étapes (2) et (3).

L'image de la Figure III-13 montre une telle simulation de DLA avec 45000 particules. Ses formes et compacités sont très similaires à la forme de croissance de l'image expérimentale (a) dans la Figure III-2.

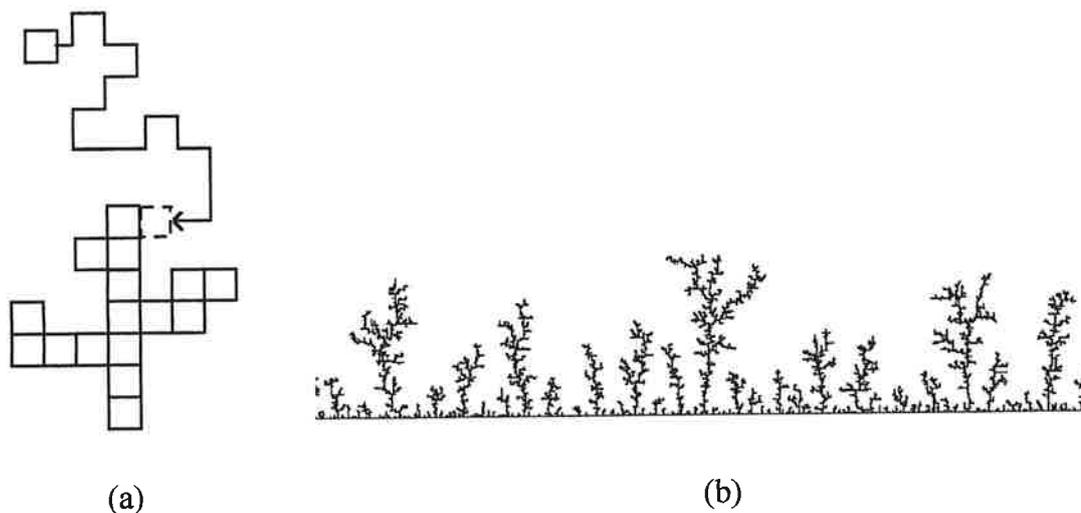


Figure III-12 Agrégation limitée par diffusion (DLA); (a) montre comment l'agrégation de diffusion limitée se réalise et (b) montre une simulation de 5000 particules sur une ligne de 512 pixels avec des sites de collages les plus proches seulement.

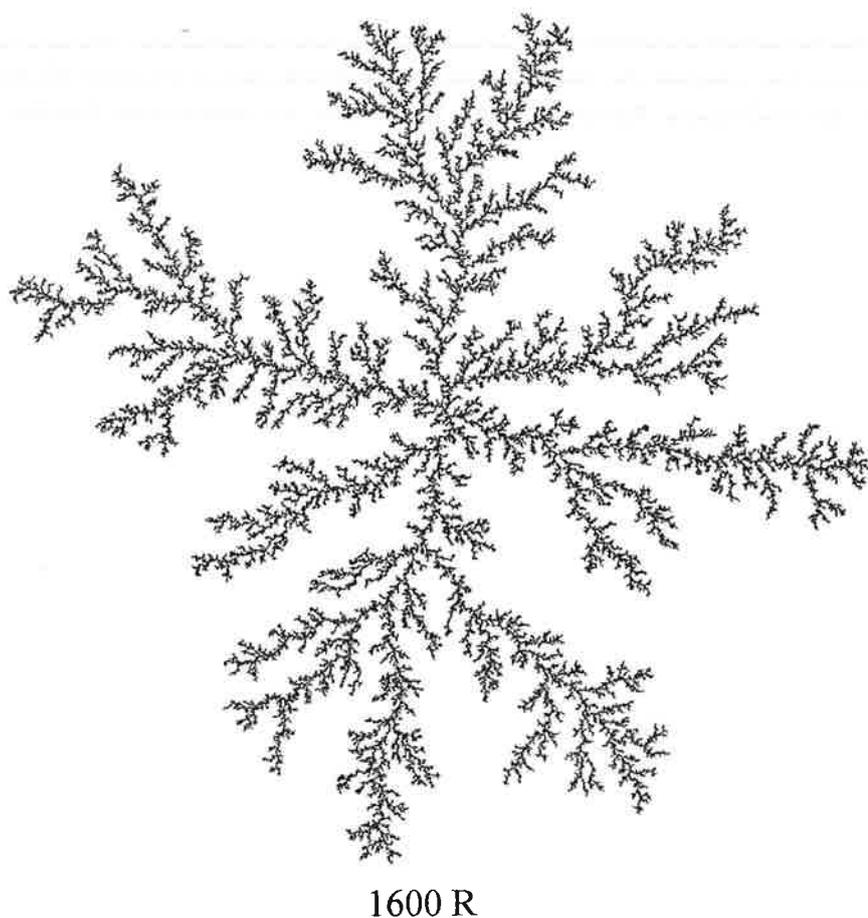


Figure III-13 Une simulation de croissance DLA (hors réseau) avec 45000 particules

### III-2-1-4 Critère de choix : la dimension fractale pour différents modèles de croissance fractale

Puisque le dépôt aléatoire ne conduit pas à une croissance fractale qui puisse être comparable avec les images de dépôts d'agrégats d'antimoine (Figure III-9), un des deux autres modes de croissance fractale, dépôt balistique ou agrégation limitée par diffusion, pourrait expliquer le mode de croissance dans nos expériences.

En comparant les compacités des objets fractals, la forme de l'agrégation limitée par diffusion limitée de la Figure III-13 se rapproche apparemment mieux de la forme de croissance de notre expérience (Figure III-2 (a)). Pour aller au delà de cette comparaison très qualitative, il est nécessaire de choisir un paramètre mesurable caractéristique des structures afin de confirmer le mode de croissance expérimentale. C'est la dimension fractale. Le principe et les propriétés des fractals sont présentés dans l'annexe A, et diverses méthodes de mesure de la dimension fractale sont rappelés dans l'annexe B.

La dimension fractale est une mesure de la répartition de la masse contenue dans un objet dans le plan et aussi de son degré de ramification. Ici, on utilise la notion intuitive et visuelle de "compacité" en rapport avec la dimension fractale. D. Bensimon et al. [5], ont simulé la croissance d'un fractal limité par la diffusion et fait varier la longueur de saut  $L$  en unité de diamètre de la particule diffusante et trouvé des géométries et des dimensions fractales différentes. Pour des grandes longueur de sauts, ils trouvent des objets compacts de dimension fractale  $D = 1.93 \pm 0.02$  et, par contre, la dimension fractale des agrégats DLA ( de l'ordre de 1.70 ) pour les faibles longueurs de saut.

Nous avons mesuré les dimensions fractales pour les objets fractals du dépôt balistique et de l'agrégation limitée par diffusion en utilisant la méthode de carrés concentriques (Annexe B-2 ). La valeur obtenue est de  $1.910 \pm 0.006$  pour le dépôt balistique ( pour lequel  $L$  est infini ) en accord avec les résultats de D. Bensimon et al.[5]. Cette valeur très proche de 2 traduit la grande compacité de l'objet qui est visible dans la figure III-11. Pour l'objet de la figure III-13, la dimension fractale vaut  $1.687 \pm 0.003$  qui est comparable avec 1.70 obtenue par les autres auteurs [6, 7]

Les valeurs de la dimension fractale obtenues expérimentalement sont de  $1.63 \pm 0.14$  pour le dépôt d'agrégats de taille moyenne 150 atomes et de  $1.65 \pm 0.09$  pour le dépôt d'agrégats de taille moyenne 600 atomes (III-1-3). Dans la limite de la barre d'erreurs, elles sont en accord satisfaisant avec les résultats de simulation du modèle DLA. Lorsqu'on autorise les fractals déjà formés à migrer plus ou moins vite [8], les dimensions fractales diminuent notablement ( $1.38 \pm 0.06$ ). La barre d'erreur de notre détermination de la dimension fractale nous permet de conclure qu'il n'y a pas de migration des objets formés sur la surface.

En conclusion, l'accord aussi bien visuel que quantitatif dans la valeur de la dimension fractale nous permet d'affirmer à ce stade que le processus responsable de la croissance de ces objets est la diffusion suivant un mouvement Brownien [9], que lorsque deux agrégats se rencontrent, il y a "nucléation", c'est-à-dire qu'ils s'arrêtent de diffuser et que les autres agrégats présents sur la surface font grossir les objets déjà formés. Ces constatations, déjà faites pour des agrégats d'antimoine d'une taille de 2500 atomes et des agrégats d'or déposés sur graphite [1], ont conduit leurs auteurs à étudier précisément la cinétique de la diffusion en considérant ces agrégats comme des super atomes.

En reprenant les idées développées alors, nous avons cherché à déduire de nos expériences le coefficient de diffusion en utilisant la simulation à partir de résultats de simulation.

### III-2-2 Affinement du modèle de croissance impliquant l'agrégation limitée par diffusion (DLA) et la restructuration

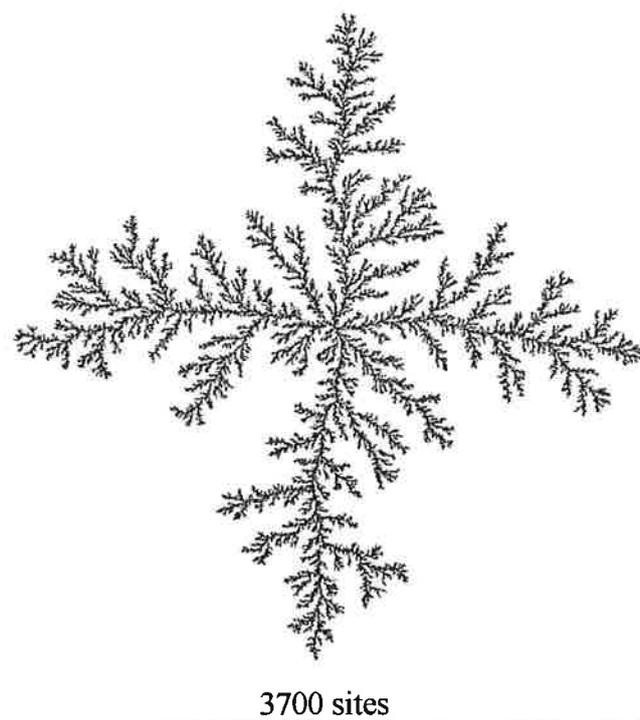
Le mode de croissance DLA a été introduit par Whitten et Sander [4] comme modèle lorsque la diffusion d'une particule sur la surface est importante mais la restructuration dans objets fractals n'est pas permise.

Depuis lors, des améliorations de l'algorithme [6, 10] ont permis de simuler une croissance fractale DLA avec un très grand nombre de particules ( $\approx 10^7$  particules) [7]. Le développement rapide des microprocesseurs et de la capacité mémoire nous permettent maintenant d'effectuer facilement sur un ordinateur personnel une simulation de croissance DLA avec  $10^5$  particules. C'est ainsi qu'en utilisant l'algorithme de Meakin [7], nous avons effectué le calcul avec un processeur Pentium 166 MHz, ce qui permet d'obtenir en quelques heures des résultats de simulations de DLA sur des réseaux carrés avec 450000 et 100000 particules. Ils présentent des formes fractales et la simulation avec 450000 particules montre une influence de réseau carré peu visible dans les premiers stades de croissance sur la forme globale de l'objet. Dans nos expériences, la taille des objets fractals observés n'est pas suffisante pour révéler ce type d'influence anisotrope introduit par la système cristalline de la surface.

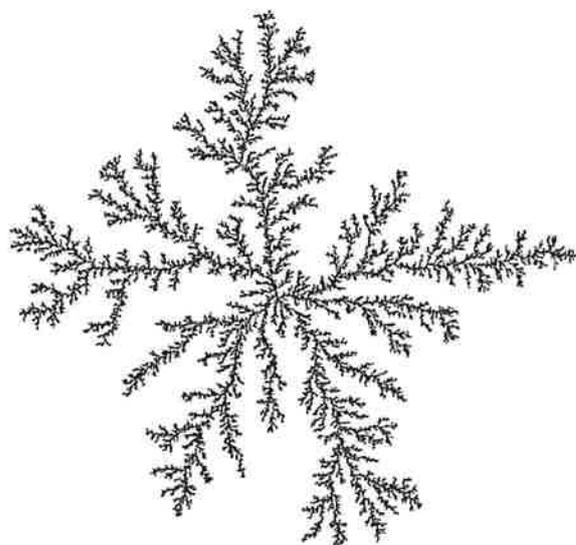
Nous avons mesuré la multifractalité [11] pour le fractal de DLA ( Figure III-14 (a) ) avec une méthode de comptage de boîtes et les valeurs obtenues sont  $D = 1.674 \pm 0.005$ ,  $D_1 = 1.693 \pm 0.005$  et  $D_q = 1.694 \pm 0.005$  pour  $q = 2$  et  $3$  (Annexe B-1).

Quand on utilise un réseau comme surface pour limiter la direction des sauts dans la diffusion, on l'appelle DLA anisotrope. Par contre si on ne donne aucune limitation, on l'appelle DLA hors réseau (ou *off-lattice*). Un réseau virtuel est néanmoins utilisé pour sauvegarder les informations des particules collées pendant la simulation de DLA hors réseau. Normalement elle prend plus de temps de microprocesseur par rapport au DLA anisotrope. La Figure III-13 dans la section précédente montre une simulation de DLA hors réseau.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons rappeler quelques éléments très généraux concernant les processus de diffusion via une marche au hasard, ainsi que l'instabilité de Mullins-Sekerka. Puis de façon très semblable à la démarche réalisée par L. Bardotti, et al [1], nous introduisons le modèle DLA modifié afin de déduire la mobilité des agrégats d'antimoine sur la surface de graphite à partir de nos observations expérimentales. Enfin nous proposons quelques hypothèses pour discuter les propriétés de restructuration des agrégats.



(a)



(b)

Figure III-14 Deux simulations de croissance DLA anisotrope sur une surface de réseau carré; (a) avec 450000 particules et (b) avec 100000 particules

### III-2-2-1 Processus diffusif (marche au hasard)

Nous avons montré qu'il y a mobilité des agrégats d'antimoine sur la surface de graphite via des processus diffusifs, mais son mécanisme n'est pas bien connu. De nombreux modèles ont été proposés pour expliquer la diffusion des agrégats sur la surface en les liant à des processus atomiques : mécanisme impliquant évaporation et condensation [12] ou la diffusion des atomes sur la surface de l'agrégat [13]. Mais ces mécanismes qui donnent lieu à des restructurations importantes ne peuvent pas rendre compte des morphologies fractales observées (voir la section III-2-3). Nous pouvons aussi envisager la mobilité des agrégats comme le roulement d'une sphère rigide. Mais ce mécanisme conduit tout de suite à un mouvement de trajectoire linéaire et donne une croissance du dépôt balistique.

Bien que nous ne connaissions pas le mécanisme détaillé de la mobilité des agrégats d'antimoine, le principe et la propriété des processus diffusifs sont importants pour interpréter nos résultats expérimentaux.

Considérons  $N$  particules qui suivent une marche au hasard sur une surface de réseau carré. Toutes les particules se déplacent de la même distance  $a$  (paramètre du réseau) pendant  $\delta t (= 1)$ , le déplacement de chaque particule s'écrit :

$$\delta \vec{r} = \pm a \vec{e}_x \text{ ou } \pm a \vec{e}_y \quad (\text{III-1})$$

où  $\vec{e}_x$  et  $\vec{e}_y$  sont les vecteurs unitaires des axes  $x$  et  $y$ . La position de la  $i^{\text{ème}}$  particule après  $n$  étapes de marche au hasard s'écrit

$$\vec{r}^{(i)}(n) = \vec{r}^{(i)}(n-1) + \delta \vec{r}^{(i)}(n-1) \quad (\text{III-2})$$

Le déplacement moyen des  $N$  particules est donné par une somme de  $\vec{r}^{(i)}(n)$  divisée par  $N$ .

$$\langle \vec{r}(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{r}^{(i)}(n) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\vec{r}^{(i)}(n-1) + \delta \vec{r}^{(i)}(n-1)] \quad (\text{III-3})$$

Puisque  $\delta \vec{r}^{(i)}$  est distribué aléatoirement,  $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta \vec{r}^{(i)} \rightarrow 0$  quand  $N \rightarrow \infty$ . Donc,

$$\langle \vec{r}(n) \rangle = \langle \vec{r}(n-1) \rangle = \dots = \langle \vec{r}(0) \rangle \quad (\text{III-4})$$

Le déplacement moyen reste donc à la position originale. Il n'y a pas de variation du centre de gravité des  $N$  particules. La dispersion des positions des particules est donnée par le module carré moyen de  $\vec{r}^{(i)}(n)$ . Quand  $n$  est assez grand, le carré du déplacement d'une particule s'écrit :

$$\begin{aligned}
\bar{r}^{(i)}(n) \cdot \bar{r}^{(i)}(n) &= \bar{r}^{(i)}(n-1) \cdot \bar{r}^{(i)}(n-1) + 2\bar{r}^{(i)}(n-1) \cdot \delta\bar{r}^{(i)}(n-1) + \delta\bar{r}^{(i)}(n-1) \cdot \delta\bar{r}^{(i)}(n-1) \\
&= \bar{r}^{(i)}(n-1) \cdot \bar{r}^{(i)}(n-1) + 2\delta\bar{r}^{(i)}(n-1) \cdot [\delta\bar{r}^{(i)}(n-2) \cdots \delta\bar{r}^{(i)}(0)] + \delta\bar{r}^{(i)}(n-1) \cdot \delta\bar{r}^{(i)}(n-1) \\
&= \bar{r}^{(i)}(n-1) \cdot \bar{r}^{(i)}(n-1) + a^2
\end{aligned}
\tag{III-5}$$

La valeur moyenne de la quantité ci-dessus est donnée par

$$\langle r^2(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \bar{r}^{(i)}(n) \cdot \bar{r}^{(i)}(n) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \bar{r}^{(i)}(n-1) \cdot \bar{r}^{(i)}(n-1) + a^2 = na^2
\tag{III-6}$$

où  $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \bar{r}^{(i)}(0) \cdot \bar{r}^{(i)}(0) \equiv 0$ . Si on écrit  $\langle r^2(n) \rangle$  comme une expression en fonction de  $t$ ,

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{a^2}{\delta t} t = 4\Gamma t
\tag{III-7}$$

$$\text{où } \Gamma = \frac{a^2}{4\delta t}
\tag{III-8}$$

$\Gamma$  est appelé coefficient de diffusion. La valeur 4 dans les équations (III-7) et (III-8) vient du nombre de degrés de liberté dans la direction de saut. Par exemple, quand on considère une diffusion dans un espace tridimensionnel nous devons utiliser 6 au lieu de 4.

Calculons le courant de densité,  $\vec{J}(\vec{r})$ . Une des composantes de  $\vec{J}(\vec{r})$ ,  $J_i(\vec{r})$  où  $i = x$  ou  $y$ , est donné par

$$\begin{aligned}
J_i(\vec{r}) &= -\frac{1}{4} [u(\vec{r} + a\vec{e}_i) - u(\vec{r})] v_i \\
&= -\Gamma \frac{u(\vec{r} + a\vec{e}_i) - u(\vec{r})}{a}
\end{aligned}
\tag{III-9}$$

où  $v_i = a/\delta t$  et  $u(\vec{r})$  est la concentration au point  $\vec{r}$ .

A la limite de  $a \rightarrow 0$  et  $\delta t \rightarrow 0$ , l'expression de  $J_i(\vec{r})$  devient

$$J_i(\vec{r}) = -\Gamma \frac{\partial u(\vec{r})}{\partial x_i}
\tag{III-10}$$

L'expression (III-10) s'écrit plus généralement

$$\vec{J}(\vec{r}) = -\Gamma \vec{\nabla} u(\vec{r}) \quad (\text{III-11})$$

C'est la première loi de Fick.

Quand on considère le changement de densité des particules au cours du temps, on obtient la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial u(\vec{r})}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r}) = \Gamma \vec{\nabla}^2 u(\vec{r}) \quad (\text{III-12})$$

### III-2-2-2 Instabilité de Mullins-Sekerka

Pourquoi la figure de croissance dans le modèle DLA a-t-elle une forme fractale plutôt qu'une forme compacte ? Considérons l'approximation suivante: la vitesse de l'interface est suffisamment petite par rapport au temps caractéristique nécessaire pour avoir une distribution stationnaire des particules correspondant à la forme de l'interface qui évolue. Avec cette approximation, l'équation (III-12) devient une équation laplacienne [11].

$$\vec{\nabla}^2 u(\vec{x}, t) = 0 \quad (\text{III-13})$$

Le modèle DLA se rapproche aussi de l'équation (III-13). Elle est fameuse dans l'électromagnétisme. Bien que quelques cas simples puissent être résolus analytiquement par des méthodes mathématiques, par exemple par une méthode de transformation conforme [14], on ne peut pas la résoudre généralement. Nous allons traiter le problème plutôt qualitativement.

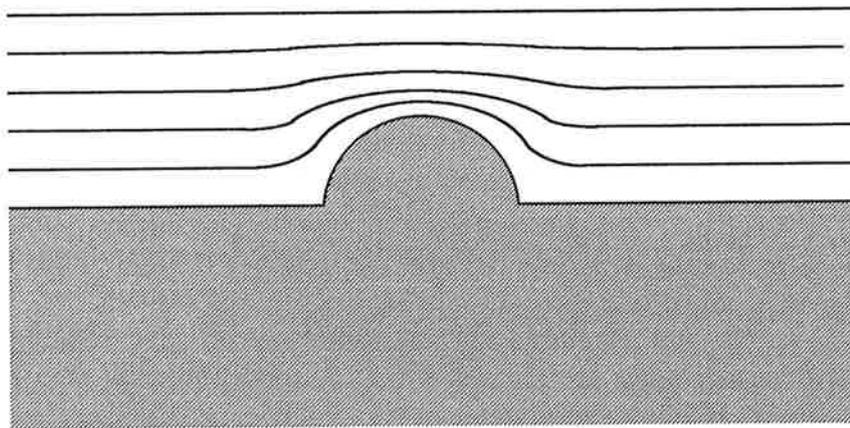


Figure III-15 Une interface avec une instabilité. La fonction  $u(\vec{x}, t)$  prend la même valeur le long des courbes en trait plein

La vitesse normale de l'interface,  $v_n$ , est donnée par une condition aux limites :

$$v_n = -C\bar{n} \cdot \bar{\nabla}u \quad (\text{III-14})$$

où  $C$  est une constante et  $\bar{n}$  est le vecteur unitaire normal à l'interface. Localement la vitesse de l'interface est proportionnelle à ce vecteur comme une trajectoire d'une particule chargée dans un champ électrique.

Considérons maintenant une instabilité sur une interface rectiligne (Figure III-15). Le gradient de champ autour de cette instabilité est plus grand par rapport aux autres régions. Ce gradient produit une vitesse de croissance plus grande sur cette instabilité qui produit en retour un gradient de champ encore plus grand. Une fois qu'une petite instabilité est apparue elle va grandir plus vite que dans les autres régions et elle donne finalement à une forme dendritique. Cette instabilité est appelée **instabilité de Mullins-Sekerka** [11].

Dans le modèle DLA on ne considère pas de restructuration. A chaque fois qu'une nouvelle particule est attachée sur agrégat déjà formé, une nouvelle instabilité et une nouvelle direction de croissance apparaissent. C'est pourquoi l'agrégat de DLA donne une forme fractale.

### III-2-2-3 Simulation de DLA modifié sur une surface restreinte avec dépôt

Dans le but d'obtenir une estimation du coefficient de diffusion, nous avons réalisé une simulation simple en reprenant les idées d'un modèle atomistique [1, 15] et celles du modèle DLA. La surface est un tableau de pixels, les agrégats déposés sont des particules d'une taille de 1 pixel qui sautent à chaque incrément de temps sur un des quatre voisins ; le flux  $F$  est le paramètre qui varie dans ce modèle et on suppose qu'une nouvelle particule arrive au hasard sur la surface suivant des intervalles de temps inversement proportionnels à  $F$ . Lorsque deux pixels se touchent, on suppose qu'il y a nucléation, c'est-à-dire qu'ils s'arrêtent de se mouvoir sur la surface : c'est l'essence même de l'hypothèse de l'agrégation limitée par la diffusion DLA. Ils forment alors un germe stable qui grossira par adjonction de particules libres diffusantes. Cette chronologie de la simulation, plus réaliste que le modèle DLA brut de Witten et Sanders [4] qui fixe un germe au centre et fait arriver de l'infini les autres particules, a été utilisée par un certain nombre d'auteurs [15, 16, 17], et en particulier sous l'appellation de modèle dépôt-diffusion-agrégation (DDA) par L. Bardotti, et al [15].

Pendant la simulation DLA classique nous n'avons utilisé qu'une particule qui diffuse à chaque étape de croissance et si elle dépasse une région prédéfinie nous l'avons ignorée. Ainsi il n'y a aucune déposition directe sur la région occupée par des îlots. Elle n'est donc pas vraiment un modèle qui ressemble au mécanisme dans un dépôt d'agrégats. Dans cette section nous présentons donc des simulations DLA modifiée, pour être plus directement comparables avec nos résultats expérimentaux.

Les étapes de la simulation sont les suivantes;

- (1) On choisit aléatoirement un site sur le réseau et on dépose une particule sur ce site. La taille de site est égale au diamètre de la particule et on conçoit ainsi aisément comment ce modèle est transposable à des agrégats incidents de tailles variables.
- (2) Toutes les particules sautent vers un des sites voisins choisi aléatoirement (marche au hasard) pendant  $n_F$  étapes (diffusion). Si il y a deux particules sur des sites voisins, elles se fixent et ne bougent plus.
- (3) On répète les étapes (1) et (2).

Considérons chaque étape de simulation qui consiste à explorer pixel par pixel l'ensemble des pixels d'une étape. Entre deux étapes, il se passe un temps  $\delta t$  (que l'on prendra unité dans la suite). Les paramètres importants sont :

- le dépôt est caractérisé par un flux  $F = \text{nombre de particules incidentes par site et par unité de temps}$ . Par exemple,  $F = 10^{-10} \text{ site}^{-1} \delta t^{-1}$  signifie qu'il faut  $t = 10^{10} \delta t$  entre deux arrivées sur le même site.
- la diffusion est le résultat du mouvement des particules qui sont toutes supposées sauter d'un pixel à un voisin pour chaque étape  $\delta t$ . Ce mouvement au hasard est reproduit  $n_F$  fois jusqu'à l'arrivée d'une nouvelle particule. On constate donc que  $F = 1 / (n_F \times n_{\text{pixel}})$ . Il en résulte que des flux plus réduits dans la simulation sont équivalents à une augmentation de  $n_F$ , donc d'une mobilité accrue.

Le choix des conditions aux limites est très important pour les résultats de simulation. Quand on n'introduit pas de conditions aux limites périodiques, on observe des déformations de croissance inattendues des îlots fractals près du bord du réseau (Figure III-16 (a)). Quand on suppose une périodicité, cet effet de bord disparaît (Figure III-16 (b)).

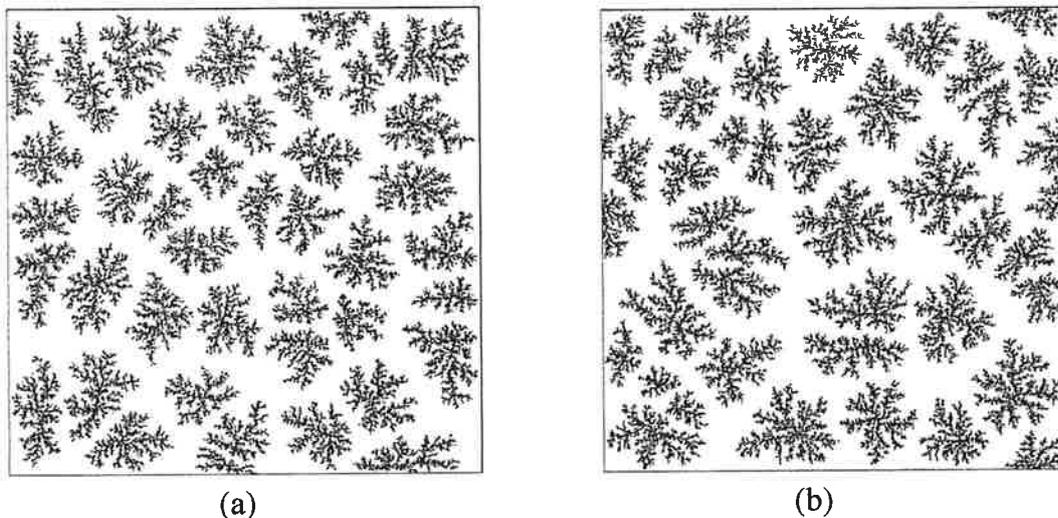


Figure III-16 Simulations sur un réseau carré de  $1000 \times 1000$  avec  $F = 10^{-9} \text{ site}^{-1} \delta t^{-1}$  pour différentes conditions aux limites; (a) sans périodicité et (b) avec périodicité. Le nombre de particules déposés est de 150000.

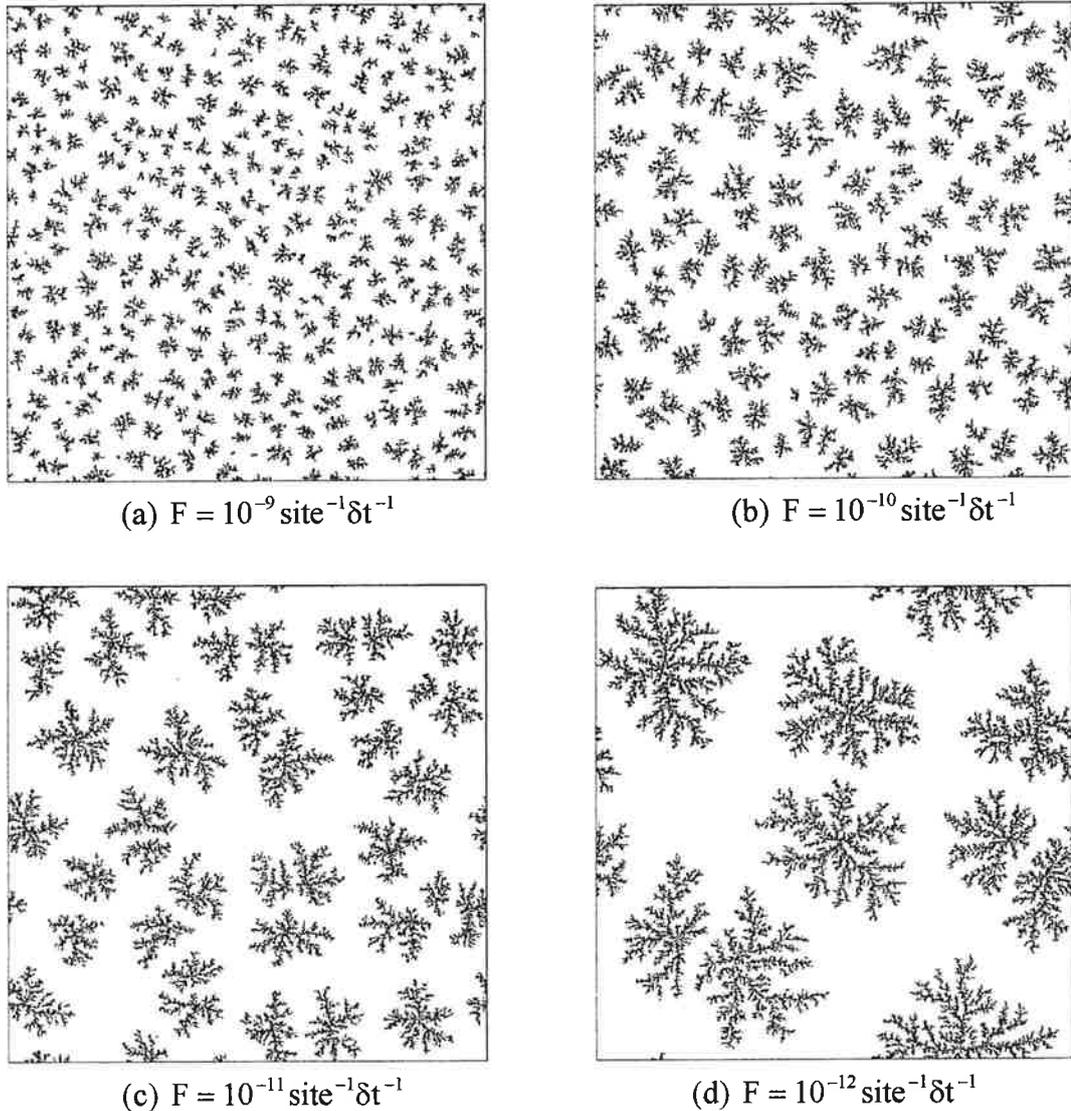


Figure III-17 Simulations avec différents flux sur un réseau carré de  $1024 \times 1024$ ; le nombre de particules déposées est de 100000.

Le Figure III-17 montre des simulations sur un réseau carré de  $1024 \times 1024$  avec différents flux pour le même taux de couverture total (10 %). Nous avons considéré une condition aux limites périodique.

Comme on le constate sur la Figure II-17, trois aspects importants dans ce mode de croissance peuvent être soulignés :

- (i) La densité de nucléation ou d'îlots diminue en diminuant le flux. Autrement dit, une grande mobilité diminue la densité d'îlots et augmente leur taille moyenne. La simulation DLA classique n'explique pas cette caractéristique quantitativement.
- (ii) Puisque le détail du processus de cette croissance est un peu différent par rapport au modèle DLA classique, les propriétés morphologiques ne sont pas tout à fait identiques. Le Tableau III-1 montre les résultats obtenus après simulations sur un réseau carré de  $2000 \times 2000$  et une condition de 10 % de couverture. Pour

diminuer l'erreur statistique de D pour les faibles flux nous avons procédé à plusieurs simulations pour une meilleure statistique. Pour un taux de couverture donné (10 %), les valeurs de dimension fractal que nous avons estimés varient de 1.60 pour les forts flux à 1.80 pour les faibles flux (Table III-1). On montre aussi que l'augmentation du taux de couverture se traduit par une croissance des îlots à l'intérieur même des îlots fractals. Ceci conduit donc à un accroissement modéré de la dimension fractale pour des taux de couverture plus importants.

(iii) Puisque les positions de nucléation résultant de la collision de deux agrégats mobiles sont stochastiques, il peut y avoir des positions de nucléation très proches entre elle et une distorsion de forme apparaît (Figure III-18).

F ( site <sup>-1</sup> δt)	N <sub>nu</sub> ( site <sup>-1</sup> )	N <sub>is</sub> ( site <sup>-1</sup> )	<s>	D
1.0 × 10 <sup>-7</sup>	1.88 × 10 <sup>-3</sup>	1.87 × 10 <sup>-3</sup>	53.4	1.60 ± 0.02
5.0 × 10 <sup>-8</sup>	1.47 × 10 <sup>-3</sup>	1.47 × 10 <sup>-3</sup>	68.1	1.62 ± 0.02
2.0 × 10 <sup>-8</sup>	1.06 × 10 <sup>-3</sup>	1.06 × 10 <sup>-3</sup>	94.8	1.64 ± 0.02
1.0 × 10 <sup>-8</sup>	8.44 × 10 <sup>-4</sup>	8.42 × 10 <sup>-4</sup>	118.7	1.64 ± 0.02
5.0 × 10 <sup>-9</sup>	6.71 × 10 <sup>-4</sup>	6.71 × 10 <sup>-4</sup>	149.1	1.70 ± 0.03
2.0 × 10 <sup>-9</sup>	4.79 × 10 <sup>-4</sup>	4.79 × 10 <sup>-4</sup>	209.1	1.70 ± 0.03
1.0 × 10 <sup>-9</sup>	3.79 × 10 <sup>-4</sup>	3.79 × 10 <sup>-4</sup>	264.2	1.74 ± 0.03
5.0 × 10 <sup>-10</sup>	2.94 × 10 <sup>-4</sup>	2.94 × 10 <sup>-4</sup>	340.7	1.74 ± 0.02
2.0 × 10 <sup>-10</sup>	2.03 × 10 <sup>-4</sup>	2.03 × 10 <sup>-4</sup>	493.8	1.77 ± 0.02
1.0 × 10 <sup>-10</sup>	1.53 × 10 <sup>-4</sup>	1.53 × 10 <sup>-4</sup>	652.5	1.75 ± 0.02
5.0 × 10 <sup>-11</sup>	1.15 × 10 <sup>-4</sup>	1.15 × 10 <sup>-4</sup>	867.7	1.77 ± 0.03
2.0 × 10 <sup>-11</sup>	7.63 × 10 <sup>-5</sup>	7.63 × 10 <sup>-5</sup>	1331.5	1.79 ± 0.02
1.0 × 10 <sup>-11</sup>	5.80 × 10 <sup>-5</sup>	5.80 × 10 <sup>-5</sup>	1724.1	1.80 ± 0.03
5.0 × 10 <sup>-12</sup>	4.20 × 10 <sup>-5</sup>	4.20 × 10 <sup>-5</sup>	2381.0	1.81 ± 0.04
2.0 × 10 <sup>-12</sup>	2.65 × 10 <sup>-5</sup>	2.65 × 10 <sup>-5</sup>	3773.6	1.82 ± 0.06
1.0 × 10 <sup>-12</sup>	1.73 × 10 <sup>-5</sup>	1.73 × 10 <sup>-5</sup>	5797.1	1.77 ± 0.09

Tableau III-1 Résultats de simulation en fonction du flux F : N<sub>nu</sub> est la densité de sites de nucléation, N<sub>is</sub> est la densité d'îlots à la fin de la simulation, <s> est la taille moyenne d'îlot définie comme le nombre de particules dans un îlot et D est la dimension fractale moyenne des îlots.

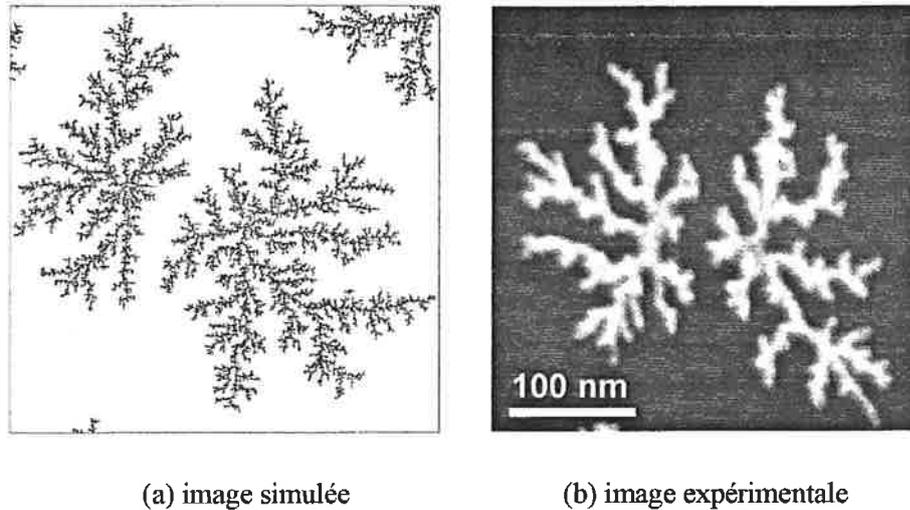


Figure III-18 Deux agrégats avec des nucléations très proches

De façon générale [16], on exprime le comportement de la densité d'îlots en fonction du flux par une loi de puissance.

$$N_{is} \propto F^\beta \text{ ou } \langle s \rangle \propto F^{-\beta} \quad (\text{III-15})$$

La valeur de l'exposant  $\beta$  est une fonction de la dimension fractale des îlots [16, 18] et dépend du flux [16]. La compétition entre les trois mécanismes, nucléation, croissance et coalescence varie pour différents taux de couverture. Pour un taux de couverture faible, la nucléation est dominante et le nombre d'îlots est donc petit. Lorsqu'on augmente le taux de couverture, la saturation du nombre d'îlots commence (croissance dominant) puis le nombre d'îlots diminue (coalescence). Pour différents flux, le taux de couverture où la saturation de nombre d'îlots apparaît, est aussi différent. Sous fort flux, la saturation apparaît plus tard (à un taux de couverture plus élevé), et sous faible flux, elle apparaît plus vite (à un taux de couverture plus faible). La valeur de  $\beta$  dépend donc du choix du taux de couverture où l'on effectue la mesure. La valeur de  $\beta$  estimée sur un taux de couverture faible, par exemple 10 % de taux de couverture, ne donne pas la bonne valeur (voir la Figure III-19).

Pour l'estimation de  $\beta$  à partir des simulations nous avons utilisé le critère suivant : le taux de couverture doit être suffisamment grand pour avoir une situation où la croissance domine et la nucléation doit être aussi suffisamment petite pour ne pas avoir de coalescence entre les îlots. Pour différents taux de couverture nous avons utilisé une méthode d'identification des objets (décrite dans la section II-5-4) permettant de distinguer la densité de sites de nucléation et celle des îlots qui peut diminuer à cause de la coalescence. Le domaine de recouvrement où la densité de nucléations est saturée et la coalescence reste très faible dépend du flux. Pour les faibles flux, ce domaine est très étendu, mais pour les forts flux il est restreint. Les domaines intéressants pour différents flux sont indiqués dans la Figure III-19. La flèche vers la droite indique le taux de couverture où la croissance commence à dominer et la flèche vers la gauche indique la couverture où la coalescence

commence à être significative. Pour les très forts flux ( $10^{-7} \text{ site}^{-1} \delta t^{-1}$ ), le domaine intéressant est quasiment inexistant; il n'y a pas de domaine de taux de couverture où la croissance est dominante. Il faut donc éviter d'utiliser de très faibles flux pour déterminer la valeur de  $\beta$ ; sinon on la sous-estime.

Pour les flux qui donne un petit nombre d'îlots, la taille de réseau est très important. Si la taille de réseau n'est pas suffisamment grande, le nombre d'îlots va contenir une erreur importante, même pour un moyennage sur plusieurs résultats de simulations.

Nous avons effectué des simulations sur un réseau carré de  $2000 \times 2000$ . Entre  $2.0 \times 10^{-8}$  et  $1.0 \times 10^{-12} \text{ site}^{-1} \delta t^{-1}$  de flux, 15 % seulement du domaine de taux de couverture permet d'estimer l'exposant  $\beta$ ; pour ces conditions on obtient toujours la saturation des densités de nucléation. La valeur ainsi déterminée est :

$$\beta = 0.410 \pm 0.019$$

$$\text{ou } N_{is} = 1.782 \times F^{0.410} \text{ (site}^{-1}\text{)} \quad (\text{II-16})$$

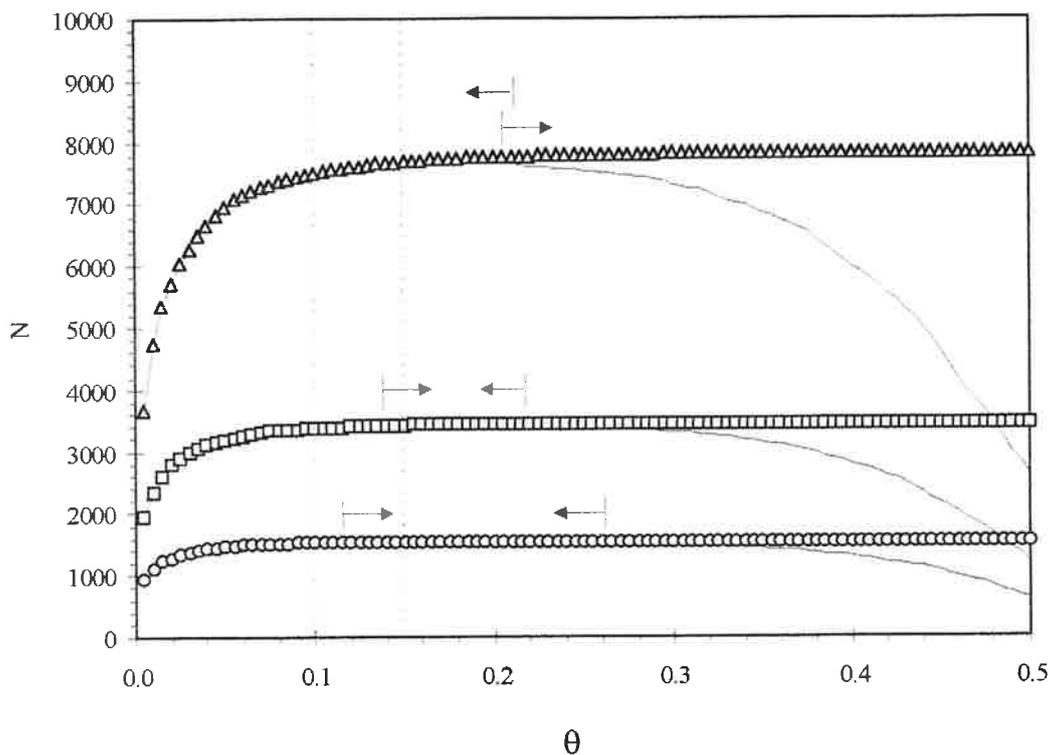


Figure III-19 Les changements de  $N_{nu}$  (symboles) et  $N_{is}$  (lignes continues) pour différents flux :  $F = 10^{-7}$  ( $\Delta$ ),  $10^{-8}$  ( $\square$ ) et  $10^{-9} \text{ site}^{-1}$  ( $\circ$ ) en fonction du taux de couverture  $\theta$ . Les flèches sont placées aux valeurs de  $\theta$  pour lesquels la densité de nucléation est égale à 95% de sa valeur maximum (flèche vers la droite) et la densité d'îlots égale à 95% de cette valeur (flèche vers la gauche).

Quand on suppose que le mécanisme de croissance satisfait au modèle DLA modifié décrit dans cette section, on peut déduire le coefficient de diffusion à partir des résultats expérimentaux. On déduit le flux généralisé à partir de la densité d'îlots observée et du flux atomique expérimental puis on peut obtenir le coefficient de diffusion.

Lors des simulations nous avons utilisé une longueur de saut,  $a$ , et le temps pour chaque déplacement,  $\delta t$ , fixés. Il faut transformer la densité d'îlots en unité de site<sup>-1</sup>. Puisque la longueur de site correspond au diamètre des agrégats déposés, la densité d'îlots réduite s'écrit :

$$N_{is} = 4n^{2,3}r_0^2 N_{is}^{(exp)} \quad (III-17)$$

où  $N_{is}^{(exp)}$  est la densité d'îlots mesurée expérimentalement par unité d'aire réelle,  $r_0$  est le rayon d'un atome et  $n$  est le nombre d'atomes dans un agrégat ( $d = 2n^{1/3}r_0$  où  $d$  est le diamètre de l'agrégat incident).

Selon l'équation (III-16) le flux généralisé est donné par

$$F = (0.561 \times N_{is})^{2,44} \quad (III-18)$$

Lorsque le coefficient de diffusion  $\Gamma$ , est donné par l'équation (III-8), il suffit de connaître  $\delta t$  pour déduire  $\Gamma$ . Nous connaissons la masse totale déposée sur la surface en nombre d'atomes par site pendant le temps de déposition  $t_d$ . Le flux d'atomes,  $F^{(exp)}$ , est donné par la masse totale par unité de la surface divisée par  $t_d$ . Puisque le rapport entre  $F$  et le flux d'agrégats incidents  $F^{(exp)}/n$  donne  $(2r)^2\delta t$ , nous pouvons obtenir  $\Gamma$  à partir de l'équation suivante;

$$\Gamma = \frac{(2r)^2}{4\delta t} = 4n^{1,3}r_0^4 \frac{F^{(exp)}}{F} \quad (III-19)$$

Nous connaissons la valeur de  $r_0$  de  $1.55 \times 10^{-8}$  cm à partir de la densité du solide massif d'antimoine. Le tableau III-2 montre les valeurs que nous avons obtenues pour deux dépôts d'agrégats avec différentes distributions des tailles (Figures III-6 et 7). Nous avons trouvé que les mobilités des agrégats de tailles moyennes 150 et 600 atomes sont très grandes.

Selon les équations (III-18) et (III-19), la mobilité des agrégats est plus grande quand la densité d'îlots est petite. Autrement dit, quand la taille d'un objet fractal est grande la mobilité des agrégats est élevée pour le même taux de couverture.

La variation du rapport entre la longueur de saut et le diamètre de l'agrégat modifie le champ de diffusion dans l'équation (III-12) et donne différentes dimensions fractales : pour le cas extrême où la longueur de saut est infinie, la dimension fractale est de 1.91 (voir la section III-2-1-2 dépôt balistique). Dans le calcul effectué ci-dessus nous avons supposé qu'il y a égalité entre longueur de saut  $a$  et diamètre de l'agrégat  $d$ ; cette hypothèse qui ne nécessite pas de paramètre supplémentaire (rapport diamètre sur longueur de saut  $a/r$  variable) reste à vérifier et doit être testée.

	Sb <sub>150</sub>	Sb <sub>600</sub>
$a = 2n^{1/3}r_0$ (cm)	$1.66 \times 10^{-7}$	$2.63 \times 10^{-7}$
$N_{is}$ (cm <sup>-2</sup> )	$1.0 \times 10^9$	$3.2 \times 10^9$
$N_{is}$ (site <sup>-1</sup> )	$2.8 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-4}$
F (site <sup>-1</sup> )	$1.8 \times 10^{-12}$	$2.9 \times 10^{-10}$
$F^{(exp)}$ (cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	$6.0 \times 10^{12}$	$5.0 \times 10^{13}$
$\Gamma$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$4.0 \times 10^{-6}$	$3.3 \times 10^{-7}$

Tableau III-2 Coefficients de diffusion pour différentes tailles d'agrégats déposés

Que peut-on apprendre de la confrontation de ces valeurs de mobilité par rapport à l'ensemble de nos observations expérimentales ? Considérons à nouveau les trois images AFM et les cinq images STEM présentées dans les Figure III-4 et 5 relatives à des surfaces différentes. La densité d'îlots est plus élevée pour le dépôt d'agrégats sur une surface moins propre. Cela signifie que la mobilité des agrégats diminue : une contamination modifie le potentiel d'interaction entre l'agrégat et la surface par rapport à ce qu'il est pour le graphite propre, ce qui conduit à une diminution de la mobilité des agrégats. Cette observation pourrait aussi être le résultat d'une contamination ponctuelle plus ou moins dense qui créerait des germes de nucléation.

Nous avons aussi observé une forme des îlots plus proche de la forme d'équilibre sur la surface où la contamination est très élevée. Puisque la taille des îlots est très petite il y a peu de possibilités d'avoir une instabilité de la forme d'équilibre. Cet effet ne peut pas s'expliquer par le modèle DLA classique et il faut donc considérer la restructuration locale dans la croissance des îlots que nous discuterons dans la section suivante.

La Figure III-20 (a) montre une image d'un objet fractal très grand issu d'un dépôt d'agrégats de taille moyenne 500 atomes. La taille de l'objet fractal atteint près de 1  $\mu\text{m}$  et la densité d'îlots atteint d'environ  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ , ce qui signifie que la mobilité des agrégats est énorme. En comparant cette image avec les images tirées des Figures II-6 et II-7, nous trouvons que les mobilités présentées dans le Tableau III-2 ne correspondent pas à des mobilités d'agrégats sur des surfaces parfaitement propres. Autrement dit, la mobilité des agrégats sur les surfaces très propres doit être plus grande que ci-dessus. La forme différente au centre de l'îlot fractal montre qu'il a grossi autour d'un germe de nucléation ponctuel de contamination : la mobilité s'en trouve encore accrue; sans ce défaut, les agrégats seraient allés trouver la marche graphitique la plus proche (voir la Figure III-20 (b)). Nous avons calculé la mobilité des agrégats sur une surface de graphite très propre, mais avec ce type de germe de nucléation, et la valeur ainsi obtenue est de  $1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . La mobilité sur une surface de graphite parfaitement propre doit être plus grande que cette valeur qui ne constitue donc qu'une valeur minimum de mobilité des agrégats. Les mobilités présentées dans le Tableau III-2 et qui proviennent de la comparaison des simulations avec les images expérimentales (Figure III-6 et 7), correspondent donc à des mobilités sur des surfaces qui ne

sont pas parfaitement propres. Nous vérifions la propreté de la surface constitue un facteur essentiel pour déterminer sur la mobilité des agrégats : la mobilité mesurée dans les cas les plus fréquents (Table III-2) est au moins 10000 fois inférieure à la mobilité minimum estimée pour des surfaces parfaitement propres.

Il en résulte que seules des surfaces parfaitement propres permettent de mesurer sans ambiguïté une valeur de mobilité des agrégats et d'en extraire des informations plus pointues comme l'énergie d'activation de diffusion en changeant la température de la surface. Avec des surfaces réelles, la contamination peut engendrer différents comportements de la mobilité des agrégats à températures variables, et l'énergie d'activation estimée ne pourra donc pas correspondre à la vraie valeur de l'énergie d'activation. Afin d'effectuer ce type d'expérience, il faut absolument avoir une surface parfaitement propre qu'il n'est malheureusement pas facile d'obtenir et même de définir.

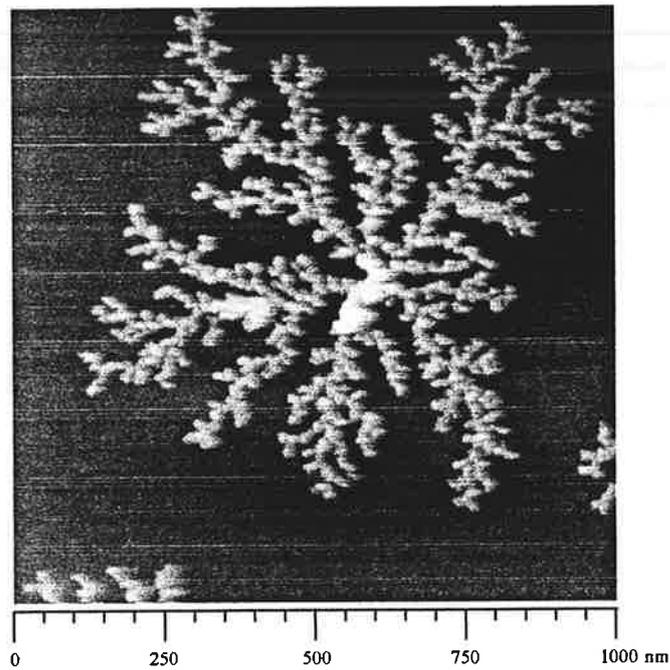
Pourquoi la mobilité des agrégats est elle si grande ? Des mécanismes impliquant l'évaporation et la condensation des atomes [12] ou la diffusion des atomes sur la surfaces des agrégats [13] ont été proposés pour expliquer cette mobilité. Cependant, pour avoir une très grande mobilité des agrégats d'antimoine sur la surface de graphite, nous devons supposer que les processus atomiques qui sont utilisés dans ces modèles sont très activés. Cela conduira à une restructuration immédiate entre l'agrégat déposé et l'îlot déjà formé et la forme finale de croissance sera alors la forme d'équilibre. Les deux modèles n'expliquent donc pas la grande mobilité des agrégats. Mais ces deux processus sont très importants pour interpréter nos résultats expérimentaux de stabilité des fractals avec la température (voir section III-3). P. Deltour et al. [19] ont calculé la mobilité des agrégats de Lennard-Jones sur une surface cristalline par une simulation de dynamique moléculaire. Ils ont trouvé que les vibrations internes de l'agrégat et/ou de la surface induisent la diffusion de l'agrégat par mouvement brownien. Les résultats n'expliquent pas bien la très grand mobilité des agrégats, par exemple  $1.7 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s pour l'agrégat d'antimoine de taille moyenne 500 atomes sur une surface de graphite à température ambiante. Mais il n'en reste pas moins que ce modèle permet de se convaincre que même des gros agrégats peut être mobiles sur des surfaces.

Si on se restreint à proposer des explications qualitatives, la comparaison avec le cas de la mobilité atomique ou moléculaire peut apporter des éléments de réflexion intéressants. Puisqu'un agrégat est un ensemble d'atomes, il subit collectivement un potentiel d'interaction avec la surface. Et dès que les conditions d'épitaxie ne sont pas satisfaites l'énergie d'interaction par atome devient bien plus faible de telle sorte que la barrière de potentiel ressentie par un agrégat devient faible.

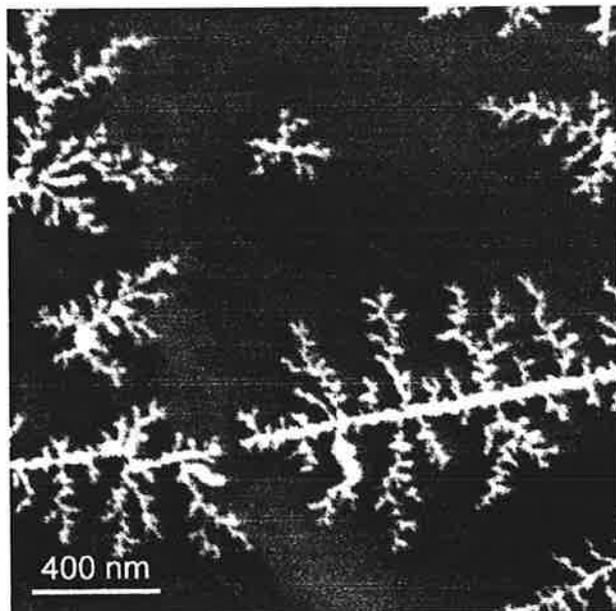
Deuxièmement, l'énergie d'impact atteint environ 7.5 eV pour un agrégat de 150 atomes et 30 eV pour 600 atomes. Lors du dépôt des agrégats, cette grande énergie d'impact augmente la température de la surface localement et peut conduire à une grande activation des agrégats sur la surface.

En conclusion, cette compréhension entre simulations DLA modifié et un ensemble d'images expérimentales sur plusieurs échantillons de graphite, nous a permis de mettre au point une stratégie pour extraire des résultats significatifs sur des mécanismes de mobilité des agrégats. Mais surtout elle nous a confirmé que le paramètre essentiel à maîtriser était de pouvoir disposer d'une surface extrêmement propre de graphite. La mobilité des agrégats constitue in fine une sonde particulièrement sensible de ce caractère de propreté et que, les remarques simplistes rappelées au début de ce chapitre, à savoir qu'il est facile de préparer à

l'air avec du ruban adhésif une surface modèle, ne constituent qu'une vision bien simpliste de la validité.



(a)



(b)

Figure III-20 Images des objets fractals obtenus par le dépôt d'agrégats d'antimoine de taille moyenne 500 atomes sur des surfaces très propres de graphite

### III-2-3 Restructuration en fonction de la taille des agrégats déposés

Dans le cadre du modèle DLA classique, une fois qu'une particule touche une autre particule ou un agrégat déjà formé elle s'y colle irréversiblement et on ne considère donc pas de restructuration pendant la croissance. S'il n'y a pas de restructuration pendant la croissance, la largeur de bras doit donc être la même que le diamètre de l'agrégat incident. Mais quand nous regardons les quatre images dans la Figure III-3 dans la section III-1-1, il est clair qu'il y a restructuration pendant la croissance. Une forme d'équilibre d'îlot est observée pour le dépôt de tétramères et une forme hors équilibre pour les dépôts d'agrégats de taille moyenne supérieure à 90 atomes. La largeur des bras est grande pour le dépôt d'agrégats de taille moyenne 90 atomes, environ 30 nm de largeur, et elle diminue lorsqu'on augmente la taille moyenne des agrégats incidents. Même pour le dépôt d'agrégats de taille moyenne 460 atomes, la largeur des bras atteint environ 5 nm et cette valeur correspond au diamètre de l'agrégat d'antimoine de 4000 atomes. On observe donc une forte restructuration pour les agrégats incidents plus petits, cette restructuration devenant plus faible pour les agrégats incidents de taille croissante.

Quel processus physique intervient dans ce type de restructuration ?

Puisque le modèle de la goutte liquide est une bonne approximation pour interpréter l'énergie des agrégats d'antimoine libres [20], nous allons utiliser ce modèle pour essayer de proposer quelques idées simples permettant de comprendre les restructurations observées pendant la croissance.

Selon le modèle de la goutte liquide, l'énergie totale d'un agrégat avec  $n$  atomes est donnée par :

$$E(n) = a_v n + a_s n^{2/3} \quad (\text{III-20})$$

où  $a_v$  est l'énergie de volume par atome et  $a_s$  est l'énergie de surface par atome.

Considérons maintenant deux états possibles consécutifs au contact de deux agrégats identiques décrits comme des gouttes liquides (Figure III-21) : un état où les deux agrégats initiaux conservent leur identité et un autre où ils fusionnent complètement. Quand les deux agrégats conservent ces identités, l'énergie totale du système reste identique à celle du système avant contact. L'énergie totale de l'état après fusion est plus petite que celle du système initial, et la différence des énergies,  $\Delta E$ , est donnée par

$$\Delta E = 2(a_v n + a_s n^{2/3}) - a_v (2n) - a_s (2n)^{2/3} = (2 - 2^{2/3}) a_s n^{2/3} = 0.41 \times a_s n^{2/3} \quad (\text{III-21})$$

Si cette différence d'énergie ne se dissipe pas vers un autre système, ce changement d'énergie va être transformé en chaleur et provoquer une augmentation de température. Selon le modèle de la goutte liquide, l'augmentation de température après la fusion entre deux agrégats de taille identique  $n$  est donnée par :

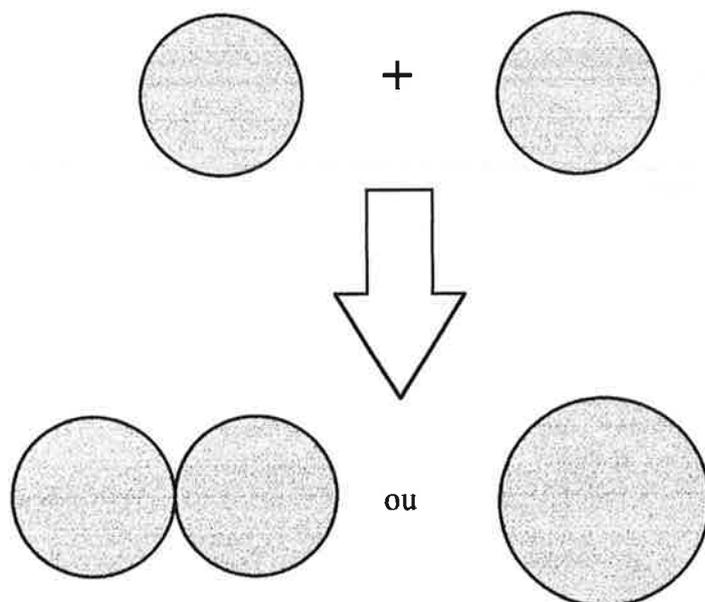


Figure III-21 Deux états possibles lors d'un collage

$$\Delta T = \frac{\Delta E_s}{k_B(3 \times 2n - 6)} \quad (\text{III-22})$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

Supposons que les deux agrégats soient solides et que, pour fusionner, ils doivent atteindre la phase liquide. Cette transition de phase solide-liquide est caractérisée par la température de fusion et la chaleur latente. Si le changement d'énergie décrit par l'équation (III-21) est suffisamment grand pour induire cette transition de phase, la fusion va se produire et les deux agrégats initiaux vont perdre leur identité.

Les propriétés de la transition de phase solide-liquide sont fonctions de la taille des agrégats. Pour connaître l'énergie nécessaire pour la fusion il faut examiner la courbe reliant la température et la chaleur. Il existe des calculs qui la prédisent pour des agrégats, par une méthode de Monte Carlo [21, 22], de dynamique moléculaire [23] ou par l'étude d'un modèle analytique [24].

Dans l'expérience, les agrégats sont déposés sur une surface et sont décrits par l'ensemble canonique. Pour un ensemble canonique, nous avons une fonction de partition :

$$Z(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} \Omega(E) \exp(-\beta E) dE \quad (\text{III-23})$$

où  $\Omega(E)$  est la densité d'états et  $\beta = 1/k_B T$ . A partir de la fonction de partition on peut déduire l'énergie interne  $U(T)$  et la capacité calorifique  $C_v(T)$ .

$$U(T) = -\frac{\partial \log(Z)}{\partial \beta} = \langle E \rangle \quad (\text{III-24})$$

$$C_v(T) = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (\text{III-25})$$

P. Labastie et R. L. Whetten ont obtenu numériquement des courbes  $E(T)$  en fonction de la taille des agrégats par une méthode de Metropolis Monte Carlo [22]. Ils ont considéré des agrégats de Lennard-Jones liés par un potentiel donné par

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{III-26})$$

Selon les résultats de leurs simulations, quand la taille de l'agrégat diminue la température de fusion diminue et la région de transition devient moins pointue. Dans la phase solide,  $C_v$  est proche de la valeur de l'équipartition,  $3n-6$ . Les rapports entre les températures de fusion d'un agrégat et du solide massif sont de 0.54 pour un agrégat de 147 atomes et de 0.45 pour celui de 55 atomes.

A l'aide du modèle de l'instabilité de surface-phonon, M. Wautelet [25] a proposé l'expression de la température de fusion suivante :

$$\frac{T_m(d)}{T_0} \cong 1 - \frac{C}{d} \quad (\text{III-27})$$

où  $T_0$  est la température de fusion du solide massif et  $T_m(d)$  est la température de fusion d'un agrégat de diamètre  $d$ . Il a estimé le coefficient  $C$  pour 71 éléments mais la validité de l'équation (III-27) est limitée aux agrégats plus grands que 1000 atomes.

Hansen [26] a proposé une autre expression dans le cadre de la thermodynamique classique. Il a considéré  $T_m$  comme la température d'équilibre entre un coeur sphérique solide et une couche liquide d'épaisseur  $t_0$ . L'expression de  $T_m/T_0$  est la suivante;

$$\frac{T_m}{T_0} = 1 - \frac{2}{\Delta H_0} \left[ \frac{\sigma_s}{\rho_s(r-t_0)} + \left( \frac{\sigma_l}{r} + \frac{\Delta P}{2} \right) \left( \frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_l} \right) \right] \quad (\text{III-28})$$

S. L. Lai et al. [27] ont comparé l'équation (III-28) avec des données expérimentales mesurées par nano-calorimétrie et ils ont trouvé  $t_0 = 1.6$  nm pour l'étain (Sn). Mais l'équation (III-28) a aussi une limitation relative à la taille d'agrégat à cause de l'épaisseur de la couche liquide  $t_0$ .

Malgré leurs limitations, les modèles conduisent tous à la même dépendance de la température de fusion avec la taille de l'agrégat, à savoir une décroissance quand la taille diminue [28]. Puisque l'équation (III-22) montre que l'augmentation de température lors

d'une fusion est une fonction décroissante de la taille des agrégats, il y a une taille critique des agrégats au dessus de laquelle l'augmentation de température n'est pas suffisante pour atteindre la température de fusion. Cette taille critique des agrégats donne la taille maximum des agrégats permettant la fusion (ou la coalescence). Elle introduit donc une limite dans l'utilisation du modèle DLA classique qui suppose une absence de restructuration.

La comparaison entre les quatre images de la Figure III-3 montre que la largeur des bras est plus grande que la taille de l'agrégat déposé et qu'elle est une fonction décroissante de leur taille moyenne : pour des petits agrégats incidents il y a forte restructuration puisque la coalescence de deux agrégats est favorable, et pour des gros agrégats la restructuration est faible, puisque la coalescence n'est pas favorable.

Comment est-il possible d'étendre ce modèle au cas de la croissance observée des bras des structures fractales, par coalescence des agrégats incidents avec des îlots déjà formés ? Considérons une situation où un petit agrégat de taille  $n$  atomes et un grand îlot de taille  $s$  atomes se rencontrent. En supposant que l'énergie se répartit instantanément sur tous les atomes, la différence d'énergie totale lors d'une fusion et l'augmentation de température sont données par des formules similaires aux équations (III-21) et (III-22) :

$$\Delta E = a_s \left[ s^{2/3} + n^{2/3} - (s+n)^{2/3} \right] \quad (\text{III-29})$$

$$\Delta T = \frac{\Delta E}{k_B [3(s+n) - 6]} \quad (\text{III-30})$$

Puisque la température de fusion est petite pour un petit agrégat, la transition de phase du petit agrégat joue un rôle essentiel dans la fusion entre un petit agrégat et un grand îlot; l'augmentation de température issue du changement d'énergie donné par l'équation (III-29) entraîne d'abord la fusion du petit agrégat. Afin d'examiner plus en détail le processus de fusion, considérons la Figure III-22 :

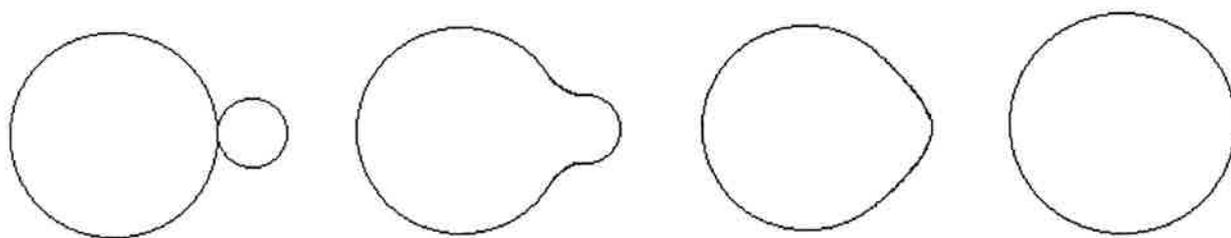


Figure III-22 Fusion entre un petit agrégat et un grand îlot

Supposons que le changement d'énergie soit assez grand pour atteindre la température de fusion et surmonter la chaleur latente de fusion du petit agrégat. A chaque étape, l'énergie supplémentaire qui vient du changement de forme va se répartir sur les atomes dans une région locale au contact où le changement de forme apparaît. Le nombre d'atomes subissant l'échauffement est plus petit que  $n$  et l'équation (II-29-b) pourrait s'écrire :

$$\Delta T = \frac{\Delta E'}{k_B(3p-6)} \quad (\text{III-31})$$

où  $p$  est le nombre d'atomes subissant le changement d'énergie élémentaire à chaque étape  $\Delta E'$ . Ce nombre  $p$  qui ne concerne que les atomes dans la région qui se déforme au cours de collage évolue avec le temps d'une manière complexe.

A cause de sa plus petite température de fusion, l'agrégat de faible taille atteint d'abord l'état liquide avant de perdre son identité lors de la fusion. L'îlot reste alors dans sa forme d'équilibre. Par contre, si le changement d'énergie est faible on ne peut pas avoir de fusion et l'îlot va prendre une forme hors équilibre. Cette forme hors équilibre correspond à l'apparition de l'instabilité de Mullins-Sekerka.

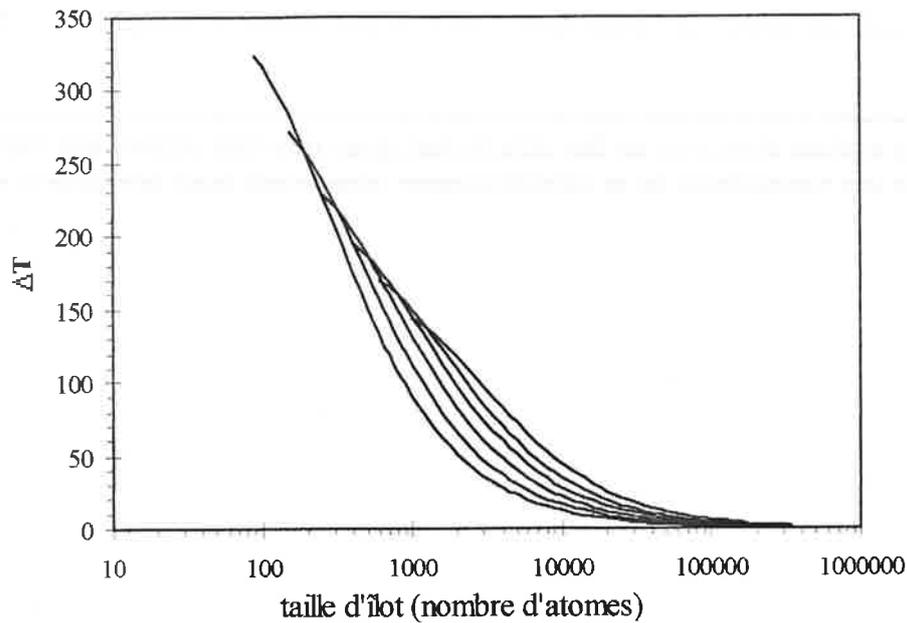
Pour expliquer nos résultats expérimentaux, nous avons considéré deux cas simples en adoptant différentes hypothèses. La première hypothèse est que la différence d'énergie  $\Delta E$  après fusion est répartie à tous les atomes de l'agrégat et de l'îlot. La deuxième hypothèse est que  $\Delta E$  est répartie aux seuls atomes contenus dans une couche de l'agrégat et de l'îlot. Par souci de simplicité, nous avons ignoré la chaleur latente de fusion et le transport de chaleur à la surface. La Figure (III-23) montre les résultats numériques pour les différentes hypothèses.

La largeur des bras des objets pour le dépôt d'agrégats d'antimoine de taille moyenne 90 atomes est approximativement 30 nm et un îlot hémisphérique correspondant à ce diamètre contient environ 250000 atomes. L'augmentation de la température de  $\text{Sb}_{90}$  après fusion avec un îlot de 250000 atomes est calculée pour les deux différentes hypothèses et les valeurs obtenues sont 0.53 et 1.32 K. Pour la deuxième hypothèse, nous avons utilisé pour l'épaisseur de la couche  $10r_0$  où  $r_0$  est le rayon d'un atome. Les valeurs sont trop petites par rapport aux valeurs que nous attendons. Puisque la surface de graphite est bonne conductrice thermique, le gain de chaleur peut se dissiper à la surface et l'augmentation de température peut donc diminuer. Afin de mieux déterminer cette augmentation de température, il faut mieux considérer le détail du processus de fusion.

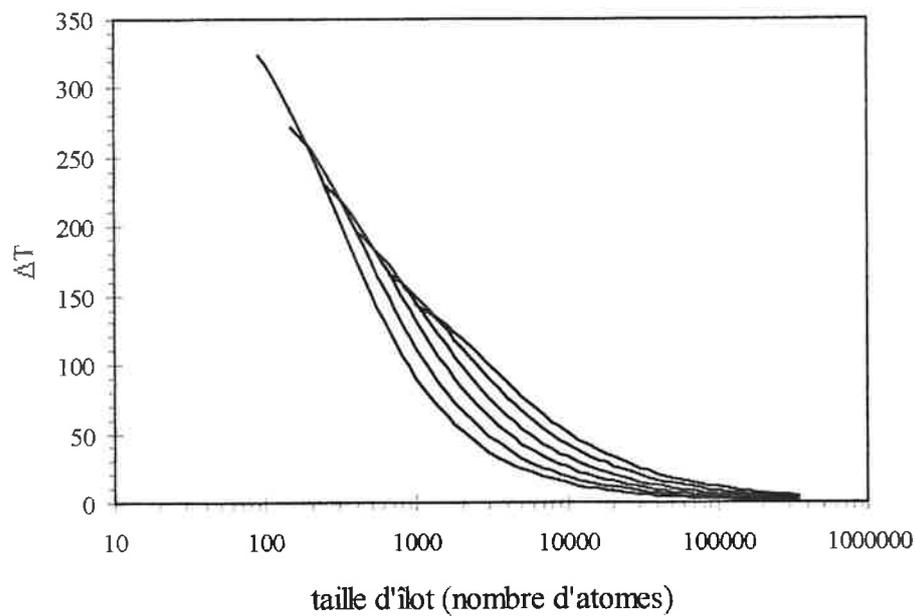
Pour connaître plus précisément la variation de la température  $T(\vec{r})$ , on doit résoudre une équation poissonnienne :

$$\frac{\partial T(\vec{r})}{\partial t} = \Gamma_T \vec{\nabla}^2 T(\vec{r}) \quad (\text{III-32})$$

où  $\Gamma_T$  est le coefficient de diffusion thermique. Le terme de transport de chaleur à la surface doit aussi être incluse dans l'équation (III-32).



(a)



(b)

Figure III-23 Changements de  $\Delta T$  en fonction de la taille de l'îlot pour différentes tailles d'agrégat  $n$  ( $n = 90, 150, 250, 400, 600$  et  $1000$  atomes); La différence d'énergies est répartie (a) à tous les atomes et (b) aux atomes d'une couche de  $10r_0$  d'épaisseur

Résoudre l'équation (III-32) analytiquement apparaît impossible parce qu'au cours du temps la région qui est source de température varie d'une manière complexe. Pour ce problème, une approche de dynamique moléculaire est nécessaire.

Bien que nous ne puissions pas calculer l'augmentation de température nécessaire pour la fusion entre un agrégat déposé et un îlot déjà formé, nous pouvons donner une explication qualitative. Pour une température de la surface donnée, nous avons pour une taille d'agrégats déposés fixée une taille critique des îlots au dessus de laquelle la fusion ne se fait pas. Si la taille des îlots est plus petite que cette taille critique, il y a fusion et les îlots restent à la forme d'équilibre (ou compacte); si la taille des îlots est plus grande, la fusion n'est pas favorable et les îlots commencent à avoir des formes hors équilibre. Autrement dit, l'instabilité de Mullins-Sekerka commence à apparaître à partir de cette taille critique et la croissance dendritique des îlots commence. Selon les équations (III-22) et (III-30), nous pouvons trouver que la taille critique des îlots pour l'instabilité est une fonction décroissante de la taille des agrégats déposés.

Il faut aussi rappeler le fait que le temps caractéristique de coalescence par rapport aux intervalles d'arrivée des agrégats sur l'îlot est aussi important pour l'apparition de l'instabilité. Pour un îlot de taille inférieure à la taille critique décrite ci-dessus, si le temps de coalescence est plus long que l'intervalle d'arrivée des agrégats, on peut avoir aussi une instabilité de la forme des îlots. Dans ce cas là, la taille critique des îlots diminue encore.

Pour le dépôt de tétramères d'antimoine nous n'avons observé que des formes compactes d'îlots. Puisque la taille d'îlots que nous avons obtenue expérimentalement est inférieure à la taille critique des îlots que nous supposons très grande, on obtient des formes d'équilibre des îlots. Pour le dépôt d'agrégat de taille moyenne 90 atomes, la taille critique est grande pour avoir forte restructuration mais aussi assez petite par rapport à la taille d'îlots observée expérimentalement pour avoir une instabilité de forme des îlots. Nous obtenons donc une forme hors équilibre avec des bras de largeur assez grande.

Puisque la taille critique des îlots est petite pour des tailles d'agrégats déposés grandes, la largeur des bras diminue lorsque la taille des agrégats déposés augmente. A partir d'une certaine taille, la taille critique est la même que la taille de l'agrégat déposé, la largeur des bras va donc réaugmenter pour finalement avoir la même valeur [1].

Pour un taux de couverture donné, la taille de l'îlot dépend de la densité d'îlots. Généralement la taille d'un îlot est proportionnelle à la taille de la zone de capture de l'îlot sur laquelle tous les agrégats mobiles sont capturés par cet îlot. Pour une petite densité d'îlots la zone de capture est grande, et pour une grande densité d'îlots elle est petite. Pour avoir une taille de l'îlot suffisamment grande pour que l'instabilité apparaisse, la densité d'îlots doit être faible pour avoir une grande zone de capture.

Afin de simuler la restructuration pendant l'agrégation, nous avons utilisé une approche DLA modifiée dont les résultats sont présentés dans la Figure III-24. Puisque la taille de l'îlot déjà formé peut être représentée par la courbure de la surface de l'îlot, nous avons introduit une hypothèse où une particule arrivée sur l'îlot peut migrer sur des sites pour chercher un site plus stable (ou un site qui a plus de voisins), ce qui permet d'obtenir une courbure d'îlot plus lissée. Le paramètre important de ce type de simulation est le nombre de sauts permis  $N_h$  le long de surface d'un îlot. Lors de l'absorption d'un nouveau agrégat par un îlot déjà formé, il peut sauter  $N_h$  fois le long de surface de l'îlot pour chercher un site plus stable. Si on utilise une grande valeur de  $N_h$ , il y a plus de possibilité de migration pour chercher un site plus stable et si on utilise petite valeur de  $N_h$ , il y en a moins. Par souci de

simplicité, nous avons utilisé les réseaux triangulaires dans ce type de simulation. Nous avons effectué des simulation avec différentes valeurs de  $N_h$ . La Figure III-24 montre les résultats de simulation et les différences de couleur correspondent aux instants d'arrivée comme l'image (b) dans la Figure III-8.. Nous avons observé une grande largeur des bras pour une grande valeur de  $N_h$  et une petite largeur de bras pour une petite valeur de  $N_h$  : l'augmentation de la valeur de  $N_h$  correspond à l'augmentation de la restructuration dans les résultats expérimentaux.

Ce modèle de simulation permet de comprendre plus visuellement pourquoi il n'y a que des formes compactes des îlots sur une surface où la densité d'îlots est très élevée et il y a des formes fractales sur une surface où la densité d'îlots est petite (Figure III-25). Avec la même propriété de la restructuration et le même taux de couverture, la taille d'îlots est petite pour une grande densité d'îlots, et grande pour une petite densité d'îlots. Quand la densité d'îlots est très grande (image en haut), la taille d'îlots est plus petite que la taille critique des îlots au dessus de laquelle l'instabilité de la forme apparaisse : l'instabilité de la forme n'est pas favorable et on observe donc une forme compacte des îlots. Pour une très faible densité d'îlots (image en bas), la taille d'îlots est plus grande que la taille critique : l'instabilité de la forme est favorable et on observe donc une forme dendritique (ou fractale) des îlots. Les différents stades d'une simulation de croissance DLA avec la restructuration montre les formes des îlots correspondantes à celles observées expérimentalement (Figure III-25).

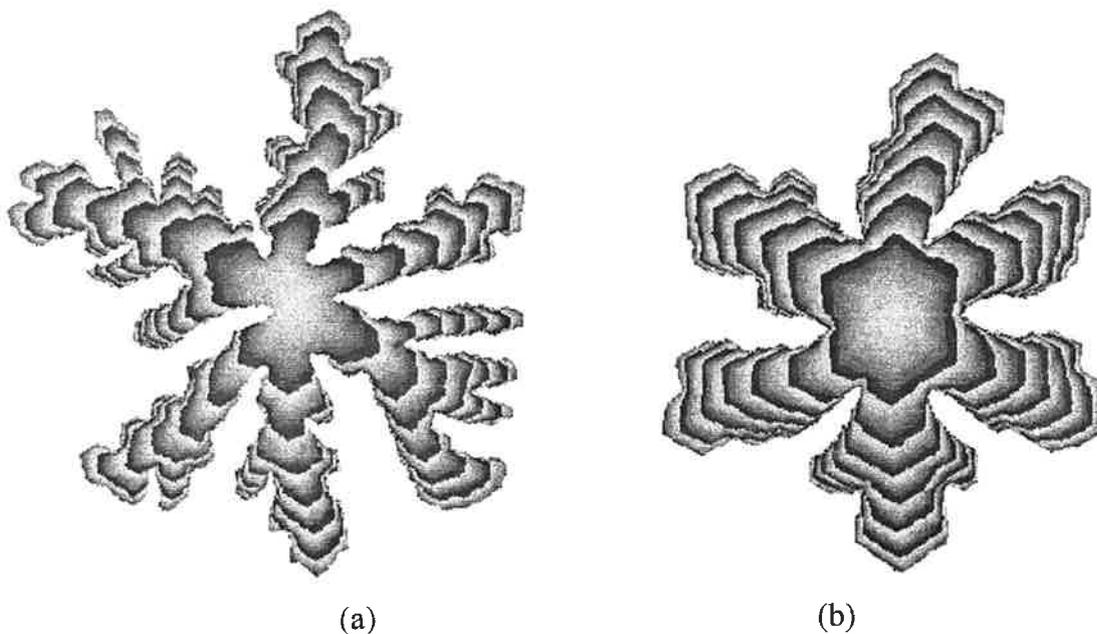


Figure III-24 Simulation DLA modifié sur un réseau triangulaire où les particules arrivées sur l'îlot déjà formé ont la possibilité de migrer sur le bord pour chercher un site plus stable ; les nombres de sauts permis sont de (a) 64 et de (b) 256.

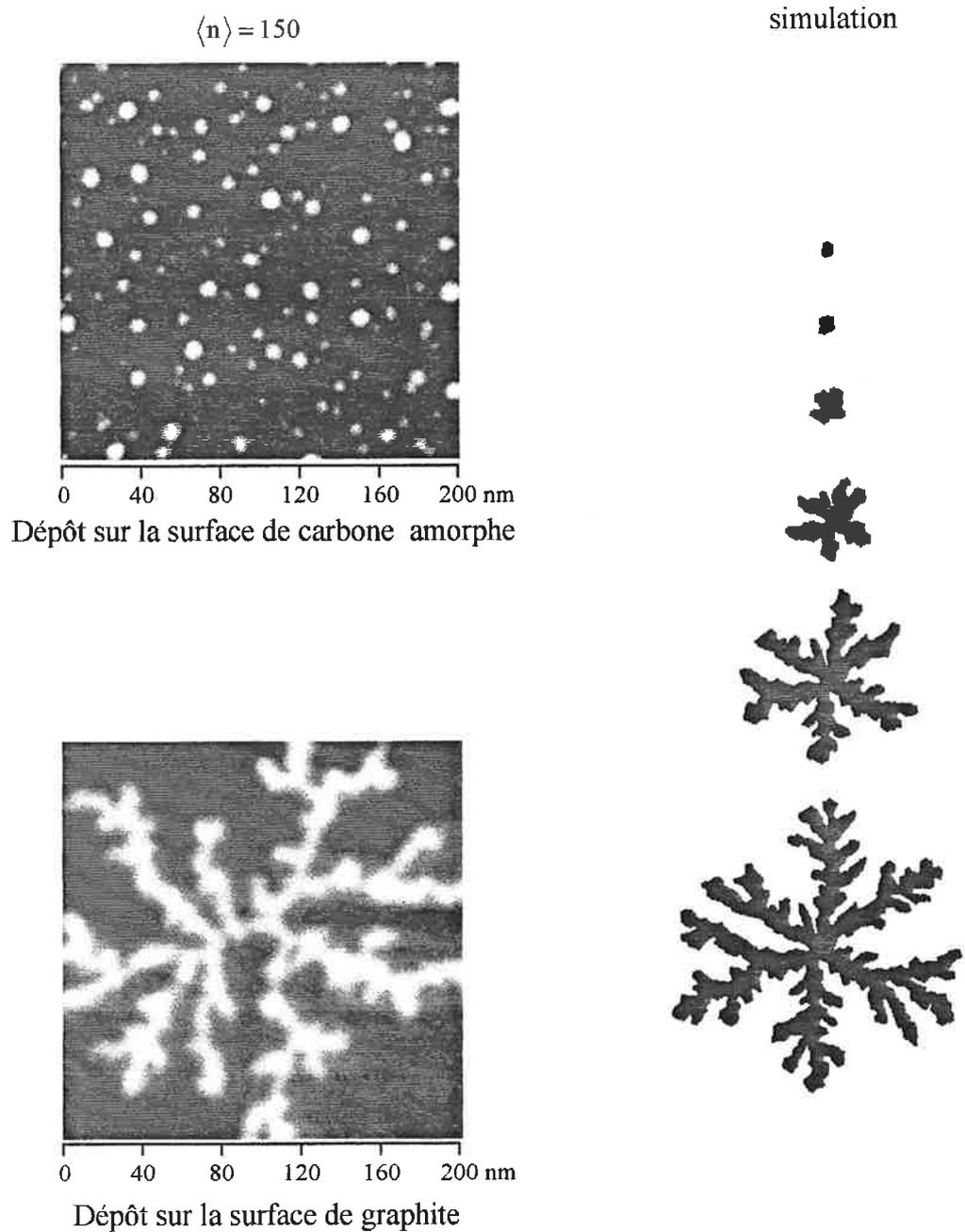


Figure III-25 Images du STEM de dépôts sur la surface de carbone amorphe et de graphite, et images de simulation de différents étapes de croissance dans une simulation de la croissance d'un fractal DLA avec restructuration

Si on fait varier la taille d'agrégats incidents pendant le dépôt, quelle sont les formes finales des îlots. Quand on commence le dépôt par des petits agrégats et finit par des gros agrégats, au début de la croissance il y a une forte restructuration et la largeur de bras sera donc grande. Cette grande largeur de bras sera situé au centre de l'îlot puisque la direction de la croissance est vers l'extérieur du site de nucléation (Figure 24). La largeur de bras à l'extérieur de l'îlot sera petite puisque la restructuration est faible pour des gros agrégats. Quand on commence le dépôt par des gros agrégats et finit par petits agrégats, il y aura petite largeur de bras au centre et grande largeur de bras à l'extérieur. La Figure III-26 montre cet effet de variation de la restructuration pendant le dépôt. Les droites montrent les variations de la taille des agrégats correspondant pendant la déposition qu'il faudrait faire pour réaliser ce changement.

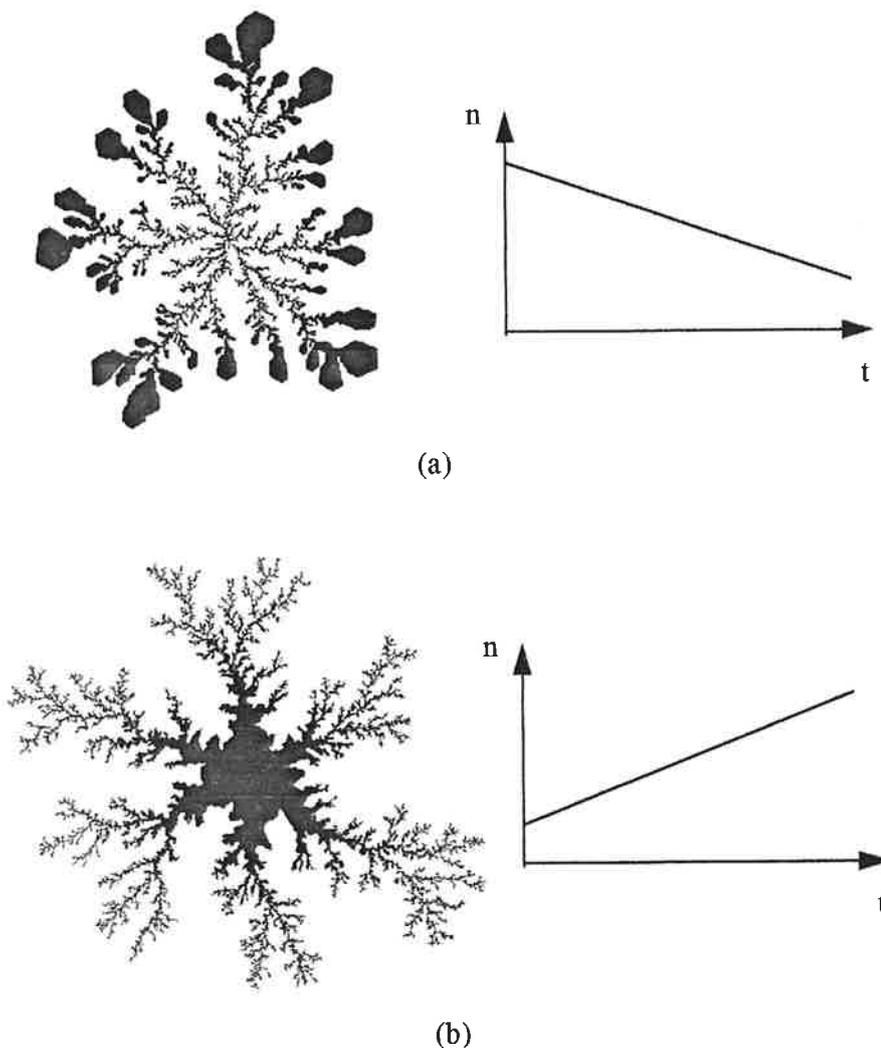


Figure III-26 Simulations de DLA modifié où le nombre de sauts permis  $N_n$  varie au cours de la simulation; les droites représentent les variations de la taille  $n$  des agrégats déposés au cours de dépôt.

Ce travail doit se poursuivre dans plusieurs directions. La largeur des bras dépend-elle:

- du type de surface : oui, car le contact thermique entre les îlots et la surface est différent.
- de la propreté de la surface : oui, pour la même raison.
- des paramètres cinétiques (flux, température, ...) : la réponse n'est pas simple. On attend un changement avec la température mais peut-être pas avec le flux.

L'étude expérimentale est à ce jour en cours.

### III-3 Stabilité des structures fractales avec la température

Les formes fractales de croissance observées lors du dépôt d'agrégats sont des formes hors d'équilibre. Afin d'étudier la stabilité d'une forme de croissance fractale en fonction de la température nous avons chauffé les échantillons issus du dépôt d'agrégats d'antimoine pour suivre leur évolution et observer éventuellement les transitions vers des morphologies plus proches de l'état d'équilibre. Cette expérience constitue, à notre connaissance, la première étude expérimentale afin d'étudier au niveau microscopique ce type de transition sous chauffage.

Nous avons choisi des agrégats de taille moyenne 500 atomes puis les avons déposés sur une surface propre de graphite à température ambiante avec un taux de couverture d'une monocouche atomique. Les échantillons sont ensuite chauffés à différentes températures et pendant des durées variables. Afin d'éviter toute oxydation le chauffage s'effectue sous ultravide ( $10^{-9}$  torr). Les images des fractals après le chauffage sont obtenues par AFM en mode non-contact sous vide.

Nous avons déterminé un seuil de température du chauffage pour le changement de la morphologie fractale près de 170 °C, pour des temps de chauffage de quelques dizaines de minutes. Les Figures III-27 et 28 montrent des images AFM et STEM avant et après chauffage avec différents temps. On observe plusieurs modifications :

- La forme fractale se modifie. Elle est moins ramifiée. Cependant, la taille globale des objets reste identique.
- Chaque objet se fragmente en plusieurs morceaux.
- Les morphologies fractales dépendent de la durée du chauffage.
- Quand on examine une vue tridimensionnelle de l'image d'un objet fractal chauffé, on constate que les objets ont des formes bidimensionnelles (Figure III-29).

Dans cette section, nous introduisons des modèles de relaxation thermique et présentons des simulations destinées à rendre compte, tout au moins qualitativement, des changements de morphologie observés.

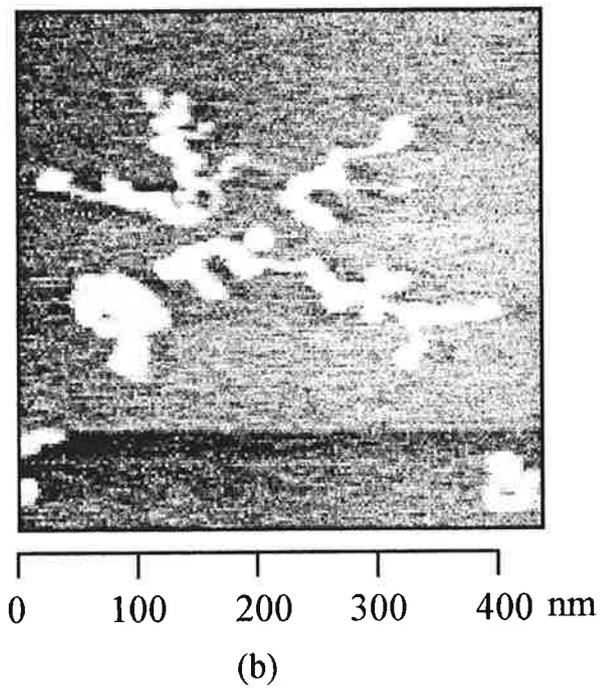
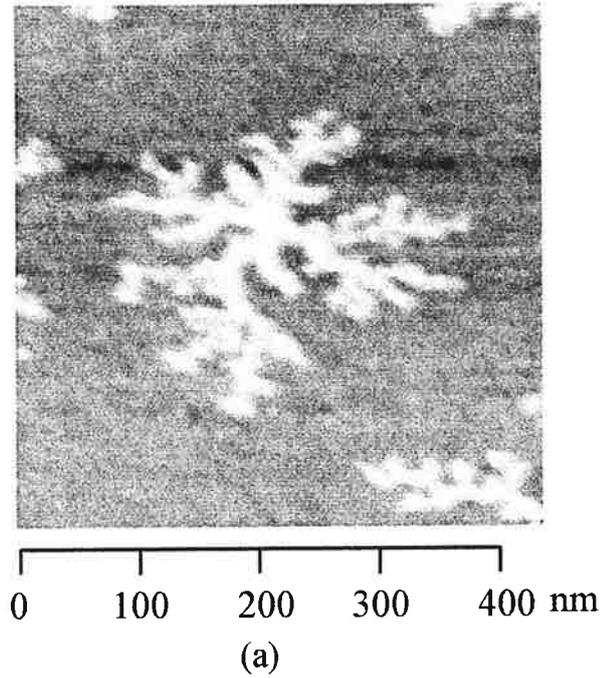


Figure III-27 Morphologies d'objets fractals créés par le dépôts d'agrégat d'antimoine de taille moyenne 500 atomes sur la surface de graphite; (a) avant chauffage et (b) après le chauffage à 200 °C pendant 20 minutes

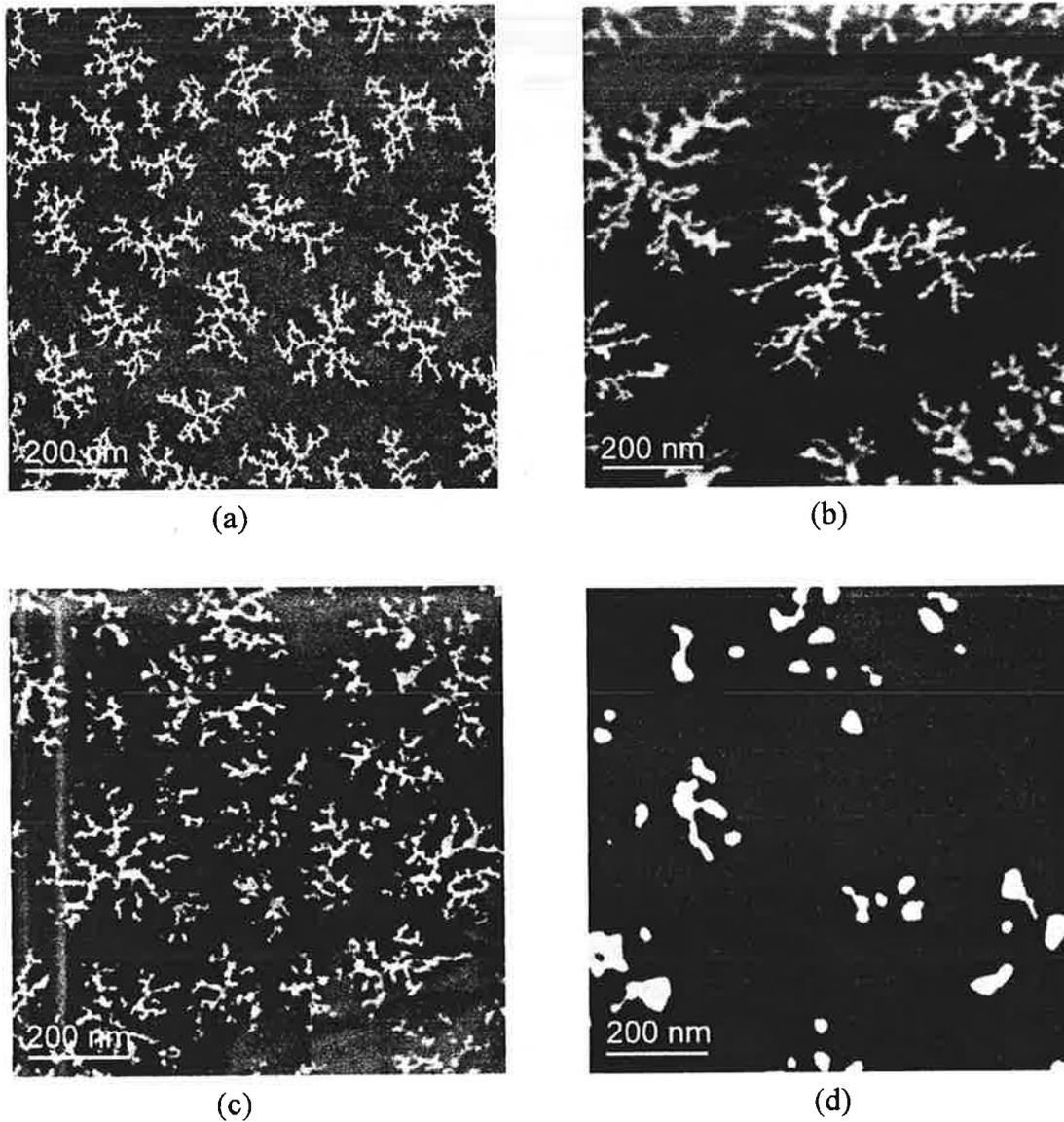


Figure III-28 Images STEM des morphologies fractales après différents temps de chauffage: (a) non-chauffé, (b) après le chauffage à 200 °C pendant 10 minutes (c) à 205 °C pendant 30 minutes et (d) à 200°C pendant 40 minutes

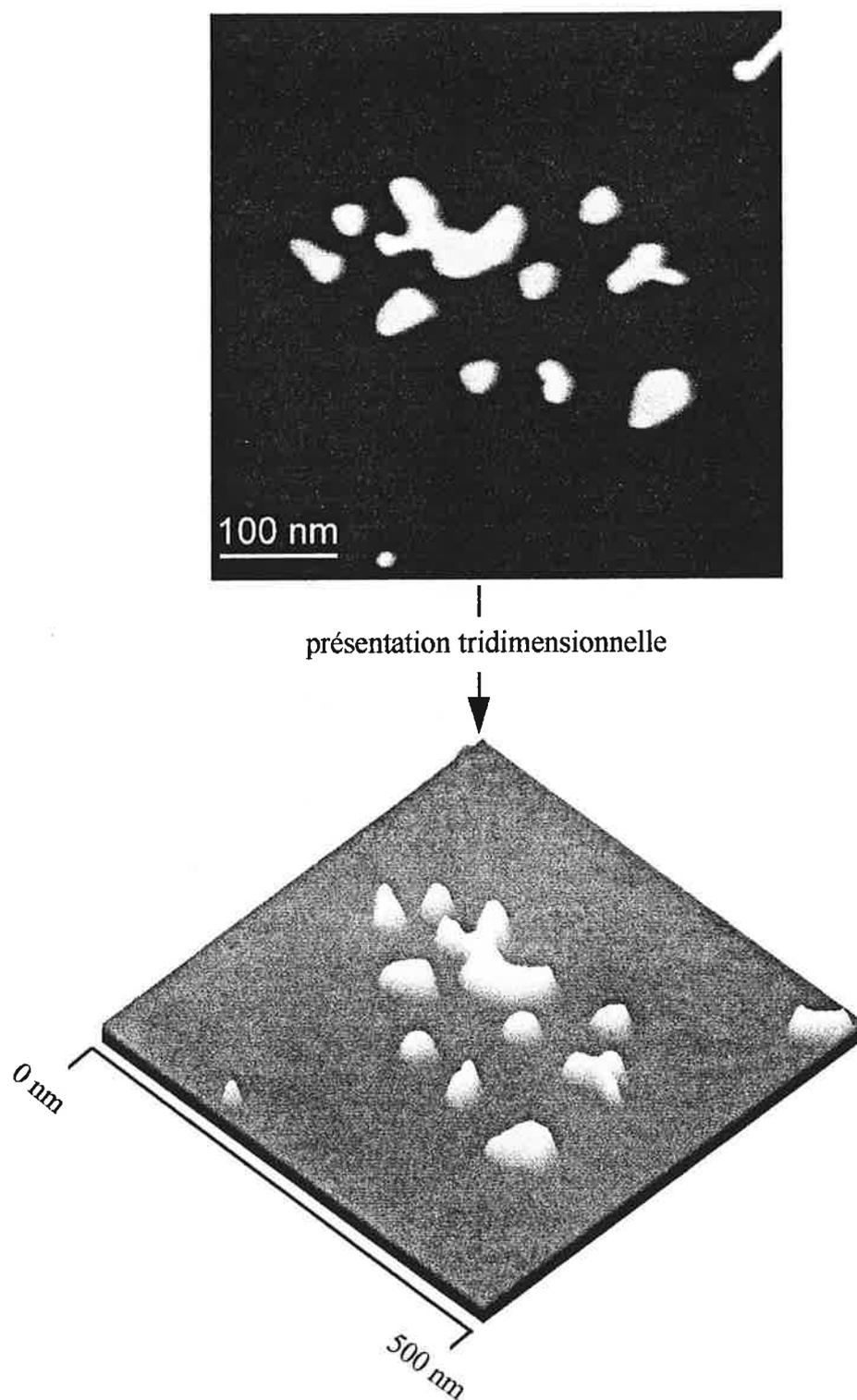


Figure III-29 Image de microscopie électronique en mode HADF après chauffage à 200 °C pendant 40 minutes et sa présentation tridimensionnelle

### III-3-1 Théories de relaxation thermique

Plusieurs théories et modèles ont été publiés depuis le début des années 90 pour expliquer la relaxation thermique des objets fractals. La relaxation d'un objet fractal vers la forme d'équilibre est un processus de simplification de sa structure autosimilaire. Généralement une relaxation de forme s'effectue en apportant un surplus de température.

Il y a trois processus essentiels dans le mécanisme de relaxation thermique (Figure III-30) [29, 30];

- (1) désorption et adsorption sur la surface
- (2) diffusion sur la surface
- (3) écoulement visqueux

Quand on chauffe un objet fractal, les atomes sont activés thermiquement et suivent les processus décrits ci-dessus. Ils cherchent des positions plus stables et la morphologie générale est alors relaxée vers une forme d'équilibre.

R. Jullien, et al. ont considéré les deuxièmes et troisièmes processus indépendamment et comparé les résultats obtenus [30]. Pour la relaxation par la diffusion sur la surface, ils ont utilisé l'équation différentielle suivante pour le déplacement normal  $z$  du contour de l'objet ;

$$\frac{\partial z}{\partial t} = B \frac{\partial^2 K}{\partial s^2} \quad (\text{III-31})$$

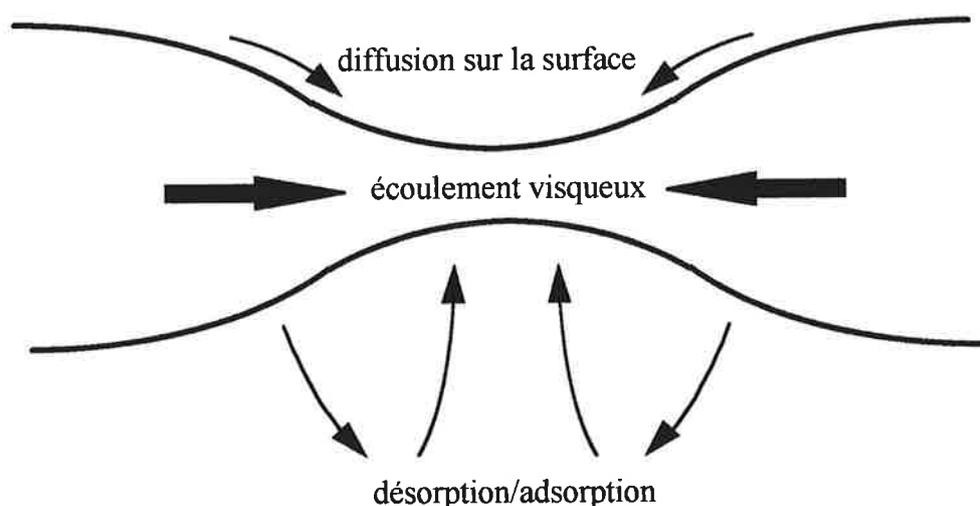


Figure III-30 Trois processus essentiels dans le mécanisme de relaxation thermique

où  $K$  est la courbure locale,  $s$  est son abscisse curviligne, et  $B$  est une constante. Cette équation est obtenue en combinant la loi de Fick, la relation linéaire entre les pressions, la courbure, et la conservation de la masse [30]. Pour la relaxation par écoulement visqueux, ils ont utilisé les équations de Navier-Stokes modifiées de l'hydrodynamique :

$$\bar{\nabla} \cdot \bar{v} = 0 \quad (\text{III-32})$$

$$\eta \bar{\nabla}^2 \bar{v} = \bar{\nabla} p \quad (\text{III-33})$$

où  $\bar{v}$  est le champ de vitesses qui décrit le mouvement de la matière,  $p$  est le surplus de pression par rapport à l'extérieur, et  $\eta$  est le coefficient de viscosité dynamique. Ils ont effectué des simulations impliquant les deux différents processus pour différentes formes fractales. Une contraction progressive de la forme a été observée pour le processus d'écoulement visqueux. Pour le processus de diffusion sur la surface, il n'y a pas de contraction apparente mais il y a conservation de la répartition de la masse. Ils ont montré que pour le frittage d'une tige par diffusion de surface, le rapport longueur sur épaisseur d'un objet qui donne une fragmentation est de 75 [31]. En assimilant les bras des fractals à une tige rectiligne, le même rapport devrait s'appliquer; cependant, on observe une fragmentation des bras pour un rapport très inférieur. Cette valeur n'explique pas complètement la fragmentation dans nos résultats expérimentaux; le rapport entre la taille linéaire et la largeur des bras des objets fractals que nous avons déterminé expérimentalement est de 20 à 100 et le nombre de fragments est de 5 à 15.

Irisawa, et al. [29] ont réalisé des simulations Monte Carlo à l'échelle atomique incluant le premier et le deuxième processus. Ils ont utilisé un fractal DLA simulé sur un réseau triangulaire. Puisque la plupart des particules dans un fractal DLA ne sont connectées qu'à une seule particule, ils ont épaissi la largeur des bras du fractal afin d'éviter une coupure immédiate. Puisqu'ils ont fait des simulations dans un espace bidimensionnel, les atomes entourés complètement par d'autres atomes sont immobiles. Un atome qui est sur le bord peut sauter vers un des sites voisins non-occupés avec la loi de probabilité suivante (diffusion sur le bord) :

$$p(n, m) = \exp\left(-\frac{nE_b}{k_B T} - \frac{mE_d}{k_B T}\right) \times p_0 \quad (\text{III-34})$$

où  $n$  est le nombre de liaisons coupées après le saut,  $m$  est le nombre de liaisons non-coupées,  $E_b$  est une énergie de liaison atome-atome phénoménologique et  $E_d$  est une barrière d'énergie dans la liaison.  $p_0$  est la probabilité de diffusion site à site qu'on peut noter  $p_0 = e^{-E_0/k_B T}$  avec  $E_0$  l'énergie d'activation de diffusion. Cet atome peut aussi sauter vers un site de la surface libre avec la probabilité suivante (désorption ou détachement);

$$p(n) = \exp\left(-\frac{nE_b}{k_B T} - \frac{\Delta\mu}{k_B T}\right) \times p_0 \quad (\text{III-35})$$

où  $\Delta\mu$  est le gain de potentiel chimique après une adsorption d'un atome par l'îlot. Un atome libre sur la surface peut sauter vers un des sites voisins non-occupés avec une probabilité  $p_0$  et s'immobilise immédiatement s'il rencontre le bord de l'îlot. Prendre la valeur  $p_0$  égale à 1 est équivalent à prendre l'énergie  $E_0$  nulle, c'est-à-dire une barrière nulle. Puisque toutes les probabilités sont proportionnelles à  $p_0$ , cela permet de minimiser les temps de simulation; cela nous fixe l'échelle réelle de temps, comme nous le verrons dans la section suivante. La Figure III-31 montre un exemple visuel d'un instant de la simulation sur un réseau triangulaire. Quand on utilise  $E_d$  grand et  $\Delta\mu$  petit, le processus de désorption/adsorption domine et celui de diffusion sur le bord est moins favorable. Dans ce cas là les particules adsorbées ont moins de possibilités de chercher des sites plus stables et il est difficile d'atteindre une forme d'équilibre (ou compacte).

Ces auteurs ont fait varier les trois paramètres,  $E_b/k_B T$ ,  $E_d/k_B T$  et  $\Delta\mu/k_B T$  dans les simulations et examiné la loi d'échelle de variation de la forme en fonction du temps au cours de la relaxation thermique du fractal DLA. Au début de la simulation le fractal est fragmenté en plusieurs morceaux dont les formes ne sont pas toujours compactes. Le nombre de morceaux diminue et leurs formes deviennent de plus en plus compactes au cours du temps. La forme globale a cependant été conservée.

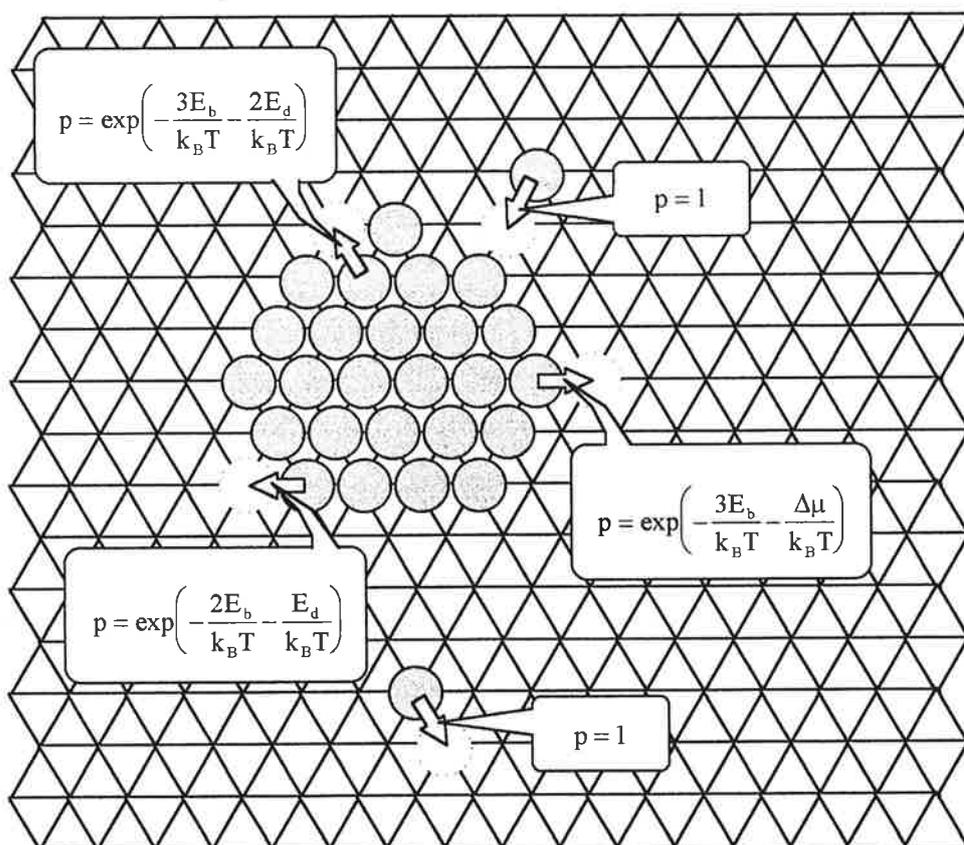


Figure III-31 Détails des processus dans une simulation de la relaxation thermique sur le réseau triangulaire en supposant que  $p_0 = 1$ .

### III-3-2 Simulation de relaxation thermique de fractal

Nous avons repris les arguments de Irisawa, et al. et fait des simulations de relaxation thermique. A la place d'un fractal DLA simulé, nous avons utilisé un objet fractal obtenu expérimentalement par dépôt des agrégats d'antimoine de taille moyenne 500 atomes sur la surface de graphite. Par souci de simplicité nous n'avons considéré que les processus sur la surface bidimensionnelle et utilisé l'image binaire (noir ou blanc) après application d'une méthode de seuillage sur l'image du STEM en mode HADF. Les étapes principales de la simulation sont les suivantes :

- (1) On transforme l'image binaire en une image sur un réseau triangulaire. Cette image est composée d'un certain nombre de pixels. Ce que l'on appelle "particule" dans la suite de cet exposé est en fait le contenu d'un pixel. Pratiquement il lui correspond à un nombre d'atomes qui dépend de la définition spatiale de l'image.
- (2) On balaye l'image. Quand on rencontre une particule entourée complètement on la néglige. Quand on rencontre une particule sur le bord, on choisit aléatoirement un site voisin puis s'il n'est pas occupé on la déplace vers ce site avec une probabilité tirée de l'équation (III-31) ou (III-32), sinon on la néglige. Quand on rencontre une particule isolée on la déplace vers un site voisin aléatoirement choisi.
- (3) On répète l'étape (2).

Afin d'améliorer la vitesse de simulation nous avons profondément modifié cet algorithme, mais son principe est basé sur les étapes décrites ci-dessus.

Dans la simulation de relaxation thermique d'un fractal, nous pouvons distinguer trois régimes de relaxation; la relaxation contrôlée (1) par la diffusion sur le bord ( $\Delta\mu \gg E_d$ ), (2) par la désorption et l'adsorption ( $\Delta\mu \ll E_d$ ), et (3) par les deux processus ( $\Delta\mu \cong E_d$ ). Puisque pour le deuxième régime une forme d'équilibre n'est pas favorable nous avons fait les simulations pour le premier régime. La Figure III-22 montre une comparaison du résultat expérimental avec un résultat de simulation. Le nombre de fragments et leur forme déduits de la simulation est un bon accord avec le résultat expérimental.

Les Figures III-33 et 34 montrent les résultats obtenus sur un fractal d'antimoine de 160 nm de largeur avec différentes valeurs de  $E_b/k_B T$ ; nous avons pris un tiers de la valeur de  $E_b/k_B T$  pour  $E_d/k_B T$  et une particule dans les simulations correspond à un agrégat de 30 atomes. Les temps  $t$  dans les figures correspondent au nombre de balayages divisé par la coordinence (6 dans notre cas). Comme résultats expérimentaux nous avons observé qu'il y a une fragmentation en plusieurs morceaux et que la forme de chaque morceau est relaxée à une forme d'équilibre (compacte). Le nombre de fragments pour  $E_b/k_B T$  petit est plus grand que celui pour  $E_b/k_B T$  grand. La forme globale est conservée.

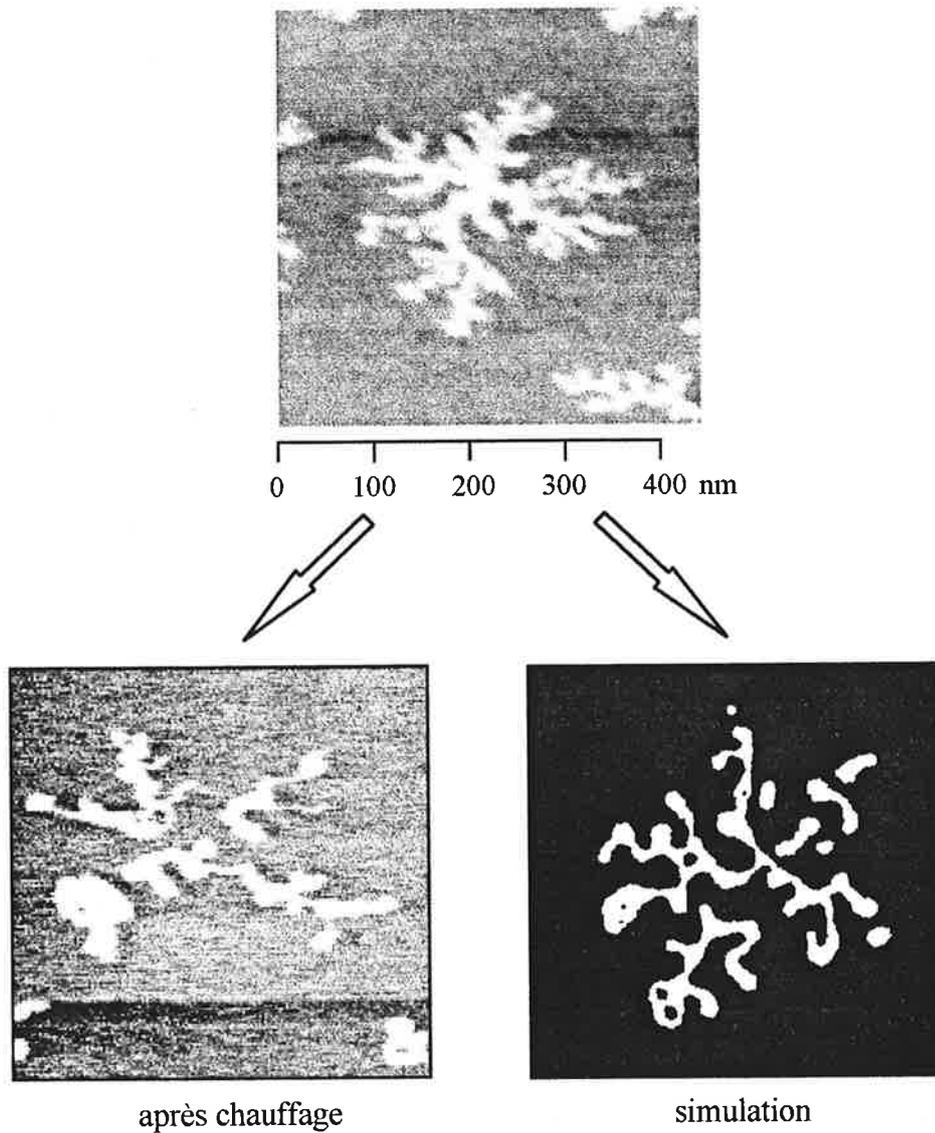


Figure III-32 Comparaison du résultat expérimental avec un résultat de simulation.  
 $E_b/k_B T = 3.0$ ,  $E_d/k_B T = 1.0$  et  $\Delta\mu/k_B T = 50.0$

Dans ces simulations, les “particules” qui bougent sont constituées d'environ 30 atomes; afin d'utiliser les valeurs numériques connues pour  $Sb_4$ , nous avons estimé le rapport des temps de relaxation pour deux tiges d'épaisseurs différentes dans des simulations complémentaires. Nous pouvons estimer maintenant le temps réel d'une relaxation finale en utilisant ce rapport des temps et la fréquence d'attaque de  $Sb_4$ . Les temps réels estimés sont de  $2.7 \times 10^{-4}$ ,  $3.2 \times 10^{-3}$ ,  $2.6 \times 10^{-2}$  et 1.1 s pour  $E_b/k_B T = 3.0, 4.5, 6.0$  et 7.5. Cela est inférieur à nos résultats expérimentaux. Puisque la structure cristallographique de l'antimoine est rhomboédrique et la hauteur de l'objet fractal est d'environ 20 couches atomiques ( $\sim 6$  nm), on ne peut pas comparer directement le temps estimé dans la simulation avec le temps de l'expérience.

Il y a plusieurs facteurs dus à la structure tridimensionnelle qui doivent multiplier le temps estimé. Prendre en compte cet effet grossièrement en comparant les coordinences des particules dans un modèle bidimensionnel ou tridimensionnel permet de multiplier les temps estimés d'un facteur important (de  $e^{E_b/k_B T}$  à  $e^{2E_b/k_B T}$ ). La hauteur de l'objet fractal n'étant pas une monocouche de  $Sb_4$  (environ 13 monocouches dans nos expériences), la relaxation en hauteur doit être aussi considérée, ce qui donne un autre facteur multiplicatif pour estimer le temps de relaxation.

La forme finale de la simulation de la relaxation avec  $E_b/k_B T = 4.5$  est très proche de nos résultats expérimentaux, et en prenant tous les paramètres multiplicatifs en compte, le temps estimé de relaxation totale pour la simulation n'est pas très loin du temps de relaxation pour nos expériences à température de chauffage 200 °C (quelques dizaines de minutes); le temps estimé est de 0.29 s à 26 s sans considérer le dernier facteur multiplicatif décrit dans le paragraphe précédent.

Pour obtenir un critère de fragmentation pendant le chauffage, nous avons effectué une simulation de relaxation thermique d'une ligne. La largeur de la ligne est de 8 et la longueur est de 800 (Figure III-35). Nous avons trouvé que le nombre de fragments est une fonction des paramètres de la simulation. A cause des processus stochastiques dans la simulation, les tailles des morceaux ne sont pas identiques. Néanmoins nous pouvons avancer un critère de fragmentation; le rapport critique entre la longueur et la largeur qui conduit à une fragmentation est d'environ 10 pour les valeurs des paramètres auxquelles nous nous sommes intéressés, ce qui est 5 à 10 fois plus petit que la valeur obtenue par R. Jullien, et al [31].

Dans le chauffage d'un objet fractal, s'il y a une partie de ligne (ou de courbe) dont le rapport entre la longueur et la largeur est supérieur au rapport critique, la fragmentation en deux parties est favorable. Cette valeur critique n'est pas le seul paramètre qui influe sur la fragmentation des fractals; les premières étapes de la relaxation des fractals montre un lissage de la rugosité des bras (pour  $E_b/k_B T \geq 4.5$ ) alors que cette étape n'existe pas dans la ligne, sauf à ses extrémités; cela montre que les résultats ne sont pas transposables si facilement.

Nous avons présenté des analyses des résultats expérimentaux en les comparant avec les résultats de simulation. Afin de mieux comprendre il y a deux études importantes à faire. La première est d'étudier expérimentalement la dynamique de la relaxation thermique. La forme fractale s'évolue vers une forme d'équilibre pendant le chauffage et cette évolution de forme doit être exprimée par une grandeur géométrique qui caractérise la forme. T. Irasawa, et al. ont utilisé la longueur de périmètre pour cette grandeur géométrique et étudié la loi de puissance entre la longueur de périmètre  $A$  et le temps de chauffage  $t$  dans leur simulation :

$$A \propto t^{-\nu}$$

(III-36)

La valeur de  $\nu$  est sensible aux paramètres de simulation,  $E_b/k_B T$ ,  $E_d/k_B T$  et  $\Delta\mu/k_B T$ .

Puisque la relaxation thermique de la forme fractale est quasiment bidimensionnelle dans nos expériences avec environ 20 monocouches atomique d'antimoine, La mesure expérimentale de l'évolution de la longueur du périmètre en fonction du temps à différentes températures de chauffage permettra de comprendre la dynamique de la relaxation thermique et de donner les paramètres physiques importantes de son mécanisme. Le rapport entre le nombre de fragments et la masse totale à différentes températures de chauffage doit être aussi mesurée. Puisque ce rapport dépend des paramètres du mécanisme, cette mesure donne une autre manière d'en comprendre les détails. Les mesures expérimentales des évolutions de la longueur du périmètre et du nombre de fragments sont en cours.

Dans la simulation, il faut mesurer les évolutions de la longueur du périmètre et du nombre de fragments pour différents rapports de  $E_b/k_B T$  et  $E_d/k_B T$  avec différentes valeurs de  $E_b/k_B T$ . Les considérations de la hauteur de fractal, environ 20 monocouches atomiques, et de différentes structures cristallines, par exemple rhomboédrique pour l'antimoine, sont aussi importantes afin de mieux analyser les résultats expérimentaux.

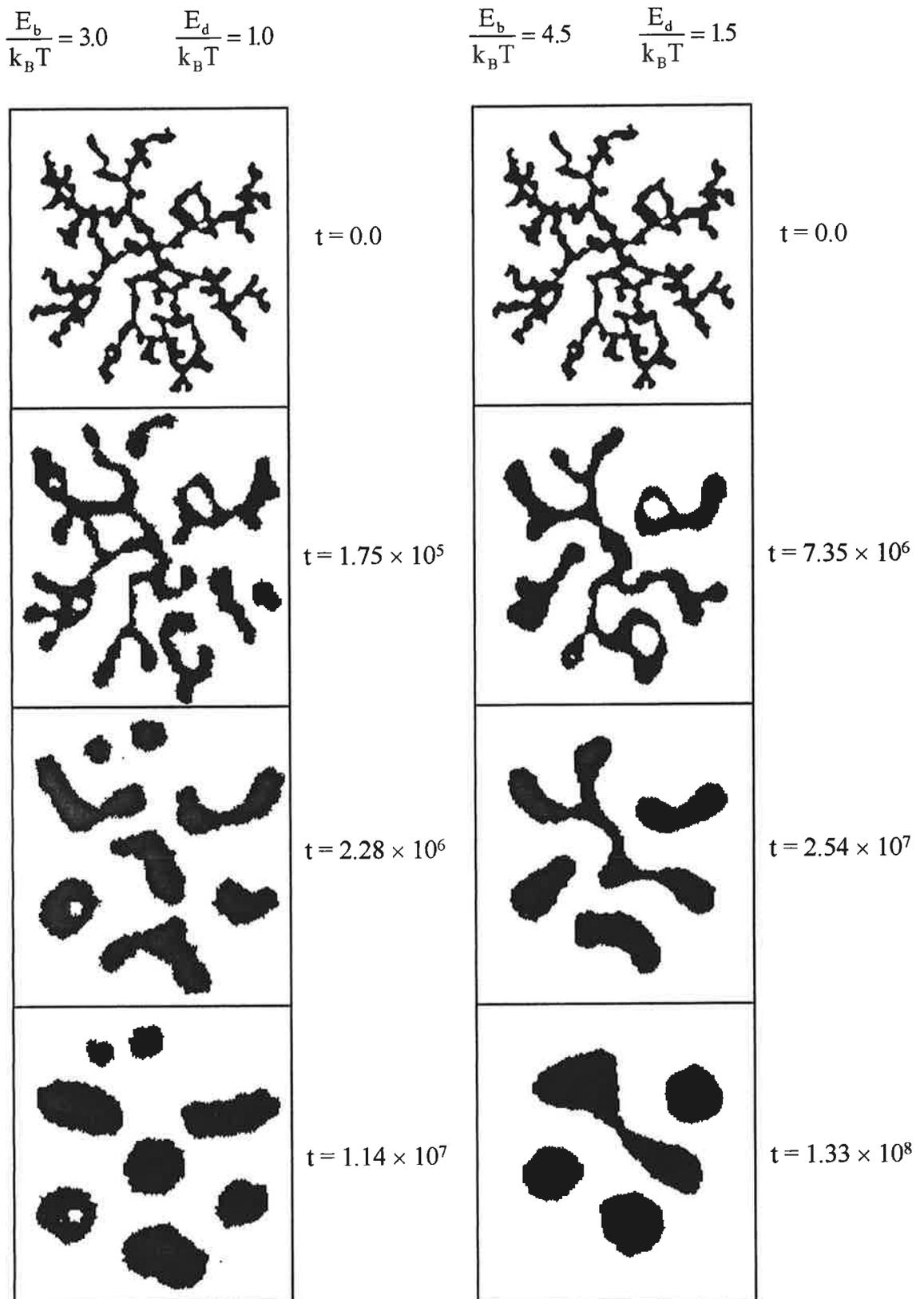


Figure III-29 Changement de la morphologie d'un fractal avec  $E_b/k_B T = 3.0$  et  $4.5$ ;  $E_d = E_b/3$  et  $\Delta\mu/k_B T \gg 1$

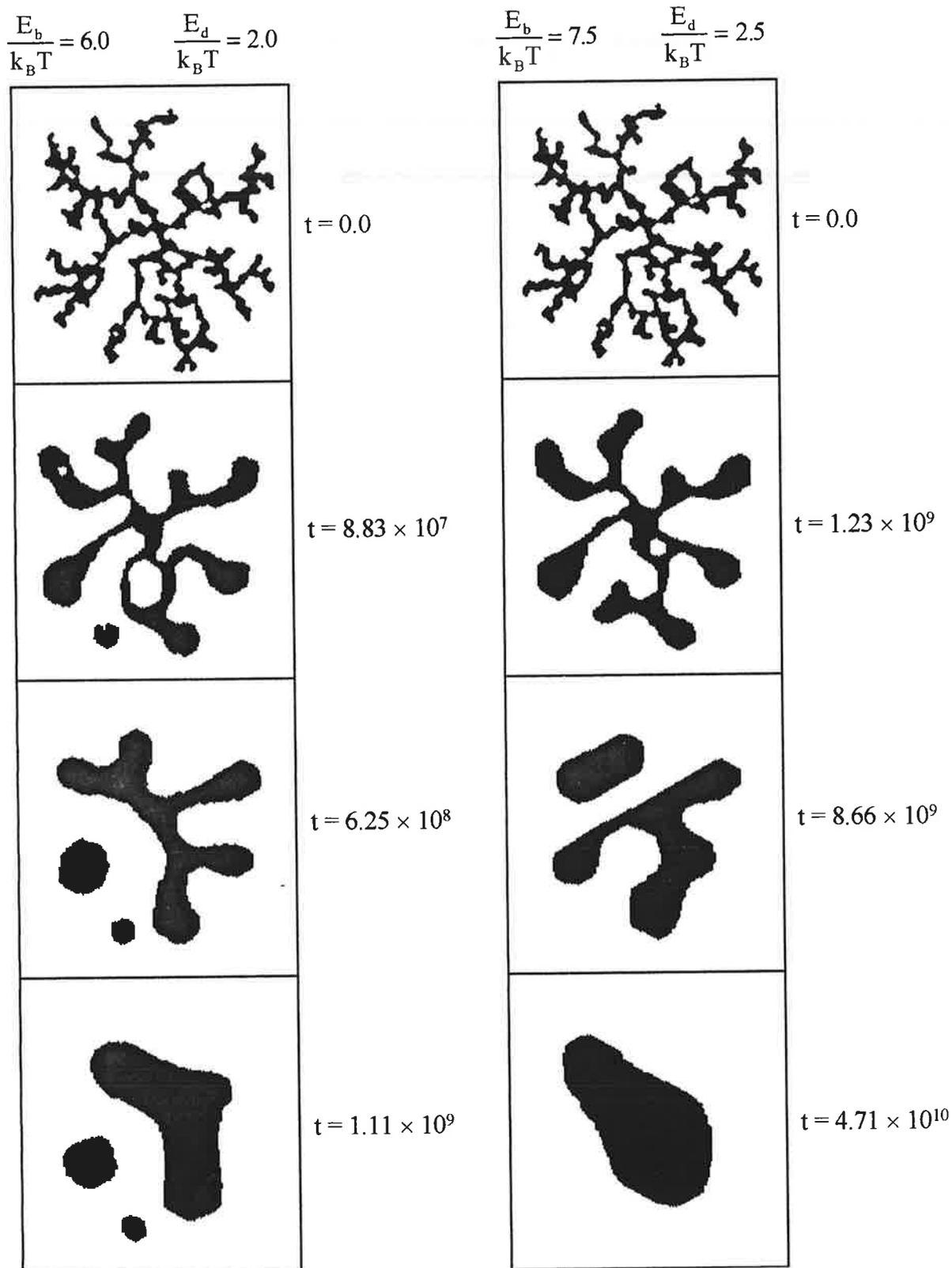


Figure III-30 Changement de la morphologie d'un fractal avec  $E_b/k_B T = 6.0$  et  $7.5$ ;  $E_d = E_b/3$  et  $\Delta\mu/k_B T \gg 1$

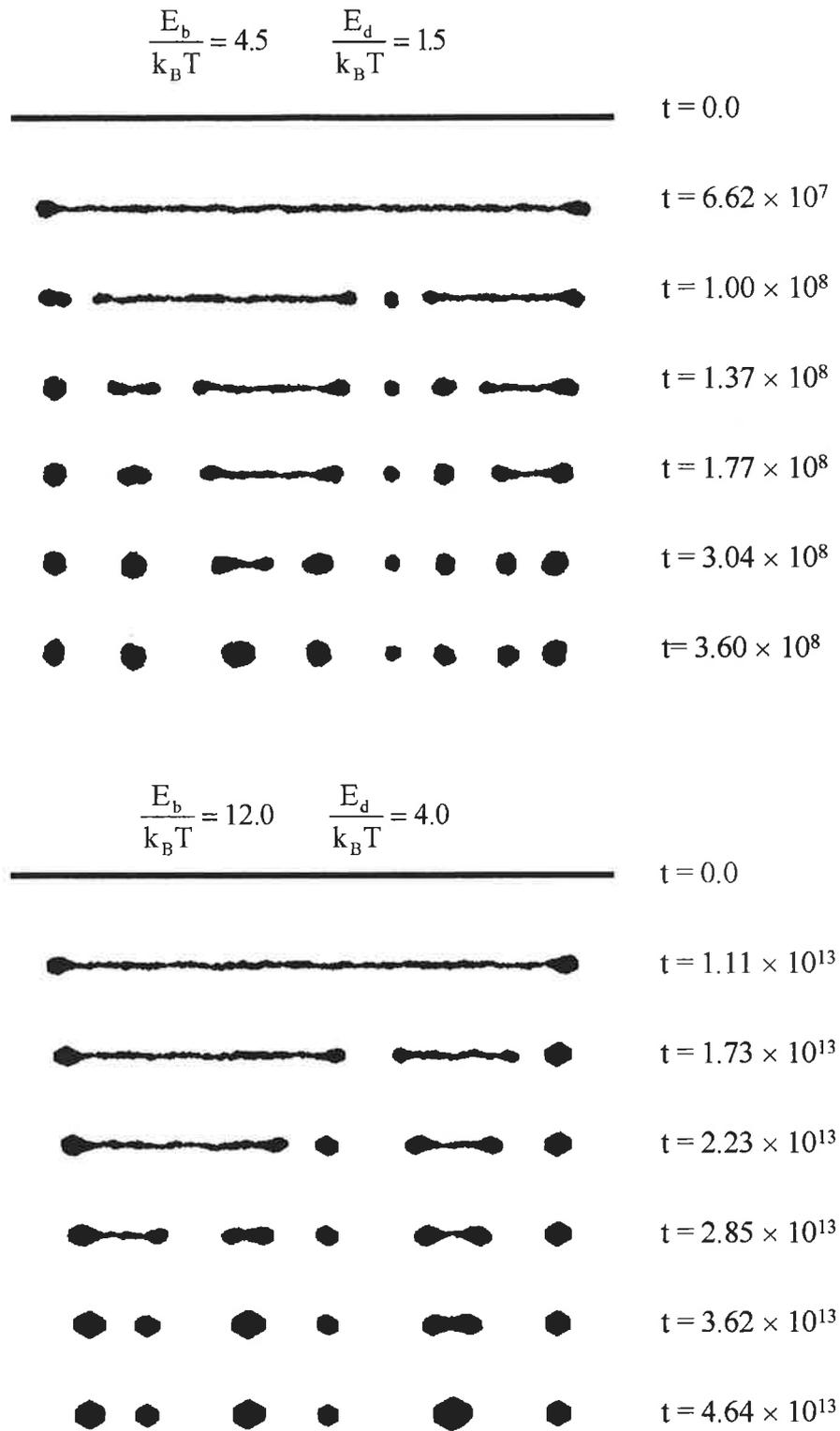


Figure III-31 Relaxation thermique d'une ligne de  $8 \times 800$

## Références

- [1] L. Bardotti, P. Jensen, A., M. Treilleux et B. Cabaud  
- Phys. Rev. Lett. **74**, 4694 (1995)  
L. Bardotti  
- Thèse de doctorat de l'Université Lyon-I  
L. Bardotti, P. Jensen, A., M. Treilleux et B. Cabaud  
- Surf. Sci. **367** 276 (1996)
- [2] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, J. Leygnier et J. Ph. Roux  
- J. Chem. Phys. **102**, 763 (1994)
- [3] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, A. Masson, C. Colliex,  
C. Mory, et B. Yoon  
- Z. Phys. D **40**, 520 (1997)
- [4] T. A. Witten and L. M. Sander  
- Phys. Rev. Lett. **47**, 400 (1981)  
T. A. Witten and L. M. Sander  
- Phys. Rev. B **27**, 5686 (1983)
- [5] D. Bensimon et al.  
- Phys. Rev. Lett., **51**, 1394, (1983)
- [6] P. Meakin  
- Phys. Rev. A **33**, 3371 (1986)
- [7] P. Meakin, R. C. Ball, R. Ramanlal, and L. M. Sander  
- Phys. Rev. A **35**, 5233 (1987)
- [8] M. Kolb, R. Botet et R. Jullien  
- Phys. Rev. Lett. **51**, 1123 (1983)
- [9] A. Einstein, Z. Phys. (1905)
- [10] R. C. Ball and R. M. Brady  
- J. Phys. A **18**, L809 (1985)
- [11] T. Vicsek  
- *Fractal Growth Phenomena*, 2nd ed. World Scientific Publishing Co (1992)  
A. Harrison  
- *Fractals in Chemistry*, Oxford Chemistry Primers (1995)
- [12] J. M. Soler  
- Phys. Rev. B **53**, R10540 (1996)
- [13] J.-M. Wen, J. W. Evans, S.-L. Chang, J. W. Burnett et P. A. Thiel  
- Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 355, **15** (1995)
- [14] G. Arfken  
- *Mathematical methods for physicists*, Academic Press

- [15] P. Jensen, A.L. Barabasi, H. Larralde, S. Havlin et H.E. Stanley  
- Phys. Rev. B **50**, 15316 (1994)
- [16] G.S. Bales et D.C. Chrzan  
- Phys. Rev. B **50**, 6057 (1994)
- [17] J.G. Amar, F. Family, et P.-M. Lam.  
- Phys. Rev. B, **50**, 8781, (1994)  
P.A. Mulheran et al.  
- Phys. Rev. B, **53**, 10261, (1996)
- [18] J. Villain, A. Pimpinelli et D.E. Wolf  
- Comments Cond. Mater. Phys. **16**, 1 (1992)  
J. Villain, A. Pimpinelli, L. Tang et D.E. Wolf  
- J. Phys. I **2**, 2107 (1992)
- [19] P. Deltour, J-L. Barrat et P. Jensen  
- Phys. Rev. Lett. **78**, 4597 (1997)
- [20] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos et J. Leygnier  
- J. Chem. Phys. **102**, 763 (1995)
- [21] R. D. Eters and Kaelberer  
- J. Chem. Phys. **66**, 5112 (1977)  
V. V. Nauchitel and A. J. Pertsin  
- Mol. Phys. **40**, 1341 (1980)  
N. Quirke and P. Sheng  
- Chem. Phys. Lett. **110**, 63 (1984)
- [22] P. Labastie and R. L. Whetten  
- Phys. Rev. Lett. **65**, 1567 (1990)
- [23] H. L. Davis, J. Jellinek, and R. S. Berry  
- J. Chem. Phys. **86**, 6456 (1987)  
T. L. Beck and R. S. Berry  
- J. Chem. Phys. **88**, 3910 (1988)
- [24] G. Natanson, F. Amar, and R. S. Berry  
- J. Chem. Phys. **78**, 399 (1983)  
H. Reiss, P. Mirabel, and R. L. Whetten  
- J. Phys. Chem. **92**, 7241 (1988)
- [25] M. Wautelet  
- Appl. Phys. **24**, 343 (1991)
- [26] K.-J Hanszen  
- Z. Phys. **157**, 523 (1960)
- [27] S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, and L. H. Allen  
- Phys. Rev. Lett. **77**, 99 (1996)

- [28] M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. Issendorf, et H. Haberland  
- Phys. Rev. Lett. **79**, 99 (1997)  
Ph. Buffat et J-P Borel  
- Phys. Rev. A **13**, 2287 (1976)
- [29] T. Irisawa, M. Uwaha, and Y. Saito  
- Europhys. Lett. **30**, 139 (1995)
- [30] N. Olivi-Tran, R. Thouy, and R. Jullien  
- J. Phys. I France, **6**, 557 (1996)
- [31] R. Thouy, N. Olivi-Tran et R. Jullien  
- Phys. Rev. B **56** 5321 (1997)
- [32] T. Irasawa, M. Uwaha et Y. Saito  
- Fractals **4** 251 (1996)







## IV. Dépôts d'agrégats d'antimoine sur carbone amorphe

Pour étudier le dépôt d'agrégats d'antimoine sur des surfaces de carbone amorphe à température ambiante [1], nous avons utilisé des couches minces de carbone amorphe sur des grilles de cuivre qui constituent le support habituel pour les observations en microscopie électronique. Afin d'éliminer autant que possible les espèces moléculaires adsorbées sur la surface, le substrat est dégazé pendant plusieurs heures à la température de 150 °C. Pour réaliser le dépôt d'antimoine, nous ajustons d'abord la distribution de taille des agrégats en modifiant et réglant les paramètres de fonctionnement de la source. La durée de dépôt varie de quelques dizaines de secondes à quelques dizaines de minutes selon le flux d'agrégats. Ce dernier est mesuré, de même que le taux de couverture final au moyen d'une balance à quartz escamotable dont le cristal est situé devant le support de dépôt. La masse totale déposée estimée à partir de la valeur de la balance à quartz est contrôlée a posteriori par des mesures de *Rutherford Backscattering Spectroscopy* (RBS). Les échantillons sont ensuite transférés au STEM à l'air, où on enregistre les images en mode HADF.

La Figure IV-1 montre des images typiques de dépôts d'agrégats d'antimoine de taille moyenne 4, 90, 300 et 2000 atomes sur des surfaces de carbone amorphe. Par rapport aux images de dépôts sur graphite la morphologie des îlots est différente. Les îlots ont toujours des formes compactes et la densité d'îlots est élevée. Nous avons déjà montré des formes d'îlots plutôt sphériques pour le dépôt d'agrégats de taille moyenne  $\leq 90$  atomes sur le graphite (Figure III-3).

On peut se poser trois questions fondamentales :

- Y a-t-il aussi mobilité de l'agrégat sur la surface de carbone amorphe ?
- Pourquoi la forme des îlots est elle compacte ?
- Pourquoi la densité est-elle si élevée par rapport au dépôt sur la surface de graphite ?

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux. Nous décrivons ensuite les modèles de nucléation et croissance et les interprétations des résultats expérimentaux dans le cadre de ces modèles.

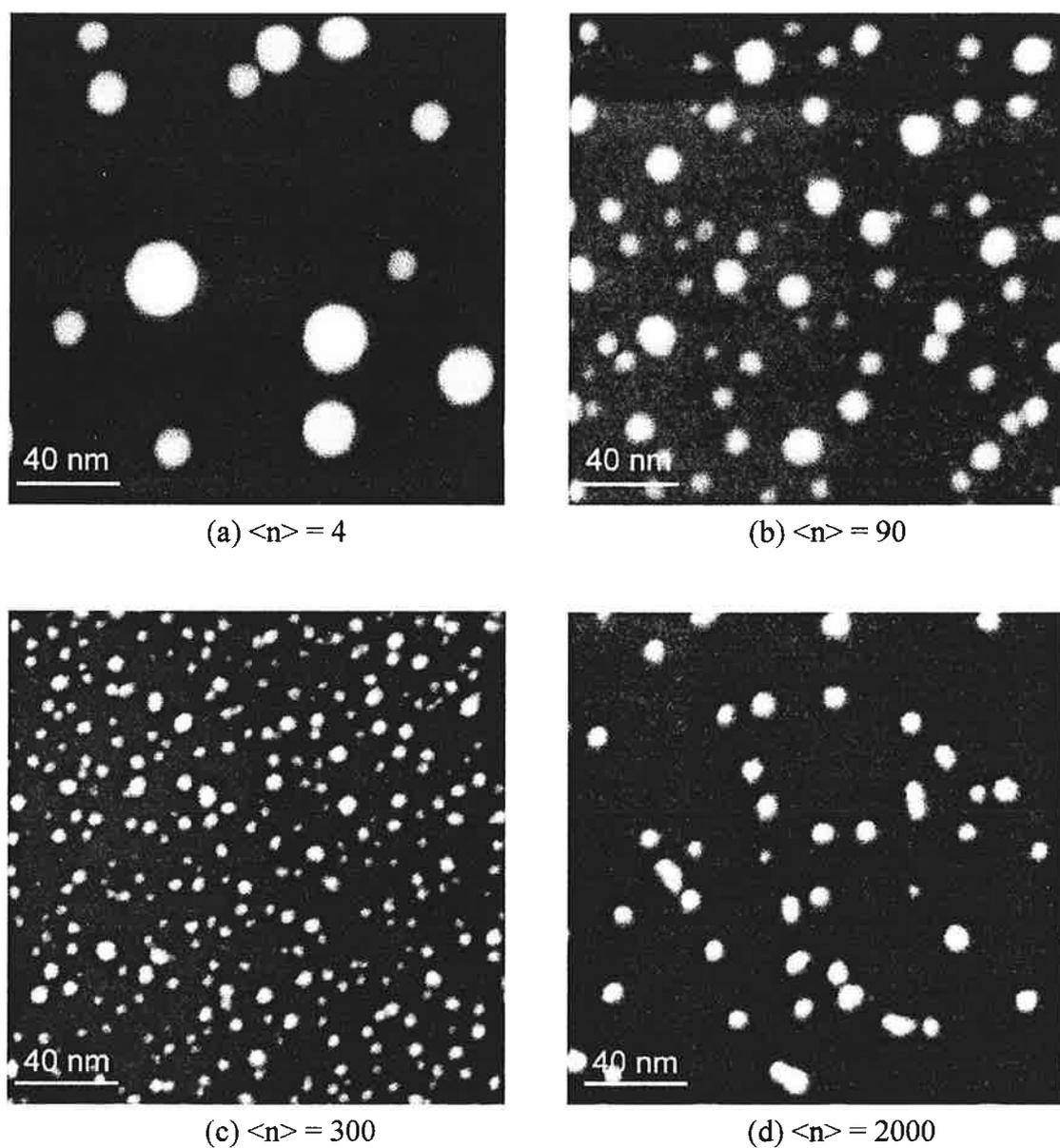


Figure IV-1 Dépôts d'agrégats d'antimoine sur des surfaces de carbone amorphe

## IV-1 Résultats Expérimentaux

Cette section présente les résultats expérimentaux obtenus, en particulier les distributions de tailles des îlots pour différents paramètres expérimentaux, principalement en fonction de la taille des agrégats déposés. Deux tailles caractéristiques seront définies l'une relative à la mobilité, l'autre à la coalescence. Nous allons commencer tout d'abord par montrer comment nous avons analysé les images du STEM en mode HADF.

### IV-1-1 Distribution des tailles d'îlots en fonction de la taille des agrégats incidents

Pour chaque échantillon nous avons enregistré environ une trentaine d'images en mode HADF. Afin de déduire la distribution de tailles des îlots, nous avons choisi quelques images au grandissement de 500000 (500 K). Cela assure de bonnes conditions d'imagerie et le fond est homogène. La largeur d'un pixel sur ces images 500 K correspond à 0.39 nm et cette valeur est à peu près la moitié de la taille de la sonde du STEM [2]. Nous avons mesuré l'épaisseur des couches minces de carbone amorphe via la spectroscopie de pertes d'énergies des électrons (EELS) à l'aide de l'équation (II-18) et nous avons trouvé qu'elle est quasiment homogène pour toutes les régions de l'échantillon (~ 40 nm d'épaisseur). Sur la surface de carbone amorphe il y a des trous qui contiennent des fils de carbone et nous pouvons voir des îlots par la tranche, ce qui donne des informations sur la forme des îlots. Elle est approximativement hémisphérique (Figure IV-2). Nous savons bien que la forme des agrégats en jet n'est pas hémisphérique, mais nous avons trouvé que la forme des îlots d'une taille d'environ 4000 atomes dans le dépôt des agrégats de taille moyenne 2000 atomes présente aussi une forme hémisphérique (Figure IV-2 (b)).

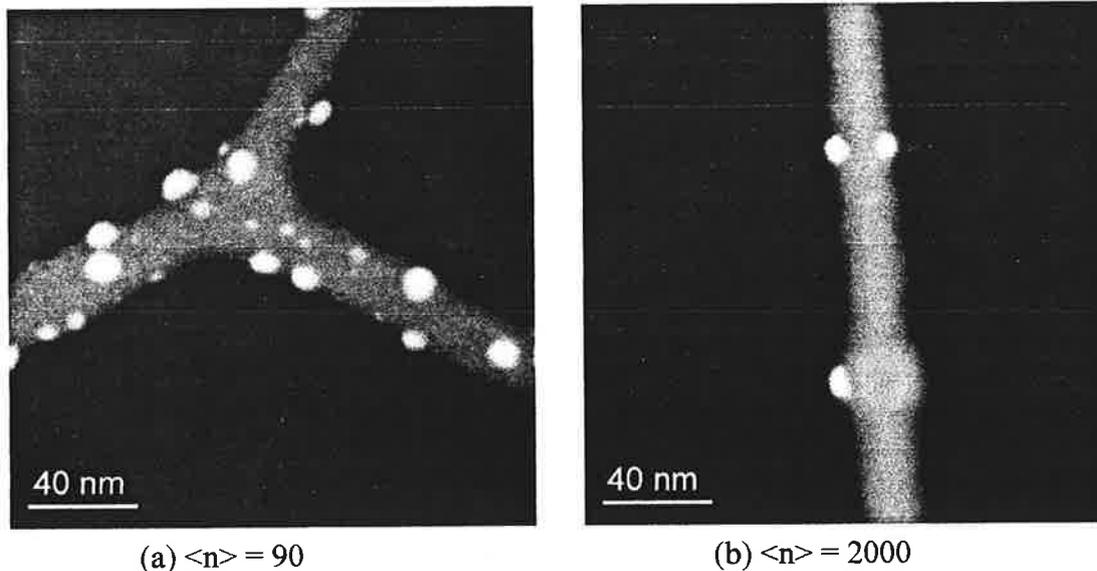


Figure IV-2 Dépôts d'agrégats d'antimoine de différentes tailles moyennes; (a)  $\langle n \rangle = 90$  et (b)  $\langle n \rangle = 2000$  sur des fils de carbone

En supposant que la forme des îlots est hémisphérique, nous pouvons déduire le coefficient  $c$  dans l'équation (II-26) en faisant une moyenne sur quelques grands objets. Le taux de couverture atomique de l'antimoine calculé à partir du nombre d'atomes total obtenu dans les images correspond bien au taux de couverture obtenu par la balance à quartz pour les tailles moyennes des agrégats incidents  $\langle n \rangle$  supérieures à 150 atomes. Pour les agrégats incidents de  $\langle n \rangle = 90$  atomes et les tétramères, nous avons constaté que la condensation est incomplète, le taux de couverture calculé étant alors plus petit que celui donné par la balance à quartz.

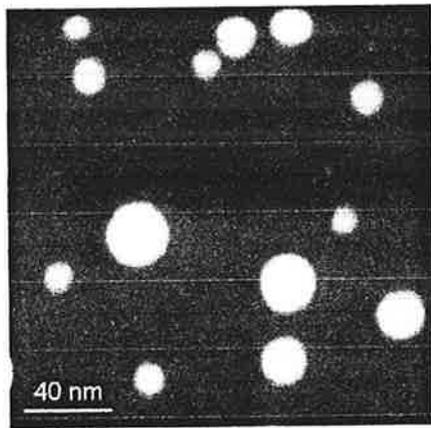
Il y a quelques centaines d'images à analyser et chaque image du STEM en mode HADF au grandissement de 500K contient environ 200 îlots à mesurer. Le temps d'analyse avec une méthode simple où on mesure le nombre d'atomes îlot par îlot manuellement est alors prohibitif. C'est pourquoi nous avons utilisé la méthode décrite dans la section II-5-5, ce qui réduit considérablement le temps de dépouillement.

La Figure IV-3 présente en correspondance avec les images du STEM les histogrammes de tailles des îlots en fonction de la taille des agrégats déposés et la Figure IV-4 montre les histogrammes de tailles des îlots avec en regard les distributions de taille des agrégats déposés. Le Tableau IV-1 regroupe les valeurs expérimentales obtenues pour les tailles moyennes d'agrégats déposés comprises entre 4 et 600 atomes.

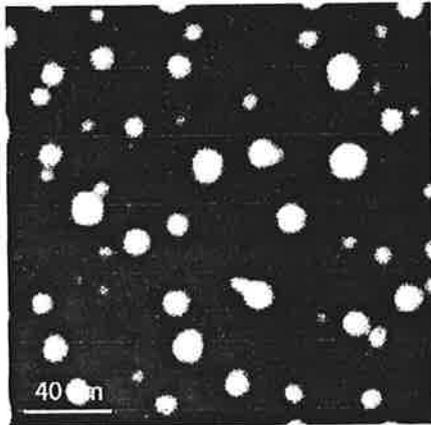
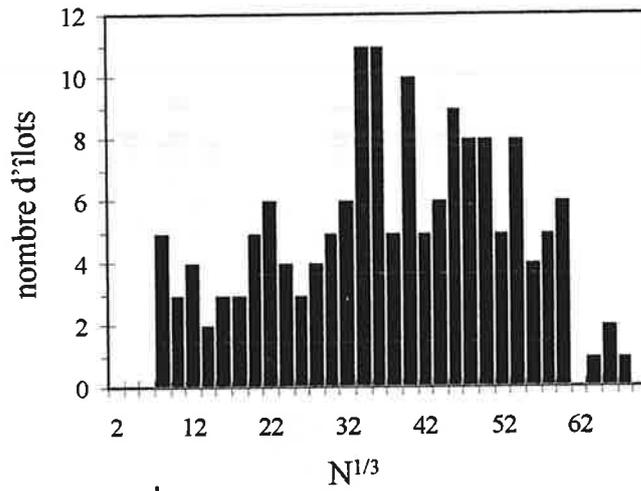
Lorsqu'on augmente la taille moyenne des agrégats déposés, la largeur de la distribution de tailles et la taille moyenne des îlots diminuent; pour le dépôt d'agrégats de taille moyenne 90 atomes, la taille moyenne des îlots est très grande, environ 7000 atomes et la largeur de la distribution  $\Delta n$  est de 30000 atomes. La taille moyenne et la largeur de distribution diminuent jusqu'à la taille moyenne 330, puis augmentent à nouveau. Pour le dépôt d'agrégats de taille moyenne 2000 atomes, nous avons trouvé que la distribution de taille des îlots est identique aux erreurs de mesure près à celle des agrégats déposés ( $\Delta n \cong 7500$  atomes).

La taille observée des îlots est toujours supérieure à la taille déposée; cela signifie que ces agrégats sont mobiles sur le carbone amorphe. De plus, les îlots sont espacés; les agrégats ont donc pu explorer une vaste zone de l'échantillon avant de coalescer: leur mobilité est grande. Pour le dépôt de tétramères d'antimoine, la taille moyenne des îlots est d'environ 70000 atomes, ce qui illustre bien cette grande mobilité. La densité d'îlots croît avec la taille des agrégats déposés. La Figure IV-5 montre les évolutions de la taille moyenne des îlots et de la densité d'îlots en fonction du taux de couverture atomique pour différentes tailles des agrégats déposés. On observe que pour un taux de couverture donné la taille moyenne des îlots est très sensible à la taille moyenne  $\langle n \rangle$  des agrégats incidents : elle décroît, passe par un minimum vers  $\langle n \rangle \approx 400$  et remonte. Au contraire la densité d'îlots croît, passe par un maximum pour  $\langle n \rangle \approx 400$  et redescend.

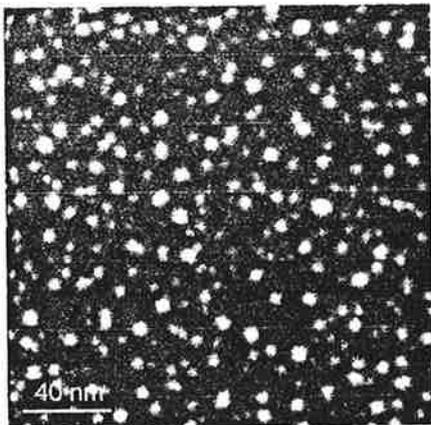
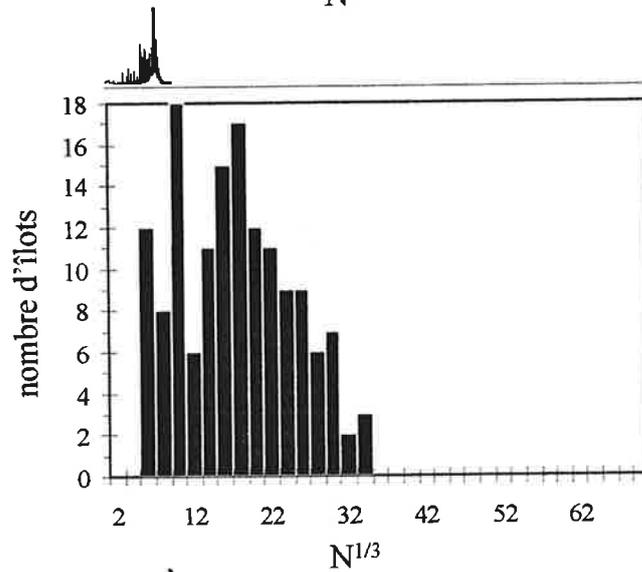
Pour les dépôts d'agrégats de tailles moyennes 330, 520 et 600 atomes, la taille moyenne des îlots est environ deux fois plus grande que celle des agrégats déposés. Nous pouvons raisonnablement supposer que, dans ces conditions, deux agrégats déposés se sont rencontrés pour créer un îlot dont la taille est deux fois plus grande que la taille de l'agrégat initial. L'îlot formé est alors stable sur la surface. Dans la théorie atomique de nucléation et croissance, ce phénomène est appelé nucléation. Mais, dans nos expériences, nous avons utilisé une distribution de tailles d'agrégats déposés; il y des agrégats plus petits que la taille moyenne et des agrégats plus grands. Il faut donc considérer l'effet d'une distribution de tailles des agrégats sur la nucléation et la croissance.



$\langle n \rangle = 4$



$\langle n \rangle = 90$



$\langle n \rangle = 250$

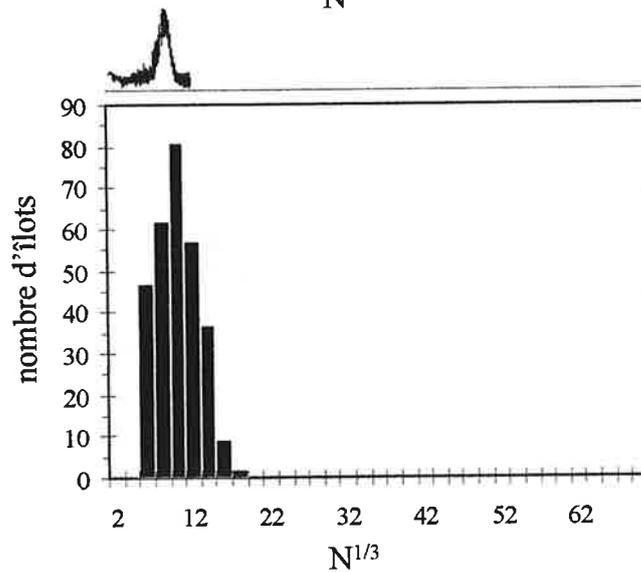


Figure IV-3 Histogrammes des tailles d'îlots avec les images correspondantes du STEM pour différentes tailles d'agrégats déposés

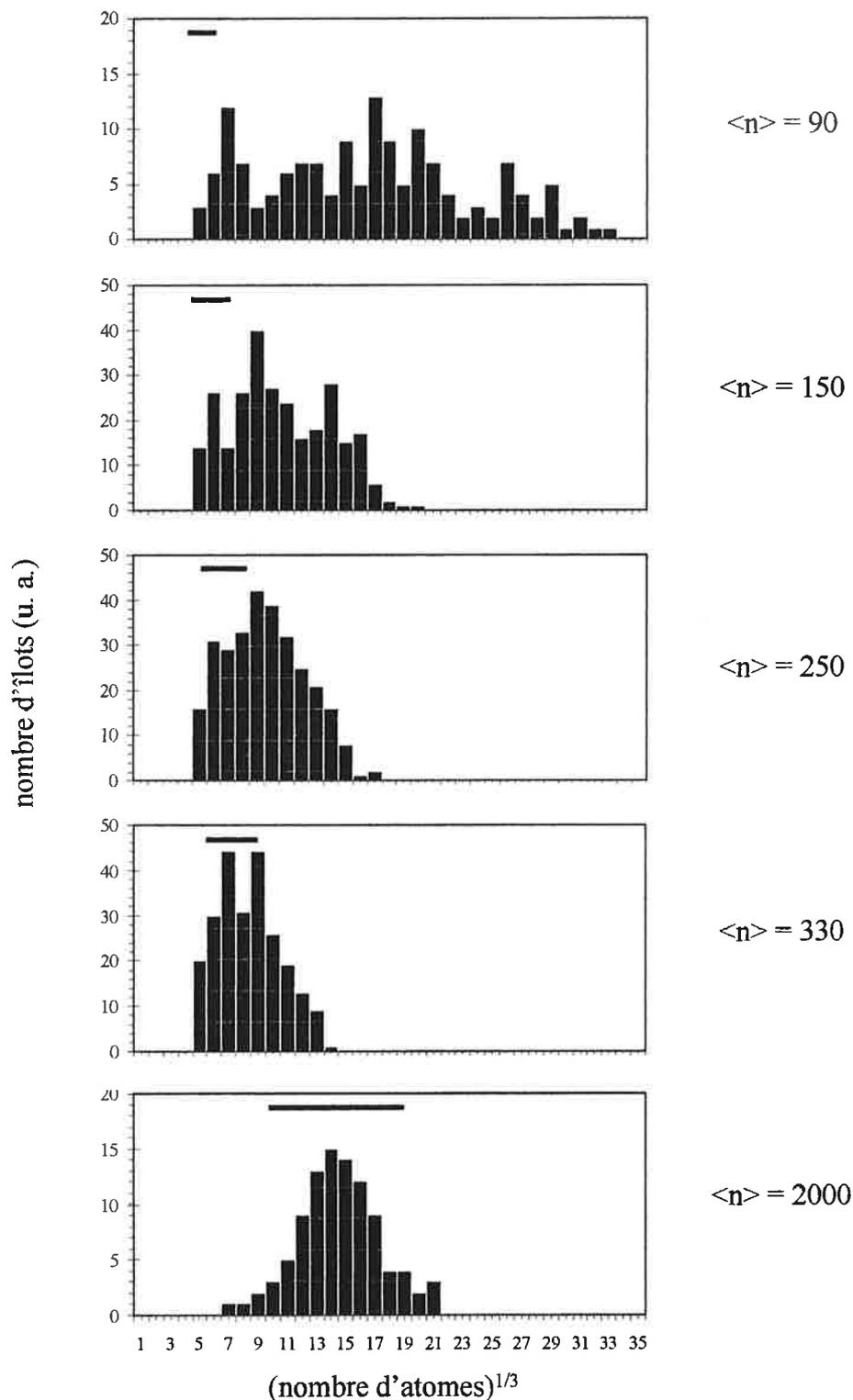


Figure IV-4 Histogrammes des tailles d'îlots pour différentes tailles d'agrégats déposés (les barres correspondent aux largeurs des distributions des tailles des agrégats avant dépôt)

$\langle n \rangle$ (nombre d'atomes)	$\theta^{\text{at}}$ (monocouche atomique)	$t_d$ (secondes)	$\langle s \rangle$ (nombre d'atomes)
4	2.62	1800	71566
90	1.50	300	7770
90	0.28	90	7109
150	1.08	180	1392
160	0.87	110	1542
160	0.52	90	1169
160	0.26	60	1015
160	0.28	50	1256
190	0.74	300	1050
250	0.72	45	893
300	0.47	150	982
300	0.72	135	940
330	0.30	70	599
330	0.37	90	606
330	0.14	50	551
520	0.76	75	1230
520	0.48	75	919
600	0.62	50	1288

Tableau IV-1 Valeurs expérimentales mesurées;  $\langle n \rangle$  est la taille moyenne des agrégats incidents,  $\theta^{\text{at}}$  est le taux de couverture atomique en unité de monocouche,  $t_d$  est le temps de déposition et  $\langle s \rangle$  est la taille moyenne des îlots en nombre d'atomes. Rappelons qu'une monocouche atomique correspond à  $1.03 \times 10^{15}$  atomes par centimètre carré.

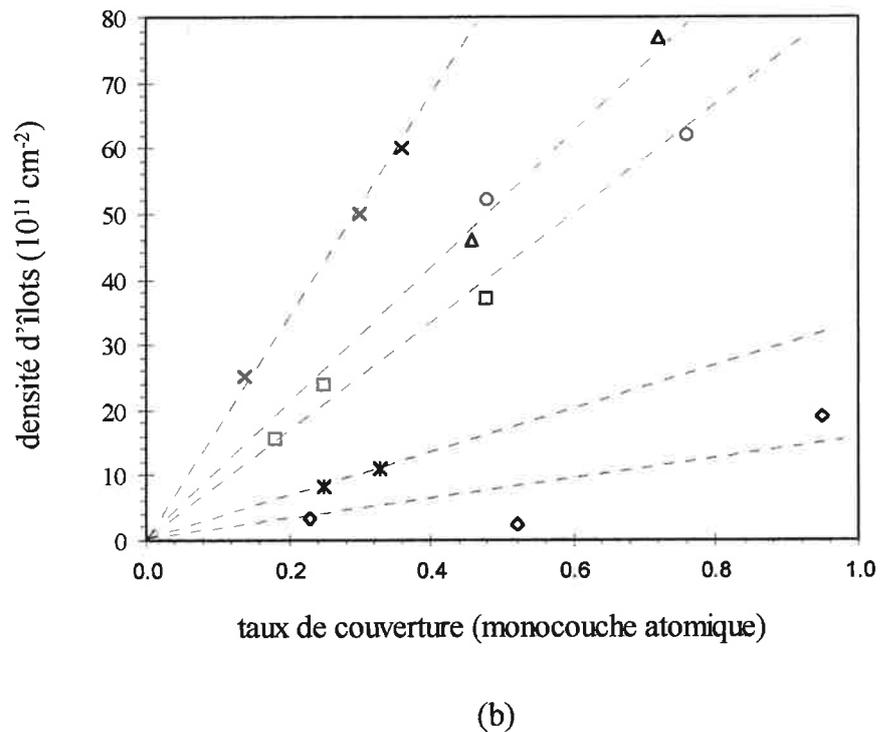
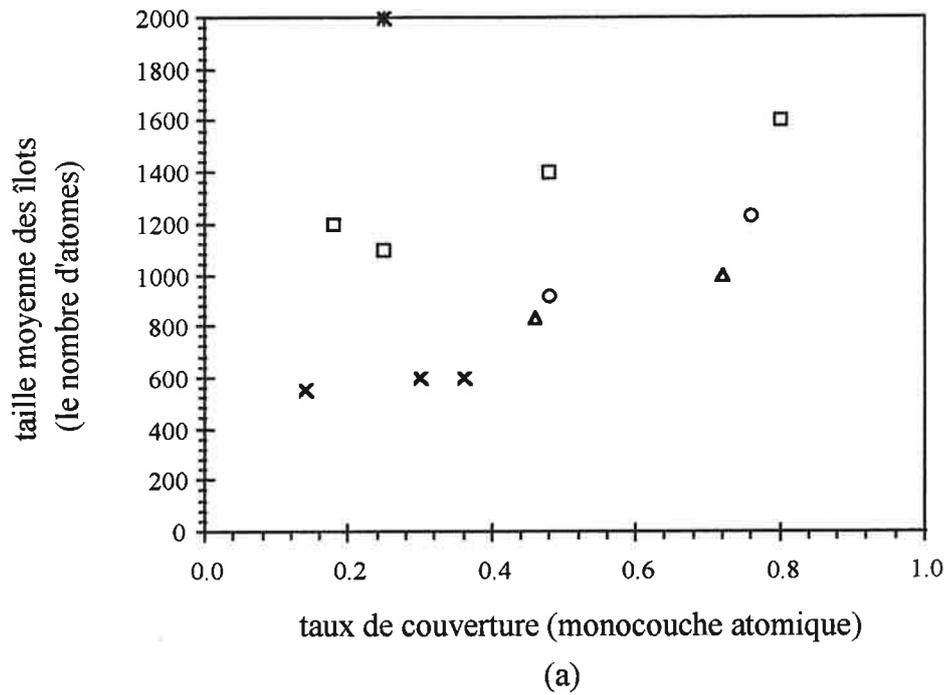


Figure IV-5 Evolutions de (a) taille moyenne des îlots et de (b) densité d'îlots en fonction du taux de couverture atomique pour différentes tailles moyennes des agrégats déposés. Les tailles moyennes des agrégats déposés sont (◇) 90, (□) 150, (Δ) 300, (×) 330, (○) 520 et (★) 2000 atomes.

La Figure IV-6 regroupe ces résultats variés et présente la variation de la taille moyenne des îlots en fonction de la taille des agrégats déposés pour un taux de couverture d'environ 0.5 monocouche atomique.

Lorsqu'on compare avec la ligne droite en pointillés, qui correspond à l'égalité entre la taille des îlots et la taille des agrégats déposés, on trouve qu'il y a une forte coalescence pour les petites tailles d'agrégats incidents et une faible coalescence pour les grandes tailles d'agrégats.

En contrôlant le taux de couverture et la taille moyenne des agrégats incidents, on peut alors radicalement contrôler la taille moyenne des îlots, ce qui est un gros avantage par rapport au dépôt atomique ou moléculaire pour lequel une variation des tailles moyennes des îlots formés nécessite une variation de la température du substrat. Cela s'avère très important pour toutes les applications de haute technologie dans le domaine de la fabrication des couches minces.

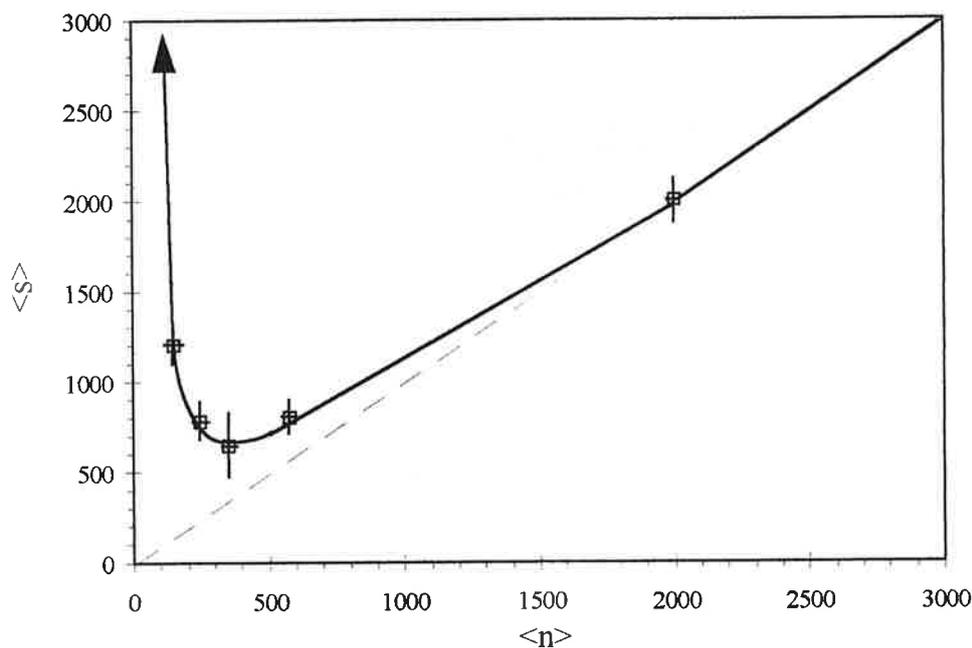


Figure IV-6 Taille moyenne des îlots en fonction de la taille moyenne des agrégats déposés; taux de couverture autour de 0.5 monocouche atomique. Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur les valeurs moyennes des distribution de tailles aussi bien sur le faisceau incident que sur la population finale des îlots. Si on montrait les variances de ces distributions, les barres d'erreur seraient bien plus larges.

### IV-1-2 Coalescence des agrégats de taille moyenne de 2000 atomes

La Figure IV-7 présente une image du dépôt d'agrégats de taille moyenne 2000 atomes. Puisque une fusion entre des agrégats en contact n'est pas favorable pour cette taille d'agrégats déposés (voir la section III-2-3), on peut observer de grands îlots tel celui encadré dans la Figure IV-7. Il est constitué de sept agrégats, d'une taille d'environ 2000 atomes, qui conservent les formes des composants individuels. Pour expliquer l'existence de ces ensembles d'agrégats, nous sommes obligés de supposer que la mobilité des agrégats de 2000 atomes n'est pas tout à fait négligeable.

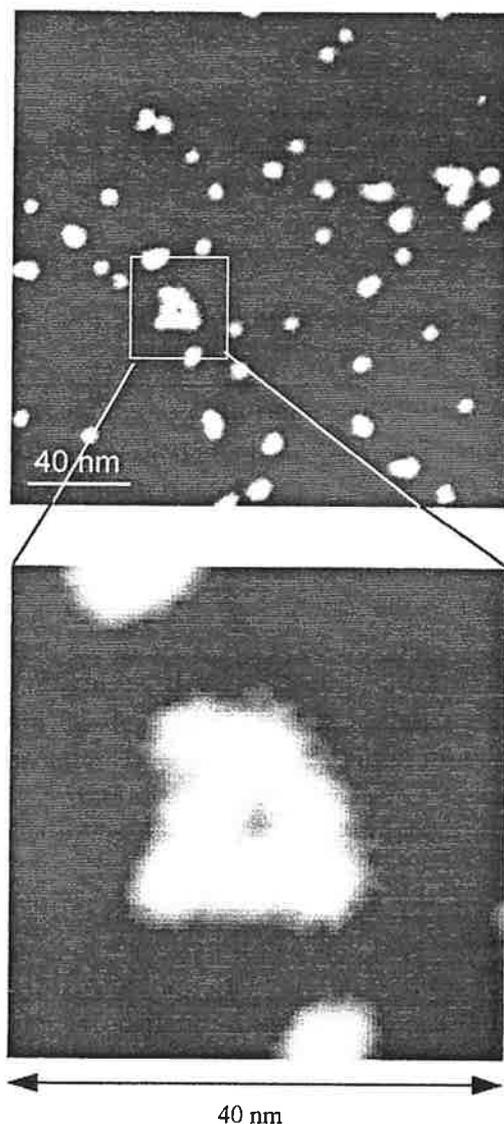


Figure IV-7 Image en mode HADF du dépôt des agrégats de taille moyenne 2000 atomes et agrandissement d'une région où un ensemble de sept agrégats est visible.

## IV-2 Modèle de nucléation et croissance des formes d'équilibre des couches minces

Après avoir rappelé les modes de croissance dans le cas d'un dépôt atomique, nous discuterons les modes de nucléation-croissance dans le cas d'un dépôt à partir d'agrégats. A cette fin nous présenterons les modèles de nucléation et croissance de formes d'équilibre; nous présenterons les différents modes de croissance, une description quantitative de la forme d'équilibre lors du dépôt d'agrégats d'antimoine sur des surfaces de carbone amorphe et un modèle cinétique de nucléation et croissance pour analyser nos résultats expérimentaux.

### IV-2-1 Rappel des différents modes de croissance des îlots par dépôt atomique

Le dépôt d'agrégats obéit à des processus distincts par rapport au dépôt atomique ou moléculaire à cause des effets collectifs atomiques. Puisque quelques mécanismes dans le dépôt des agrégats s'effectuent via des processus atomiques, par exemple la restructuration des îlots, quelques rappels sur les processus atomiques sont utiles.

Phénoménologiquement il y a trois modes de croissance des couches minces (Figure IV-8).

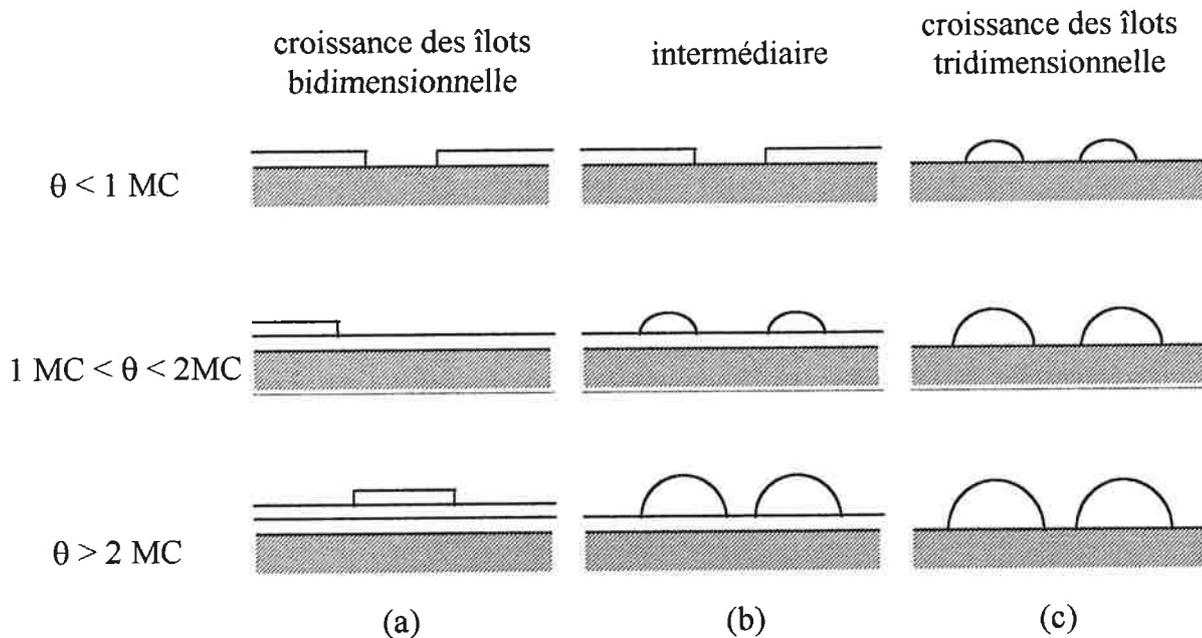


Figure IV-8 Trois modes de croissances; (a) mode de Frank-van der Merve, (b) de Stransky-Krastanov et (c) de Vollmer-Weber

Quand l'interaction entre substrat et particules est plus grande que celle entre les particules elles mêmes, il y a croissance bidimensionnelle des îlots (ou Frank-van der Merve, FM). Après qu'une couche soit complète sur la surface, le remplissage d'une nouvelle couche commence (Figure IV-8 (a)). Dans le cas opposé, c'est à dire interaction particule-particule plus intense que celle entre particule et surface, il y a croissance tridimensionnelle des îlots (ou Vollmer-Weber, VW). La minimisation de l'énergie totale joue un rôle important sur ce mode de croissance (Figure IV-8 (c)). Dans un mode intermédiaire entre les deux modes précédents (Figure IV-8 (b)), la formation d'îlots tridimensionnels commence après qu'une ou quelques couches se soient formées (ou Stransky-Krastanov, SK). La symétrie ou l'orientation des couches par rapport au substrat est responsable de ce mode de croissance.

Une description simple à l'aide des tensions superficielles et de l'enthalpie libre peut expliquer les différents modes de croissance (Figure IV-9).

Puisqu'on peut considérer une tension de surface comme une force par unité de longueur, on peut établir une équation qui assure la loi de conservation de la force :

$$\gamma_s = \gamma_{s-I} + \gamma_I \cos \phi \quad (\text{IV-1})$$

où  $\gamma_s$  est la tension superficielle de l'interface entre le substrat et le vide,  $\gamma_I$  est celle entre l'îlot et le vide, et  $\gamma_{s-I}$  est celle entre le substrat et l'îlot. Puisque  $\phi = 0$  pour la croissance bidimensionnelle des îlots et  $\phi > 0$  pour la croissance tridimensionnel, l'équation (IV-1) devient :

$$\gamma_s \geq \gamma_{s-I} + \gamma_I \quad \text{pour la croissance des îlots bidimensionnelle} \quad (\text{IV-2})$$

$$\gamma_s < \gamma_{s-I} + \gamma_I \quad \text{pour la croissance des îlots tridimensionnelle} \quad (\text{IV-3})$$

S'il y a des échanges d'atomes entre la phase solide (ou des îlots) et la phase vapeur, on doit ajouter un terme supplémentaire pour l'état d'équilibre aux équations (IV-2) et (IV-3) : c'est le changement d'enthalpie. Le changement d'enthalpie libre de Gibbs  $\Delta G$  pour un transfert de particule de la phase vapeur à la phase solide est donné par :

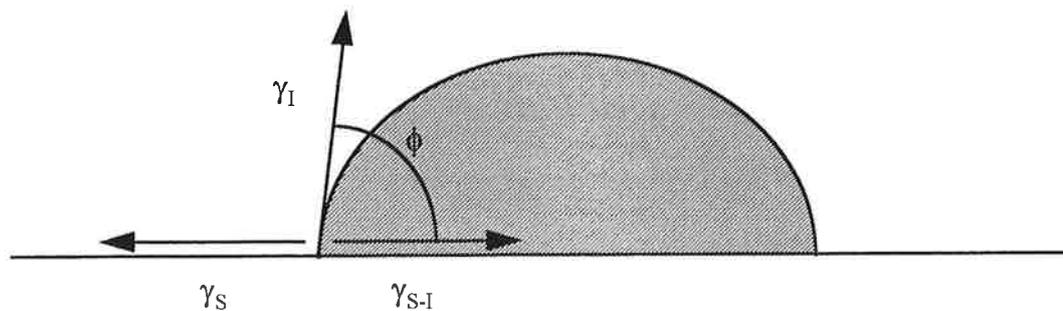


Figure IV-9 Un îlot tridimensionnel sur le substrat

$$\Delta G = n\Delta\mu = nk_B T \log(p/p_0) \quad (\text{IV-4})$$

où  $p$  et  $p_0$  sont les pressions de solide et de vapeur et  $\Delta\mu$  est le changement de potentiel chimique d'une particule. Les équations s'écrivent alors;

$$\gamma_s \geq \gamma_{s-1} + \gamma_1 + CkT \log(p_0/p) \quad \text{pour la croissance des îlots bidimensionnelle} \quad (\text{IV-5})$$

$$\gamma_s < \gamma_{s-1} + \gamma_1 + CkT \log(p_0/p) \quad \text{pour la croissance des îlots tridimensionnelle} \quad (\text{IV-6})$$

Le rapport entre  $p$  et  $p_0$ ,  $\zeta = p/p_0$ , est appelé supersaturation, et joue un rôle important pour les modes de croissance. Pour une grande supersaturation la croissance des îlots bidimensionnelle est plus favorable, et pour une petite supersaturation la croissance des îlots tridimensionnelle est favorisée.

#### IV-2-2 Critères de la forme d'équilibre du dépôt d'agrégats d'antimoine

Dans le dépôt d'agrégats neutres d'antimoine sur surfaces de carbone amorphe, nous avons observé des îlots de forme compacte. Pourquoi ne forment-ils pas de fractals ? La réponse repose sur l'existence de défauts sur la surface de carbone amorphe et d'une interaction différente entre la surface et les agrégats.

Nous avons vérifié que la mobilité des agrégats et leurs propriétés de restructuration sont responsables de la formation d'une structure fractale sur la surface de graphite. Une grande mobilité de très grands agrégats ( $n > 2000$ ) est observée expérimentalement [1, 3]. Pour chaque taille d'agrégats déposés, il y a une taille critique de l'îlot à partir de laquelle l'instabilité de forme (instabilité de Mullins-Sekerka) apparaît et engendre à former des formes non-compactes (voir section III-2-2-2). Puisque la mobilité des agrégats d'antimoine est très grande sur la surface de graphite (voir section III-2-2-3), chaque nucléation a une zone de capture si grande que la taille des îlots dépasse la taille critique de l'instabilité. Mais la surface du carbone amorphe est d'un autre type : elle possède environ  $10^{12}$  défauts intrinsèques par centimètre carré. Puisque ces défauts perturbent la mobilité des agrégats, le coefficient de diffusion sur le carbone amorphe est plus petit que sur le graphite. La diminution du coefficient de diffusion entraîne une diminution de la zone de capture des îlots et cette zone de capture devient trop petite pour atteindre la taille critique. La possibilité d'avoir une instabilité de forme est donc très faible et c'est pourquoi il n'y a que des formes compactes sur la surface de carbone amorphe. La limite se situe en dessous de 2000 atomes, taille au-dessus de laquelle on peut observer des formes non compactes (voir la Figure IV-7). La Figure IV-1 nous montre que la taille moyenne des îlots sur la surface de carbone amorphe est relativement plus petite que la largeur de bras des formes fractales sur la surface de graphite.

Nous pouvons aussi interpréter ces résultats d'une manière différente. L'adsorption des agrégats se fait sur les défauts de la surface et elle y crée un germe de croissance; la densité d'îlots doit donc être du même ordre de grandeur que la densité de défauts, pour un flux de déposition suffisamment faible. On n'observe pas non plus d'îlots d'une taille supérieure à 10 nm de diamètre. Par contre, pour les dépôts de petits agrégats et de tétramères d'antimoine nous avons observé une densité d'îlots beaucoup plus petite et une taille moyenne supérieure à 10 nm. Pour les petits agrégats ( $n < 100$ ) et les tétramères la mobilité est grande, ajoutée à des réévaporations qui conduisent à une condensation incomplète. En fait, ces mobilités et réévaporations sont si fortes que les agrégats peuvent surmonter la barrière de potentiel créée par les petits défauts. Les agrégats ressentent alors une densité efficace de défauts plus faible que la densité réelle. Cette densité efficace de défauts augmente la taille de la zone de capture et crée de grands îlots. Cependant, sur la surface de carbone amorphe, cette zone de capture reste petite, la taille des îlots n'excède donc pas la taille caractéristique de l'instabilité.

Puisque les propriétés de transport de la chaleur sur la surface de carbone amorphe sont moins efficaces que sur celle du graphite, la taille caractéristique des îlots de l'instabilité en est d'autant plus grande.

### IV-2-3 Modèle cinétique de nucléation et croissance

Dans cette section, nous présentons un modèle cinétique de nucléation et croissance pour interpréter et analyser les résultats expérimentaux de dépôt sur des surfaces de carbone amorphe. Nous adoptons une approche classique rencontrée abondamment dans la littérature [4, 5]. Les modèles qui ont été proposés jusqu'à maintenant concernent les mécanismes de nucléation et croissance de dépôts atomiques ou moléculaires [6, 7, 8]. Pour le dépôt d'agrégats il y a un paramètre supplémentaire, la taille de agrégat incident. Puisque pour différentes tailles d'agrégats le coefficient de diffusion et les propriétés de fusion sont différentes, la morphologie des îlots variera en fonction de la taille d'agrégats déposés. Ainsi si nous pouvons montrer comment le coefficient de diffusion évolue en fonction de la taille de l'agrégat, cela s'avérera très utile pour contrôler la propriété des couches minces, par exemple pour une application industrielle.

Nous considérons quatre processus physiques dans le mécanisme de nucléation et croissance lors du dépôt d'agrégats : condensation directe via déposition, diffusion sur la surface, agrégation et restructuration rapide (Figure IV-10).

Lorsque la surface apparente occupée par les îlots n'est pas négligeable, une certaine partie des agrégats déposés peuvent arriver directement sur des îlots déjà formés (collision frontale). Ces agrégats seront adsorbés directement par les îlots avec une certaine probabilité. Les autres agrégats déposés vont diffuser sur la surface avec un coefficient de diffusion noté  $\Gamma(n)$  en fonction de la taille. Quand un agrégat qui diffuse rencontre un autre agrégat ils vont créer un îlot stable et immobile (nucléation) et quand il rencontre un des îlots déjà formés il sera adsorbé et l'îlot va croître. Nous considérons ici toujours la croissance en îlots sphériques et supposons que le temps pour la restructuration vers la forme sphérique est très petit par rapport aux intervalles de temps d'arrivée d'une nouvelle particule.

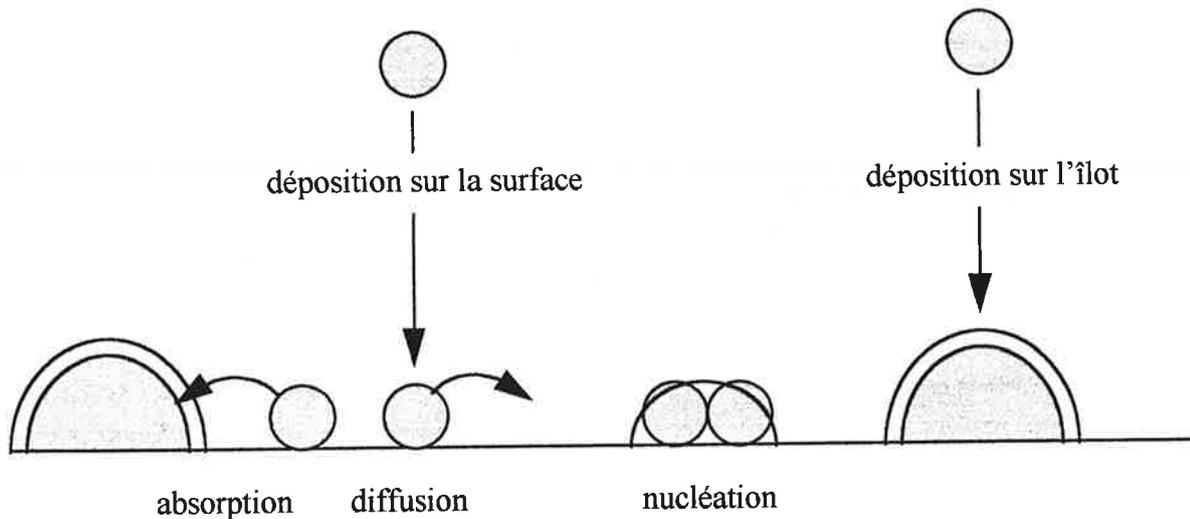


Figure IV-10 Schéma des processus dans le modèle cinétique de nucléation et croissance

Commençons par établir l'équation de l'évolution temporelle de la densité d'îlots. Par souci de simplicité nous supposons que la déposition sera faite par des agrégats neutres avec une distribution de taille d'agrégats monodisperse de valeur  $n$  et que la couverture est suffisamment petite pour ne pas avoir de coalescence. Nous supposons aussi que l'énergie d'impact est suffisamment petite pour ne pas fragmenter l'agrégat déposé; en effet l'énergie cinétique par atome d'un agrégat créé par la source à condensation gazeuse est d'environ 0.05 eV pour l'antimoine, ce qui est beaucoup plus petit que l'énergie de fragmentation (1 à 2 eV) [9]. Nous supposons que le rôle des défauts sur une la surface de carbone amorphe est de réduire la mobilité et non pas de créer des sites de nucléation pour les agrégats; nous sommes donc toujours dans un régime de nucléation homogène.

Les sections efficaces d'adsorption via collision frontale et celle via la diffusion,  $A_s$  et  $B_s$  dépendent de la taille de l'îlot qui les reçoivent. De plus,  $B_s$  est proportionnel au coefficient de diffusion. Ces deux paramètres dépendent aussi de la température de la surface et de sa nature. La densité d'îlots de  $s$  atomes,  $\rho_s$ , est définie par le nombre d'îlots contenant  $s$  atomes par unité de surface et  $\rho_1$  est par conséquent la densité d'atomes. Les équations d'évolution des densités d'îlots en fonction du temps s'écrivent alors :

$$\frac{d\rho_1(t)}{dt} = F(t) \left( 1 - \sum_s A_s \rho_s \right) - \rho_1 \sum_s B_s \rho_s \quad (\text{IV-7})$$

$$\frac{d\rho_s(t)}{dt} = F(t) (A_{s-1} \rho_{s-1} - A_s \rho_s) + \rho_1 (B_{s-1} \rho_{s-1} - B_s \rho_s) \quad (\text{IV-8})$$

où  $F(t)$  est le flux atomique en fonction du temps. Les premiers termes de droite des équations (IV-7) et (IV-8) représentent les changements de densités d'îlots directs via collision frontale, et les deuxièmes termes représentent les changements via diffusion. Si on considère une condensation incomplète, on doit rajouter la disparition de particules par réévaporation. Ce terme peut être ajouté aux équations ou être compris dans  $F(t)$ ,  $A_s$ , ou  $B_s$ .

Dans le cas expérimental, on utilise un flux constant  $F_0$  pendant le temps de dépôt  $t_d$ :

$$F(t) = \begin{cases} F_0, & 0 < t < t_d \\ 0, & 0 > t, t > t_d \end{cases} \quad (\text{IV-9})$$

Dans ces conditions les équations (IV-7) et (IV-8) pour  $0 < t < t_d$  deviennent

$$\frac{d\rho_l(t)}{d\theta} = 1 - \sum_s A_s \rho_s - \frac{1}{F_0} \rho_l \sum_s B_s \rho_s \quad (\text{IV-10})$$

$$\frac{d\rho_n(t)}{d\theta} = A_{s-1} \rho_{s-1} - A_s \rho_s + \frac{1}{F_0} \rho_l (B_{s-1} \rho_{s-1} - B_s \rho_s) \quad (\text{IV-11})$$

$$\text{où } \theta = F_0 t \text{ est le taux de couverture après un temps } t. \quad (\text{IV-12})$$

La section efficace d'absorption via collision frontale,  $A_s$ , est proportionnelle à la surface occupée par un îlot de  $s$  atomes, elle s'écrit :

$$A_s = \kappa r_0^2 (s^{1/3} + 1)^2 \quad (\text{IV-13})$$

où  $r_0(s^{1/3} + 1)$  est le rayon effectif d'un îlot de  $s$  atomes (voir la Figure IV-11). L'autre section efficace d'absorption  $B_s$  s'écrit :

$$B_s = \kappa r_0 (s^{1/3} + 1) \quad (\text{IV-14})$$

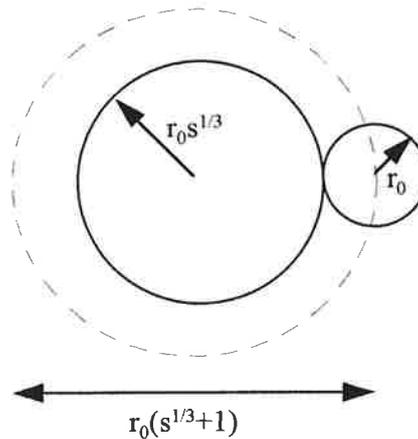


Figure IV-11 Diamètre effectif d'un îlot de  $s$  atomes

La valeur de  $B_s$  est proportionnelle au flux d'arrivées des atomes et on peut donc constater que  $\kappa r_0$  est proportionnel au coefficient de diffusion d'après la première loi de Fick [6, 8]. Puisque deux atomes disparaissent pour créer un îlot de deux atomes, les coefficients  $A_s$  et  $B_s$  doivent être multipliés par 2 pour  $s = 1$ .

En utilisant les expressions de  $A_s$  et  $B_s$  dans les équations (IV-13) et (IV-14), les équations (IV-10) et (IV-11) s'écrivent :

$$\frac{d\rho_1}{d\theta} = 1 - \kappa\pi r_0^2 \sum_s (1 + \delta_{s,1}) g^2(s) \rho_s - R2\pi r_0 \rho_1 \sum_s (1 + \delta_{s,1}) g(s) \rho_s \quad (\text{IV-15})$$

$$\frac{d\rho_s}{d\theta} = \kappa\pi r_0^2 [g^2(s-1)\rho_{s-1} - g^2(s)\rho_s] + R2\pi r_0 \rho_1 (g(s-1)\rho_{s-1} - g(s)\rho_s) \quad (\text{IV-16})$$

où  $g(s) = s^{1/3} + 1$  et

$$R = \frac{k}{F_0} \text{ est le coefficient de diffusion généralisé.} \quad (\text{IV-17})$$

Le symbole  $\delta_{s,1}$  dans les équations (IV-15) et (IV-16) prend la valeur 1 pour  $s = 1$  et sinon il est égal à zéro.

Quand on considère une situation où l'interaction entre les agrégats est suffisamment élevée et où l'énergie d'impact est suffisamment petite, nous pouvons utiliser pour  $\kappa$  la valeur 1.

Pour comparer les paramètres expérimentaux avec ces paramètres numériques, il faut établir des lois de transformations d'échelle. Il y a deux changements d'échelle, en nombre d'atomes et en unité de longueur. Puisque nous considérons l'agrégat déposé comme un atome dans les équations, nous devons transformer tous les paramètres contenant l'information relative au nombre d'atomes en paramètres associés au nombre d'agrégats. Le facteur de diminution est le nombre d'atomes dans un agrégat déposé, qu'on a noté  $n$ . Puisque le rayon des agrégats déposés n'est pas toujours le même, nous devons aussi transformer les unités de longueur. Le facteur d'augmentation est  $r/r_0$  où  $r$  est le rayon des agrégats de taille  $n$  et  $r_0$  celui de l'atome.

Après les transformations expliquées ci-dessus, les paramètres expérimentaux se transforment de la manière suivante :

$$\langle n \rangle \rightarrow 1 \quad (\text{IV-18})$$

$$\langle s \rangle \rightarrow \frac{\langle s \rangle}{n} \quad (\text{IV-19})$$

$$F_0^{\text{at}} \rightarrow F_0 = F_0^{\text{at}} \frac{(r/r_0)^2}{n} \quad (\text{IV-20})$$

où  $F_0^{\text{at}}$  est le flux atomique dans l'expérience.

$$\theta^{\text{at}} \rightarrow \theta = \theta^{\text{at}} \frac{(r/r_0)^2}{n} \quad (\text{IV-21})$$

où  $\theta^{\text{at}}$  est le taux de couverture atomique dans l'expérience.

Nous avons résolu les équations (IV-15) et (IV-16) avec différents taux de couverture  $\theta$ , et différentes valeurs du paramètre  $R$ . Nous avons utilisé la valeur  $r_0 = 1.0 \times 10^{-8}$ . Les résultats sont obtenus après calcul jusqu'à l'état stable où il n'y a plus d'atomes qui diffusent.

La Figure IV-12 montre la distribution des densités d'îlots pour différentes valeurs de  $R$  avec une déposition de  $2.5 \times 10^{14}$  atomes par unité de surface. Quand  $R$  augmente, la taille moyenne des îlots augmente et la densité d'îlots diminue. Puisque  $R$  est proportionnel au coefficient de diffusion et inversement proportionnel au flux de déposition, en diminuant le flux ou en augmentant la mobilité des atomes, la taille moyenne des îlots augmente.

La Figure IV-13 montrent les variations de la taille moyenne des îlots  $\langle s \rangle$  en fonction de  $R$  pour différentes valeurs du taux de couverture. Si le taux de couverture est suffisamment petit, nous sommes dans un régime où la nucléation domine. La série de points quasiment constants dans la Figure IV-14 illustre ce régime.

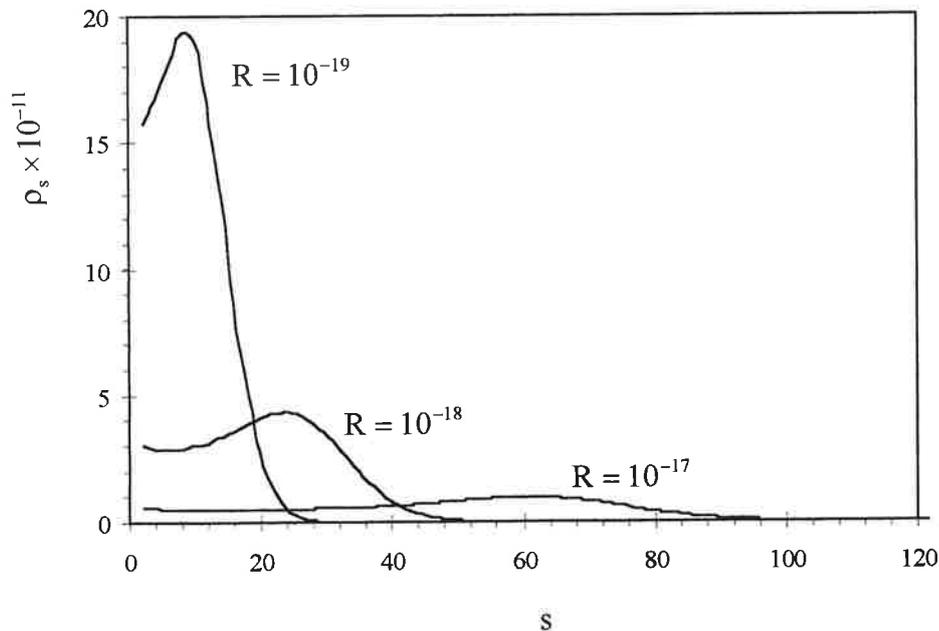


Figure IV-12 Histogrammes de tailles des îlots pour différentes valeurs de  $R$

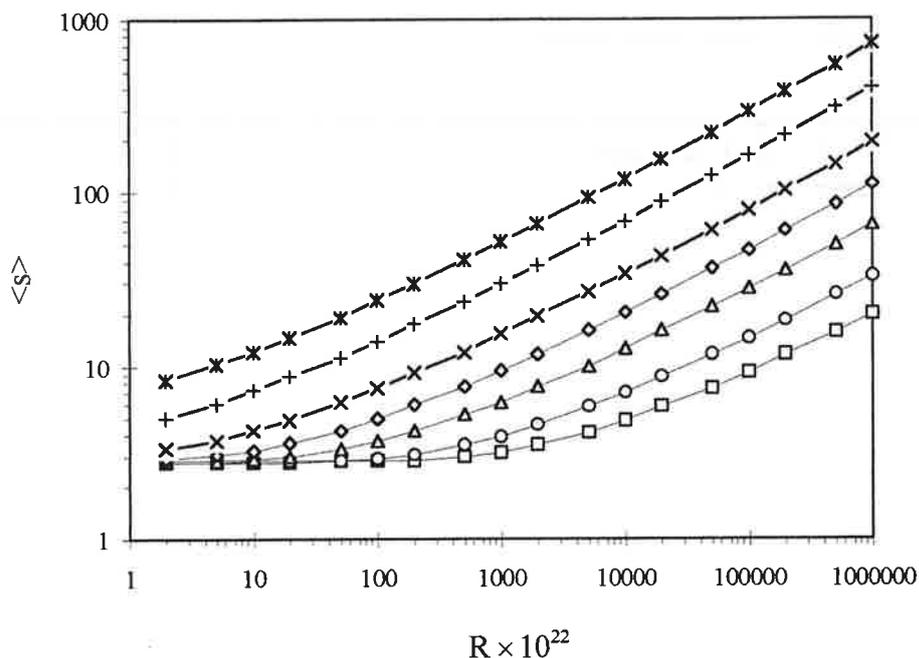


Figure IV-13 Evolution de  $\langle s \rangle$  en fonction de  $R$  d'après les équations (IV-15) et (IV-16); ( $\square$ )  $\theta = 0.01$ , ( $\circ$ )  $0.02$ , ( $\Delta$ )  $0.05$ , ( $\diamond$ )  $0.1$ , ( $\times$ )  $0.2$ , ( $+$ )  $0.5$ , et ( $\star$ )  $1.0$

Pour le taux de couverture de  $0.5$  monocouche nous avons trouvé la relation entre  $\langle s \rangle$  et  $R$  suivante :

$$\langle s \rangle \propto R^{0.343 \pm 0.013} \quad \text{pour } 2.0 \times 10^{-22} \leq R \leq 1.0 \times 10^{-16} \quad (\text{IV-22})$$

La valeur de l'exposant est très proche de la valeur par les autres auteurs [6].

Nous avons aussi fait des simulations de croissance d'îlots. Les étapes de simulation sont les mêmes que les étapes de la simulation du modèle DLA modifié (III-2-2), sauf qu'il y a restructuration immédiate après collage d'une particule. Les étapes sont les suivantes;

- (1) On choisit aléatoirement un site sur le réseau et on y dépose une particule sur ce site.
- (2) Si la particule est déposée directement sur un îlot de  $s$  atomes, l'îlot adsorbe cette particule et devient immédiatement un îlot sphérique de  $s+1$  atomes. Si la particule est déposée sur une particule qui diffuse sur la surface, elles y créent un îlot sphérique de deux atomes.
- (3) Toutes les particules libres sautent vers un des sites voisins choisi aléatoirement (marche au hasard) pendant  $n_F$  étapes de temps. Si deux particules se touchent, elles se fixent et ne bougent plus. Si une particule rencontre un îlot de  $s$  atomes, elle est adsorbée puis l'îlot devient un îlot sphérique de  $s+1$  atomes.
- (4) On répète les étapes (1), (2) et (3).

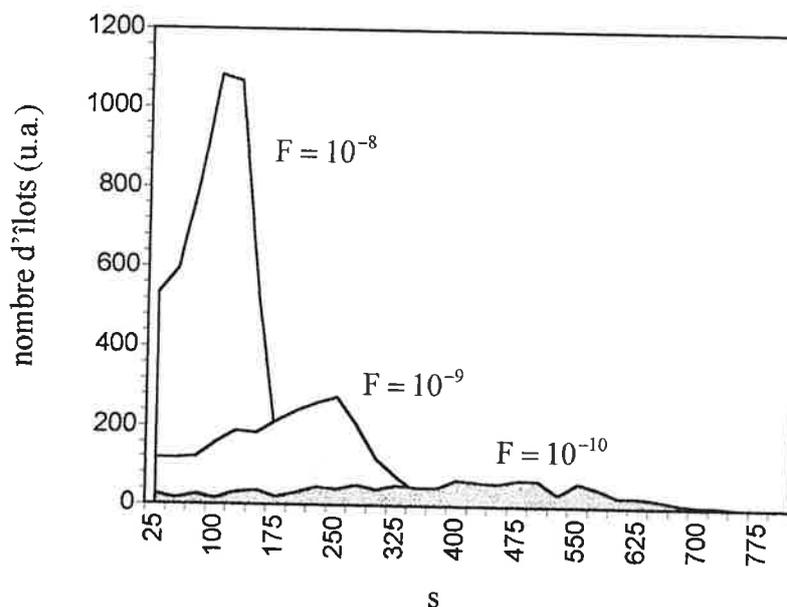


Figure IV-14 Histogrammes de tailles des îlots pour 10 % de couverture pour différents F

La Figure IV-14 montre les histogrammes des tailles des îlots pour différents flux d'après ces simulations. Les formes des distributions sont les mêmes que celles de la Figure IV-12 avec quelques fluctuations en plus.

Nous n'avons fait les simulations que sur les régimes où la croissance domine. La Figure IV-15 montr les variations de la taille moyenne des îlots  $\langle s \rangle$  en fonction du flux généralisé F pour différentes valeurs du taux de couverture. Elle montre la même tendance pour l'évolution des tailles moyenne des îlots que les résultats de la Figure IV-13.

Pour le taux de couverture 0.5 monocouche nous avons déduit la loi de puissance entre  $\langle s \rangle$  et le flux généralisé F et trouvé que la valeur de l'exposant est proche de la valeur de l'équation (IV-22);

$$\langle s \rangle \propto F^{-0.342 \pm 0.016} \quad \text{pour } 1.0 \times 10^{-11} \leq F \leq 1.0 \times 10^{-7} \quad (\text{IV-23})$$

Quand on compare cette valeur de l'exposant avec celle obtenue par les simulations DLA modifié (voir la section III-2-2-3), on trouve qu'elles n'ont pas les mêmes valeurs. Dans le modèle DLA modifié, il y a croissance fractale. La taille des îlots fractals ( $L \sim M^{1/D}$  où M est la masse totale et D est la dimension fractale) est plus grande que celle des îlots compacts ( $L \sim M^{1/3}$ ). Cette grande taille des îlots fractals empêche toute nouvelle nucléation de deux particules mobiles et la densité d'îlots diminue. Cette effet de forme fractale des îlots est plus significatif pour des îlots plus grands (ou le flux de déposition faible) et la valeur de l'exposant sur la loi de puissance est donc grand pour la croissance fractale [6].

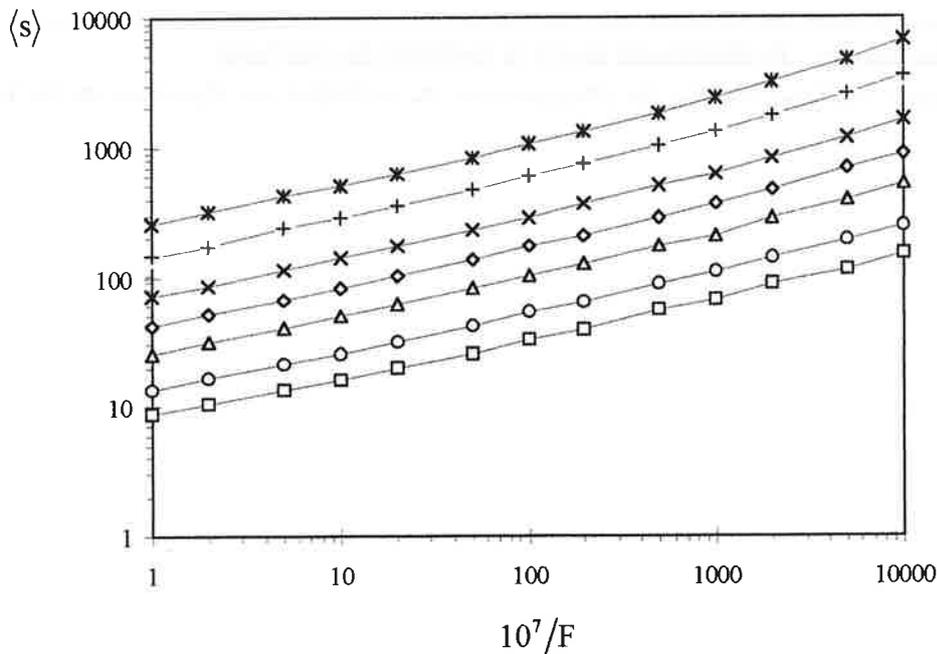


Figure IV-15 l'évolution de  $\langle s \rangle$  en fonction de  $R$  après les simulations; ( $\square$ )  $\theta = 0.01$ , ( $\circ$ ) 0.02, ( $\Delta$ ) 0.05, ( $\diamond$ ) 0.1, ( $\times$ ) 0.2, (+) 0.5, et ( $\star$ ) 1.0

#### IV-2-4 Mobilité des agrégats d'antimoine sur les surfaces de carbone amorphe en fonction de leurs tailles

Pour plusieurs raisons l'utilisation des résultats numériques du modèle cinétique de nucléation et croissance ne s'adapte pas totalement à l'interprétation de nos résultats expérimentaux:

(i) La taille des agrégats incidents n'est pas monodisperse. Ils ont une distribution des tailles dont la largeur est de l'ordre de la taille moyenne. Le modèle cinétique suppose que les tailles d'agrégats incidents sont identiques.

(ii) La surface de carbone amorphe est une surface avec une densité de défauts plus ou moins grande. L'existence des défauts n'est pas incluse dans le modèle présenté.

A cause de ces problèmes, les histogrammes des tailles d'îlots ne correspondent pas bien à celle des résultats numériques. (comparer la Figure IV-4 et 12) L'application de ce modèle pour analyser nos résultats expérimentaux peut être donc trop brutale. Néanmoins il est important d'obtenir plus d'informations sur l'évolution de la mobilité des agrégats en fonction de la taille, nous avons donc utilisé ce modèle dans l'analyse des résultats expérimentaux. Pour cette analyse, nous avons supposé les approximations suivantes.

- Puisque les densités d'îlots obtenues expérimentalement sont beaucoup plus petites que la densité de défauts sur la surface (environ  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  pour du carbone amorphe), nous considérons que les défauts sur des surfaces ne se comportent pas comme des germes de nucléation. Ils diminuent plutôt la mobilité des agrégats.
- Puisque nous voulons étudier le changement de mobilité en fonction de la taille moyenne des îlots, nous considérons les agrégats de taille  $\langle n \rangle$  (taille moyenne des agrégats incidents) comme les atomes dans le modèle.

Nous avons donc utilisé pour  $n$  dans les équations (IV-19), (IV-20) et (IV-21) la taille moyenne des agrégats incidents  $\langle n \rangle$ . Nous avons transformé la taille moyenne des îlots, le flux des agrégats incidents et le taux de couverture qui ont été mesurés expérimentalement en valeurs équivalentes dans le calcul numérique en utilisant ces équations. Avec ces valeurs, nous avons déterminé la valeur du paramètre  $R$  décrit dans l'équation (IV-17) en comparant avec les résultats numériques. Les valeurs de  $k$  sont déduites en divisant  $R$  par le flux  $F_0$ . Enfin, les valeurs de  $k$  sont multipliées par  $\langle n \rangle^{2/3}$  afin d'obtenir une variable proportionnelle au coefficient de diffusion.

Puisqu'il y a une condensation incomplète trop importante dans le cas du dépôt de tétramères d'antimoine, nous avons ignoré les résultats correspondants. A partir d'une taille moyenne des agrégats déposés de 330 atomes, la taille moyenne des îlots divisée par celle des agrégats incidents est inférieure à 2; autrement dit, il y a des îlots dont la taille est la même que celle des agrégats déposés. Pour que le modèle cinétique de nucléation et croissance soit valable, la taille de tous les îlots doit être supérieure à deux fois de celle des agrégats déposés. Nous avons donc ignoré les dépôts d'agrégats dont la taille moyenne est supérieure à 300 atomes et effectué l'analyse ci-dessus pour le domaine  $90 \leq \langle n \rangle \leq 300$ .

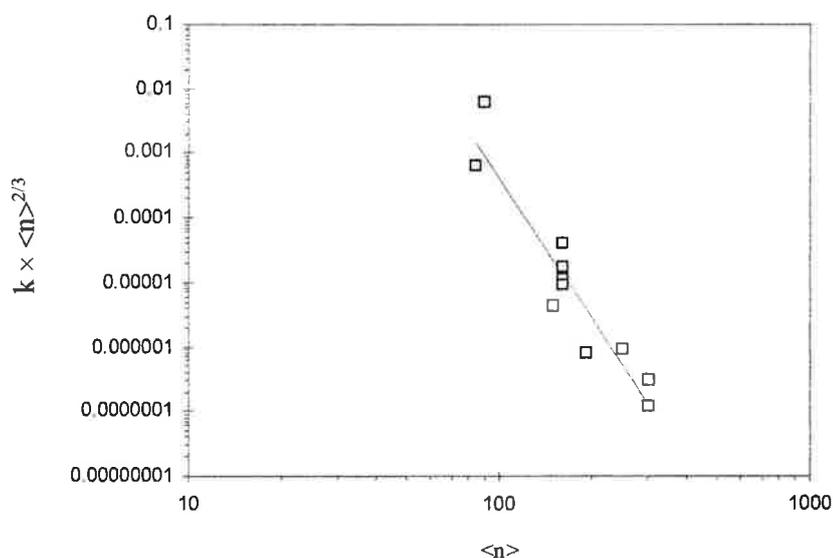


Figure IV-16 Evolution de la valeur de  $k \times \langle n \rangle^{2/3}$  en fonction de la taille moyenne des agrégats déposés pour les dépôts sur la surface de carbone amorphe

La Figure IV-16 représente en échelle logarithmique la valeur de  $k \times \langle n \rangle^{2/3}$  en fonction de la taille moyenne des agrégats déposés. Puisque la valeur de  $k r_0$  dans l'équation (IV-14) est proportionnelle à la valeur du coefficient de diffusion, nous pouvons déduire l'évolution de la mobilité des agrégats sur la surface de carbone amorphe qui suit la loi de puissance suivante :

$$\Gamma \propto k \times \langle n \rangle^{2/3} \propto \langle n \rangle^{-\alpha} \quad (\text{IV-24})$$

où  $\langle n \rangle^{2/3}$  est un facteur de changement d'échelle de l'unité du coefficient de diffusion pour des agrégats de  $n$  atomes.

La valeur de  $\alpha$  que nous avons obtenue est de  $7.32 \pm 1.96$  ; la ligne droite dans la Figure IV-17 décrit cette loi de puissance entre  $k \times \langle n \rangle^{2/3}$  et  $\langle n \rangle$ . Cette valeur est beaucoup plus grande que 0.75 obtenue par G. Fuchs et al. [10]

La mobilité diminue très vite quand la taille augmente. Puisqu'il y a des défauts sur la surface de carbone amorphe, à chaque étape des processus diffusionnels les agrégats doivent surmonter une barrière de potentiel créée par ces défauts. Cette barrière de potentiel est très sensible à la taille de l'agrégat et est fonction croissante de la taille. Pour les tailles supérieures à 330 atomes, la barrière de potentiel est très grande et la probabilité de la surmonter est très faible. Les agrégats deviennent donc immobiles à proximité de leur position de déposition et il y a moins de chance de créer des nucléations avec deux agrégats diffusants.

Dans le cadre de la théorie concernant la diffusion des atomes, le coefficient de diffusion en fonction de la température de la surface est donné par :

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{IV-25})$$

où  $\Gamma_0$  est une constante et  $E_a$  est l'énergie d'activation de la diffusion.

Dans le dépôt atomique ou moléculaire sur une surface donnée, afin d'avoir différentes valeurs du coefficient de diffusion, nous sommes obligés de faire varier la température de la surface. Par contre dans le dépôt d'agrégats à température de surface donnée, nous pouvons obtenir différentes valeurs du coefficient de diffusion en changeant la taille des agrégats déposés. Il existe donc une équivalence entre la température de la surface dans le dépôt atomique ou moléculaire et la taille des agrégats déposés dans le dépôt d'agrégats; l'augmentation de la taille des agrégats correspond à la diminution de la température de la surface et la diminution de la taille des agrégats correspond à l'augmentation de la température. Cet effet de taille des agrégats incidents sur le contrôle de la morphologie des îlots est un effet caractéristique du dépôt d'agrégats par rapport au dépôt atomique. En faisant varier la température de la surface dans le dépôt d'agrégats, on peut aussi modifier la mobilité des agrégats et il y a donc plus de paramètres de contrôle de la morphologie des îlots dans le cas du dépôt d'agrégats.

Afin de déterminer la vraie évolution de la mobilité des agrégats en fonction de la taille, nous devons élaborer une théorie cinétique de la nucléation et la croissance plus évoluée ; il faut considérer les défauts sur la surface servant de germes de nucléation avec une densité variable en fonction de la taille des agrégats incidents. La distribution des tailles des agrégats incidents doit être aussi considérée dans les équations de l'évolution de la taille des îlots. Dans ce cas là, nous devons inclure, dans les équations, l'évolution de la mobilité des agrégats en fonction de la taille. Les équations deviennent donc *self-consistentes*.

**Références**

- [1] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, A. Masson, C. Colliex, C. Mory, et B. YOON  
- Z. Phys. D **40**, 520 (1997)  
C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, A. Masson, C. Colliex, C. Mory, et B. YOON  
- à paraître dans Novel Scientific Publishers  
C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, A. Masson, C. Colliex, C. Mory, et B. YOON  
- à paraître dans Physical Review B.
- [2] C. Mory  
- Thèse d'Etat, Orsay (1985)
- [3] L. Bardotti, P. Jensen, A., M. Treilleux et B. Cabaud  
- Phys. Rev. Lett. **74**, 4694 (1995)  
L. Bardotti, P. Jensen, A., M. Treilleux et B. Cabaud  
- Surf. Sci. **367**, 276 (1996)
- [4] J. VENABLES  
- Phil. Mag. **27**, 693 (1973)
- [5] J. Villain et A. Pinpinelli  
- *Physique de la croissance cristalline*, Ed. Eyrolles (1995)
- [6] G.S. Bales et D.C. Chrzan  
- Phys. Rev. B **50**, 6057 (1994)
- [7] H. Brun, H. Röder, C. Boragno et K. Kern  
- Phys. Rev. Lett. **14**, 1955 (1994)
- [8] J. A. Blackman et P. A. Mulheran  
- Phys. Rev. Lett. **78**, 1747 (1997)
- [9] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, J. Leygnier et J. Ph. Roux  
- J. Chem. Phys. **102**, 763 (1994)
- [10] G. Fuchs, M. Melinon, F. Santos Aires, M. Treilleux, B. Cabaud et A. Hoareau  
- Phys. Rev. B **44**, 3926 (1991)







## V. Conclusion

A travers le travail présenté dans ce mémoire de thèse, nous avons essayé, sur un ou deux exemples concrets, d'apporter quelques éléments de réponse partielle aux questions fondamentales posées à l'origine de cette recherche. Dans quelle mesure le dépôt contrôlé et lent d'agrégats préformés sur une surface constitue-t-il une approche positive à la synthèse de matériaux aux propriétés déterminées par la nature même des blocs élémentaires ? Résumons d'abord les principaux résultats acquis à travers la confrontation permanente que nous nous sommes évertués de réaliser entre observations et mesures expérimentales d'une part, modélisations et simulations d'autre part.

Nous avons déposé des agrégats neutres d'antimoine de tailles variables sur des surfaces de graphite et de carbone amorphe afin d'étudier les modes de croissance typiques. Sur la surface de graphite nous avons observé une croissance des îlots en forme fractale (hors équilibre) pour des agrégats de taille supérieure à 90 atomes. Nous avons montré que les agrégats sont mobiles après le dépôt sur la surface, par intermédiaire de processus diffusifs et que le modèle de l'agrégation limitée par diffusion (DLA) explique bien ce mode de croissance. Pour les petits agrégats déposés, il y a restructuration pendant la croissance conduisant à des largeurs de bras de l'objet fractal supérieures à la taille des agrégats incidents : la largeur des bras est une fonction décroissante de cette taille. En reliant la fusion entre agrégat et îlot et l'instabilité de Mullins-Sekerka, nous avons proposé un mécanisme de restructuration pour lequel il existe une taille critique des agrégats déposés correspondant à une largeur des bras identiques à la taille des agrégats. Nous avons déduit la valeur du coefficient de diffusion des agrégats d'antimoine sur une surface de graphite à l'aide des résultats numériques issus de la simulation de la DLA modifiée. Nous avons trouvé que la mobilité des agrégats sur une surface de graphite est très grande par rapport aux valeurs prédites par les modèles existants.

Par chauffage contrôlé des substrats de graphite, nous avons pu observer et analyser la relaxation thermique vers une forme d'équilibre. La morphologie fractale initiale est fragmentée en plusieurs morceaux, chacun étant relaxé dans sa forme d'équilibre. Un modèle de relaxation thermique via diffusion sur la surface a été élaboré et testé et ses prédictions sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Dans le cas du dépôt d'agrégats d'antimoine sur une surface de carbone amorphe, nous avons observé des formes d'îlots plutôt compactes tant que les taux de couverture sont suffisamment faibles pour qu'il n'y ait pas coalescence des îlots. La diminution de mobilité des agrégats résultant de l'existence de défauts sur la surface externe du carbone amorphe est responsable de cette croissance en forme d'équilibre. Un modèle cinétique de nucléation et croissance est proposé, et la loi de puissance entre la mobilité et la taille des agrégats est déduite d'une comparaison des données expérimentales avec ces prédictions numériques. Un résultat important de cette étude est que le contrôle de la taille des îlots par le changement de la taille des agrégats incidents constitue une alternative au changement de température du substrat pour le dépôt atomique ou moléculaire.

A travers ces résultats expérimentaux concernant le dépôt d'agrégats sur deux types différents de surfaces, diverses possibilités de contrôle de la morphologie de croissance

typiques au dépôt d'agrégats, ont été identifiées. Ces informations nouvelles prennent tout leur intérêt dans le cadre de la fabrication des couches minces où la morphologie des îlots est primordiale. Par exemple, l'augmentation de capacité de stockage des données sur les disques durs est limitée par la taille des grains. Ce paramètre pourrait être contrôlé par la technique proposée de dépôt d'agrégats.

Il est bien évident que ce travail ne constitue qu'une première étape et que des axes de recherches futures sont désormais à explorer. Les uns nécessitent des recherches de type plus fondamental afin de mieux comprendre l'origine de la grande mobilité des agrégats sur une surface. Les autres concernent l'élargissement des moyens d'études physiques pour évaluer plus systématiquement les champs nouveaux d'utilisation de ces matériaux.

Lorsqu'on s'intéresse au mécanisme de mobilité des agrégats, tous les modèles proposés présentent des limitations. Ils n'expliquent pas pourquoi des agrégats d'antimoine peuvent être aussi mobiles sur une surface très propre de graphite. Nous sommes conscients qu'une approche radicalement nouvelle doit être identifiée pour progresser efficacement dans notre compréhension.

Du point de vue expérimental, notre étude n'a concerné que les dépôts d'agrégats neutres avec une certaine distribution de tailles. Ceci n'est pas particulièrement adapté à une modélisation concrète, car on devrait tenir compte de cette distribution dans la description des mécanismes de nucléation et de croissance. Pour s'approcher davantage des conditions prévalant dans le cas du dépôt d'espèces atomiques ou moléculaires bien définies, il est certain que le travail décrit ci-dessus pourrait être amélioré en utilisant un faisceau d'agrégats incidents réellement triés en masse. Mais pour réaliser cette sélection, les agrégats doivent être ionisés. Un paramètre supplémentaire intervient, à savoir l'effet de charge. Même dans le cas d'un ralentissement avant impact, le mécanisme de nucléation et de croissance peut être différent de celui gouvernant le cas des agrégats neutres. Par exemple, si la surface peut agir comme réservoir de charges destiné à la neutralisation des projectiles incidents, peut-être nous approchons nous alors d'une situation idéale pour comparer expérience et modélisation.

Nous ne pouvons conclure ce travail sans rappeler qu'il reste bien incomplet dans le domaine de la caractérisation des propriétés physico-chimiques des îlots créés au cours du processus. En ce qui concerne la structure atomique, les images de microscopie électronique haute résolution et des clichés de nanodiffraction seraient utiles pour mieux analyser les organisations locales lors des processus de coalescence - frittage. Et bien entendu, toutes les possibilités restent ouvertes pour l'exploration des autres propriétés utiles : magnétique, optique, réactivité, adhésion, etc.





## Annexe A. Principe et propriétés des structures fractales

Pour un objet qui a une structure homogène et régulière avec une densité constante dans un espace euclidien de dimension  $D_E$  (voir la définition de la dimension euclidienne dans la section A-1-1), la masse s'écrit;

$$M(r) \cong \rho_0 r^{D_E} \quad (A-1)$$

où  $M(r)$  est la masse en fonction de la taille  $r$ ,  $\rho_0$  est une densité constante.

Mais pour un objet qui n'a pas une structure homogène et régulière, la relation ci-dessus n'est plus valable. Pour expliquer les propriétés structurelles de ce type d'objet, le concept de fractal a été introduit.

Nous présentons la définition et les propriétés des fractals [1, 2].

### A-1 Définition de la dimension fractale (dimension de Hausdorff-Becikovitch)

Avant la définition de la dimension fractale, nous commençons cette section par les définitions de deux types de dimensions :

- Dimension euclidienne

Un espace euclidien  $E^n$  est l'ensemble de tous les multiplats d'ordre  $n$  de nombres réels. Un tel multiplat de nombres réels représente un point dans l'espace  $E^n$ . La valeur entière  $n$  est appelée dimension euclidienne et on la note  $D_E$ . Autrement dit, la dimension euclidienne est le nombre de coordonnées qui sont nécessaires pour définir la position d'un point contenu dans un objet. Une courbe, par exemple un cercle, peut être incorporée dans un espace euclidien tridimensionnel.

- Dimension topologique

La dimension topologique est définie par la manière de découper un objet en deux parties. Le point ne peut pas être découpé, il a la dimension 0. La courbe peut être découpée par des points, elle a la dimension 1. La surface peut être découpée par des courbes, elle a la dimension 2, etc.

Quand on estime le volume d'un solide ordinaire dans un espace  $E^n$  avec un petit hyper-cube de volume  $\lambda^n$ , le volume de l'objet est donné par :

$$V = N(\lambda)\lambda^{D_E} \quad (A-2)$$

où  $N(\lambda)$  est le nombre d'hyper-cubes comptés pour mesurer le volume.

On déduit :

$$N(\lambda) \propto \lambda^{-D_E} \quad (\text{A-2})$$

Pour une surface ordinaire dans  $\mathbf{E}^2$  et une ligne dans  $\mathbf{E}^1$ , on utilise la même équation, mais avec différentes valeurs de  $D_E$ , 2 et 1.

Si  $\lambda$  est suffisamment petit par rapport à la taille linéaire  $L$  du solide, le volume est quasiment constant pour différentes valeurs de  $\lambda$  et  $N(\lambda)$  est proportionnel à  $\lambda^{-D_E}$ . Si  $L$  va vers infini,  $V/L^{D_E}$  va tendre vers une constante :

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{V}{L^{D_E}} = \text{Cte} \quad (\text{A-3})$$

Cependant, pour certains objets irréguliers et de forme torturée, on ne peut pas avoir  $V$  quasiment constant pour  $\lambda$  petit et les équations (A-1) et (A-2) ne sont plus valables. On doit définir une nouvelle quantité constante qui remplace  $V$  pour  $\lambda$  tendant vers zéro, et les relations (A-1), (A-2) et (A-3) s'écrivent alors;

$$F = N(\lambda)\lambda^D \quad (\text{A-4})$$

$$N(\lambda) \propto \lambda^{-D} \quad (\text{A-6})$$

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{V}{L^D} = \text{Cte} \quad (\text{A-7})$$

La nouvelle quantité  $F$  dans l'équation (A-4) est appelée **mesure de Hausdorff** et  $D$  est la **dimension fractale** ou dimension de Hausdorff-Becikovitch [2]. La valeur de  $D$  peut avoir une valeur non-entière, et un objet qui a une dimension fractale  $D$  inférieure à la dimension  $D_E$  de l'espace qui le contient, est appelé **fractal**.

Nous présentons deux exemples de fractals déterministes dont on mesure la dimension fractale en utilisant la mesure de Hausdorff.

### Ex. 1 La courbe de Koch

La courbe de Koch est un fractal déterministe simple à générer (Figure A-2). Le motif de la deuxième étape, appelée générateur, remplace la ligne droite de la première étape, appelée initiateur, et on répète cette procédure pour chaque segment à toutes les étapes. La courbe de Koch est un cas où un objet de dimension topologique 1 est incorporé dans un espace de dimension euclidienne 2.

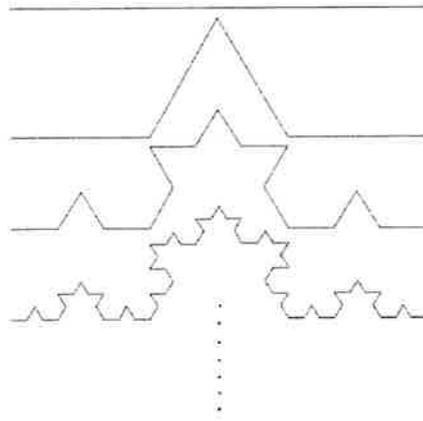


Figure A-1 La courbe de Koch

Quand on mesure la longueur  $L$  de cet objet à la  $n^{\text{ième}}$  étape de fabrication avec un bâton de longueur  $\lambda = (1/3)^n$ , le nombre nécessaire de bâtons  $N(\lambda)$  est  $4^n$  et la longueur  $(4/3)^n$ . Pour  $\lambda \rightarrow \infty$ ,  $N(\lambda) \rightarrow \infty$ . En utilisant l'équation (A-4) on peut obtenir la mesure de Hausdorff.

$$F = N(\lambda)\lambda^D = 4^n \left(\frac{1}{3}\right)^{nD}$$

et la dimension fractale.

$$\frac{\log 4}{\log 3} \cong 1.262$$

### Ex. 2 Le tapis de Sierpinski

La Figure A-2 montre comment on fabrique le tapis de Sierpinski. Son aire mesurée par des petits carrés de côté  $\lambda = (1/3)^n$  est de  $(8/9)^n$  et le nombre de carrés pour recouvrir le tapis est  $8^n$ . Contrairement à la courbe de Koch, l'aire  $A$ , tend vers 0 à la limite de  $\lambda \rightarrow 0$ .

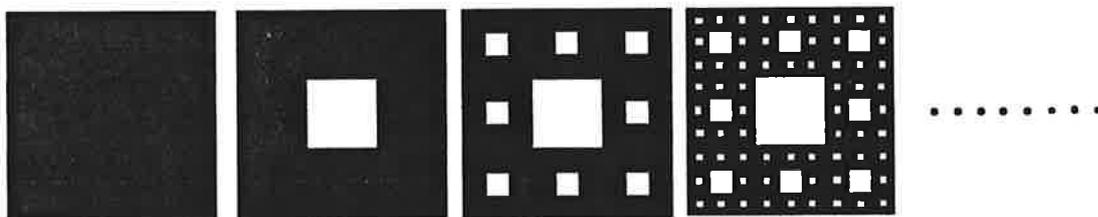


Figure A-2 Le tapis de Sierpinski

Comme dans l'exemple de la courbe de Koch, on peut obtenir sa dimension fractale :

$$\frac{\log 8}{\log 3} \cong 1.893$$

Avec les deux exemples de la courbe de Koch et du tapis de Sierpinski on peut obtenir une expression de D plus générale pour un fractal déterministe.

$$D = -\frac{\log(R_N)}{\log(R_\lambda)} \quad (\text{A-8})$$

où  $R_N$  est le rapport d'augmentation de  $N(\lambda)$  et  $R_\lambda$  est le rapport de diminution de  $\lambda$ .

Les exemples que nous avons traités sont des fractals déterministes, ils ont la propriété d'autosimilarité. Pour différentes échelles, on observe toujours la même structure. Avec des choix appropriés de  $\lambda$ , on aura toujours la même valeur de D pour tous  $\lambda$ . Mais pour les fractals qui n'ont pas de propriété d'autosimilarité, la situation change. La dimension fractale dépend du domaine de variation de  $\lambda$  où les mesures sont faites.

## A-2 Généralisation de la mesure de fractals, multifractalité

Dans la section précédente nous avons considéré un objet fractal dont la densité est homogène. Dans le cas où la densité n'est pas homogène les traitements précédents ne sont pas valables. On a besoin d'une approche plus générale. Nous présentons ici le principe de multifractalité et ses propriétés [2, 3].

Quand on recouvre un espace de dimension  $D_E$  par des hyper-cubes de volume  $\lambda^{D_E}$ , la probabilité normalisée dans le  $i^{\text{ème}}$  hyper-cube de volume  $v_i$  (masse normalisée par la masse totale) est donnée par

$$p_i = \int_{v_i} p(\vec{x}) d\vec{x} \quad (\text{A-9})$$

$$\text{où } \sum_i p_i = 1 \quad (\text{A-10})$$

On définit un paramètre sans dimension  $\varepsilon = \lambda/L$  où L est la taille linéaire de la structure. Pour  $\varepsilon \ll 1$  la probabilité  $p_i$  est proportionnelle à  $\varepsilon^{D_E}$  pour une structure de densité homogène, et proportionnelle à  $\varepsilon^D$  pour un fractal uniforme de dimension fractale D.

Dans le cas général, on introduit un exposant  $\alpha$  appelé l'exposant de Hölder qui est défini comme :

$$p_i \propto \varepsilon^\alpha \quad (\text{A-11})$$

où la valeur de  $\alpha$  dépend de la région où on la mesure. Le nombre d'hyper-cubes  $N_\alpha(\varepsilon)$  qui satisfait l'équation (A-11) avec la même valeur de  $\alpha$  s'écrit

$$N_\alpha \propto \varepsilon^{-f(\alpha)} \quad (\text{A-12})$$

où  $f(\alpha)$  est la dimension fractale du sous-ensemble de  $N_\alpha(\varepsilon)$  pour la même  $\alpha$ .

On définit une quantité  $\chi_q(\varepsilon)$  qui a les propriétés importantes de multifractalité :

$$\chi_q(\varepsilon) = \sum_i p_i^q \quad (\text{A-13})$$

Pour  $q = 0$   $\chi_{q=0}(\varepsilon) = N(\varepsilon) \propto \varepsilon^{-D}$  où  $D$  est dimension fractale, et pour  $q = 1$   $\chi_{q=1}(\varepsilon) = 1$  à cause de l'équation (A-10).

Quand  $\varepsilon \rightarrow 0$ , généralement  $\chi_q(\varepsilon)$  satisfait la relation suivante :

$$\chi_q(\varepsilon) \propto \varepsilon^{-(q-1)D_q} \quad (\text{A-14})$$

où  $D_q$  est la dimension fractale généralisée d'ordre  $q$ .

Avec les équations (A-13) et (A-14) on peut déduire l'expression pour la dimension fractale généralisée.

$$D_q = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log \sum_i p_i^q}{(q-1) \log \varepsilon} \quad (\text{A-15})$$

Puisque le dénominateur dans l'équation (A-15) est nul pour  $q = 1$ , il faut utiliser une relation modifiée pour calculer  $D_1$ .

$$D_1 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \lim_{q \rightarrow 1} \frac{\log \sum_i p_i^q}{(q-1) \log \varepsilon} \quad (\text{A-16})$$

En utilisant la règle de l'Hospitals et l'équation (A-10) on peut trouver une expression plus compacte pour l'équation (A-16).

$$D_1 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\sum_i p_i \log p_i}{\log \varepsilon} \quad (\text{A-17})$$

Puisque le terme  $\sum_i p_i \log p_i$  dans l'équation (A-17) est une valeur négative de l'entropie  $S$ , on a la relation suivante;

$$S(\varepsilon) \approx -D_1 \log(\varepsilon) \quad (\text{A-18})$$

Dans la théorie de l'information,  $S(\varepsilon)$  contient les informations totales de la distribution  $p_i(\varepsilon)$ . C'est pourquoi on appelle  $D_1$  la dimension de l'information.

## Annexe B. Méthodes de mesure de la dimension fractale

Dans l'annexe A, nous avons montré comment on déduit la dimension fractale pour des fractals déterministes. Pour des fractals non-déterministes, cette méthode n'est pas pratique puisque la mise en algorithme dans un ordinateur demande une forte connaissance en traitement d'image, par exemple en reconnaissance de la forme; le temps de calcul est de toutes façons très long.

Nous présentons des méthodes de mesure de la dimension fractale utilisées plus fréquemment; comptage de boîtes (box-counting), carrés concentriques (nesting squares) et une méthode qui utilise la relation d'échelle. Nous utiliserons des fractals générés à partir du modèle DLA et du dépôt balistique afin de les tester.

### B-1 Comptage de boîtes (box-counting)

Le principe de cette méthode repose sur le principe de multifractalité. On recouvre la surface par des carrés de côté  $\lambda$  et calcule la probabilité (masse divisée par la masse totale) pour chaque carré. On répète cette procédure pour différentes valeurs de  $\lambda$ ; on obtient un tableau de valeurs de  $\epsilon = \lambda/L$  et  $p_i(\epsilon)$  où  $L$  est la taille linéaire du fractal. En utilisant les équations (A-15) ou (A-17) de l'annexe A, on peut calculer les valeurs de  $D_q$  en ajustant par une méthode de moindre carré. L'avantage de cette méthode par rapport à d'autres est qu'on peut mesurer non seulement  $D$  mais aussi  $D_q$  avec  $q > 0$ . La Figure B-1 montre la procédure de mesure pour différents  $\lambda$ .

Nous avons mesuré la multifractalité pour le fractal DLA de la Figure III-13 (a) avec des valeurs de  $\lambda$  comprises entre 10 et 370 pixels. La Figure B-2 montre les graphes en tracé log-log pour déterminer  $D$ ,  $D_1$ ,  $D_2$  et  $D_3$ . Les valeurs obtenues sont  $D = 1.674 \pm 0.005$ ,  $D_1 = 1.693 \pm 0.005$  et  $D_q = 1.694 \pm 0.005$  pour  $q = 2$  et  $3$ .

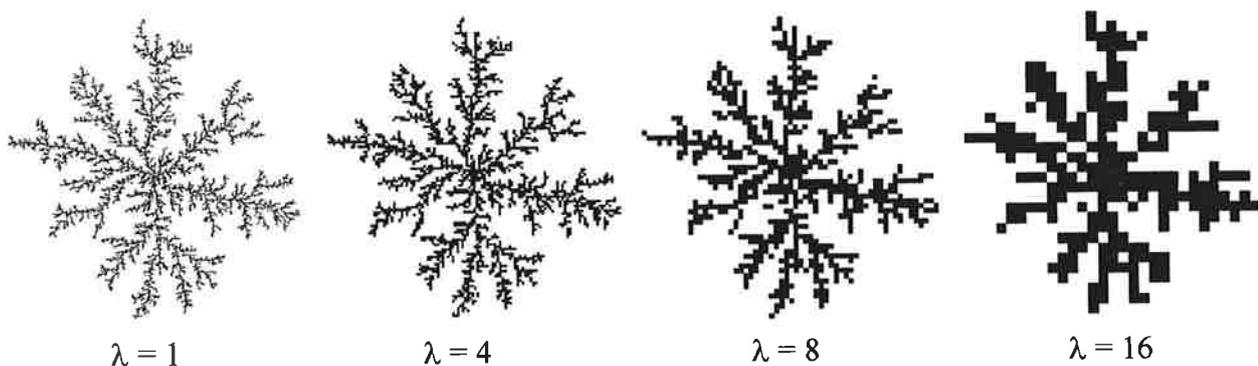
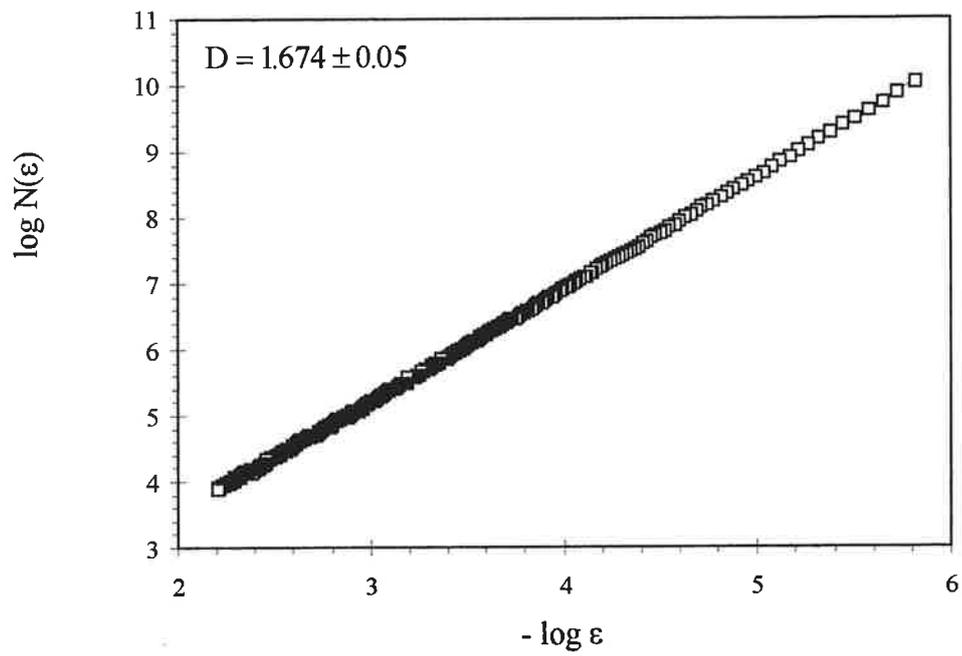
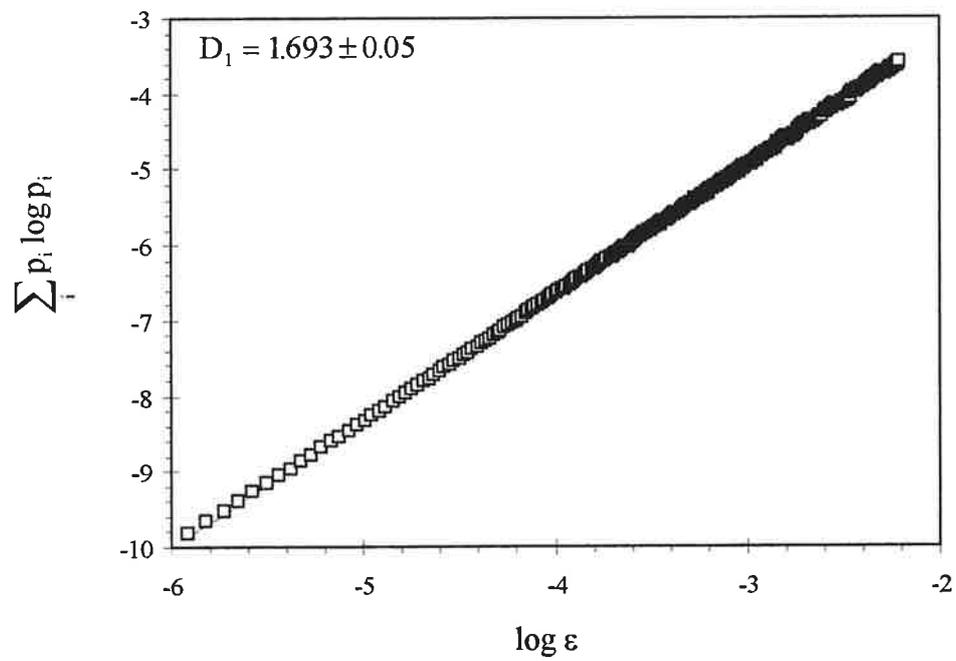


Figure B-1 Méthode de comptage de boîte

(a) mesure de  $D$ (b) mesure de  $D_1$

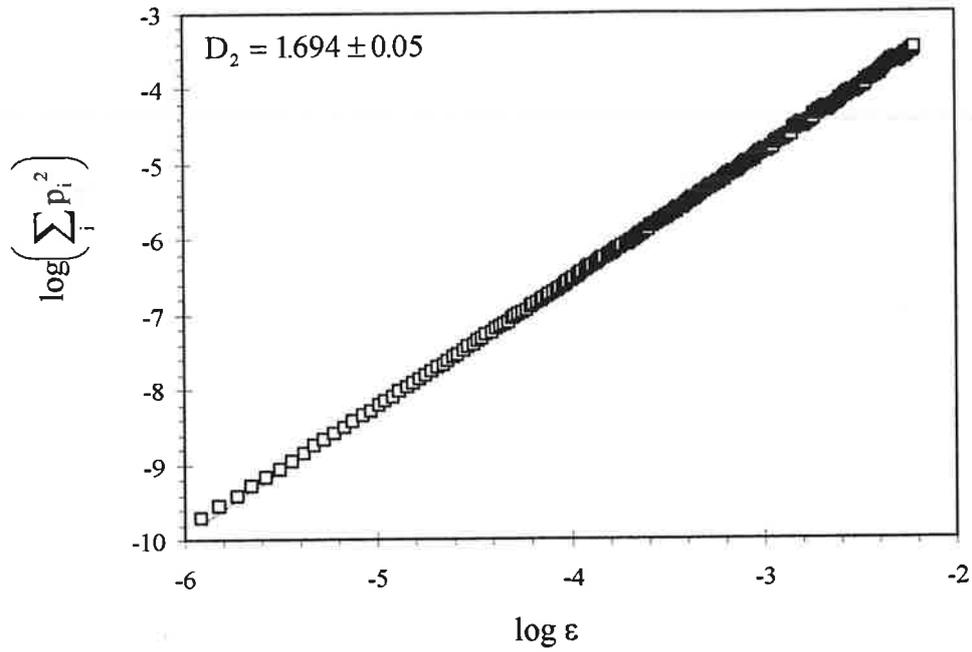
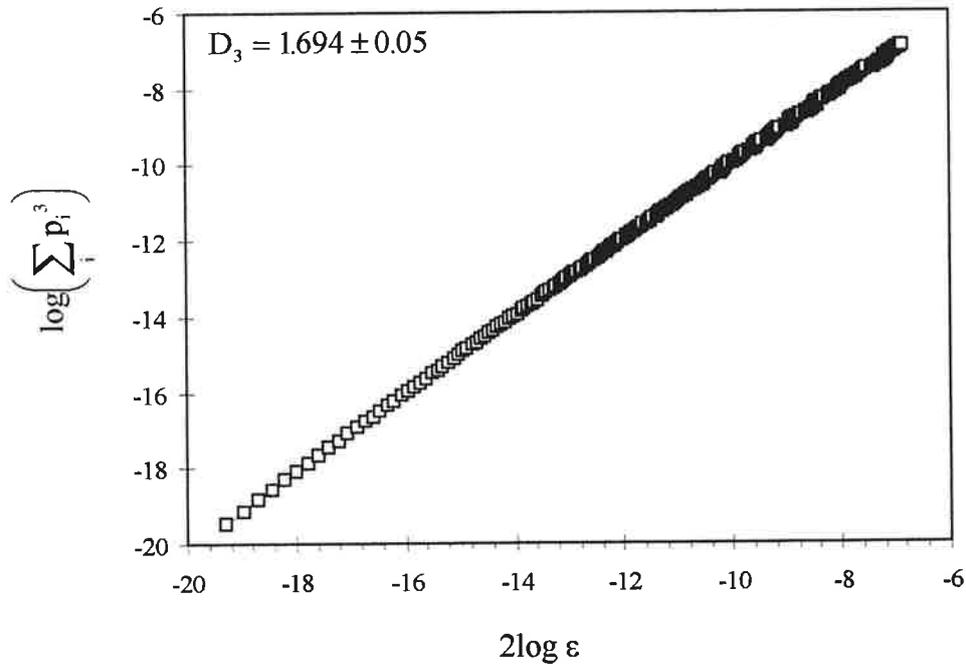
(c) mesure de  $D_2$ (d) mesure de  $D_3$ 

Figure B-2 Multifractalité d'un fractal DLA ( Figure III-13 (a) ) par la méthode de comptage de boîtes

**B-2 Carrés concentriques (*Nesting Squares*)**

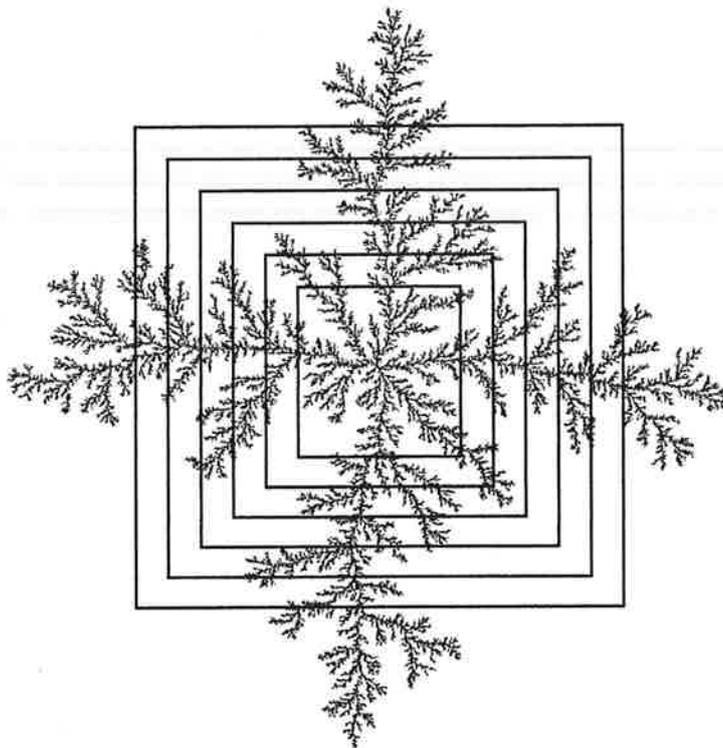
Quand on remplace  $D_E$  par  $D$  dans l'équation (A-1) on obtient une nouvelle expression de la masse pour les fractals.

$$M(r) = \rho_0 r^D \quad (\text{B-1})$$

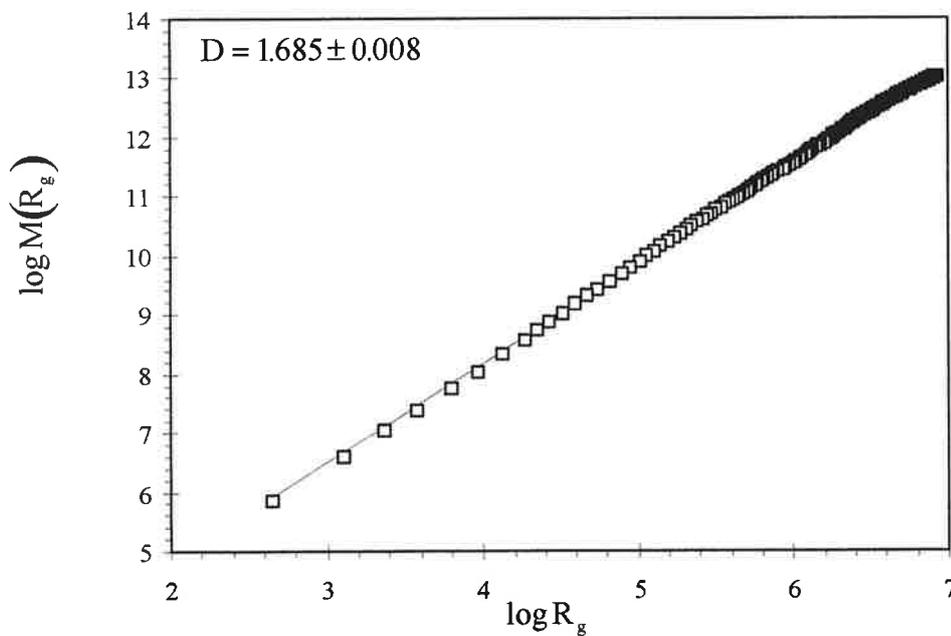
La méthode de carrés concentriques (*Nesting squares*) utilise ce principe. On calcule la masse  $M$  contenue dans un carré centré sur l'origine de croissance, de côté  $L$ , et son rayon de gyration  $R_g$ . On répète cette procédure en faisant varier la longueur  $L$  et on obtient le tableau des valeurs de  $R_g$  et  $M$ . Avec le tableau on ajuste avec la loi de l'équation (B-1) pour déduire la valeur de  $D$ .

Pour le fractal DLA de la Figure III-13 (a) nous avons mesuré le rayon de gyration et la masse totale dans chaque carré (Figure B-3 (a)). La valeur de  $D$  avec cette méthode est de  $1.685 \pm 0.008$ . Il existe moins de 1.0 % de différence par rapport à  $D$  calculé par la méthode de comptage de boîtes.

Nous avons aussi mesuré les dimensions fractales pour le fractal du dépôt balistique de la Figure III-10 et pour le fractal DLA hors réseau de la Figure III-12. Les résultats sont :  $D = 1.910 \pm 0.006$  pour le fractal du dépôt balistique et  $D = 1.687 \pm 0.003$  pour le fractal DLA off-lattice.



(a)



(b)

Figure B-3 Méthode de carré concentriques; (a) on calcule  $R_g$  et  $N(R_g)$  en faisant varier la taille du carré. (b) le graphe logarithmique en fonction de  $R_g$  donne la valeur de  $D$ .

### B-3 Méthode utilisant la relation d'échelle entre la masse et la taille de plusieurs fractals

Pour un petit objet fractal le nombre de rectangles qu'il est possible de définir, reste limité et ce problème donne une grande erreur dans la valeur de  $D$  obtenue par la méthode des carrés concentriques. Quand on a plusieurs fractals de tailles différentes, on peut réduire cette erreur. Cette méthode est basée sur cette idée. Pour chaque fractal, on calcule la masse totale et le rayon de gyration et on ajuste ces valeurs suivant la même loi.

Nous avons créé 21 fractals DLA sur le réseau carré avec des masses entre 10000 et 100000 particules et appliqué cette méthode.

La dimension fractale obtenue avec cette méthode est de  $1.70 \pm 0.06$ . Le résultat correspond bien aux résultats des autres méthodes et on observe fluctuations non-négligeables le long de la ligne droite.

Nous avons aussi examiné le comportement de la dimension fractale d'un fractal DLA au cours de sa croissance. Pendant la simulation, nous avons enregistré les rayons de gyration et les masses pour chaque étape de croissance toutes les 2000 particules. La Figure B-5 montre la première différence de  $\log(M)$  en fonction de  $\log(R_g)$ . Il y a des fluctuations de la dimension fractale, particulièrement au début de la croissance. Puisque le fractal DLA a une propriété d'autosimilarité stochastique, il ne donne pas de dimension fractale constante pendant la croissance.

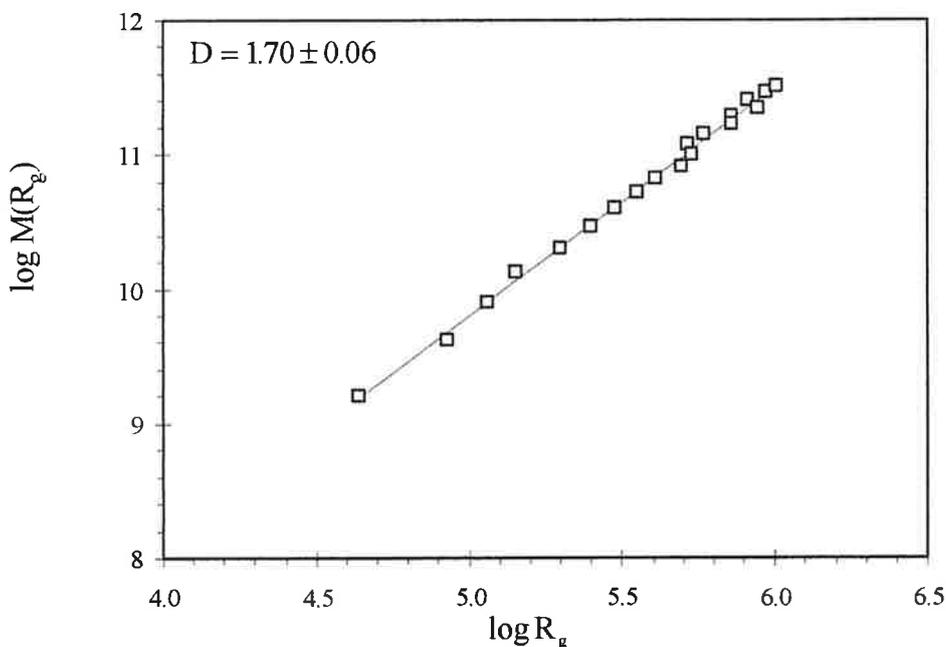


Figure B-4 Dimension fractale pour 21 fractals DLA différents contenant de 10000 à 100000 particules

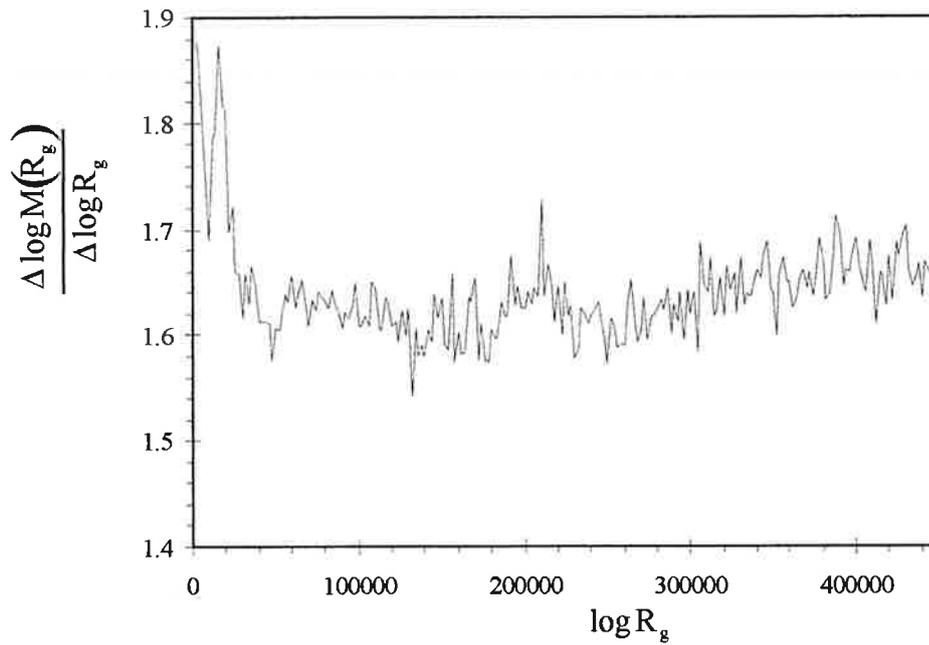


Figure B-5 Première différence de  $\log M$  en fonction de  $\log R_g$  pour un fractal DLA sur un réseau carré de 450000 particules.  $M$  et  $R_g$  sont calculés pendant la simulation.



## Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans une thématique générale de synthèse de nouveaux matériaux par dépôt lent d'agrégats préformés sur un substrat. Dans ce contexte, les modes de croissance typiques observés lors du dépôt d'agrégats neutres d'antimoine sur des surfaces de graphite et de carbone amorphe sont étudiés par observations en microscopie électronique et de force atomique des morphologies des îlots qui en résultent.

Sur la surface de graphite, une croissance des îlots sous forme fractale (hors équilibre) est observée pour des agrégats incidents de taille supérieure à 90 atomes. Nous avons montré qu'il existe une grande mobilité des agrégats sur la surface impliquant des processus diffusionnels et que le modèle de l'agrégation limitée par diffusion (DLA) explique bien ce mode de croissance. La restructuration pendant la croissance conduit à des largeurs de bras de l'objet fractal différentes de la taille des agrégats déposés et se comportent comme une fonction décroissante de cette taille. En reliant la fusion à l'instabilité de Mullins-Sekerka, nous proposons un mécanisme de restructuration et montrons qu'il existe une taille critique des agrégats déposés pour laquelle la largeur des bras est la même que la taille des agrégats incidents.

Après chauffage contrôlé du substrat de graphite, nous avons observé sa fragmentation et sa transition vers une nouvelle forme d'équilibre. Un modèle de relaxation thermique par diffusion sur la surface est testé par des simulations, dont les résultats sont en bon accord avec les observations expérimentales.

Dans le cas du dépôt d'agrégats d'antimoine sur une surface de carbone amorphe, la forme des îlots engendrés est plutôt compacte. La diminution de mobilité des agrégats résultant de l'existence des défauts sur le carbone amorphe, est responsable de cette forme d'équilibre. Un modèle cinétique de nucléation et croissance à partir du dépôt d'agrégats est alors présenté, et la loi de puissance entre la mobilité et la taille des agrégats est déduite des résultats numériques extraits de ce modèle. Cette étude montre en particulier le changement de taille des agrégats incidents constitue une possibilité originale de contrôler la taille de la densité des îlots dans un certain domaine de valeurs. Cette méthode constitue une alternative plus riche par rapport au changement de température du substrat, qui est le seul paramètre sur lequel on peut agir dans le cas du dépôt atomique ou moléculaire.

## Mots clés

Agrégats	Microscopie
Dépôt	Fractal
Surface	Relaxation
Croissance	Modélisation

