

**Thèse d'habilitation à diriger des recherches de  
l'Université Paris XI**

présentée par

**Frédéric Carlier**

sujet :

**Fragmentation et assemblage :  
des agrégats libres aux nanofractals**

soutenue le 30 mai 2006 devant le jury composé de

Monsieur Philippe Cahuzac

Monsieur Vladimir Esaulov

Monsieur Claude Henry

Rapporteur

Monsieur Pierre Labastie

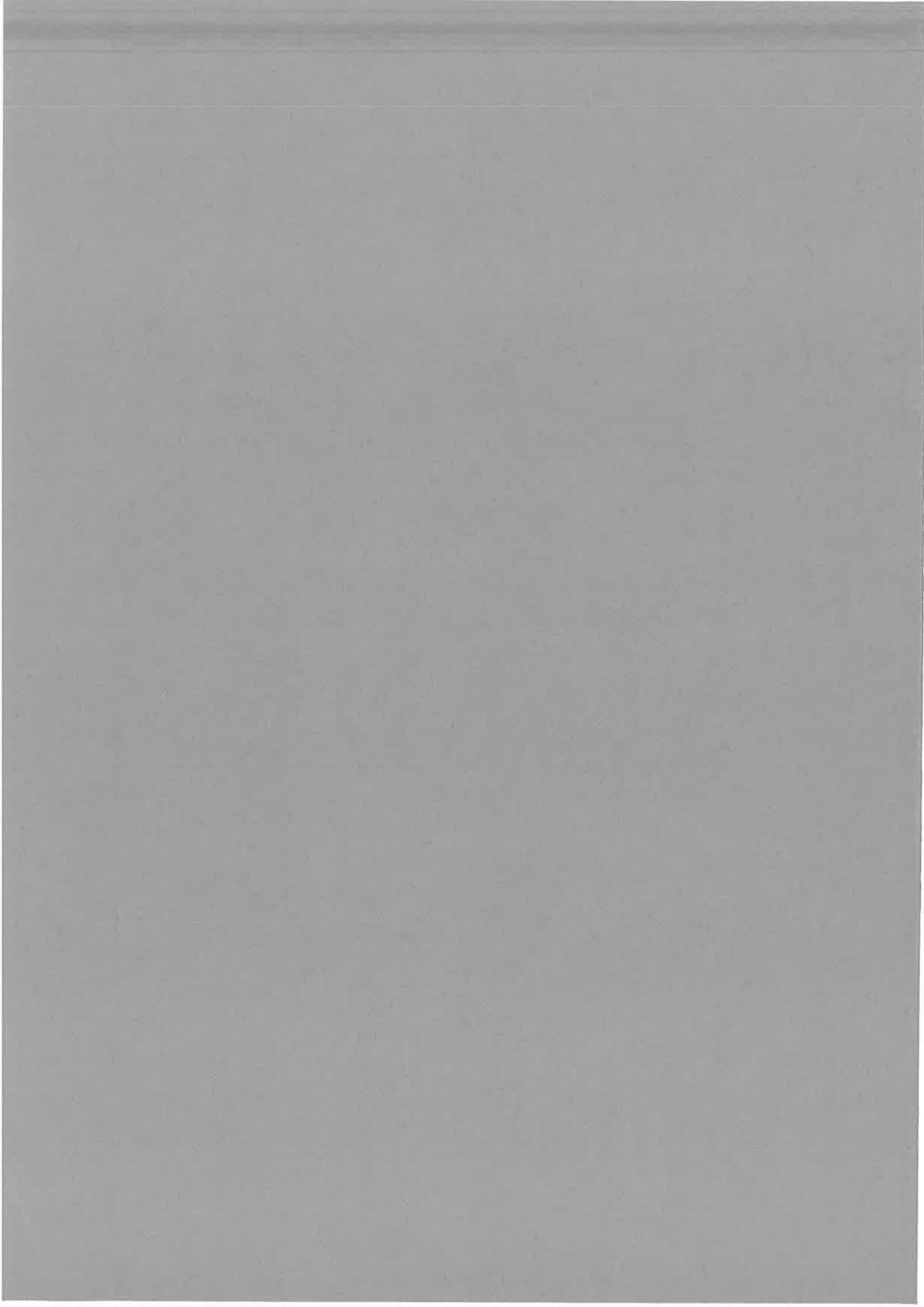
Rapporteur

Monsieur Patrice Mélinon

Rapporteur

Monsieur Fernand Spiegelman

Président



<b>14 Bimorphes <math>Sb_{300} + Sb_{90}</math></b>	<b>131</b>
14.1 Images . . . . .	131
14.2 Dépouillement quantitatif . . . . .	132
14.2.1 Fausses couleurs . . . . .	132
14.2.2 Histogrammes . . . . .	133
14.3 Interprétation . . . . .	136
14.3.1 Forme d'équilibre vs formes de croissance . . . . .	136
14.3.2 Histogrammes de tailles des terminaisons . . . . .	137
14.3.3 Conclusions . . . . .	138
<b>15 Relaxation des fractales</b>	<b>141</b>
15.1 Antimoine . . . . .	141
15.1.1 Images . . . . .	141
15.1.2 Des points, une courbe et trois droites . . . . .	143
15.2 Agrégats d'argent . . . . .	144
<b>III Théorie</b>	<b>147</b>
<b>16 Introduction</b>	<b>149</b>
16.1 Généralités . . . . .	149
16.2 Le transport quantique balistique . . . . .	149
16.3 Les fractales . . . . .	150
<b>17 Modèle de transport balistique</b>	<b>151</b>
17.1 Fractal modèle . . . . .	151
17.2 Fonction de Green . . . . .	151
17.3 Propriétés morphologiques . . . . .	153
17.4 Les branches - les noeuds . . . . .	156
17.4.1 Les branches . . . . .	156
17.4.2 Les noeuds . . . . .	156
<b>18 Récursion - Renormalisation</b>	<b>159</b>
18.1 Relation de recurrence . . . . .	159
18.1.1 Obtention de la récurrence . . . . .	159
18.1.2 Réflexion par deux branches . . . . .	160
18.1.3 Retour sur les noeuds . . . . .	161
18.2 Comportement asymptotique . . . . .	162
18.3 Renormalisation . . . . .	162
18.4 Fonction de Green . . . . .	164
18.5 Densité d'état . . . . .	165
<b>19 Conclusion</b>	<b>167</b>

10.2 Croissance dendritique - Antimoine sur graphite . . . . .	91
10.2.1 Premiers contacts . . . . .	91
10.2.2 Morphologie globale . . . . .	92
10.2.3 Morphologie individuelle . . . . .	93
<b>11 Fractals - Modèle DLA . . . . .</b>	<b>95</b>
11.1 Le modèle DLA . . . . .	95
11.2 Simulation MSDLA . . . . .	96
11.3 Dimension fractale . . . . .	98
11.3.1 Généralités . . . . .	98
11.3.2 Méthode concrète . . . . .	98
11.3.3 Exemple . . . . .	98
11.4 Dendrites expérimentales . . . . .	101
11.4.1 Dimension fractale et upper cut-off $L$ . . . . .	102
11.4.2 Lower cut-off $\xi$ . . . . .	104
11.4.3 Largeur des bras . . . . .	105
11.5 Détermination de $\xi$ par les contours . . . . .	105
<b>12 Nucléation . . . . .</b>	<b>111</b>
12.1 Couverture variable . . . . .	111
12.1.1 Antimoine sur carbone amorphe . . . . .	111
12.1.2 Antimoine sur graphite - Densité d'îlots en fonction de la cou- verture . . . . .	113
12.2 La taille des agrégats déposés varie . . . . .	114
12.2.1 Densité d'îlots à saturation en fonction de $n$ . . . . .	114
12.2.2 Loi d'échelle . . . . .	115
12.3 Le flux $F_0$ varie . . . . .	116
12.3.1 Images à deux flux . . . . .	116
12.3.2 Densité d'îlots en fonction du flux . . . . .	117
12.3.3 Bimorphes $Sb_{90} + Sb_{300}$ . . . . .	119
<b>13 Etude STM/AFM des défauts . . . . .</b>	<b>123</b>
13.1 Images de marches décorées . . . . .	123
13.2 Image AFM de marches . . . . .	124
13.3 Irradiation . . . . .	126
13.3.1 Graphite nu . . . . .	126
13.3.2 Irradiation . . . . .	126
13.3.3 Dépôts sur des graphites irradiés . . . . .	127
13.3.4 Densité d'îlots des graphites irradiés vs non irradiés . . . . .	128

<b>6</b>	<b>Photoionisation</b>	<b>45</b>
6.1	les modèles en présence . . . . .	45
6.2	Résultats . . . . .	47
6.3	Conclusion . . . . .	49
<b>7</b>	<b>Fission des agrégats multi-chargés</b>	<b>51</b>
7.1	Introduction . . . . .	51
7.2	Fission unimoléculaire . . . . .	52
7.2.1	Résultats expérimentaux . . . . .	52
7.3	Energétique . . . . .	53
7.3.1	Introduction . . . . .	53
7.3.2	Evaporation . . . . .	55
7.3.3	Fission . . . . .	55
7.3.4	Compétition fission-évaporation . . . . .	57
7.4	Photo-fission . . . . .	58
7.4.1	Résultats . . . . .	58
7.4.2	Energétique comparée . . . . .	59
<b>II</b>	<b>Agrégats déposés</b>	<b>61</b>
<b>8</b>	<b>Dispositif expérimental</b>	<b>65</b>
8.1	Ensemble expérimental . . . . .	65
8.1.1	Source d'agrégats . . . . .	66
8.1.2	Le graphite standard . . . . .	70
8.1.3	Analyse des surfaces . . . . .	71
8.2	Microscopie électronique . . . . .	72
8.2.1	Schéma du STEM . . . . .	72
8.2.2	Analyse quantitative . . . . .	73
<b>9</b>	<b>Modèles - Théorie</b>	<b>79</b>
9.1	Schéma de nucléation-croissance . . . . .	79
9.2	Lois d'échelle . . . . .	81
9.2.1	Nucléation . . . . .	81
9.2.2	Lois de nucléation de monomères . . . . .	81
9.2.3	Adaptation aux agrégats . . . . .	82
<b>10</b>	<b>Croissance des îlots</b>	<b>85</b>
10.1	Croissance compacte - Antimoine sur carbone amorphe . . . . .	85
10.1.1	Images globales . . . . .	85
10.1.2	Image d'un détail . . . . .	87
10.1.3	Collisions frontales . . . . .	88
10.1.4	Conclusion . . . . .	90

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Agrégats libres</b>	<b>11</b>
<b>1</b>	<b>Montage expérimental</b>	<b>13</b>
1.1	Source d'agrégats . . . . .	13
1.2	Double temps de vol . . . . .	14
1.3	Le temps caractéristique $t_1$ . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Stabilité des agrégats</b>	<b>17</b>
2.1	Les maxima dans les spectres de masses . . . . .	17
2.2	Les agrégats d'alcalins . . . . .	18
2.2.1	Spectres de masses . . . . .	18
2.2.2	L'ensemble en évaporation . . . . .	19
2.2.3	Modèles en couches . . . . .	21
2.2.4	Super-souches . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Brève visite du côté de la chimie</b>	<b>25</b>
3.1	Agrégats d'oxydes de lithium . . . . .	25
3.1.1	Spectres de masses . . . . .	25
3.1.2	Dissociation unimoléculaire . . . . .	27
3.2	Agrégats de terres rares et leurs oxydes . . . . .	29
3.2.1	Modèle en couches géométriques . . . . .	29
3.2.2	Les oxydes de terres rares . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Excitations collectives</b>	<b>35</b>
4.1	Introduction . . . . .	35
4.2	Expérience . . . . .	36
4.3	Résultats - Discussion . . . . .	38
<b>5</b>	<b>Dissociation unimoléculaire - Photodissociation</b>	<b>41</b>
5.1	Dissociation unimoléculaire . . . . .	41
5.2	Photo-dissociation . . . . .	42







**Thèse d'habilitation à diriger des recherches de  
l'Université Paris XI**

présentée par

**Frédéric Carlier**

sujet :

**Fragmentation et assemblage :  
des agrégats libres aux nanofractals**

soutenue le 30 mai 2006 devant le jury composé de

Monsieur Philippe Cahuzac

Monsieur Vladimir Esaulov

Monsieur Claude Henry

Rapporteur

Monsieur Pierre Labastie

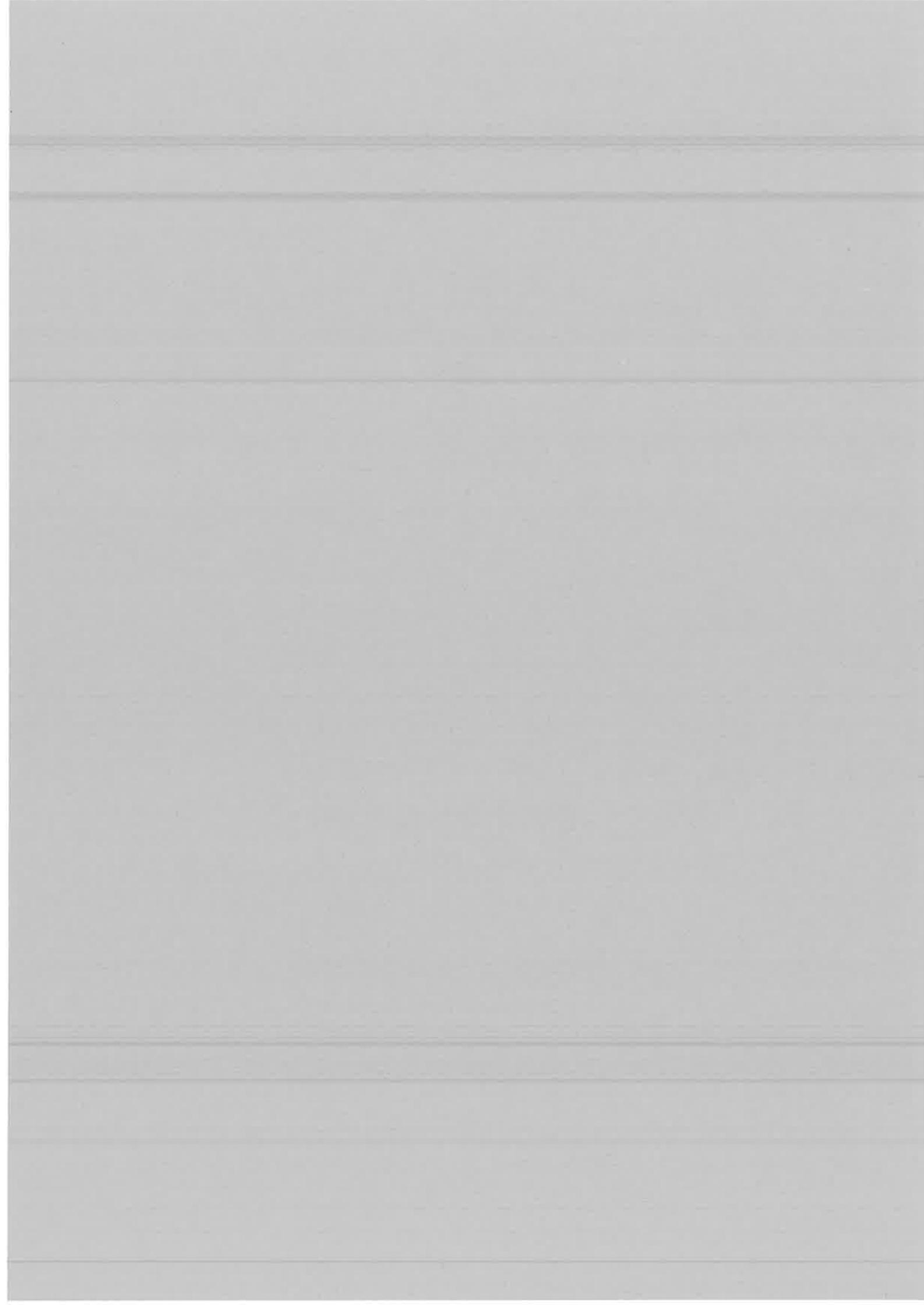
Rapporteur

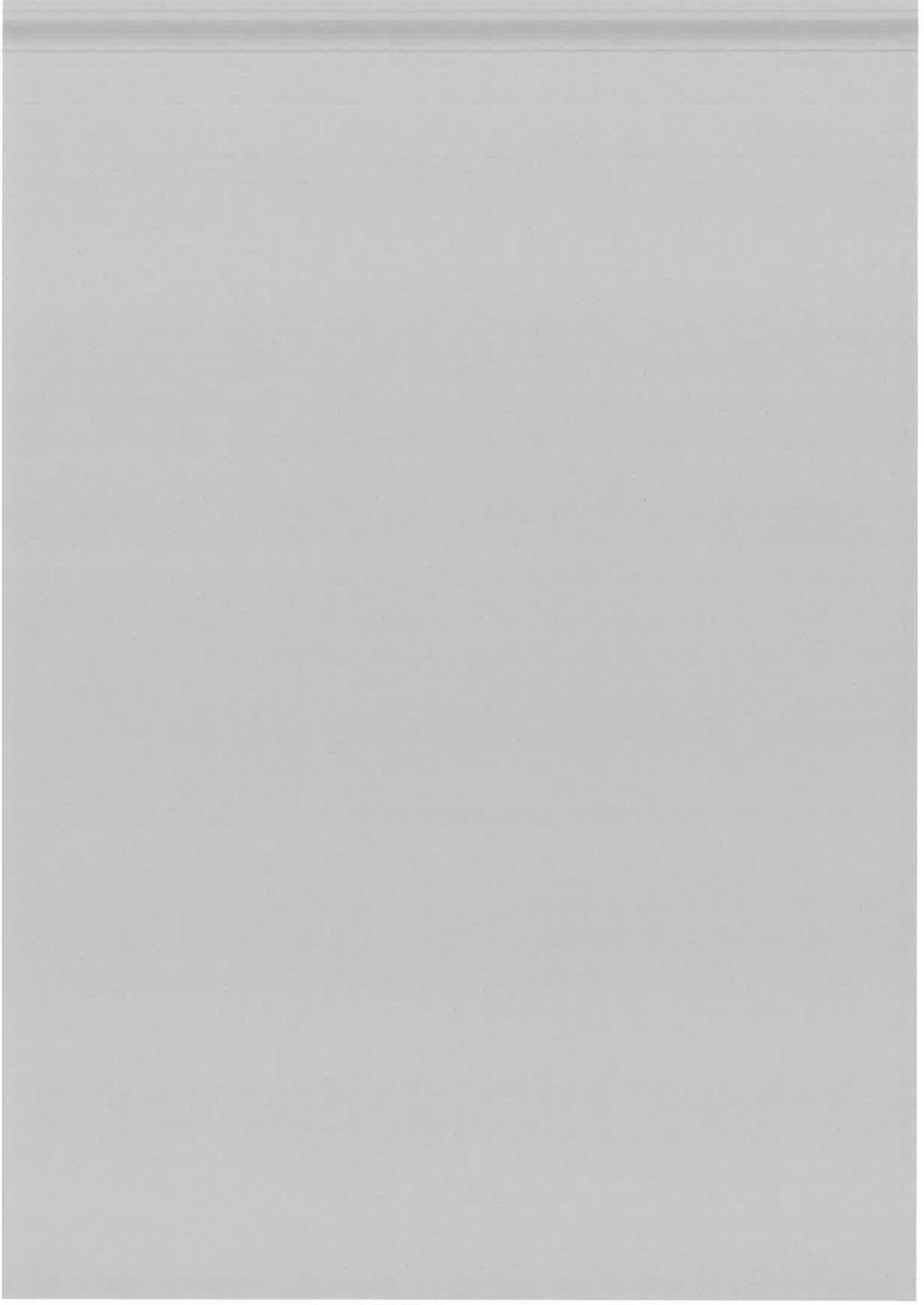
Monsieur Patrice Mélinon

Rapporteur

Monsieur Fernand Spiegelman

Président





# Introduction

Le chercheur est un enfant pyromane. Comprendre, pour lui, c'est tout d'abord observer, puis démolir pour finir par reconstruire, autrement. Je ne déroge pas à la règle. Tout du long de ce manuscrit, je me suis évertué alternativement à chauffer, briser, casser pour ensuite recoller, réassembler. Oui mais, casser, briser et assembler quoi, avec quelle colle ?

Tout d'abord, dans la première partie, la matière est réduite par chauffage à son constituant ultime dans *la* source, l'*atomos*. Un peu plus loin dans la source, ces atomes sont agrégés les uns avec les autres avec l'aide du froid, pour former des objets stables qu'on appelle *des agrégats*. Agrégats qu'on s'évertuera dans la suite à dissocier, à ioniser, quand on ne les regardera pas tout simplement se rompre d'eux-même sous l'effet d'un impact laser leur communiquant de l'énergie. Les agrégats naissent froids pour être fragmentés par la chaleur, dirait-on...

J'explique tout cela dans la première partie consacrée aux agrégats formés à partir d'atomes alcalins que nous étudions en jet dans une enceinte sous vide. On y voit notamment comment les électrons de valence servent de colle pour maintenir les atomes les uns avec les autres dans les agrégats, et ce qu'il leur arrive en l'absence de colle.

Dans la deuxième partie, je dépose des agrégats d'un autre élément, l'antimoine, sur un substrat puis observe le résultat avec des microscopes. Nous prenons cette fois-ci toutes nos précautions pour ne pas les casser lors de ces manipulations. On se rend compte ce faisant, que les agrégats, une fois sur la surface, s'agrègent entre eux - comme le font les atomes dans la source - et donnent naissance à des amas à la structure géométrique complexe qu'on nomme *fractale*. Les agrégats ne sont-ils pour autant que des super-atomes ? Non. Des briques de choix pour bâtir de belles structures qu'on cherchera à décrire avec des chiffres. Nous verrons également comment les électrons du substrat participent à l'adhésion de ces structures.

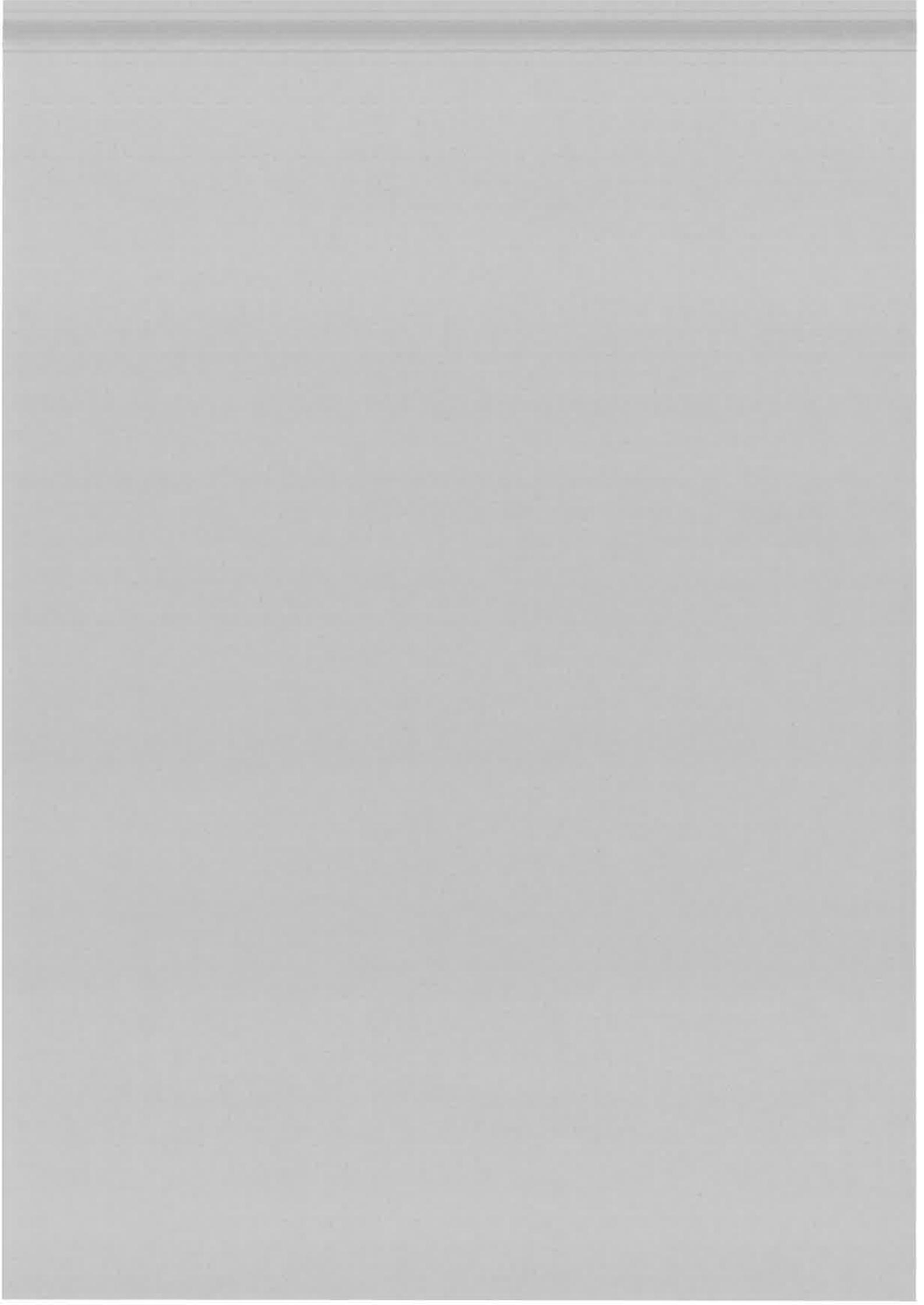
C'est vite oublier nos vieux démons qui fait qu'à la fin de cette partie, on cherche quand même à chauffer ces beaux objets ramifiés, voir si par hasard ils sont si solides que ça.

Las de ces maltraitances expérimentales, je me suis intéressé dans la troisième partie aux propriétés de transport électronique dans les structures fractales. La mécanique quantique est maintenant bien connue aux dimensions usuelles d'espace, 1, 2 ou 3 (parfois même au-delà) mais toujours entières. Travailler sur la propagation d'un électron libre se propageant à l'intérieur d'une géométrie fractale et sur la localisation de sa fonction d'onde permet de faire de la mécanique quantique aux dimensions d'espace non entières, comprise par exemple entre 1 et 3.

Cet incessant aller-retour entre l'atome qu'on agrège et le solide qu'on fragmente illustre une propriété essentielle des agrégats. Ce ne sont pas des objets à part, singu-

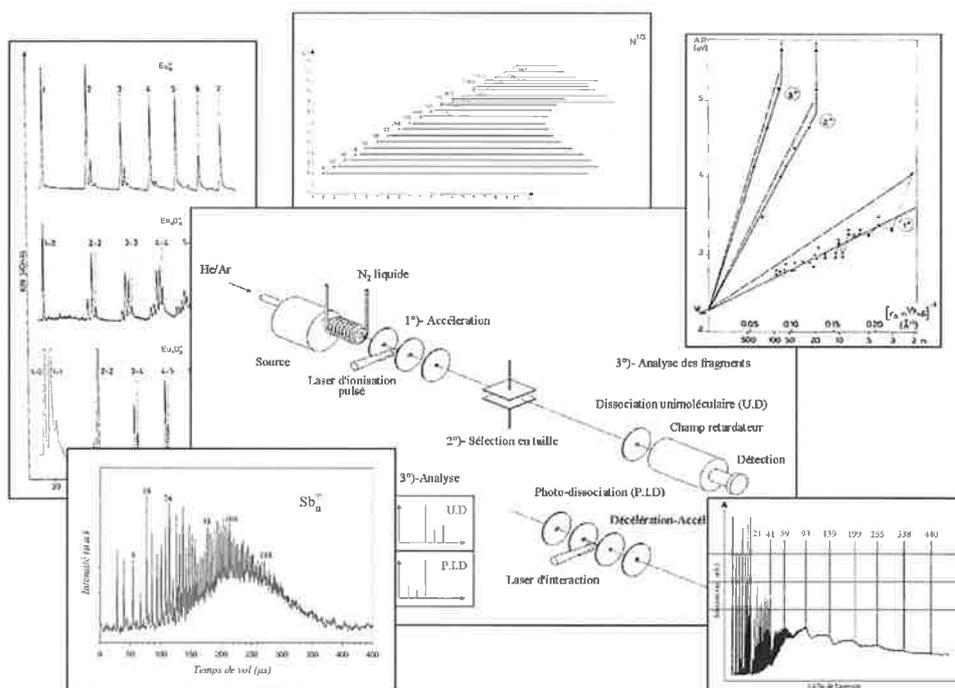
liers, sujets d'une étude particulière comme peuvent l'être par exemple les fullerènes. L'agrégat de taille  $n$  n'existe que parce que ceux de taille  $n - 1$  et  $n + 1$  existent également pour tout  $n$ . Imposer cette restriction permet de jeter un pont entre deux physiques jouant le rôle de pilier, celle de l'atome et de la molécule d'un côté et celle du solide de l'autre. Les agrégats au sens où je l'entends ici, apportent leur lot de questions mais amènent aussi des réponses qui, s'appuyant sur leur deux piliers entre lesquels elles opèrent des voyages incessants, tendent à revêtir un caractère sinon universel, tout du moins fédérateur. On construit ainsi une physique à l'échelle de ces objets, le nanomètre, qu'on appelle en ce moment la nano-physique.





# Première partie

## Agrégats libres





# Chapitre 1

## Montage expérimental

### 1.1 Source d'agrégats

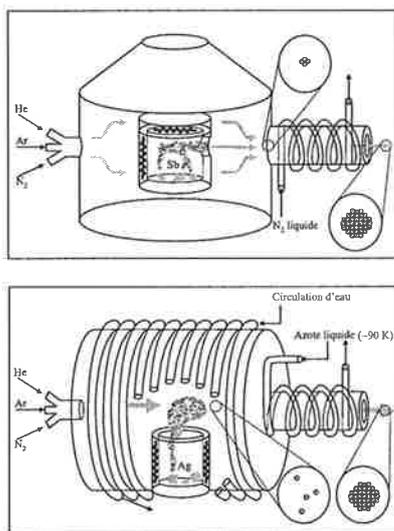


Fig. 1.1 – Schémas des sources à condensation gazeuse pour l'antimoine (*Sb*) en haut et pour l'argent (*Ag*) en bas.

phase gazeuse. Une alternative est d'obtenir le refroidissement à l'aide d'une détente brutale dans une enceinte sous vide comme il est fait dans les Ref. [27, 28, 36, 37].

Deux sources à condensation gazeuse que j'ai utilisées sont schématisées Fig.1.1. Les deux se servent de la sublimation des solides sous l'effet d'un chauffage ohmique pour produire les atomes [1]. Cela restreint les possibilités d'étude à quelques éléments. Les alcalins, *Li*, *Na*, *K*, quelques terres rares *Yb*, *Eu*, *Tm* et d'autres éléments

Le premier geste à faire lorsqu'on travaille sur les agrégats est d'en fabriquer [1]. Les sources d'agrégats sont toutes basées sur le même principe [2]. L'élément massif dont l'expérimentateur veut faire des agrégats est évaporé jusqu'à obtenir une vapeur d'atomes. Pour vaporiser le solide massif, plusieurs méthodes sont utilisées : effet joule, vaporisation laser, décharge entretenue dans un gaz, *etc.*

Ces atomes sont ensuite assemblés en amas - ou agrégats - d'une manière contrôlée. La vapeur atomique ainsi produite est mélangée à un gaz inerte, hélium, argon par exemple, puis l'ensemble migre dans une zone froide pour y subir un refroidissement. Pour plus d'efficacité, on utilise en général de l'azote liquide à  $77\text{ K}$ . La trempe que cela opère est chargée d'évacuer l'énergie de formation des agrégats qui grossissent donc en

disséminés ça et là dans la table périodique : Tellure *Te* et Antimoine *Sb*. L'Argent *Ag* reste possible mais semble représenter la limite du raisonnable puisqu'il faut atteindre des températures avoisinant les  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  pour obtenir une pression d'argent atomique (de l'ordre de  $10^{-1}\text{ mbar}$ ) et un débit d'agrégats suffisant.

## 1.2 Double temps de vol

On notera dans la suite  $M_{at}$  la masse d'un atome,  $X_n$  un agrégat de  $n$  atomes de l'élément  $X$  d'une manière générique. L'entier  $n$  est son nombre d'atomes ou sa taille.

L'outil le plus utilisé pour observer les agrégats a été historiquement, et naturellement, le spectromètre de masses à temps de vol. Dans celui-ci, les agrégats neutres  $X_n$  issus de la source sont ionisés par un laser pulsé. Les ions produits, de masse  $m = n \cdot M_{at}$  et de charge  $q$ , sont accélérés par une différence de potentiel continue  $\Delta V$ , conférant à tous la même énergie cinétique  $E_c$  constante :

$$E_c = q \cdot \Delta V = \frac{1}{2} \cdot n \cdot M_{at} \cdot v_n^2 \quad (1.1)$$

Comme les agrégats n'ont pas tous la même masse, il n'acquièrent pas tous la même vitesse. La loi de dispersion en vitesse  $v_n$  des agrégats s'écrit :

$$v_n = \sqrt{\frac{2q\Delta V}{nM_{at}}} \quad (1.2)$$

Ceux-ci se propagent ensuite librement dans un tube de longueur  $L$  libre de champs électriques. Le temps  $t_n$  mis pour ce faire est :

$$t_n = \frac{L}{v_n} = \sqrt{n} \cdot L \sqrt{\frac{M_{at}}{2q\Delta V}} \quad (1.3)$$

Dans un spectromètre de masses à temps de vol, les agrégats parviennent sur le détecteur avec un temps proportionnel à la racine carré de leur taille  $n$ .

Le montage expérimental complet que j'ai utilisé comporte deux temps de vols placés en série l'un derrière l'autre (Fig.1.2). L'idée générale de ce montage est d'utiliser le premier temps de vol pour sélectionner une taille d'agrégat choisie par l'expérimentateur et de se servir du second pour étudier sa fragmentation. En l'absence de sélection et de potentiels retardateurs, les deux zones libres de champs des deux temps de vol s'additionnent. Cela permet simplement la visualisation de l'ensemble du spectre de masses. La sélection d'une taille d'agrégat s'opère par l'application d'un champ électrique transverse pulsé et retardé par rapport à l'ionisation (Fig.1.2-2°). Le deuxième temps de vol possède deux variantes (Fig.1.2-3°).

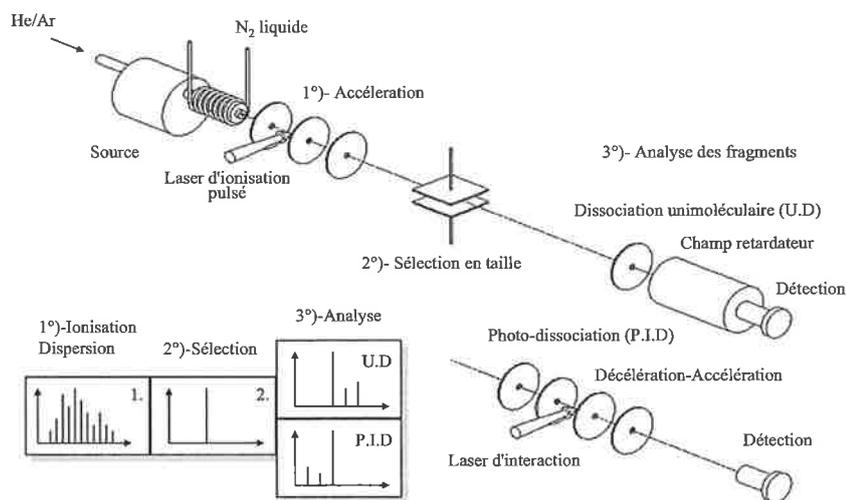


Fig. 1.2 – Montage expérimental à deux temps de vol en série. 1°) Ionisation des agrégats neutres issus de la source. Accélération et dispersion en vitesse des ions par un champ électrique permanent. 2°) Un champ électrique transverse pulsé et retardé permet la sélection d'une taille d'agrégat choisie. 3°) Le deuxième temps de vol permet l'analyse de, soit la décomposition unimoléculaire (U.D.) ayant lieu dans le premier temps de vol, soit la fragmentation induite par l'absorption d'un deuxième laser d'interaction (P.I.D.).

Si pendant le premier temps de vol les agrégats se dissocient spontanément, l'application d'un champ électrique retardateur opère une seconde dispersion en vitesse et l'analyse des produits ioniques de la dissociation (Fig.1.2-Partie 3°) U.D.). Dans la deuxième variante, la dissociation peut être induite par l'absorption d'un deuxième laser, également pulsé et retardé par rapport à l'ionisation. Dans ce cas, le paquet d'agrégats sélectionnés en taille est d'abord décéléré, il subit le tir du deuxième laser induisant la fragmentation, puis les ions ainsi produits sont ré-accélérés (Fig.1.2-Partie 3°) P.I.D.).

### 1.3 Le temps caractéristique $t_1$

Nous devons à ce stade préciser quelques temps de vol caractéristiques des agrégats dans l'expérience. Ceux-ci sont déterminés par la géométrie du système accélérateur ainsi que par les tensions accélératrices utilisées. L'optimum de résolution du spectromètre est obtenu dans la configuration Wiley-MacLaren[4].

L'instant origine est le début du pulse laser qui dure une dizaine de *nanosecondes*. Les ions  $X_n^+$  sont créés pendant ce temps et chauffés par l'absorption du faisceau la-

ser. L'ensemble des ions migre lentement dans son ensemble dans le léger champ électrique appliqué entre les deux premières plaques du système accélérateur (quelques centaines de  $V$  sur une distance de  $15\text{ mm}$ ) en mettant un temps de l'ordre de la *microseconde*. Ce temps est appelé  $t_1$  dans la suite. En toute rigueur,  $t_1$  dépend de la taille  $n$  mais dans les faits, il en dépend peu. Autrement dit, le paquet d'ions reste groupé spatialement.

Parvenus à la deuxième plaque du système accélérateur, le champ électrique décuple (quelques milliers de  $V$  sur une distance de  $35\text{ mm}$ ). C'est à partir de cet instant et jusqu'à la sortie du système de plaques accélératrices que la majeure partie de l'accélération se fait et que les ions acquièrent la vitesse donnée par l'Eq.1.2. Les ions sortent du système accélérateur à un instant très proche de  $t_1$ . Si entre le temps  $t = 0$  et le temps  $t = t_1$  les agrégats se fragmentent, ils restent dans le paquet d'ions et ne subissent pas encore d'accélération notable. Parvenus à la deuxième plaque, ils seront accélérés en tant qu'agrégats fragments sans aucune possibilité de garder le souvenir de l'ion duquel ils proviennent.

En d'autres termes, notre dispositif expérimental est aveugle à la fragmentation des agrégats ayant lieu avant  $t_1$ . Ou encore,  $t_1$  est un temps de relaxation (de refroidissement) pour les ions excités (chauds) créés par le pulse laser.

## Chapitre 2

### Stabilité des agrégats

#### 2.1 Les maxima dans les spectres de masses

Tous les groupes ont commencé leur travaux par l'observation des spectres de masses [3]. Dès le début des expériences menées sur les agrégats, il apparaît que certains agrégats sont plus abondants que d'autres dans les spectres de masses. Le réflexe immédiat est d'associer une plus grande stabilité à ces agrégats présentant un maximum de signal. Cette simple observation peut s'avérer piégeuse, donnons-en quelques exemples.

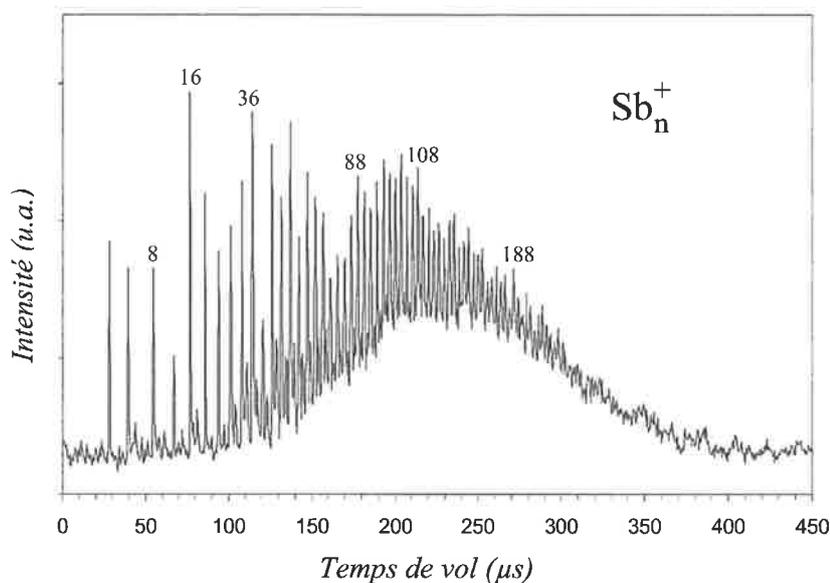


Fig. 2.1 – Spectre de masses d'agrégats d'antimoine  $Sb_n^+$ . Quelques tailles particulières sont pointées. Du fait de la composition de la vapeur atomique, seuls les agrégats  $Sb_n^+$  sont observés.

La Fig.2.1 représente un spectre de masse d'agrégats d'antimoine. Le signal en fonction du temps est enregistré sur un oscilloscope. Les pics défilent un à un en fonction du temps correspondant aux agrégats  $Sb_n^+$  de taille  $n$  croissante.

Certaines tailles particulières sont indiquées sur la figure pour l'exemple. On se rend compte que les agrégats  $Sb_n^+$  pour lesquels  $n$  n'est pas un multiple de 4 sont absents et que certains pics sont plus intenses que d'autres. Cela est dû au fait que l'antimoine solide placé dans la source évapore préférentiellement des entités  $Sb_4$  quand on le chauffe. Ces entités monomères nucléent et grossissent dans la source en fabriquant des agrégats  $Sb_{4n}$ . Cela implique également que les agrégats  $Sb_{4n}^+$  chauffés par le laser d'ionisation évaporent des molécules  $Sb_4$ , tout comme le solide massif. Le spectre de masses reflète non pas des stabilités particulières, mais le résultat des processus de croissance des agrégats dans la source. Néanmoins, à l'intérieur de cette série d'agrégats multiples de 4, les pics plus intenses que les autres témoignent d'une plus grande stabilité.

La présence de modulation dans les spectres de masses peut aussi être un effet de l'ionisation. D'une manière générale, le potentiel d'ionisation des agrégats décroît de l'atome au solide. A cette décroissance lente, se superposent des oscillations dues à des effets quantiques de taille. L'énergie du laser d'ionisation opère une coupure dans cette courbe. Les agrégats de potentiel d'ionisation inférieur à l'énergie du photon sont ionisés et sont donc directement observés. Les autres agrégats au potentiel d'ionisation plus élevé ne sont pas ionisés et ne seront pas observés autrement que s'ils viennent de la fragmentation d'un plus gros. Le fait remarquable est que les agrégats les plus stables possèdent également un potentiel d'ionisation plus élevé que ses voisins. Au voisinage du point de croisement, il peut se trouver des situations où les agrégats les plus stables, c'est-à-dire au potentiel d'ionisation plus élevé, sont ionisés moins efficacement, voire pas du tout, que les autres. Dans ce cas, ces agrégats apparaissent comme des minima dans les spectres de masses.

## 2.2 Les agrégats d'alcalins

### 2.2.1 Spectres de masses

Les agrégats d'alcalins représentent un cas d'étude pour lequel il est aisé de relier stabilité et maximum du spectre de masses. En inversant l'Eq.1.3, nous transformons l'axe des abscisses de temps de vol en axe échelonné en taille d'agrégats. La Fig.2.2 est un exemple de spectre de masses d'agrégats de sodium ainsi représenté. On peut observer des modulations dans le signal. Certains pics sont plus intenses que d'autres pour les petites tailles et on observe une allure générale en marches d'escalier dans les grandes tailles. L'étalonnage donne la taille des maxima ou lorsqu'on se trouve en bord de marche. Les pics  $Na_n^+$  les plus intenses sont observés pour les tailles  $n = 5, 9, 21, 41, 59, 93, 139, etc.$

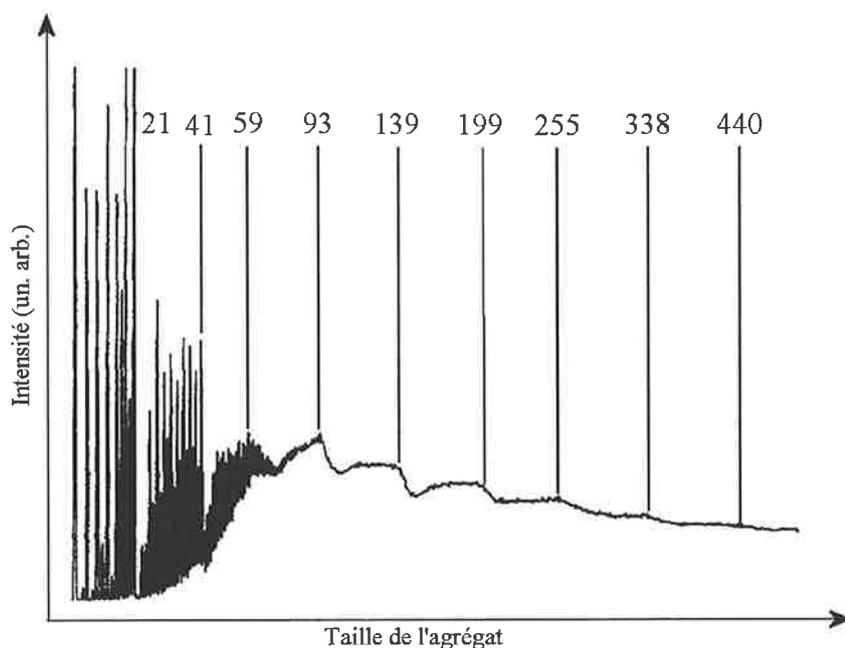
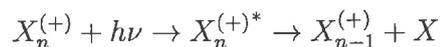


Fig. 2.2 – Spectre de masses d'agrégats de sodium. L'axe des temps peut être transformé en axe de tailles d'agrégats à l'aide de l'équation Eq.1.3. Les pics les plus intenses correspondant à des agrégats à plus grande stabilité sont indiqués.

### 2.2.2 L'ensemble en évaporation

L'ensemble en évaporation est un modèle qui peut s'appliquer au cas des agrégats d'alcalins ionisés à fort flux. Dans ce schéma, les agrégats  $X_n$  issus de la source sont largement chauffés par le laser en même temps qu'ils sont ionisés. Le chauffage d'un agrégat d'alcalin neutre  $X_n$  ou simplement ionisé  $X_n^+$ , noté dans la suite  $X_n^{(+)}$ , par un photon  $h\nu$  produit l'évaporation d'un atome neutre :



Ce canal de dissociation est observé par des expériences de dissociation unimoléculaire ou de photo-dissociation réalisées à l'aide du montage à deux temps de vol. Cela est une hypothèse forte du modèle de l'ensemble en évaporation qui est validé par d'autres expériences. Ainsi, au cours du pulse laser d'ionisation et dans l'instant qui suit, l'ensemble des agrégats sont liés de proche en proche par une cascade évaporative qu'on écrit formellement<sup>1</sup> :

<sup>1</sup>Les agrégats neutres  $X_n$  et ionisés  $X_n^+$  évaporent des monomères  $X$  neutres. Peu importe donc quand intervient l'ionisation dans cette cascade évaporative  $n \rightarrow n-1 \rightarrow n-2 \rightarrow \dots$ . Nous savons juste que l'ionisation intervient pour que les agrégats soient observés.

$$X_m^{(+)} \rightarrow X_{m-1}^{(+)} \rightarrow \dots \rightarrow X_n^{(+)} \rightarrow X_{n-1}^{(+)} \rightarrow \dots \rightarrow X^{(+)}$$

La population de chaque taille est alimentée par l'évaporation de la taille supérieure mais diminue par la dissociation vers la taille inférieure comme le font des bassins d'eau étagés en gradin. La distribution des populations évolue avec le temps suivant un refroidissement général des agrégats au fur et à mesure des évaporations. Le temps  $t_1$  de migration entre le point d'ionisation et la première plaque du système accélérateur fixe cette cascade dans un état précis au sens que à  $t = t_1$ , tous les ions sont accélérés avec la taille qu'ils ont à ce temps précis. Il est faux de penser que la cascade évaporative se fige dans son état à cet instant, mais à  $t = t_1$ , l'accélération opère une mesure de la distribution de population pour donner le spectre de masses. La distribution des agrégats reflète la température du paquet d'ions créés par le laser à l'instant  $t_1$  qui apparaît comme un temps de refroidissement. Cette idée très intuitive a reçu une formalisation très complète dans ce qui s'appelle l'ensemble en évaporation développé par K.Klotz. Une condition suffisante pour l'obtenir est que les agrégats neutres produits par la source sont de taille très supérieure à celle des agrégats observés.

Si nous appelons  $D_n$  l'énergie de dissociation de  $X_n$ ,  $\tau_n$  son temps de dissociation,  $T$  la température des agrégats, une formule du type Boltzman qu'on prendra la plus simple possible, relie  $\tau_n$  à  $D_n$  :

$$\tau_n^{-1} = \nu_0 \cdot e^{-D_n/kT} \quad (2.1)$$

où  $\nu_0$  est une fréquence typique de vibration des agrégats.

Ainsi, si un agrégat a une énergie de dissociation plus élevée que ses voisins, il aura moins de probabilité de se dissocier. Il apparaît dans le spectre de masses plus intense, comme si un des bassins de la cascade était plus grand que les autres. Un spectre de masse obtenu à partir d'un ensemble en évaporation présente des maxima pour les agrégats les plus stables.

La dernière conséquence de ce concept est la relation entre le temps et la température moyenne des agrégats. Supposons pour la suite que toutes les énergies de dissociation  $D_n$  soient toutes égales à  $D_n \simeq D$ . Si on observe un ensemble en évaporation à un instant  $t_0$  c'est que le temps de dissociation de tous les agrégats que l'on peut observer est plus grand que, ou du moins de l'ordre de grandeur de,  $t_0$ . En égalisant  $\tau_n$  et  $t_0$  dans l'Eq.2.1, en inversant, on obtient :

$$kT = \frac{D}{\text{Log}(\nu_0 t_0)} \quad (2.2)$$

Cette relation fixe la température des agrégats proportionnelle à leur énergie de dissociation. Autrement dit, dans un montage expérimental où  $t_0$  est fixé de l'ordre de la  $\mu s$ , et pour des agrégats avec des fréquences de vibration de l'ordre de grandeur

$\nu_0 \sim 10^{12} Hz$ , le rapport  $D/kT$  est une constante quasi universelle qui ne dépend que du montage expérimental. Chez nous :

$$D/kT \sim 14 \quad (2.3)$$

Les effets de couches qui font que les énergies de dissociation  $D_n$  ne sont pas toutes égales à  $D$  apportent de petites variations autour de ce comportement moyen.

### 2.2.3 Modèles en couches

Pour interpréter les plus grandes stabilités dans le cas des alcalins, on a utilisé le modèle en couches issu de la physique nucléaire. Dans ce modèle, chaque atome d'alcalin apporte un unique électron de valence et un cœur ionique chargé positivement [2, 5]. L'ensemble des cœurs ioniques forment un potentiel positif modélisé par un potentiel uniforme sphérique, c'est l'hypothèse du jellium. Dans les noyaux, les nucléons sont des fermions qui remplissent le puit de potentiel créé par les interactions fortes. Un agrégat  $X_n$  est ici modélisé par une sphère de rayon  $R_n$  portant la charge  $+ne$  dans laquelle on résoud l'équation de Schrödinger<sup>2</sup>. Celle-ci se sépare en une partie radiale et une partie angulaire. La partie angulaire a pour solution les harmoniques sphériques  $Y_{l,m}$  donnant deux nombres quantiques  $l, m$ . La partie radiale donne naissance au nombre quantique principal  $i$ . Les électrons sont des fermions libres dans ce puits de potentiel qui remplissent les couches solutions selon leur nombre d'occupation qui vaut  $2l+1$ . Les niveaux sont dégénérés pour les entiers  $i+l$ , et pour un  $i+l$  donné les niveaux sont classés par  $i$  croissant, ce qui donne la suite de niveaux (entre crochet, le nombre d'occupation) :

$$1s[2], 1p[6], 1d[10], 2s[2], 1f[14], 2p[6], 1g[18], 2d[10], 3p[6], 4s[2], 1h[22], \text{ etc.}$$

La plus grande stabilité d'un agrégat, et donc le maximum dans le spectre de masses, est associé à la complétude d'une couche, soit les nombres suivants qui sont la somme des nombres d'occupation :

$$2, 10, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 74, 76, 98, \text{ etc.}$$

Cette liste est très semblable à celle que donne l'expérience (Fig.2.2) à une unité près. Cette différence s'explique en invoquant le fait qu'un agrégat  $X_n^+$  possède  $n-1$  électrons de valence. Le modèle en couche nous dit que c'est le nombre d'électrons de valence - ou de fermions dans le puits de potentiel - qui déterminent la stabilité de l'édifice à travers la complétude des couches et non pas le nombre d'atomes. Ce dernier n'influence que la taille du puits de potentiel. Ainsi la stabilité de l'ion  $X_n^+$  est celle du neutre  $X_{n-1}$ .

<sup>2</sup>On trouvera p.46 une discussion sur la valeur du rayon  $R_n$  à adopter (Eq.6.6).

Ce modèle donne les bonnes couches pour les petites tailles mais s'avère insuffisant pour un nombre de fermions dépassant la centaine. Les interactions entre électrons, l'échange et la corrélation ne sont en effet pas pris en compte. Ils peuvent être traité approximativement et numériquement [8]. On obtient alors les mêmes couches indexées par les entiers  $i, l, m$ , seules les énergies  $E_{i,l}$  et conséquemment l'ordre des couches, différent. Nous avons calculé les solutions  $E_{i,l}$  pour l'agrégat  $Na_{700}$ . La densité d'état  $\rho_0$  pour cet agrégat est :

$$\rho_0(E) = 2 \sum_{i,l,m} \delta(E - E_{i,l}) \quad (2.4)$$

Si on prenait cette formule exacte pour tracer la densité d'états, la figure montrerait une forêt de traits horizontaux de hauteur 2 (= 2 électrons par niveau) plus ou moins espacés. Pour tracer la densité d'états  $\rho_0$  de la Fig.2.3, nous avons élargi chaque distribution  $\delta$  en la remplaçant par une Lorentzienne :

$$\rho_0(E) = \frac{2}{\pi} \sum_{i,l,m} \frac{\gamma}{(E - E_{i,l})^2 + \gamma^2} \quad (2.5)$$

où  $\gamma$  vaut 0,05 eV. Cet artifice permet de montrer que certaines couches se regroupent en énergie pour contribuer de manière prépondérante à la densité d'état.

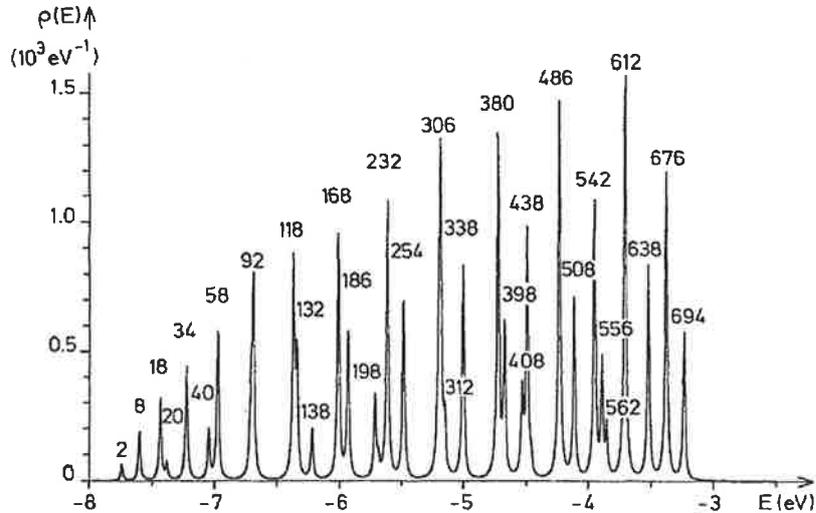


Fig. 2.3 – Densité d'état Eq.2.5 calculée à l'aide du modèle du jellium de l'agrégat  $Na_{700}$ . Les états sont élargis arbitrairement. Pour chaque pic, on donne au dessus le nombre total d'états accessibles.

Le regroupement des couches pour certaines énergies donne une forte densité d'états pour certain nombre d'occupation. En haut de chaque pic à l'énergie  $E$

de cette courbe, nous avons noté le nombre d'occupation cumulé  $n(E)$  pour les couches d'énergie inférieure à  $E$ . Cela revient à changer l'axe des abscisse pour pouvoir parler de la fonction  $\rho_0(n) \equiv \rho(n(E))$ . Ces maxima de la densité d'état pour certains nombres d'occupation sont attribués à une plus grande stabilité de l'agrégat de taille  $n$  en faisant la supposition que la stabilité de l'agrégat  $X_n$  est relié à la densité d'état au niveau de Fermi  $\rho_n(E_F)$  et que cette dernière est égale à la densité d'état  $\rho_0(n(E))$ . Cela donne la suite de nombres :

$$n = 2, 8, 18, 34, 58, 92, 118, 168, \text{ etc.}$$

plus en accord avec l'expérience. Néanmoins cette vision simple n'explique pas la couche à  $n = 40$  (voir le pic  $Na_{41}^+$  dans la Fig.2.2). On observe cette dernière dans les spectres alors que les couches à  $n = 34$  et  $n = 58$  sont plus intenses dans la densité d'états.

### 2.2.4 Super-souches

Cette application du modèle en couche de la physique nucléaire aux agrégats trouve une application qui lui était jusqu'alors interdite. En physique nucléaire, lorsque le nombre de nucléons augmente dans les noyaux, la répulsion coulombienne croit jusqu'à surpasser les interactions fortes. Ce n'est pas le cas des agrégats qui restent neutre lorsque le nombre de fermions augmente. Alors que le nombre de nucléons dans un noyau ne dépasse pas 259 (pour le Nobeélium  ${}_{259}^{102}No$ ), il est possible d'avoir des agrégats d'une taille quelconque et donc un nombre quelconque de fermions dans le puits de potentiel [6].

Le modèle en couches possède un pendant semi-classique développé par R. Balian et F. Bloch [7]. Dans ce modèle semi-classique, les états solutions de l'équation de Schrödinger sont ceux qui possèdent une trajectoire fermée dans le puits de potentiel carré sphérique et pour lesquels on applique la règle de quantification de Bohr-Sommerfeld. Les trajectoires qui contribuent principalement sont le triangle et le carré.

Si  $R_n$  est le rayon de l'agrégat de taille  $n$ , les triangles inscrits dans ce cercle ont une longueur  $L_3 = 3\sqrt{3}R_n$  et les carrés une longueur  $L_4 = 4\sqrt{2}R_n$ . En supposant que les électrons ont tous la vitesse de Fermi  $mv_F = p_F$ , l'action cumulée sur ces trajectoires est  $S_3 = 3\sqrt{3}r_s p_F n^{1/3}$  et  $S_4 = 4\sqrt{2}r_s p_F n^{1/3}$  (on adopte temporairement la valeur  $R_n = r_s n^{1/3}$  où  $r_s$  est le rayon de Wigner-Seitz (cf Eq.6.5)). Le critère de quantification de Bohr-Sommerfeld fournit les relations de quantification :

$$\begin{aligned} S_3 &= 3\sqrt{3}r_s p_F n^{1/3}/2 = k_3 h \\ S_4 &= \sqrt{2}r_s p_F n^{1/3} = k_4 h \end{aligned} \quad (2.6)$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $k_3$  et  $k_4$  des entiers strictement positifs.

La densité d'état  $\rho_0(n)$ , et donc la fonction  $\rho_n(E_F)$  qui donne la stabilité de l'agrégat de taille  $n$ , est modélisée par la somme de deux sinusoïdes de période  $2\pi 3\sqrt{3}r_s m v_F n^{1/3}/h$  et  $2\pi 4\sqrt{2}r_s m v_F n^{1/3}/h$ . En adoptant la valeur pour le paramètre  $v_F = 1,06 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$  [9] pour le sodium, on obtient la courbe représentée à droite de la Fig.2.4 renversée de  $90^\circ$  dans le sens inverse des aiguilles d'une montre.

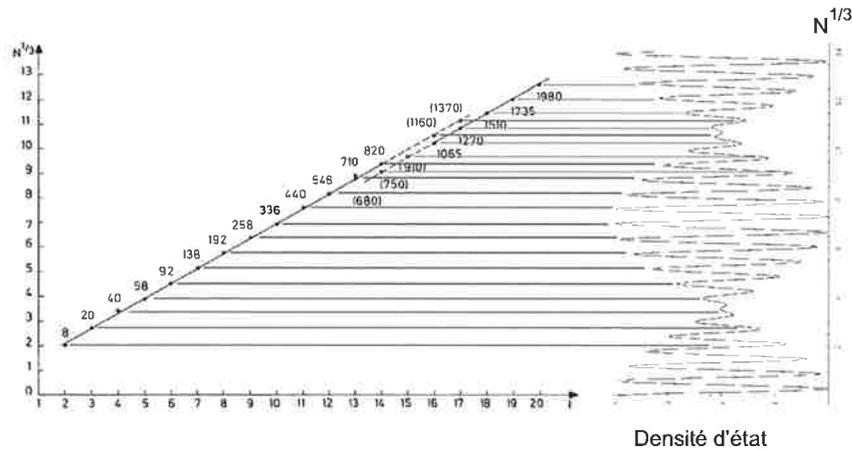


Fig. 2.4 – Densité d'état modélisée par la somme de deux sinusoïdes dont les périodes sont données par les Eq.2.6.

A gauche de cette figure, on a tracé les résultats expérimentaux des couches pointées dans les spectres de masses. Plus précisément, on trace  $n^{1/3}$  en fonction d'un entier  $i$  indexant la couche; ces points se rassemblent suivant une droite [11]. Les nombres magiques ainsi pointés correspondent aux maxima de la fonction densité d'états modèle ce qui est visualisé par des traits horizontaux dans la figure.

La somme de deux sinusoïdes génère une figure de battement avec deux noeuds visibles pour  $n^{1/3} \simeq 3,5$  et  $n^{1/3} \simeq 10$ . Au passage de chaque noeud, un déphasage de  $\pi$  apparaît, ce qui décale d'un demi-entier la régularité de l'agencement des nombres magiques (voir la transition des nombres magiques pour  $n \sim 1000$ ). Ce changement dans la régularité des couches est appelé *super-couche*.

Nous avons montré qu'en diminuant la température des agrégats, nous mettons en évidence dans un ventre, des plus grandes stabilités témoignant de nombres magiques nouveaux qui appartiennent à la phase du ventre précédent. A haute température, ceux-ci disparaissent et la transition est plus douce [10].

Ce modèle prédit une super-couche pour  $n^{1/3} \simeq 3,5$  soit  $n \sim 40$ . Cette super-couche apparaîtrait si les maxima à  $n = 34$  et  $n = 58$  étaient pointés dans les spectres de masses, ce qui n'est pas vraiment le cas. Pour ces petites tailles, il ne faut s'étonner qu'un modèle semi-classique échoue.

# Chapitre 3

## Brève visite du côté de la chimie

Les spectres de masses ne reflètent pas toujours la stabilité des agrégats. Nous avons étudié l'oxydation des agrégats de quelques éléments en mélangeant une partie d'oxygène avec les gaz porteurs inertes employés dans la source. Dans ce cas, l'intensité relative des pics montre une absence de structure dans le spectre de laquelle on ne tirera rien. Dans cette partie nous avons utilisé l'autre information contenue dans les spectres de masses, non pas l'intensité des pics mais leur position exacte.

En mélangeant une partie d'oxygène aux gaz neutres employés dans la source, on fait croître les agrégats dans une atmosphère oxydante. Cela conduit à un résultat qui n'est pas l'oxydation des agrégats mais la croissance des agrégats dans la source en même temps que leur oxydation, ce que nous appelons *nucléation réactive*. Une cuisine de laquelle on peut néanmoins tirer des enseignements.

### 3.1 Agrégats d'oxydes de lithium

#### 3.1.1 Spectres de masses

Nous avons étudié les spectres de masses et les canaux de dissociation des agrégats obtenus par nucléation réactive des agrégats de Lithium  $Li$  en faisant varier la proportion d'oxygène dans la source [18]. Les agrégats qui une fois ionisés ont grossi dans ces conditions s'écrivent d'une manière générale  $Li_xO_y^+$ . On peut les ranger dans différentes catégories suivant la valeur de  $x$  et  $y$ .

La Fig.3.1 rassemble quelques spectres de masses typiques obtenus lors de ces expériences. En l'absence d'oxygène (Fig.3.1A), nous obtenons un spectre d'agrégats de lithium purs  $Li_n^+$  identique à celui observé au Chap.2.2, page.18 pour le sodium. Les couches sont aussi celles données par le modèle en couche à 2, 4, 8, 20 et 40 électrons de valence. Quand l'oxygène est en surabondance dans les gaz et pour des photons d'ionisation d'énergie 3,50 eV (Fig.3.1B), on observe un spectre de masses régulier sans modulations. Chaque pic est séparé de son suivant par une masse de 30 *u.m.a.* attribuée à l'entité  $Li_2O$ . Cette molécule très stable correspond

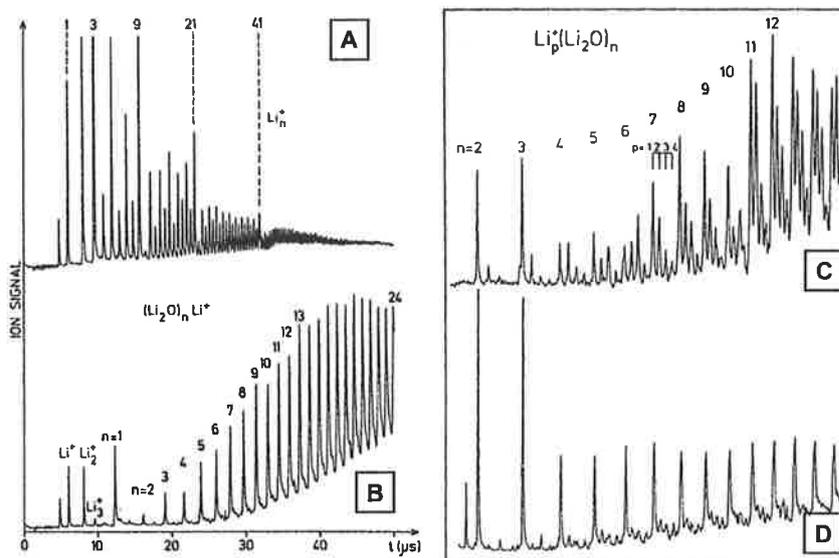


Fig. 3.1 – Spectres de masses d’agrégats de lithium dans divers états d’oxydation. **A** : agrégats  $Li_n^+$  purs. **B** : agrégats de la série principale  $Li^+(Li_2O)_n$ . **C** et **D** : agrégats d’oxydes de lithium partiellement oxydés  $Li_p^+(Li_2O)_n^+$ . En **C**, la proportion d’oxygène est faible, en **D** elle est grande.

à la valence 1 du lithium. Pas de surprise d’observer des agrégats constitué de ces monomères identiques stables, néanmoins, l’étalonnage confirme la présence d’un atome de lithium supplémentaire et l’identification exacte des agrégats dans ce spectre est  $Li(Li_2O)_n^+$ . On peut penser que la charge (+) est portée par l’atome de lithium en excès, ce qui justifie l’écriture  $Li^+(Li_2O)_n$ . Cette série d’agrégats qu’on retrouve souvent au cours des expériences est appelée *série principale*. En adoptant un laser d’ionisation à 193 nm, c’est-à-dire des photons d’énergie  $h\nu = 6,42 \text{ eV}$ , on observe des agrégats  $(Li_2O)_n^+$  (spectre de masses non montré).

En baissant la quantité d’oxygène, la source entre dans un autre régime de fonctionnement. Les spectres de masses font apparaître des masses supplémentaires (Fig.3.1 **C** et **D**) entre les pics de la série principale. Ces pics intermédiaires dépendent de la quantité d’oxygène introduite : plus il y a d’oxygène, plus ils s’effacent en laissant apparaître la série principale (l’oxygène augmente de **C** vers **D**). Ces agrégats intermédiaires sont identifiés comme  $Li_p^+(Li_2O)_n$ .

Notons qu’écrire une formule semi-développée sous cette forme s’appuie sur l’idée préconçue que chaque série de pics intermédiaires est associée au pic de la série principale situé à sa gauche. Qu’en d’autres termes, les atomes de lithium en excès se rassemblent pour former un agrégat métallique  $Li_p$  attaché à une partie isolante  $(Li_2O)_n$ , la charge (+) se localisant sur la partie métallique comme c’est le cas dans

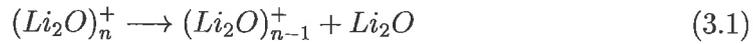
la Ref. [19].

Le flux laser influence peu la série principale mais l'augmenter défavorise les pics riches en lithium ( $p$  élevé) au profit de la série principale.

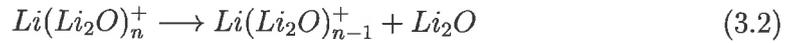
Dans des conditions de fort taux d'oxygène, la source produit uniquement des agrégats  $(Li_2O)_n$  qui apparaissent avec une ionisation à l'aide de photons de 6,42 eV. Un seul photon est dans ce cas suffisant pour produire leur ionisation. En revanche, plusieurs photons de 3,50 eV sont nécessaires pour ioniser ces agrégats saturés. Nous sommes contraints d'utiliser un fort flux laser qui induit également une forte fragmentation des espèces. Dans ce cas, le spectre de masse est modifié et fait apparaître la série principale (Fig.3.1B).

### 3.1.2 Dissociation unimoléculaire

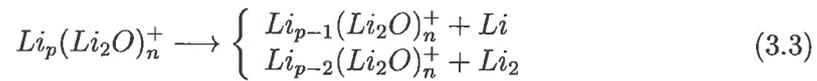
En utilisant le montage expérimental à deux temps de vol, nous pouvons étudier la dissociation unimoléculaire des agrégats  $Li_xO_y^+$ . Dans le cas de la source saturée en oxygène, les canaux de dissociation trouvés sont les suivants :



et pour la série principale



En étudiant la dissociation unimoléculaire des agrégats  $Li_p(Li_2O)_n$ , on observe les canaux :



pour  $p > 1$ .

La connaissance de ces canaux de dissociation permet de déterminer comment sont construits les spectres de masses d'oxydes de lithium pour les conditions de nucléation rencontrées. Il existe une grande variété de cascades évaporatives qui sont schématisées Fig.3.2.

Chaque point du plan  $(x, y)$  de cette figure représente un agrégat  $Li_xO_y$  observés dans les spectres. La droite d'équation  $y = 2x$  partage ce plan en deux régions. Sur cette droite se placent les agrégats stœchiométriques  $(Li_2O)_n^+$  correspondant à la valence 1 du lithium. Au dessus de cette droite les agrégats ont un surplus d'oxygène par rapport à cette valence. Ils ne sont pas observés et sont représentés par un rond vide. En dessous de cette droite, les agrégats sont plus riches en lithium que la stœchiométrie. Ils sont effectivement observés dans les spectres et sont représentés par un rond plein.

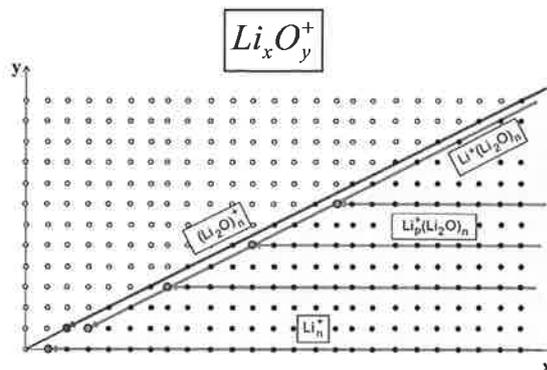


Fig. 3.2 – Schéma des cascades évaporatives déduites de l'observation des canaux de dissociation Eq.3.1, Eq.3.2 et Eq.3.3.

Les canaux d'évaporation déterminés par les expériences de dissociation unimoléculaire (Eq.3.3, Eq.3.2 et Eq.3.1) nous permettent de reconstituer l'histoire d'un agrégat  $Li_nO_y^+$  observé. De proche en proche, on reconstitue également les cascades évaporatives qui lient les agrégats entre eux. Elles sont schématisées par des flèches dans la Fig.3.2.

Nous connaissons déjà la cascade des agrégats de lithium purs schématisée dans la figure par la flèche violette sur l'axe des abscisses.

La source dans le régime saturé produit des agrégats  $(Li_2O)_n$  (Fig.3.1B). Ces agrégats se dissocient en évaporant des entités  $Li_2O$ , Eq.3.1. Cette cascade est schématisée par la flèche rouge dans la Fig.3.2. Elle ne s'écarte pas de la stœchiométrie  $y = 2x$ . L'énergie de dissociation du canal Eq.3.1 est plus grande que l'énergie d'évaporation d'un atome de lithium. Comme nous savons que le rapport  $D/kT$  est une constante, les agrégats appartenant à cette cascade sont chauds.

La série principale  $Li^+(Li_2O)_n$  est un cas plus complexe. Ces agrégats sont liés entre eux par une cascade évaporative de monomère  $Li_2O$  (Eq.3.2) identique à celle des agrégats saturés du paragraphe précédent. La flèche verte de la Fig.3.2 symbolise cette cascade. La température associée doit être du même ordre de grandeur.

De plus, pour chaque agrégat de cette série, il y a une cascade  $Li_p^+(Li_2O)_n$  pour  $p > 1$  qui lui est attachée Eq.3.3. Ce sont les pics intermédiaires de la Fig.3.1 C et D. La température associée à cette cascade est la même que celle des agrégats purs de lithium et est inférieure aux agrégats saturés [18].

Quantitativement,  $D(Li_2O_n^+) \approx 3,0 \text{ eV}$  alors que  $D(Li_n^+) \approx 1,3 \text{ eV}$ , on en déduit d'après l'Eq.2.3 :  $T(Li_2O^+) \approx 2,3 T(Li_n^+)$

## 3.2 Agrégats de terres rares et leurs oxydes

Nous avons enregistré des spectres de masses d'agrégats de terres rares purs et de leurs oxydes, avec l'euprium (*Eu*), le thullium (*Tm*) et l'ytterbium (*Yb*) [21]. De la même manière qu'avec les agrégats de lithium au paragraphe précédent, nous avons ajouté une faible quantité d'oxygène dans les gaz neutres employés dans la source.

### 3.2.1 Modèle en couches géométriques

La Fig.3.3 montre un spectre de masses d'agrégats d'euprium purs. Les maxima sont attribués à une plus grande stabilité des agrégats et apparaissent pour les tailles  $n = 13, 17, 19, 23, 26, 29, 32, 34, 37, 39, 43, 52, 57, 61$ . Ces nombres magiques se répètent pour les autres terres rares étudiées.

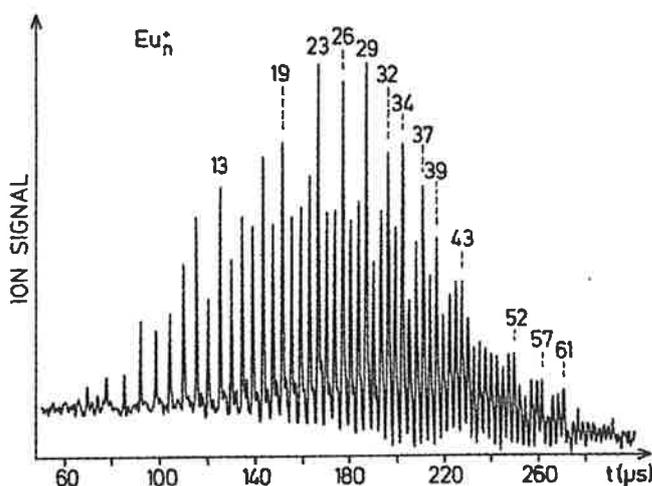


Fig. 3.3 – Spectre de masses d'agrégats d'euprium  $Eu_n^+$ . Les maxima pour  $n = 13, 19, 23, 26, etc.$  s'interprètent à l'aide d'un modèle d'empilement compact en partant de l'icosahédre.

Que  $n = 13$  soit l'un de ces nombres magiques suggère immédiatement que ces plus grandes stabilités s'interprètent à l'aide d'un modèle d'empilement compact d'atomes sphériques à base d'icosahédres comme dans les gaz rares [22, 23].

L'icosahédre est l'un des cinq polyèdres réguliers identifiés par Platon : c'est le polyèdre régulier à 20 faces et 12 sommets illustré Fig.3.4A. L'agrégat de 13 atomes est obtenu en plaçant un atome au centre de ce polyèdre et un autre sur chacun de ses sommets. On obtient un agrégat très compact visible Fig.3.4B. Chaque groupe de

trois atomes constitue l'une des faces de l'icosaèdre. Avec cette géométrie, les atomes minimisent leur distance inter-atomique ce qui confère à l'agrégat une plus grande stabilité. De nombreux calculs de structures utilisant un potentiel d'interaction de paire à courte portée entre les atomes confirment que cette géométrie est celle de plus basse énergie. Ce modèle convient très bien pour les agrégats où un tel potentiel est pertinent, par exemple pour les gaz rares [24, 22, 23].

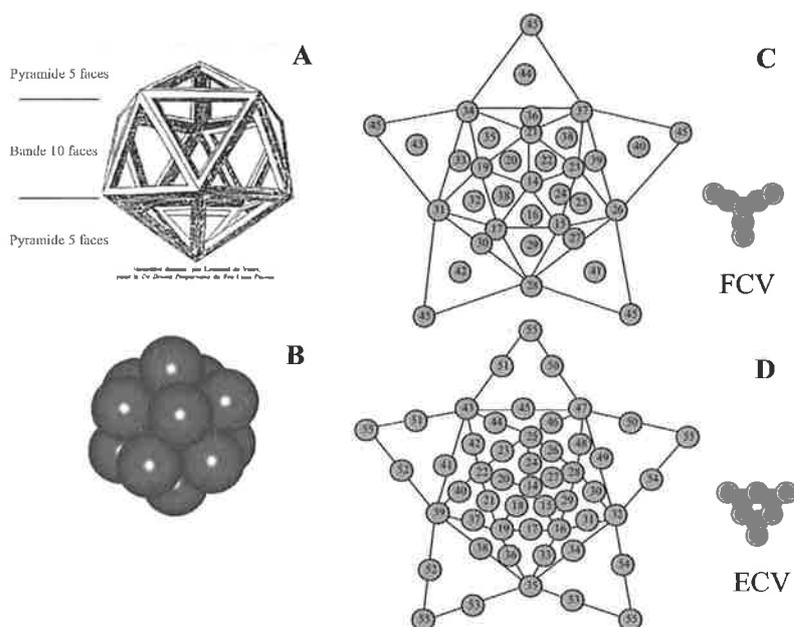


Fig. 3.4 – **A** : Icosaèdre platonicien. **B** : Agrégat de 13 atomes. **C** : Vue éclatée de l'empilement FCV (faces et sommets) de l'icosaèdre conduisant à la deuxième couche d'atomes complète pour  $n = 45$ . **D** : Empilement ECV (arrêtes et sommets) conduisant à la deuxième couche  $n = 61$ .

Pour poursuivre l'empilement des atomes en gardant la notion de compacité comme critère de stabilité, deux possibilités s'offrent à nous qui sont illustrée dans la Fig.3.4C et D. Nous y voyons une vue éclatée de l'icosaèdre inspirée de la Ref. [12]. On peut se représenter un icosaèdre comme l'ensemble de deux pyramides à base pentagonale présentant leur sommet vers le haut et vers le bas, entre lesquelles est placée une bande formée de dix faces (Fig.3.4A). Dans cette représentation, la pyramide du haut est représentée au centre de l'étoile par un pentagone à cinq triangles. Le groupe central de dix faces triangulaires placées tête-bêche qui forment la bande centrale est représenté par un anneau de triangles autour de ce pentagone. Enfin, la deuxième pyramide est représentée par les cinq grands triangles extérieurs. Pour celle-ci, les côtés adjacents des grands triangles représentent la même arête et le sommet du bas est donc représenté cinq fois. Les atomes de la première couche

sont placés aux sommets des triangles. Sur ce cœur de 13 atomes, on place en vert les atomes pour former la deuxième couche. Deux possibilités s'offrent à nous. Dans les deux cas un nouvel atome à chaque sommet (V pour Vertices). Nous pouvons ensuite placer un nouvel atome soit au centre de la nouvelle face (F pour Face) créée, ce qui donne l'empilement FCV, soit sur l'arête (E pour Edge) qui joint deux sommets, qui donne l'empilement empilement ECV.

Dans chaque cas d'empilement, un nombre magique sera donné par une configuration présentant une plus grande compacité comparée à l'agrégat possédant un atome de moins et celui en ayant un de plus. La représentation bidimensionnelle que nous faisons de l'icosaèdre va nous permettre de déterminer ces nombres pour ces deux empilements.

L'empilement FCV conduit à la suite de nombres magiques correspondant au remplissage successif des faces :

$$n = 13, 17, 19, 21, 23, 24, (26, 28, 29, 31, 32, 34, 35, 37, 38), 39, 45$$

Les chiffres entre parenthèses correspondent au remplissage des faces de la bande centrale. Le remplissage face par face de ces dix faces n'est pas celui le plus bas énergétiquement. Les calculs de Harris *et al.* [12] montrent qu'il peut être favorable de remplir chaque face par une atome avant de placer un atome aux sommets. On obtient alors à la place des chiffres entre parenthèses l'unique nombre magique  $n = 34 = 24 + 10$ , soit la liste :

$$n = 13, 17, 19, 21, 23, 24, 34, 39, 45$$

L'empilement ECV donne la suite de nombres magiques :

$$n = 13, 19, 22, 25, 28, 29, 32, 35, 39, 43, 47, 49, 55$$

Notons que l'empilement ECV peut être poursuivi indéfiniment alors que l'empilement FCV s'arrête à la deuxième couche. L'empilement ECV est celui qui conduit à la suite des nombres magiques de l'empilement compact de l'icosaèdre :

$$13, 55, 147, 355, \text{etc.}$$

qui s'observe assez loin.

La principale différence entre les deux empilement est la complétude de la deuxième couche, à 45 atomes pour l'empilement FCV et à 55 atomes pour l'ECV.

Ce modèle très simple ne rend pas bien compte des nombres magiques observés. S'il permet d'abonder dans le sens d'une interprétation géométrique des stabilités, il ne permet pas de dire si un empilement ECV ou FCV est adopté par les agrégats. Pour cela, il faut avoir recours aux calculs [12] qui montrent qu'en fonction de la taille, les agrégats passent d'une géométrie FCV à une géométrie ECV.

### 3.2.2 Les oxydes de terres rares

Les terres rares sont ces éléments qu'on ne sait pas classer dans le tableau de Mendeleiev ; deux lignes à part leurs sont réservées. Ils correspondent au remplissage de la couche  $4f$  pour les lanthanides et  $5f$  pour les actinides. Pour les lanthanides, la structure électronique s'écrit<sup>1</sup> :  $[Xe], 4f^x, 5d^{0-1}, 6s^2$  avec  $x$  variant entre 0 et 14. Les atomes de terres rares sont divalents sauf le Lanthane *La*, le Cérium *Ce*, et le Gadolinium *Ga*. Dû à un saut d'un électron  $4f$  dans le niveau  $5d$ , la valence des terres rares solides est de 3 sauf dans l'Europium *Eu* et l'Ytterbium *Yb* où elle reste de 2. Le Samarium *Sa* est divalent en surface [13]. Dans les agrégats en matrice, la transition de la valeur 2 à la valeur 3 a été observée [14, 15, 16]. Les oxydes sont trivalents [17].

Nous avons ajouté une faible proportion d'oxygène dans la source afin d'oxyder les agrégats d'Europium *Eu*, de Thullium *Tm* et d'Ytterbium *Yb* et de sonder leur valence [21]. Comme pour le lithium, deux régimes de source ont été observés. Pour de très faibles taux d'oxygène (en réalité, lorsque qu'il reste dans la source à l'état de trace), nous observons un spectre de masses d'agrégats purs (Fig.3.5 en haut). Pour de faibles taux d'oxygène, les agrégats sont partiellement oxydés, les agrégats s'écrivent  $Eu_nO_x^+$ . Pour une valence 2 de l'europium on aurait  $x = n$  alors qu'une valence 3 donne  $2x = 3n$  soit  $x = 3/2n$ . Pour chaque  $n$ , nous observons un groupe de pics correspondant aux états d'oxydation plus ou moins élevés (Fig.3.5 au centre). Dans ce cas,  $x$  varie entre 0 et  $n$ . Très vite, au delà de  $n = 6$  atomes d'europium, les groupes de pics se superposent ce qui rend le spectre illisible.

A fort taux d'oxygène, le spectre de masses se simplifie. Les groupements de pics se réduisent à un ou deux pics, attribués à des agrégats d'oxydes saturés en oxygène, qu'on note  $Eu_nO_p^+$  (Fig.3.5 en bas). Dans ce cas,  $p$  ne prend qu'une ou deux valeurs possibles pour chaque  $n$ . Le spectre est à nouveau lisible jusqu'à des tailles de plusieurs dizaines d'atomes d'europium. On peut alors pour chaque nombre  $n$  d'atomes de terres rares dans l'agrégat obtenir la valeur exacte de  $p$  fourni par l'étalonnage.

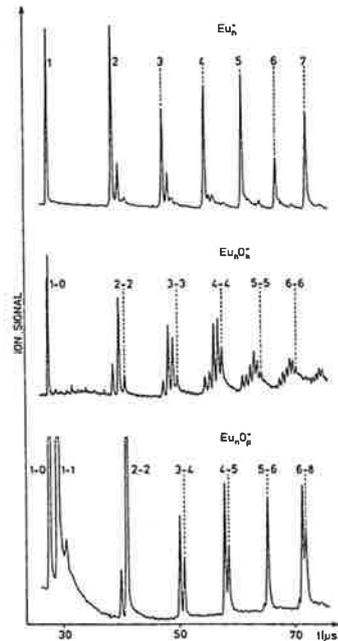


Fig. 3.5 – Spectres de masses d'agrégats d'europium oxydés. En haut, les agrégats sont presque purs ; au milieu, ils sont partiellement oxydés ; en bas, ils sont totalement oxydés.

<sup>1</sup> $[Xe] = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^6$

La formule d'un agrégat d'oxyde de terre rare une fois ionisé s'écrit d'une manière générale ainsi :  $A_n O_p^+$ .

Nous mesurons la valence  $\mathcal{V}^+$  de l'atome de terre rare à l'intérieur des agrégats **ionisés** en comptant le nombre d'atomes d'oxygène que porte un agrégat. Plus précisément, on mesure la valeur moyenne de ce nombre  $\langle p \rangle$  pour un  $n$  donné, sur les pics correspondant aux oxydes quand il y en a plusieurs.

Chaque atome  $A$  apporte  $\mathcal{V}^+$  électrons, soit  $\mathcal{V}^+ \cdot n$  électrons de valence disponibles. Chaque atome d'oxygène en mobilise 2, ce qui conduit à la relation :

$$\mathcal{V}^+ \cdot n = 2 \cdot \langle p \rangle$$

La courbe qui donne  $\mathcal{V}^+$  en fonction de  $n$  est donnée dans la Fig.3.6 pour les trois terres rares étudiées.

La valence  $\mathcal{V}$  de l'atome  $A$  dans l'agrégat **neutre** est relié à  $\mathcal{V}^+$  en remarquant qu'un électron de valence sert à la ionisation :  $\mathcal{V} \cdot n - 1 = \mathcal{V}^+ \cdot n$ , soit :

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}^+ + 1/n$$

Nous observons que la valence de la terre rare dans les agrégats croît lentement de la valeur 2 pour l'atome vers la valeur 3 pour les plus gros agrégats d'oxydes, et ce pour les trois terres rares étudiées. Ce glissement de valence est attendu, puisque l'atome est de valence 2 et le solide de valence 3 [17]. Il se fait lentement avec des légères oscillations dues aux effets de couches.

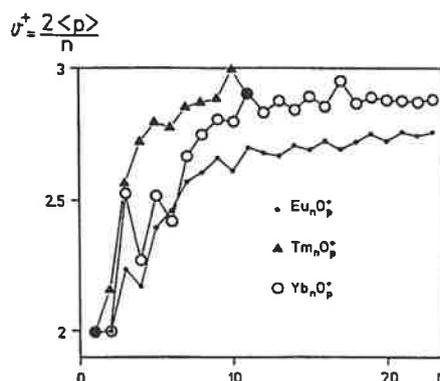


Fig. 3.6 – Valence  $\mathcal{V}^+$  des agrégats d'oxydes de terres rares en fonction de la taille  $n$  de l'agrégat.



# Chapitre 4

## Excitations collectives

### 4.1 Introduction

Nous venons de voir que la spectrométrie de masses permet de tirer un grand nombre d'informations. Après avoir examiné la stabilité des agrégats d'alcalins et avoir constaté qu'elle était due au remplissage des couches d'un gaz de fermions dans le puit de potentiel créé par les ions, nous avons étudié les excitations de ce gaz d'électrons. Dès 1987, W.D. Knight faisait la proposition que les excitations des agrégats d'alcalins devaient être collectives [25]. Le spectre de photoabsorption d'agrégats de sodium mesuré dans le visible est constitué d'une courbe de résonance intense et large [26]. On n'observe pas comme dans le cas de molécules ou des très petits agrégats, une succession de pics fins correspondant à des transitions entre les niveaux moléculaires mono-électroniques. On n'observe pas non plus de transitions entre les niveaux donnés par le modèle en couche. Les corrélations entre les électrons de valence sont fortes au point qu'il n'est pas possible d'isoler un électron et d'induire de transitions mono-électroniques sans *emmener les autres*. Le spectre d'excitation se réduit alors à un large pic.

Dans un noyau, les fermions fortement corrélés ne peuvent pas non plus être excités individuellement. Le spectre de photo-absorption - qui se situe alors dans le domaine des rayons gamma - est aussi une large courbe de résonance qui se nomme *résonance géante*. Ce terme a été repris dans la littérature ainsi que celui de *plasmon* qui désigne le quantum d'excitation collective des électrons dans le solide.

Un modèle simple pour obtenir la fréquence propre  $\omega_0$  de cette résonance est le modèle de Drude qui postule la formule suivante pour la polarisabilité  $\varepsilon(\omega)$  d'un métal :

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (4.1)$$

où  $\omega_p = Ne^2/m\epsilon_0$  est la fréquence plasma du solide,  $N$  sa densité volumique d'élec-

trons,  $m$  et  $e$  la masse et la charge de l'électron.

On montre que les oscillations de volume sont pour  $\varepsilon(\omega) = 0$ , soit  $\omega = \omega_p$ . Les oscillations de surface pour  $\varepsilon(\omega) = -1$ , soit  $\omega = \omega_p/\sqrt{2}$  et les oscillations d'une sphère pour  $\varepsilon(\omega) = -2$ , soit  $\omega_0 = \omega_p/\sqrt{3}$ . La fréquence  $\omega_p$  se situe dans l'ultra-violet proche, ce qui permet d'attendre la résonance  $\omega_0$  dans le visible.

## 4.2 Expérience

Dans l'expérience originelle de W.D.Knight [25, 26] constituée d'un simple temps de vol, on enregistre le spectre de masses avec un laser d'ionisation émettant dans l'UV auquel on superpose, ou pas, un deuxième laser accordable dans le visible qui sert à sonder l'excitation des agrégats. L'absorption d'un photon dans le visible par un agrégat conduit à son chauffage et à une évaporation quasi immédiate. Cette dernière est rapide devant les temps de vol caractéristiques des montages expérimentaux classiques et conduit à l'éjection de l'agrégat du jet sous l'effet de l'énergie cinétique de recul. En mesurant le rapport des signaux avec/sans deuxième laser pour une taille donnée, il est déduit la section efficace de photo-absorption. Cette technique dite de déplétion est entachée d'effets de fragmentation lors de l'ionisation. De plus l'énergie de recul peut ne pas être suffisante pour sortir les agrégats du jet pour les grandes tailles. Cela rend les résultats difficilement interprétables [26].

Nous avons employé le montage expérimental en P.I.D. pour mesurer la section efficace de photo-absorption d'agrégats de sodium  $Na_n^+$  et de potassium  $K_n^+$  triés en taille. En mesurant le vrai taux de fragmentation et non plus la simple perte de signal du parent, on exploite la fragmentation au lieu de la subir [27, 28].

Dans notre montage, les agrégats neutres formés dans la source sont ionisés puis triés en taille dans le premier temps de vol. Le paquet sélectionné (le parent) entre ensuite dans la zone d'interaction avec le deuxième laser où il subit son tir. Pour une longueur d'onde dans le visible et dans le cas de l'absorption d'un photon, le parent évapore un nombre variant entre un et quelques atomes neutres, conduisant à la formation d'agrégats ionisés (les enfants) de taille inférieure. Ceux-ci sont accélérés, dispersés dans le deuxième temps de vol puis détectés. Le signal recueille l'ensemble de l'information, parent et enfants. La Fig.4.1 est un exemple typique de spectre de masses de photo-évaporation obtenus pour deux flux laser.

Dans cet exemple, le paquet d'ions d'agrégats de potassium  $K_{21}^+$  est sélectionné. Il pénètre ensuite dans la zone d'interaction avec le laser où il subit son tir. Les fragments ionisés résultant sont accélérés par des plaques accélératrices, dispersés dans le deuxième temps de vol et détectés. Pour de forts flux laser, plusieurs photons (l'entier  $m$  ci-dessous) sont absorbés par le parent. On observe alors toute une cascade de fragments (Fig.4.1 en bas) correspondant à l'évaporation d'un nombre variable  $p$  d'atomes neutres :



A faible flux laser, un seul photon est absorbé ( $m = 1$ ) et il ne subsiste que deux fragments  $K_{19}^+$  et  $K_{18}^+$  (Fig.4.1 en haut). Le taux de fragmentation  $\delta$  est donné par

$$\delta = \frac{I(\text{fragments})}{[I(\text{fragments}) + I(\text{parent})]} \quad (4.3)$$

Celui-ci varie avec le flux laser suivant une loi d'atténuation exponentielle, dite de Beer-Lambert

$$\delta = \delta_0(1 - e^{-\sigma\phi}) \quad (4.4)$$

où  $\phi$  est le flux du laser. Les paramètres d'ajustement sont  $\delta_0$  et  $\sigma$ .

Le paramètre  $\delta_0$  mesure le recouvrement géométrique du paquet d'ions sélectionnés par le faisceau laser,  $\sigma$  est la section efficace de photo-absorption. Lorsque le flux de photon est élevé, tous les parents sont photo-dissociés, le taux de fragmentation atteint son maximum. Cela correspond au plateau dans la courbe donnée en encart. Dans ce régime, il n'est pas exclu que des fragments absorbent eux-mêmes des photons, ce qui rend les résultats dans cette région difficilement exploitables. Pour des bas flux de photons, la loi de Beer-Lambert se réduit à son comportement asymptotique linéaire. Dans cette gamme, le taux de fragmentation est proportionnel à la section efficace de photo-absorption. Notons que ce régime linéaire à bas flux a servi pour la mesure des section efficaces du sodium [28] ainsi que pour les grandes tailles [34].

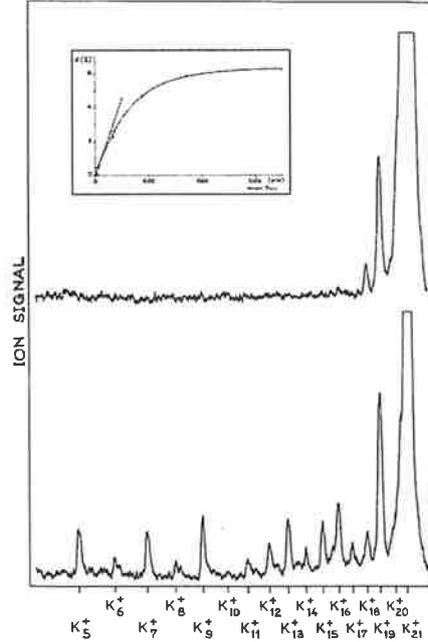


Fig. 4.1 – Spectres de photofragmentation de l'agrégat  $K_{21}^+$  à fort flux (en bas) et à faible flux (en haut). Encart : taux de fragmentation en fonction du flux laser. L'ajustage se fait par une loi de Beer-Lambert Eq.4.4.

### 4.3 Résultats - Discussion

Nous avons fait varier l'énergie de photon dans la gamme 0,6 à 4,0 eV et avons mesuré la section efficace de photo-absorption pour divers agrégats parents sélectionnés. Les résultats obtenus sont regroupés dans la Fig.4.2. Les points expérimentaux sont ajustés par une ou par la somme de trois Lorentziennes.

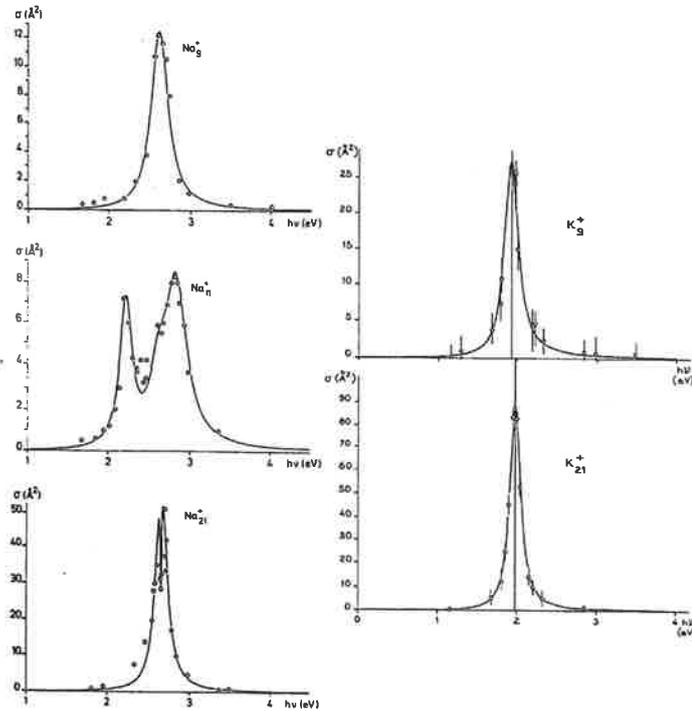


Fig. 4.2 – Spectres de photo-absorption d'agrégats d'alcalins. A gauche,  $\text{Na}_9^+$ ,  $\text{Na}_{11}^+$  et  $\text{Na}_{21}^+$ . A droite  $\text{K}_9^+$  et  $\text{K}_{21}^+$ . Les points expérimentaux sont ajustés par une lorentzienne sauf pour  $\text{Na}_{11}^+$  où l'ajustement est fait à l'aide de la somme de trois lorentziennes.

Les courbes expérimentales de photo-absorption obtenues montrent de larges résonances interprétées comme le fruit des oscillations collectives du nuage des électrons de valence.

Nous avons observé deux types de courbes de photo-absorption à une bosse ou à deux bosses correspondant à des agrégats à couche fermée sphériques ou à des agrégats à couche ouverte ellipsoïdaux. Notons que cette technique à deux temps de vol a permis d'obtenir les courbes de photo-absorption pour tous les agrégats de sodium  $\text{Na}_n^+$  dans la gamme  $n = 14 - 48$  [31] et dans la gamme  $n = 3 - 64$  pour des agrégats à la température de 105 K [32]. Toujours en utilisant la même technique, un effet de la température des agrégats a été observé [33] (lorsque la température augmente, les résonances s'élargissent).

Lorsque le nombre d'électrons de valence complète une couche, les agrégats sont sphériques. C'est le cas des ions  $K_9^+$ ,  $Na_9^+$ ,  $K_{21}^+$  et  $Na_{21}^+$  qui possèdent 8 ou 20 électrons de valence. Pour ces agrégats, la symétrie fait que les trois résonances correspondant aux trois axes sont dégénérées. Le cas de l'agrégat  $Na_{21}^+$  est particulier. La courbe présente une structure à son sommet. Au sommet de la résonance, nous observons une chute de la section efficace, un trou. Cette structure peut s'interpréter de différentes façons. Dans la Ref. [29], une structure similaire est aussi observée dans le cas de la résonance géante de l'agrégat d'oxyde de césium  $Cs_{10}O$ . Elle est expliquée par le couplage entre la résonance géante et une transition mono-électronique (due à la présence d'oxygène) énergétiquement proche. Une autre possibilité invoque un effet de température [35].

Le fait que dans notre cas le trou se situe exactement à la résonance est-il fortuit ? Si l'on prend pour significatif ce fait, on peut avancer une autre interprétation en utilisant une analogie avec la Ref. [30]. Dans cet article, la diffusion de la lumière par des gouttelettes contenant des impuretés est décrite par la théorie de Mie perturbée par des matrices aléatoires. La théorie de Mie de diffusion de la lumière par des gouttelettes sphériques fournit un spectre de la lumière diffusée constitué de larges résonances auxquelles se superposent de petites résonances fines correspondant à une solution des équations de Maxwell, c'est-à-dire un mode électromagnétique. La présence d'impuretés perturbe ce spectre. La théorie des matrices aléatoires permet de traiter la perturbation à tous les ordres. On obtient que lorsque le couplage, *i.e.* le taux d'impuretés, augmente les résonances de chaque mode électromagnétique se scindent en deux. On peut imaginer que dans le cas de cet agrégat, la température plus élevée joue le rôle des impuretés qui scindent la résonance en deux expliquant la différence entre les Ref. [28] et [32]. Rien de quantitatif ne vient étayer aujourd'hui cette idée. Toutefois, la température est invoquée à chaque fois comme responsable de l'écart au modèle de Drude.



# Chapitre 5

## Dissociation unimoléculaire - Photodissociation

L'observation de la dissociation sous l'effet de l'absorption d'un photon incite à étudier la photo-fragmentation en soi. Cette étude revêt deux volets, la dissociation spontanée sous l'effet du chauffage postérieur à l'ionisation, la dissociation unimoléculaire, et l'évaporation induite par l'absorption d'un photon comme nous venons de l'utiliser.

### 5.1 Dissociation unimoléculaire

Lorsque le flux du laser d'ionisation est fort, plusieurs photons sont absorbés par les agrégats. Un de ceux là sert à l'ionisation, l'énergie restante est vite dégradée en agitation thermique, ce qui chauffe les agrégats. Ce chauffage conduit à l'évaporation d'atomes neutres, processus qui se poursuit tant que le paquet d'ions chauds ne subit aucune accélération. C'est au moment où il passe la deuxième plaque du système accélérateur Wiley-MacLaren qu'il ressent réellement la totalité du champ électrique accélérateur à l'instant que nous avons appelé  $t_1$ . Cependant, les agrégats les plus chauds du paquet qui voyage à la même vitesse continuent de se dissocier spontanément.

Pour analyser cette dissociation dite unimoléculaire, il faut opérer une seconde dispersion en vitesse par application d'un champ électrique. Nous utilisons un champ décélérateur. Le montage Fig.1.3-3°) U.D. répond à cette exigence. Appelons  $t_2$  le temps mis pour le paquet d'agrégats sélectionnés pour parvenir à l'entrée du système décélérateur. Le montage est sensible à la dissociation qui a lieu entre les instants  $t_1$  et  $t_2$ .

La Fig.5.1 représente deux spectres expérimentaux typiques de dissociation unimoléculaire. Dans le spectre de la Fig.5.1(A), environ 40% des agrégats  $Na_{16}^+$  sélectionnés se sont évaporés en agrégats  $Na_{15}^+ + Na$ . Dans le spectre de la Fig.5.1(B), les agrégats  $Na_{17}^+$  sélectionnés se sont dissociés selon les deux canaux  $Na_{16}^+ + Na$  et  $Na_{15}^+ + Na_2$ . Notons qu'il ne s'agit pas de double évaporation consécutive de monomère mais bel et bien de l'évaporation de dimère  $Na_2$  [38]. L'étude systématique des taux et des canaux de dissociation en fonction de la taille permet la détermination précise des énergies de dissociation des agrégats simplement ionisés d'alcalins [36, 37].

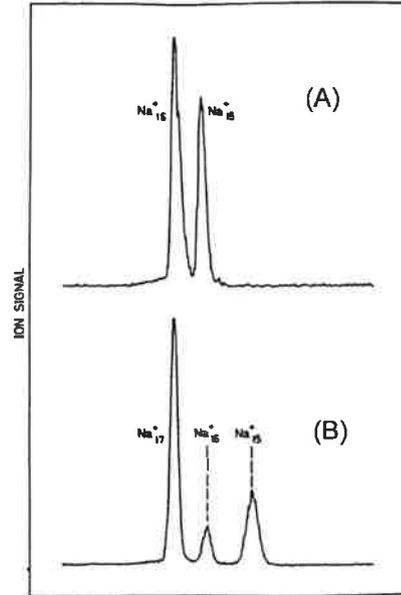
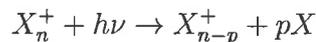


Fig. 5.1 – Spectres de dissociation unimoléculaire. (A)  $Na_{16}^+$  est sélectionné. L'analyse du paquet d'ions montre qu'une partie des agrégats a évaporé un atome. (B)  $Na_{17}^+$  évapore soit un atome neutre  $Na$  soit un dimère  $Na_2$ .

## 5.2 Photo-dissociation

Parallèlement à cette dissociation spontanée qui est étudiée avec le montage en potentiel retardateur, nous avons étudié la photodissociation en configuration P.I.D. comme au chapitre 4. Alors que pour ces mesures nous avons exploité le taux de fragmentation pour déduire la section efficace de photo-absorption, on s'intéresse ici au nombre d'atomes évaporés suite à l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$ .

Dans ce travail, on sélectionne une taille  $n$  d'agrégats. Le paquet sélectionné rentre dans la zone d'interaction où il subit le tir du deuxième laser. On baisse le flux pour n'observer que des événements à un photon :



Les fragments sont dispersés et analysés dans le deuxième temps de vol. Nous avons étudié systématiquement le nombre d'atomes évaporés pour diverses tailles

d'agrégats parent et plusieurs énergies de photon. La Fig.5.2 donne un exemple de spectre et de données expérimentales obtenus lors de ces expériences.

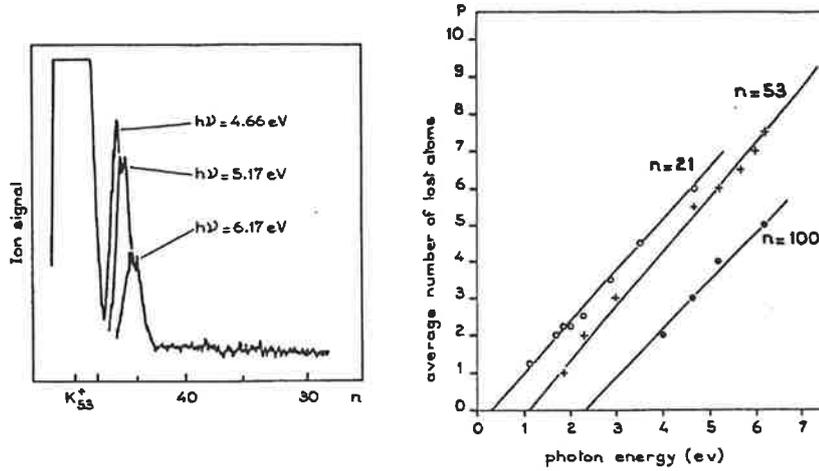


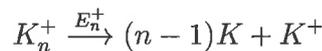
Fig. 5.2 – A gauche : superposition de trois spectres expérimentaux.  $K_{53}^+$  est sélectionné et absorbe un photon d'énergie 4,66 (5,17 et 6,17 eV) conduisant à l'évaporation d'un nombre  $p$  d'atomes croissant avec l'énergie des photons. A droite : on reporte le nombre moyen  $p$  d'atomes évaporés en fonction de l'énergie de photon  $h\nu$  pour trois tailles d'agrégats parents  $n = 21, 53$  et  $100$ .

Les points expérimentaux sont ajustés par des fonctions affines

$$p = a.(h\nu - E_0)$$

où les paramètres  $a$  et  $E_0$  ont une signification physique. L'énergie  $E_0$  est une énergie minimale qu'il faut à l'agrégat pour commencer à évaporer dans la fenêtre de temps d'observation du montage expérimental en P.I.D. Les agrégats parvenus au point d'impact du deuxième laser ont la température associée au temps d'arrivée en ce point, au temps que nous avons appelé  $t_2$ . Ils sont froids. L'absorption du deuxième photon les chauffe, mais pour qu'une évaporation puisse être observée, il faut qu'elle ait lieu avant la deuxième dispersion en taille, soit un temps  $t_3$  après la photo-absorption. Concrètement  $t_3$  est de l'ordre de grandeur de  $t_1$  et bien inférieur à  $t_2$ . Autrement dit, pour observer une évaporation, il faut réchauffer les agrégats d'une quantité proche de celle dont ils se sont refroidis entre  $t_1$  et  $t_2$ .

De ces mesures, nous avons déduit l'énergie de cohésion des agrégats de potassium simplement ionisés [39] c'est-à-dire l'énergie  $E_n^+$  :



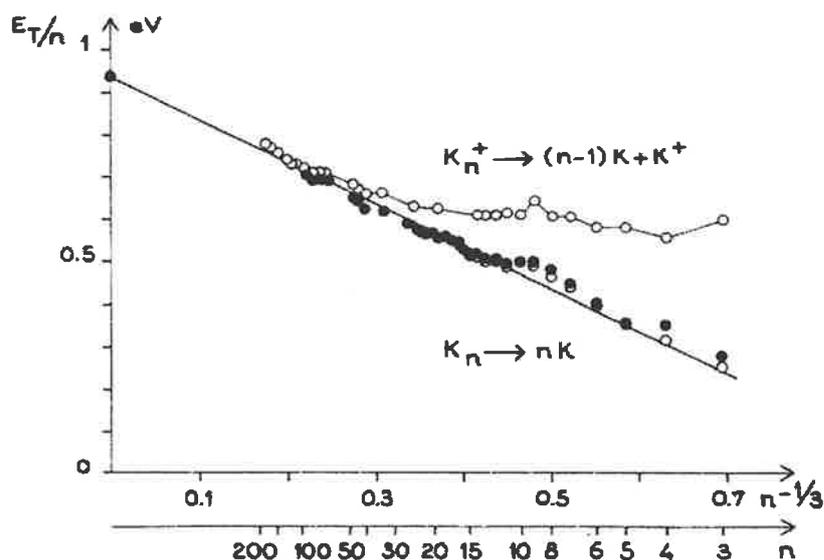
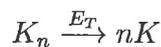


Fig. 5.3 – Energies d'atomisation  $E_T/n$  des agrégats de potassium simplement ionisés et neutres en fonction de  $n^{-1/3}$

A l'aide des potentiels d'ionisation des agrégats, nous avons déduit l'énergie d'atomisation  $E_T$  des agrégats neutres en faisant des cycles énergétiques (voir aussi le Chap.7.3 p.53) :



Ces données sont regroupées Fig.5.3. Dans cette figure, on trace l'énergie d'atomisation  $E_T/n$  en fonction de  $n^{-1/3}$ . Le modèle de la goutte liquide pour les agrégats neutres Eq.7.3 donne :

$$\frac{E_T}{n} = a_v - a_s \cdot n^{-1/3} \quad (5.1)$$

qui donne la droite tracée sur la figure.

# Chapitre 6

## Photoionisation

Le montage à deux temps de vol permet d'aborder proprement une question qui a été le sujet d'une controverse pendant de nombreuses années, celle du potentiel d'ionisation des agrégats métalliques.

### 6.1 les modèles en présence

Le problème porte sur la loi de variation du potentiel d'ionisation d'un agrégat métallique  $X_n$  en fonction de la taille  $n$  de l'agrégat. Celui-ci décroît depuis le potentiel de l'atome pour  $n = 1$ , typiquement  $4 - 6 \text{ eV}$  jusqu'au travail de sortie du solide pour  $n = +\infty$  qui se situe plutôt autour de  $2 - 3 \text{ eV}$ . A cette décroissance générale se superpose un comportement en dents de scie lié aux effets quantiques de taille décrits par le modèle en couches. Deux écoles de théoriciens [40, 41, 42, 43] se sont longtemps opposées jusqu'à ce que l'expérience ne tranche et ne décide de laquelle avait raison.

La décroissance douce est donnée par un modèle classique qui ne tient pas compte des effets quantiques. Si on modélise un agrégat métallique neutre  $X_n$  par une sphère conductrice de rayon  $R_n$ , qui va devenir une sphère portant une charge  $+e$  après l'ionisation, le travail à fournir pour arracher un électron est égal à la somme de deux termes. Il faut d'abord fournir l'énergie nécessaire pour extraire l'électron du volume et le porter au voisinage immédiat de la surface. Cela conduit au terme  $W_\infty$  qui est le travail de sortie du solide massif, qui ne dépend pas de la taille de l'agrégat mais seulement de sa nature puisqu'au voisinage immédiat de la sphère, celle-ci lui apparaît comme un plan. Il faut additionner ensuite un terme d'origine géométrique qui est d'une part l'énergie électrostatique d'une distribution uniforme surfacique de charge  $e$  sur la sphère mais qui est également donnée par le travail de la force électrostatique quand on tire une charge test  $-e$  (l'électron) depuis la surface de la sphère jusqu'à l'infini. On obtient alors pour la première ionisation la formule :

$$PI(X_n) = W_\infty + \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 R_n} \quad (6.1)$$

Pour obtenir le potentiel de  $Z$ ième ionisation, on ajoute à cette formule un terme  $Ze^2/4\pi \epsilon_0 R_n$  ce qui donne au total :

$$PI(X_n^{Z+}) = W_\infty + (Z + \frac{1}{2}) \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 R_n} \quad (6.2)$$

Le différend entre les classiques et les modernes réside dans le fait que la charge  $-e$  qui part à l'infini n'est pas une charge test comme l'électrostatique classique la conçoit mais que c'est un électron réel qui laisse derrière lui une sphère conductrice polarisable. Lors de son départ, l'électron induit une répartition dipolaire de la charge restante sur la sphère et non pas uniforme sur la surface comme considéré précédemment. Cela modifie l'interaction charge-sphère par rapport à la simple interaction charge-charge. Le calcul est complexe, l'interaction charge-dipôle induit conduit à un terme supplémentaire en  $-1/8 \cdot e^2/(4\pi \epsilon_0 R_n)$  ce qui donne la formule :

$$PI(X_n) = W_\infty + \frac{3}{8} \cdot \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 R_n} \quad (6.3)$$

Pour la  $Z$ ième ionisation, on a :

$$PI(X_n^{Z+}) = W_\infty + (Z + \frac{3}{8}) \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 R_n} \quad (6.4)$$

Il s'agit maintenant d'estimer le rayon  $R_n$  de l'agrégat. Pour ce qui concerne les propriétés électroniques, ce rayon est le rayon du nuage électronique. Le modèle le plus simple consiste à attribuer un rayon  $r_0$  à un atome puis à identifier le volume  $V$  d'un agrégat à  $n$  fois celui d'un atome :  $V = 4\pi/3 R_n^3 = n \cdot 4\pi/3 r_0^3$ . On peut disserter longtemps sur la valeur à donner à  $r_0$ , rayon de l'atome, définition à l'allure classique pour un objet quantique. La valeur la plus utilisée pour  $r_0$  est de prendre le rayon de Wigner-Seitz  $r_s$  qui donne le rayon de la sphère qu'occupe un électron dans le solide massif. Cela consiste à diviser la densité électronique par la densité massique du solide ce qui revient à supposer que la densité massique des agrégats est égale à celle du solide massif. Nous obtenons ainsi l'équation :

$$R_n = n^{1/3} \cdot r_s \quad (6.5)$$

Cette équation a servi pour tous les calculs numériques afin de déterminer la taille du puits de potentiel positif dans lequel sont emprisonnés les  $n$  électrons de valence. Quantiquement, on sait que le nuage électronique déborde du puits de potentiel qui le confine. On introduit alors un paramètre  $\delta$  qui mesure de combien déborde le nuage électronique du puits de potentiel de rayon  $n^{1/3} \cdot r_s$ . Ce paramètre  $\delta$ , appelé *spill-out*, ne dépend pas de la taille en première approximation. Au total :

$$R_n = n^{1/3} \cdot r_s + \delta \quad (6.6)$$

On estime le *spill-out*  $\delta$  en identifiant le potentiel mesuré de première ionisation de l'atome avec la formule classique Eq.6.2 dans laquelle  $Z = 0$  et  $n = 1$  ce qui donne [42] :

$$PI_{ato} = W_\infty + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(r_s + \delta)}$$

Cette identité est illustrée dans la Fig.6.2 lorsque la droite de première ionisation donnée par le modèle classique en tiret intercepte le potentiel d'ionisation de l'atome.

## 6.2 Résultats

Les premières expériences ont été menées à l'aide d'un simple spectromètre de masse à temps de vol et un laser accordable dans l'U.V. [44, 45]. Dans cette expérience, le laser maintenu à bas flux ionise à un photon les agrégats dont le potentiel d'ionisation est inférieur à l'énergie de photon. On enregistre des spectres de masses qui permettent de déterminer pour une longueur d'onde donnée quelle est la plus petite taille observée dans le spectre. On mesure ce qu'on appelle les potentiels d'apparition des agrégats qui sont identifiés avec les potentiels d'ionisation.

Malheureusement, les mesures expérimentales sur les potentiels de première ionisation portaient sur un trop petit nombre de tailles. Il n'était pas possible avec ces seules données de trancher réellement entre ces deux modèles somme toute assez proches. On peut s'en rendre compte en examinant la Fig.6.2 et en se limitant aux seules données concernant la première ionisation. Il n'est pas facile de déterminer laquelle des droites de pente 1/2 ou 3/8 ajuste le mieux les points. Nous avons ajouté des données concernant la deuxième et la troisième ionisation.

Contrairement aux mesures pour la première ionisation (y compris les nôtres) dans lesquelles on mesure le signal pour une taille donnée en faisant varier la longueur d'onde du laser d'ionisation, nous opérons à l'inverse en fixant la longueur d'onde d'ionisation et en variant la taille d'agrégat. La procédure expérimentale utilise le montage à deux temps de vol avec deux lasers. Dans le premier temps de vol, un paquet d'agrégats  $K_n^+$  est sélectionné. Il entre dans la zone d'interaction avec le deuxième laser U.V. de photons d'énergie  $h\nu_2$  fixée où il subit son tir. L'énergie de photon peut être suffisante pour procéder à une deuxième (voire à une troisième) ionisation de l'agrégat sélectionné. La présence éventuelle d'un ion de charge plus élevée est détectée dans le deuxième temps de vol. On descend la taille d'agrégat sélectionnée afin de déterminer la plus petite taille  $n_0$  pour laquelle il est observé une deuxième ionisation. Alors  $PI(K_{n_0}^+) = h\nu_2$ .

Cette technique de mesure est illustrée Fig.6.1 dans laquelle l'agrégat simplement ionisé  $K_{53}^+$  est sélectionné dans le premier temps de vol puis subit le tir d'un deuxième laser d'énergie de photon  $h\nu = 4,66\text{ eV}$  (resp.  $5,17\text{ eV}$  et  $6,17\text{ eV}$ ). L'analyse dans le deuxième temps de vol montre que cette interaction a donné naissance à des agrégats doublement ionisés  $K_{53}^{++}$  ainsi qu'à une photo-fragmentation.

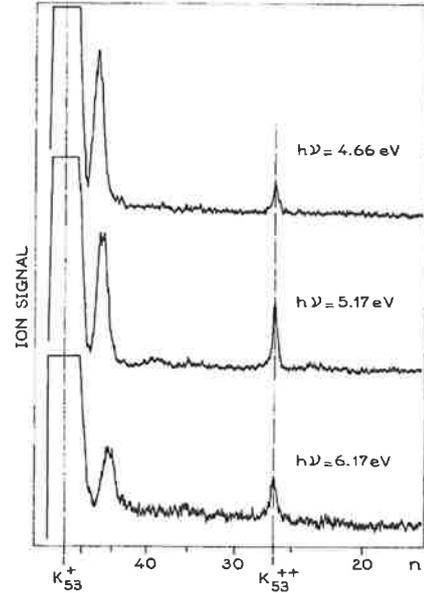


Fig. 6.1 – Photoionisation de l'agrégat  $K_{53}^+$  par des photons d'énergie  $h\nu = 4,66, 5,17$  et  $6,17\text{ eV}$

Les résultats expérimentaux sont rassemblés Fig.6.2 où sont reportés les potentiels d'apparition en fonction de l'inverse de la taille  $1/R_n$  et du degré d'ionisation. Les ronds pleins sont nos mesures expérimentales. Les croix correspondent aux mesures tirées de la Ref. [44]. Les droites en tirets représentent le modèle électrostatique classique Eq.6.2. Les droites en traits pleins correspondent au modèle électrostatique incluant l'interaction charge-dipôle induit Eq.6.4. Pour l'atome, ce modèle coïncide avec le potentiel d'ionisation de l'atome ce qui donne une valeur au spill-out  $\delta = 0,83\text{ \AA}$ . Nous avons adopté la même valeur pour le spill-out ainsi que le travail de sortie du solide massif  $W_\infty = 2,28\text{ eV}$ . L'ensemble des points est traversé par le faisceau de trois droites de pentes  $1/2, 3/2, 5/2$  (resp.  $3/8, 11/8, 19/8$ ) passant toute par le travail de sortie du solide  $W_\infty$ . L'accord se fait sur l'ensemble des points expérimentaux. Il est meilleur pour le modèle électrostatique incluant l'interaction charge-dipôle Eq.6.4.

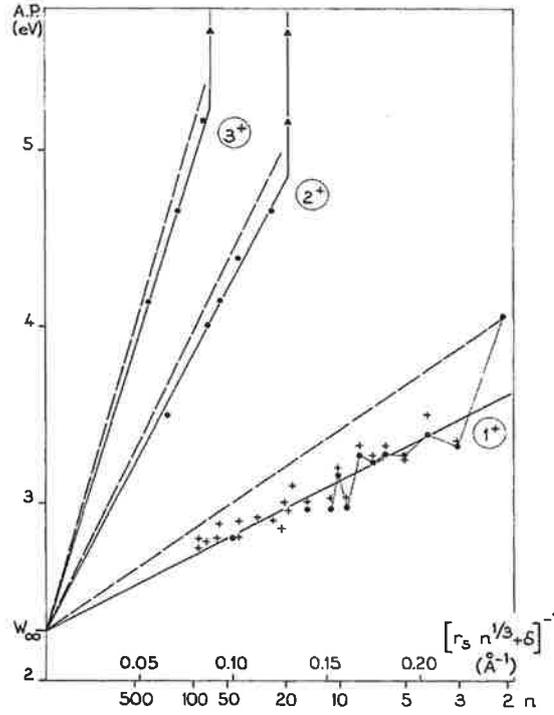


Fig. 6.2 – (o) Potentiels d'apparition des agrégats simplement  $\oplus$ , doublement  $\oplus\oplus$  et triplement  $\oplus\oplus\oplus$  chargés de potassium (Ref. [47]) (+) Potentiels d'apparition d'après la Ref. [44]. Les droites en trait plein correspondent aux lois Eq.6.4. Les droites tiretées correspondent aux lois Eq.6.2.

## 6.3 Conclusion

La première méthode a été étendue aux agrégats de sodium ayant jusqu'à 22 000 atomes grâce à l'utilisation d'un spectromètre de masses à très haute résolution [46]. Cela a mis un terme définitif à ces débats. Là, le très grand nombre de données pour la première ionisation permet un ajustement précis par l'une des deux lois. Le résultat : le facteur  $3/8$  gagne.

Dans cette série d'expériences, nous avons observé qu'il était parfois impossible de créer des agrégats doublement et triplement chargés d'une taille inférieure à une certaine taille, quelque soit l'énergie de deuxième photon employée. Ces tailles, dites critiques valent  $n_c^{++} = 21$  et  $n_c^{+++} = 70$ . Ces valeurs sont représentées par des triangles et des droites verticales sur la Fig.6.2. Cela signifie que des agrégats  $K_n^{++}$  avec  $n \leq 19$  et  $K_n^{+++}$  avec  $n \leq 70$  ne sont pas stables à l'échelle de leur temps de vol dans le deuxième système de plaques ; il n'est pas possible de les observer.



# Chapitre 7

## Fission des agrégats multi-chargés

### 7.1 Introduction

Nous avons vu au chapitre précédent que nous n'observions pas d'agrégats doublement et triplement chargés en dessous d'une certaine taille. Ces agrégats sous taille critique sont trop petits pour supporter la charge (2+) ou (3+) qu'ils portent, ils se dissocient. Le spectre de masse suivant Fig.7.1 illustre l'instabilité intrinsèque des agrégats doublement chargés en dessous d'une taille dite *critique* qui vaut  $n_c^{++} = 21$  pour le potassium.

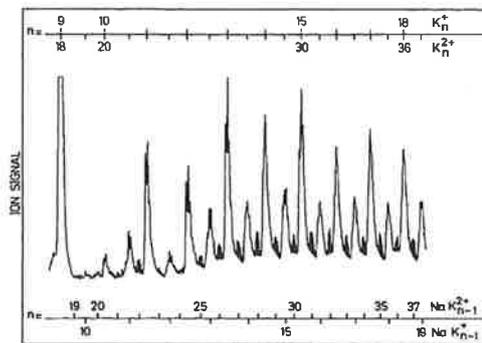
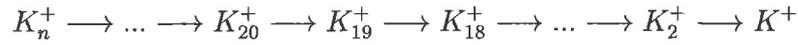
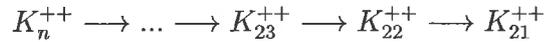


Fig. 7.1 – Spectre de masses d'agrégats de potassium simplement et doublement ionisés purs et mixtes autour de la taille critique.

Ce spectre de masses a été obtenu dans des conditions de fort flux d'ionisation conduisant à une forte fragmentation lors du pulse laser. La source produit des larges agrégats qui s'évaporent fortement lors de l'ionisation. Dans ces conditions, chaque agrégat provient de l'évaporation d'un agrégat de taille plus élevée. Ainsi on observe la cascade évaporative pour les simplement chargés jusqu'au plus petit des agrégats, le monomère :



tandis que la cascade évaporative s'arrête brusquement à la taille critique pour les agrégats doublement chargés. On n'observe pas les agrégats de potassium doublement chargés en dessous de cette taille :



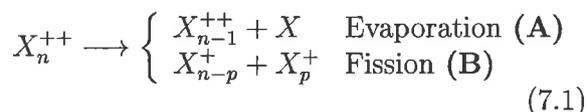
Le spectre de la Fig.7.1 permet également de déterminer la taille critique des agrégats mixtes  $NaK_n^{++}$  dont les pics sont grisés dans la figure. On y observe l'agrégat  $NaK_{21}^{++}$ , soit  $n_c^{++} = 22$  pour ces agrégats.

## 7.2 Fission unimoléculaire

### 7.2.1 Résultats expérimentaux

Cela incite à étudier les canaux de dissociation spontanés des agrégats doublement chargés dans la gamme de taille avoisinant la taille critique. On utilise pour cela le montage en dissociation unimoléculaire. Dans ces expériences, un agrégat doublement chargé est sélectionné qu'on laisse évoluer librement dans le premier temps de vol. On applique une tension frein afin de disperser dans le deuxième temps de vol les agrégats présents dans le paquet. Les spectres de la Fig.7.2 donnent quelques résultats typiques obtenus pour le sodium [48].

L'axe des temps de vol est un axe en  $n/Z$ . Au centre, on identifie aisément l'agrégat sélectionné non dissocié, le parent. Dans le cas des agrégats à nombre pair d'atomes, la sélection ne discrimine pas entre les doublement ionisés et les simplement ionisés de taille moitié. A droite du parent, se situent les agrégats de rapport  $n/Z$  plus petits, et à gauche les rapports plus élevés. En bas de la Fig.7.2, l'agrégat  $Na_{31}^{++}$  évapore spontanément un atome de sodium pour donner  $Na_{30}^{++}$ . Lorsqu'on diminue la taille de l'agrégat sélectionné, d'autres canaux de dissociation apparaissent à gauche de l'agrégat parent, trace d'agrégats de rapport  $n/Z$  plus élevé que le parent. Comme la taille  $n$  ne peut pas augmenter, c'est que la charge  $Z$  a diminué. Ces pics sont la trace d'une dissociation où la charge double du parent se répartit sur deux fragments, contrairement à la simple évaporation qui laisse sur le parent la charge totale. On appelle cette fragmentation la fission :



L'ensemble des canaux identifiés au cours de ces expériences sont donnés dans les Ref. [50, 48].

Première observation : la fission unimoléculaire est asymétrique. Les deux fragments simplement chargés ont des tailles très distinctes. Les canaux semblent privilégier l'éjection du trimère  $Na_3^+$  ( $p = 3$ ) et du pentamère  $Na_5^+$  ( $p = 5$ ), l'autre fragment s'en déduisant par différence.

## 7.3 Energétique

### 7.3.1 Introduction

Pour avoir une idée intuitive du pourquoi le processus de fission Eq.7.1 (B) est asymétrique et du comment il s'observe en même temps que l'évaporation d'un ato-

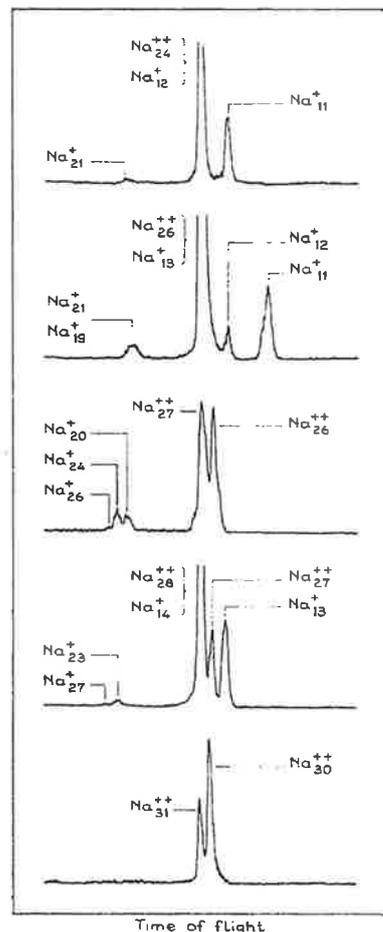


Fig. 7.2 – Spectres de dissociation unimoléculaire d'agrégats de sodium simplement et doublement chargés.

me neutre, nous allons chercher à déterminer l'énergétique du système. Celle-ci est schématisée Fig.7.3 à droite. L'évaporation Eq.7.1 (A) d'un atome neutre ne présente pas de barrière; elle consomme l'énergie que nous notons  $D_n^{2+}$ . La fission Eq.7.1 (B) en revanche est un processus à barrière. On peut voir son origine en approchant les fragments simplement chargés l'un de l'autre depuis l'infini. C'est ce qu'on appelle la barrière vue depuis l'extérieur. En effet,  $X_{n-p}^+$  et  $X_p^+$  se repoussent ce qui conduit à la forme extérieure répulsive de la courbe de potentiel. A une distance l'un de l'autre de l'ordre de grandeur du spill-out  $\delta$ , c'est-à-dire quand les nuages électroniques sont en contact, l'échange d'électrons - d'origine quantique - entre les deux fragments devient important conduisant à leur attraction. Cette attraction contrebalance la répulsion électrostatique pour conduire au total à la forme schématique de la courbe de potentiel. On appelle  $\Delta_{n,p}^{2+}$  le bilan énergétique brut de la fission,  $W_d$  la barrière vue depuis l'extérieur et  $B_{n,p}^{2+}$  la même barrière vue de l'intérieur (bien évidemment  $W_d = \Delta_{n,p}^{2+} + B_{n,p}^{2+}$ ).

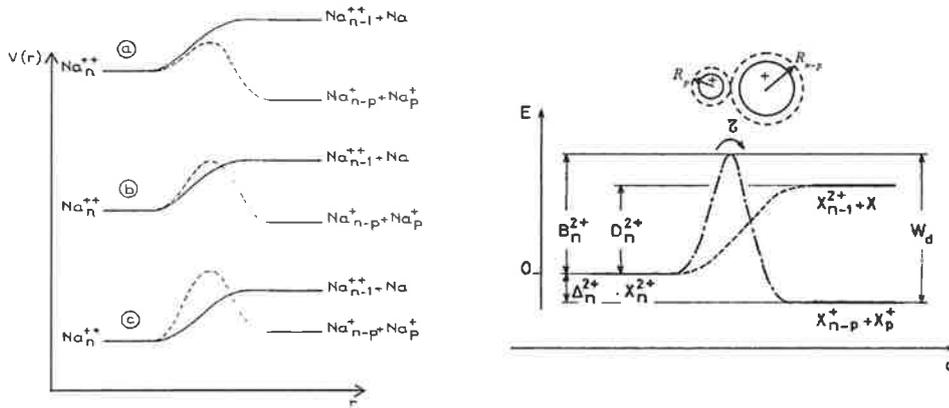


Fig. 7.3 – A droite : schéma énergétique des canaux de fission et d'évaporation. La barrière de fission  $W_d$  est estimée en rapprochant deux sphères de rayons  $R_p$  et  $R_{n-p}$  (Eq.6.6) simplement chargées. A gauche : la fission présente une barrière vue de l'intérieur qui peut être (a) plus petite, (b) du même ordre ou (c) plus grande que l'énergie d'évaporation.

La compétition entre l'évaporation et la fission consiste à comparer la barrière  $B_{n,p}^{++}$  avec l'énergie de dissociation  $D_n^{++}$  (Fig.7.3 à gauche). Le mode de dissociation le plus rapide est celui le plus bas en énergie. Ainsi, si  $B_{n,p}^{++} < D_n^{++}$  (Fig.7.3(a)), l'agrégat se dissocie suivant le canal de fission. A l'inverse, quand  $B_{n,p}^{++} > D_n^{++}$  (Fig.7.3(c)), l'agrégat se dissocie suivant le canal d'évaporation. Les cas où ces deux énergies sont comparables (Fig.7.3(b)) donnent lieu à la coexistence des deux canaux en compétition.

### 7.3.2 Evaporation

Nous allons adopter un point de vue purement classique pour étudier l'énergétique de la dissociation. Commençons par modéliser l'énergie d'atomisation  $E_n$  d'un agrégat neutre  $X_n$  donnée par la réaction :



Le modèle de la goutte liquide exprime cette énergie comme étant la somme d'un terme de volume liant, proportionnel à  $n$ , et d'un terme de surface anti-liant, proportionnel à  $n^{2/3}$ . Dans ce modèle, l'atomisation requiert :

$$E_n = a_v \cdot n - a_s \cdot n^{2/3} \quad (7.3)$$

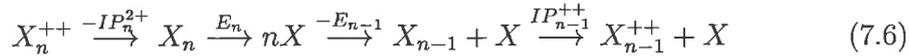
Nous notons maintenant  $IP_n^{Z+}$  l'énergie de  $Z$ ème ionisation d'un agrégat de taille  $n$ , c'est-à-dire la quantité :



Cette énergie  $IP_n^{Z+}$  est la somme des potentiels d'ionisation successifs de l'agrégat  $X_n$  donnés par la formule Eq.6.4 du chapitre précédent. Nous avons :

$$IP_n^{Z+} = \sum_{z=0}^{Z-1} PI(X_n^{z+}) = Z \cdot W_\infty + \left(\frac{Z^2}{2} - \frac{Z}{8}\right) \cdot \frac{e^2}{r_s n^{1/3} + \delta} \quad (7.5)$$

Nous pouvons d'ores et déjà estimer l'énergie de dissociation  $D_n^{++}$  en décomposant l'évaporation d'un agrégat  $X_n^{++}$  ainsi :



L'énergie libérée par ces réactions successives est précisément l'énergie de dissociation  $D_n^{++}$ , ce qui donne  $D_n^{++} = E_n - E_{n-1} + IP_{n-1}^{++} - IP_n^{++}$ , soit, à l'aide des équations Eq.7.3 et Eq.7.5 :

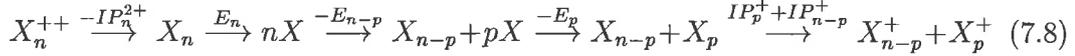
$$D_n^{++} = a_v - a_s [n^{2/3} - (n-1)^{2/3}] + \frac{7e^2}{4r_s} \left[ \frac{1}{(n-1)^{1/3} + \eta} - \frac{1}{n^{1/3} + \eta} \right] \quad (7.7)$$

où  $\eta = \delta/r_s$  est un paramètre sans dimension qui mesure le spill-out  $\delta$  en unité de  $r_s$ .

### 7.3.3 Fission

Nous nous intéressons maintenant à la fission en estimant d'abord le bilan énergétique global du processus puis la barrière électrostatique ensuite. Pour estimer

l'énergie  $\Delta_{n,p}^{2+}$  que la fission libre, décomposons maintenant la fission en processus élémentaires d'atomisation et de multi-ionisation, en nous restreignant toujours au cas  $Z = 2$  :



Le bilan énergétique de ce processus est précisément  $\Delta_{n,p}^{2+}$ , duquel on déduit :

$$\Delta_{n,p}^{++} = E_n - E_{n-p} - E_p + IP_{n-p}^+ + IP_p^+ - IP_n^{2+} \quad (7.9)$$

qui donne en utilisant les équations Eq.7.3 et Eq.7.5 :

$$\Delta_{n,p}^{++} = \begin{aligned} & -a_s[n^{2/3} - p^{2/3} - (n-p)^{2/3}] \\ & + \frac{1}{8} \frac{e^2}{r_s} \left[ \frac{14}{n^{1/3+\eta}} - \frac{3}{(n-p)^{1/3+\eta}} - \frac{3}{p^{1/3+\eta}} \right] \end{aligned} \quad (7.10)$$

Estimons pour terminer la barrière extérieure  $W_d$  en supposant que les fragments  $X_{n-p}^+$  et  $X_p^+$  sont deux sphères en contact, dont les nuages électroniques ont un rayon  $R_{n-p}$  et  $R_p$  donnés par l'équation Eq.6.6 situation illustrée Fig.7.3 à droite. La barrière est l'énergie électrostatique de répulsion entre ces deux charges :

$$\begin{aligned} W_d &= \frac{e^2}{R_{n-p} + R_p} \\ &= \frac{e^2}{r_s} \cdot \frac{1}{(n-p)^{1/3+\eta} + p^{1/3+\eta}} \end{aligned} \quad (7.11)$$

Au total, en faisant la somme de cette barrière et du bilan énergétique  $\Delta_{n,p}^{++}$ , on obtient la barrière intérieure :

$$B_{n,p}^{++} = \begin{aligned} & -a_s[n^{2/3} - p^{2/3} - (n-p)^{2/3}] + \\ & \frac{e^2}{r_s} \left[ \frac{14/8}{n^{1/3+\eta}} - \frac{3/8}{(n-p)^{1/3+\eta}} - \frac{3/8}{p^{1/3+\eta}} + \frac{1}{(n-p)^{1/3+\eta} + p^{1/3+\eta}} \right] \end{aligned} \quad (7.12)$$

Cette barrière dépend de deux paramètres, la taille du parent  $n$  et la taille du fragment  $p$ . Tandis qu'un seul canal d'évaporation était envisagé au paragraphe précédent, nous avons maintenant  $n$  canaux de fission possibles. La compétition se fera donc entre l'évaporation et l'ensemble des canaux de fission. Commençons par rechercher le canal de fission le plus favorable énergétiquement. L'énergie  $B_{n,p}^{++}$  Eq.7.12 apparaît comme la somme d'un terme de surface proportionnel à  $a_s$  et d'un terme électrostatique proportionnel à  $e^2/r_s$ . Le terme de surface est maximum pour  $p = n/2$  et minimum pour  $p = 0$ . Le terme électrostatique est minimum pour  $n = p/2$  et tend vers  $+\infty$  pour  $p = 0$ <sup>1</sup>. La recherche du minimum de la somme de ces deux termes, c'est-à-dire du canal énergétiquement favorable, est le résultat de la compétition entre ces deux termes.

<sup>1</sup>Lorsque le paramètre  $\eta$  est nul

### 7.3.4 Compétition fission-évaporation

La Fig.7.4 trace quatre courbes  $B_{n,p}^{++}$  en fonction de  $p$ , pour quatre tailles de parent  $n$  différentes, et dans le cas du sodium  $Na$ . Pour clarifier la figure, les axes des tailles des fragments  $p$  pour les canaux de fission sont confondus, et la variable entière  $p$  est supposée continue. L'énergie de dissociation, estimée à partir de l'équation Eq.7.7, varie extrêmement peu pour les quatre tailles de parents et vaut  $D_{10}^{++} = 0,92 eV$ ,  $D_{15}^{++} = 0,92 eV$ ,  $D_{20}^{++} = 0,93 eV$  et  $D_{30}^{++} = 0,94 eV$ . Ces valeurs sont représentées sur la figure par des lignes horizontales qui sont quasiment confondues.

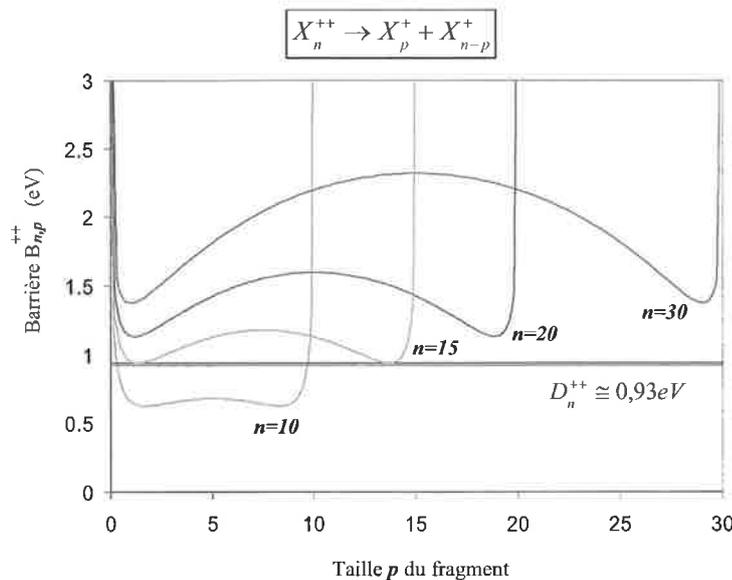


Fig. 7.4 – Barrière calculée à l'aide de l'Eq.7.12

Quel est le canal de fission énergétiquement favorable ? Pour une taille de parent donnée, la forme de la courbe  $B_{n,p}^{++}$  en fonction de  $p$  présente deux minima qui n'en font en réalité qu'un, puisqu'ils sont symétriques par le changement  $p \rightarrow (n - p)$ . Dans les trois cas de la figure, c'est une fission très asymétrique qui est favorisée. Le minimum calculé de ces courbes est obtenu pour  $p = 1,71$ ,  $p = 1,31$ ,  $p = 1,14$  et  $p = 0,98$  pour  $n = 10, 15, 20$  et  $30$ . Comme  $p$  doit être entier, on arrondira à  $p = 1$  dans chaque cas, soit la fission la plus asymétrique possible dans laquelle un ion  $X^+$  est éjecté. La fission complètement symétrique (celle qu'on observe dans les noyaux) est en fait celle qui a la barrière la plus haute. La raison en est que dans le cas des noyaux, la charge  $Z$  est de l'ordre de la moitié de la taille  $n$ , ce qui n'est pas le cas de nos agrégats qui ne portent que deux charges. La grande asymétrie de la fission est due au terme de surface qui privilégie les dissociations très asymétriques et qui l'emporte sur l'électrostatique.

Nous savons que les effets de couches sont importants pour les petits agrégats. Ils vont apporter des corrections à ce modèle classique. Dans les faits, le trimère simplement chargé d'alcalin  $X_3^+$  est particulièrement stable, ce qui favorise un canal de fission l'impliquant en abaissant le bilan énergétique  $\Delta_{n,3}^{++}$  (la barrière  $W_d$  évoluant peu).

Le terme de surface domine d'autant plus que la taille du parent doublement ionisé est grande. Pour  $n = 10$  le minimum n'est pas très prononcé, la courbe est presque plate. Pour ces petits agrégats, le terme électrostatique est comparable au terme de surface et les effets de couches sont déterminants. Lorsque  $n$  augmente, la courbe se creuse en faveur d'une fission asymétrique. Pour ces tailles, le modèle classique rend compte qualitativement de l'observation. Il n'en reste pas moins que la plus grande stabilité du trimère, d'origine quantique, rendra toujours son canal préférentiel.

L'énergie d'évaporation  $D_n^{++}$  varie très peu dans cette gamme de taille aux alentours de  $D_n^{++} \simeq 0,93 \text{ eV}$ . Quand le minimum de la courbe donnant la barrière est en dessous de cette énergie d'évaporation, c'est la fission qui est favorable (cas de la Fig.7.4 pour  $n = 10$ ). Lorsque  $n$  augmente, l'ensemble des barrières de fission augmente et passe au-dessus de l'énergie d'évaporation (cas de la Fig.7.4 pour  $n = 20$  et  $30$ ). C'est l'évaporation qui est favorable. Pour  $n = 15$ , il y a égalité entre la fission à son minimum et l'évaporation. Ce modèle simple permet d'estimer la taille critique observée dans les spectres de masses, c'est-à-dire la taille pour laquelle la barrière de fission à son minimum croise l'énergie d'évaporation. Sur la figure, on peut la situer aux alentours de  $n_c = 15$ . Pour des tailles supérieures à  $n_c$ , l'évaporation est le canal de dissociation le plus bas alors qu'en dessous c'est la fission. Ainsi, les spectres de masses qui se construisent par évaporations successives vont jusqu'au monomère pour les agrégat simplement chargés et s'arrêtent à  $n = n_c$  pour les doublement chargés.

## 7.4 Photo-fission

Cette dissociation, si elle est spontanée dans le cas du chapitre précédent, peut être induite par l'absorption d'un photon UV. Nous avons étudié les canaux de photo-dissociation de petits agrégats de potassium par des photons en dessous et au dessus de leur potentiel de deuxième ionisation [49].

### 7.4.1 Résultats

Le montage expérimental est configuré en photo-dissociation. L'agrégat sélectionné entre dans le deuxième système de plaques et interagit avec le deuxième laser. Les fragments résultants sont dispersés puis analysés dans le deuxième temps de vol. Des spectres typiques obtenus sont donnés Fig.7.5. L'agrégat  $K_7^+$  est sélectionné et interagit avec un laser UV induisant (ou pas) sa deuxième ionisation.

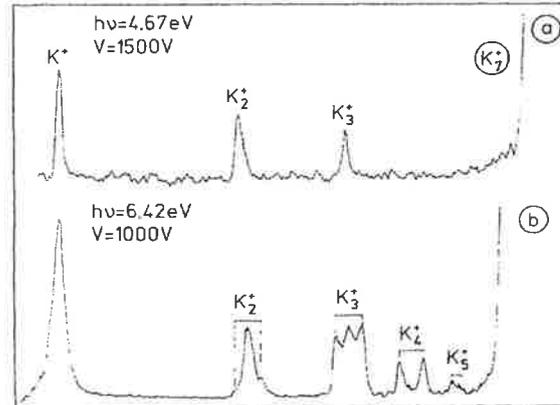


Fig. 7.5 – Spectre de photo-dissociation de l'agrégat  $K_7^+$  (a) par un photon d'énergie  $h\nu = 4,67 \text{ eV}$  donnant les fragments  $K_p^+$  avec  $p = 1, 2, 3$ . (b) par un photon d'énergie  $h\nu = 6,42 \text{ eV}$  donnant les mêmes fragments. Le double-ion également produit  $K_7^{++}$  fissionne en  $K_p^+ + K_{7-p}^+$  avec  $p = 3, 2$

Le potentiel de deuxième ionisation de l'agrégat  $K_7^+$  estimé à l'aide de l'équation Eq.6.4 est de  $5,43 \text{ eV}$ . En haut de la Fig.7.5(a), le photon d'énergie  $h\nu = 4,67 \text{ eV}$  n'est pas suffisamment énergétique pour provoquer la deuxième ionisation. On observe uniquement la photoévaporation, qui est d'ailleurs presque complète puisqu'elle donne les trois fragments ionisés  $K_3^+$ ,  $K_2^+$  et  $K^+$ . En bas de la Fig.7.5 (b), pour un deuxième laser d'énergie de photon  $h\nu = 6,42 \text{ eV}$  au dessus du potentiel de deuxième ionisation, outre la photoévaporation très comparable qu'il provoque, on observe des pics supplémentaires.

Ceux-ci sont attribués au processus de fission de l'agrégat  $K_7^{++}$  également créé lors de la photo-absorption. Ce dernier, d'une taille bien en dessous de la taille critique, fissionne rapidement suivant les canaux  $K_7^{++} \rightarrow K_2^+ + K_5^+$  et  $K_7^{++} \rightarrow K_4^+ + K_3^+$ . Cette fission libère de l'énergie. Celle-ci est approximée par la barrière extérieure  $W_d$  qui est communiquée aux fragments sous forme d'énergie cinétique. Les agrégats simplement chargés produits par ce canal de fission et non d'évaporation sont éjectés dans toutes les directions (dans le référentiel du centre de masses des parents  $K_7^+$  non dissociés). Ainsi, ceux qui sortent de l'axe du temps de vol ne sont pas détectés tandis que ceux qui restent dans l'axe, éjectés vers l'avant ou vers l'arrière, donnent les pics additionnel de la Fig.7.5(b). En mesurant l'écart temporel entre ces pics, il est possible de déterminer l'énergie libérée dans le centre de masses. On détermine ainsi expérimentalement la barrière  $W_d$  vue de l'extérieur.

### 7.4.2 Energétique comparée

La Fig.7.6 donne l'énergie libérée  $\varepsilon_r$  dans le centre de masses lors de la fission de l'agrégat doublement photo-ionisé  $K_n^{++}$ . Les ronds sont les valeurs mesurées, les étoiles sont le résultat d'un calcul *ab-initio* [49] et les ronds vides sont le calcul classique électrostatique de la barrière fait au paragraphe précédent donné par l'Eq.7.11.

Dans les trois cas, la barrière extérieure décroît quand la taille de l'agrégat parent croît. La raison de cette décroissance réside dans l'origine électrostatique de cette barrière. Plus le parent est grand, plus le fragment  $K_{n-3}^+$  est grand, plus la distance entre fragments est grand et plus cette barrière est petite. Le calcul *ab initio*, l'expérience et le modèle classique coïncident sur ce point.

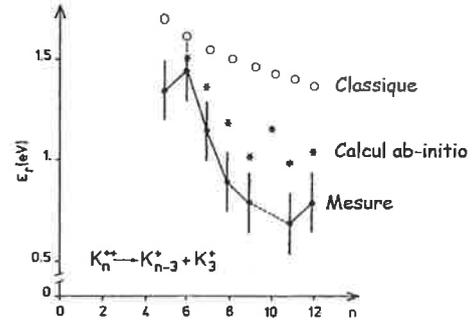
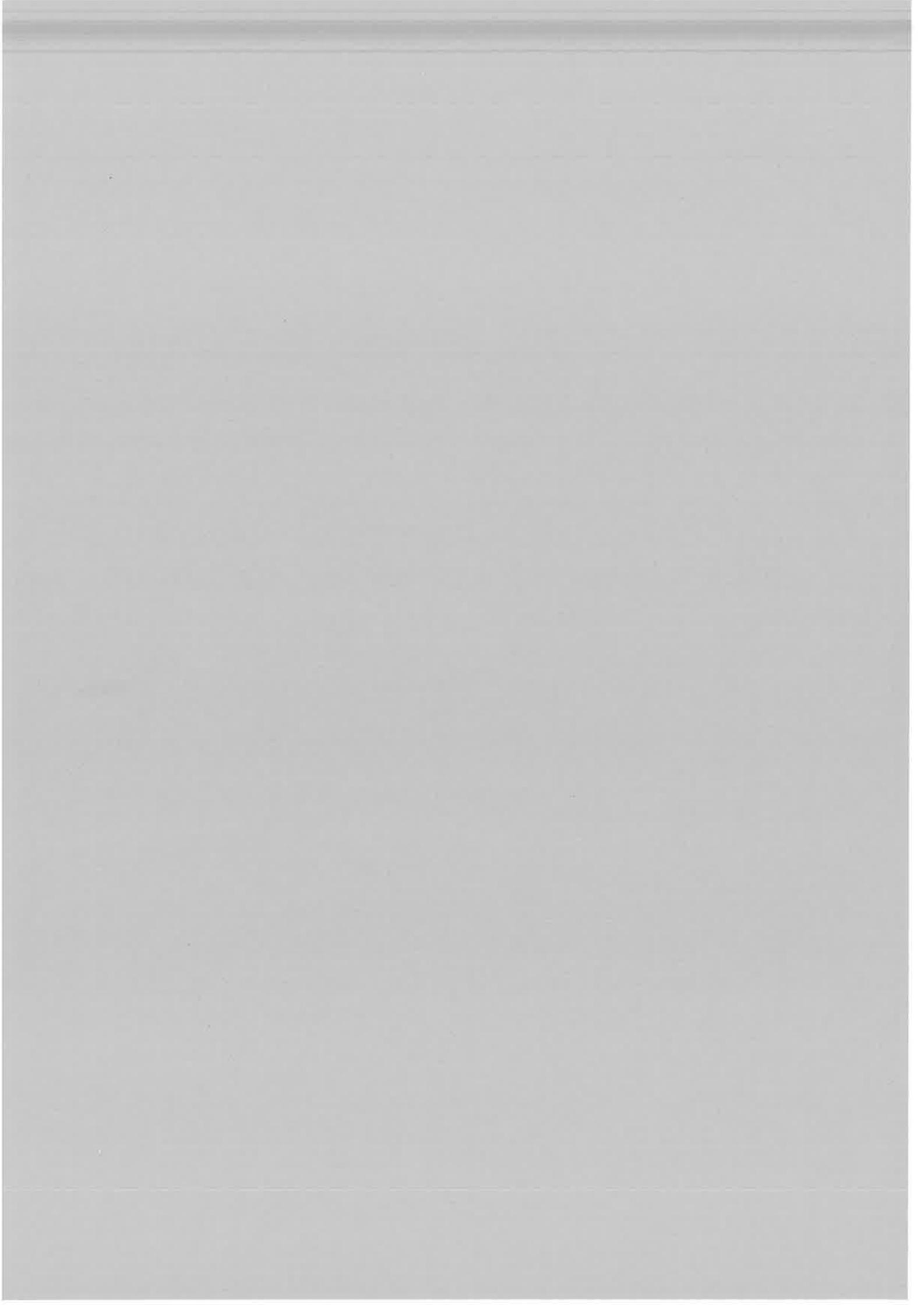


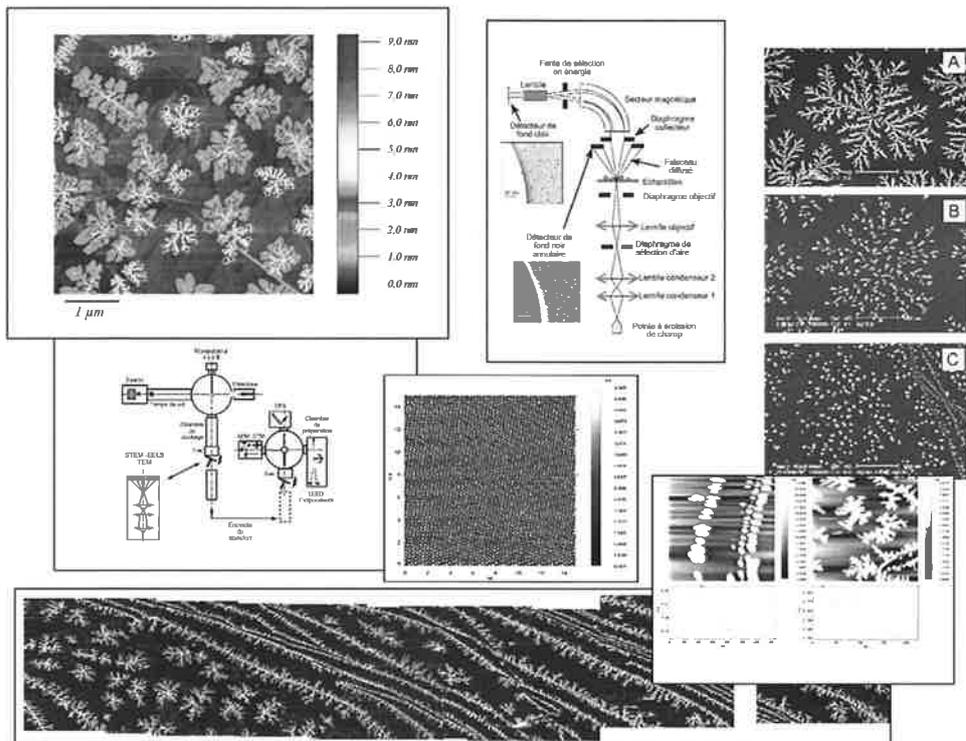
Fig. 7.6 – Energie  $\varepsilon_r$  libérée par la fission  $K_n^{++} \rightarrow K_{n-3}^+ + K_3^+$  en fonction de  $n$ .





# Deuxième partie

## Agrégats déposés





# Introduction

Le dépôt d'atomes et de molécules sur des substrats est un domaine de recherche récent qui a vu son avènement grâce au développement de l'ultra-vide dans les années 1970 et à l'affinement considérable des techniques d'analyse des surfaces. La pression du monde industriel pour des applications a été et est toujours aussi forte. Elle a motivé de nombreux travaux dans le monde, de la recherche la plus fondamentale à la plus appliquée. La technique phare est la MBE (Molecular Beam Epitaxy) dans laquelle des atomes, et plus rarement des molécules, sont déposés sur des substrats en des flux et des quantités variables sur des substrats physiquement et chimiquement plus ou moins bien caractérisés. Des processus complexes impliquant les espèces déposées (migration, nucléation, croissance, coalescence, *etc.*) rendent les caractéristiques des couches minces extrêmement variées. Dresser ici un catalogue des résultats obtenus est, sinon impossible, vain et illusoire. Depuis l'apparition de la microscopie en champ proche, ponctuée par la récompense attribuée en 1986 à H. Röhrer et G. Binnig pour le microscope à effet tunnel - en compagnie de, rappelons-le, E. Ruska pour la conception du premier microscope électronique - les techniques d'analyses sont devenues extrêmement fines, sensibles à l'échelle de l'atome et à des faibles taux de dépôt. Actuellement, il est possible d'acheter dans le commerce des bâtis de préparation et d'étude de surfaces munis de sources atomiques suffisamment puissants pour mener à bien n'importe quelle recherche.

Dans les années 1980, les premières sources d'agrégats sont apparues [3]. Avec elles, le physicien s'offrait la possibilité d'étudier de nouveaux objets, des systèmes constitués d'un certain nombre d'entités identiques agglomérées entre elles, les agrégats. Les sources voyant leur débit s'intensifier, il est vite apparu possible d'envisager de déposer des agrégats tout comme on dépose des atomes. La première question qui s'est posée est d'ordre numérique : est-ce la même chose de déposer 100 000 atomes les uns après les autres ou de déposer 100 agrégats de 100 atomes ? *A priori*, non.

Les chercheurs étudiant les agrégats en jet leurs trouvaient parfois des propriétés spécifiques, magnétiques ou chimiques. Se pose alors la question du transfert de cette spécificité aux couches minces construites à partir de dépôt de ces agrégats. Est née comme cela l'idée d'*effet mémoire*. Avec les agrégats, le - déjà vaste - domaine de la croissance des couches minces s'est offert un nouveau degré de liberté, la taille de l'agrégat déposé, s'ouvrant ainsi à de nouvelles questions. On le verra, les réponses ne sont pas simples ...



# Chapitre 8

## Dispositif expérimental

### 8.1 Ensemble expérimental

L'expérience que nous avons utilisée pour aborder la problématique s'articule autour de deux enceintes, l'une pour les dépôts sur les surfaces, l'autre pour leur caractérisation (Fig.8.1).

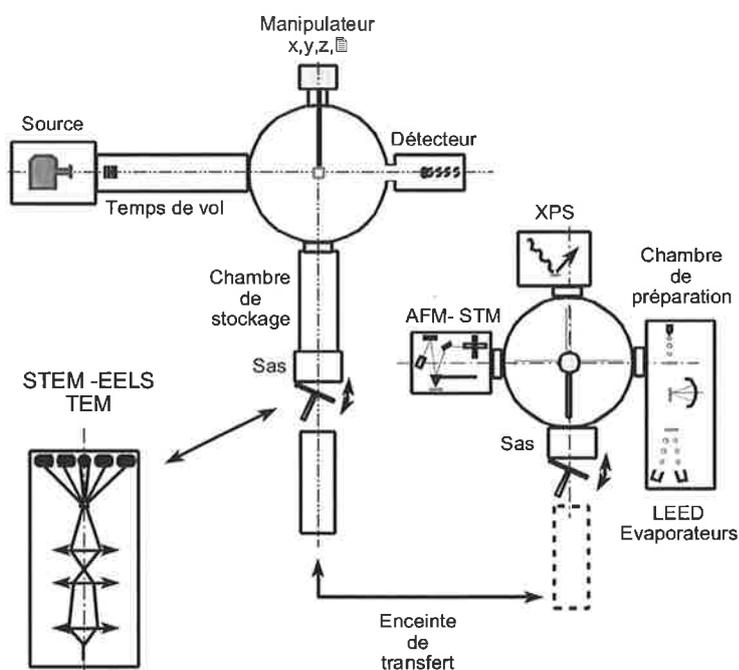


Fig. 8.1 – Schéma du dispositif expérimental d'étude des surfaces.

La première enceinte comporte une source d'agrégats et un spectromètre de

masses à temps de vol. La deuxième est un bâti d'étude de surfaces plus classique. Le transfert des échantillons entre les deux expériences se fait à l'air ou dans une valise de transport mobile maintenue sous bon vide ( $\sim 10^{-8} \text{ mbar}$ ). Cet ensemble s'enrichit de collaborations avec des groupes de laboratoires du campus d'Orsay afin d'avoir accès à d'autres techniques de caractérisation des surfaces. Citons le groupe de microscopie électronique de Christian Colliex du Laboratoire de Physique des Solides et le microscope électronique à balayage de l'Institut d'Electronique Fondamentale.

Pour les premiers essais, nous avons adopté un couple agrégats/cible simple d'utilisation, agrégats d'antimoine  $Sb_n$  sur des substrats de carbone amorphe et de graphite. Pour l'antimoine, la source est facile d'emploi, débite suffisamment à des températures raisonnables. Les échantillons de carbone amorphe sont massivement utilisés et connus en microscopie électronique. Aucun traitement n'est utile à leur préparation. Le graphite est plus délicat à préparer, nous y reviendrons.

### 8.1.1 Source d'agrégats

Alors que les agrégats étaient ionisés et fortement fragmentés dans la partie précédente sur les agrégats libres, on s'intéresse maintenant à la distribution des agrégats neutres produits par la source.

#### Loi Log-Normale

En granulométrie, en croissance de couches minces, en culture bactériologique, *etc.*, dans de nombreux domaines, il est de coutume d'ajuster les histogrammes de tailles par une loi Log-Normale, c'est-à-dire les courbes donnant le nombre de particules (poussières, colonies de bactéries, *etc.*), tracées en fonction du rayon ou bien en fonction de  $n^{1/3}$  ou de  $n$ .

Une loi Log-Normale à deux paramètres ( $m, \sigma$ ) donne la densité de probabilité  $f(x)$  d'observer une particule de taille  $x$  où [53] :

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \frac{1}{x} \exp\left(-\frac{(\ln x - m)^2}{2\sigma^2}\right) & \text{si } x > 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (8.1)$$

Elle tire son nom du fait (à des  $1/x$  près placés devant, c'est truc technique) que le logarithme de  $x$  ( $= \ln(x)$ ) suit une loi Normale.

L'ajustement d'un ensemble de données par une loi du type Log-Normale fournit en retour un couple de paramètres  $(m, \sigma)$ . Ces paramètres décrivent la position moyenne et la largeur de la distribution dans l'espace des  $\ln(x)$ . Le plus souvent ces valeurs ne parlent pas. Grande est la tentation d'affirmer que la moyenne  $M$  et la largeur  $\Sigma$  de la distribution dans l'espace des  $x$  est obtenue en prenant l'exponentielle de ces valeurs, soit simplement  $M = e^m$  et  $\Sigma = e^\sigma$ , ce qui est faux. Pour obtenir la valeur moyenne et la largeur dans l'espace des  $x$ , il faut calculer  $\langle x \rangle$  et la variance  $\langle x^2 \rangle$  en revenant aux définitions.

On montre que l'espérance  $M = \langle x \rangle$  de  $x$  qui est la valeur moyenne de la distribution est :

$$M = \langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) = e^{m+\sigma^2/2}$$

$$M = e^m e^{\sigma^2/2} \quad (8.2)$$

qui diffère de la simple valeur  $e^m$ .

La variance  $V$  est :

$$V = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = e^{2m+\sigma^2} (e^{\sigma^2} - 1)$$

La largeur  $\Sigma$  de la distribution qui est la racine carré de la variance vaut :

$$\Sigma = e^m e^{\sigma^2/2} \sqrt{e^{\sigma^2} - 1} \quad (8.3)$$

Si on adopte les notations commodes suivantes  $x_0 = e^m$  et  $l = e^{\sigma^2}$ , on obtient (notons que  $l > 1$ ) :

$$M = x_0 \sqrt{l}$$

$$\Sigma = x_0 \sqrt{l(l-1)}$$

Contrairement à une loi Normale, la valeur la plus probable de la distribution qu'on appelle le maximum  $P$  de la distribution n'est pas au même endroit que sa moyenne. On détermine  $P$  en trouvant où s'annule la dérivée de la loi Eq.8.1. On a :

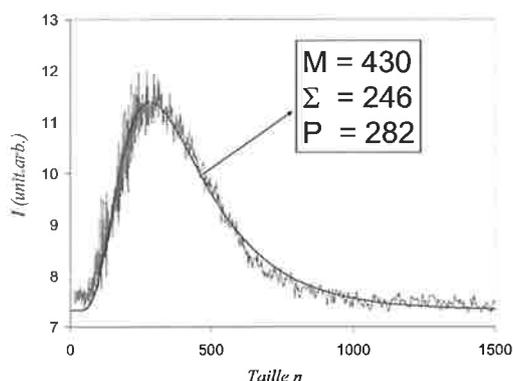


Fig. 8.2 – Spectre de masses d'agrégats d'antimoine ajusté par une loi Log-Normale Eq.8.1. Les paramètres de l'ajustage donne la position de la moyenne  $M$  Eq.8.2, de la largeur  $\Sigma$  Eq.8.3 et du maximum de la distribution  $P$  Eq.8.4.

$$\begin{aligned} P &= e^{m-\sigma^2} = \frac{x_0}{l} \\ P &= \frac{e^m}{e^{\sigma^2}} \end{aligned} \quad (8.4)$$

Comme  $l > 1$ , notons que le maximum de la distribution  $P$  est toujours inférieur à la moyenne  $M$ .

Ces équations sont illustrées sur un exemple d'ajustage d'un spectre de masses dans la Fig.8.2.

### Spectres de masses

Une source à condensation gazeuse produit un jet continu d'agrégats neutres. En faisant varier les paramètres de fonctionnement de la source, température du creuset, pressions des gaz neutres, diamètre du diaphragme de sortie, il est possible de faire varier la taille moyenne des agrégats produits entre quelques dizaines et quelques milliers d'atomes. Les éléments dont il est possible de produire des agrégats ne doivent pas être trop réfractaires et s'évaporer à des températures *raisonnables* que nous avons déjà cités : les alcalins et les alcalino-terreux, quelques terres rares, le sélénium, l'antimoine, le tellure et l'argent.

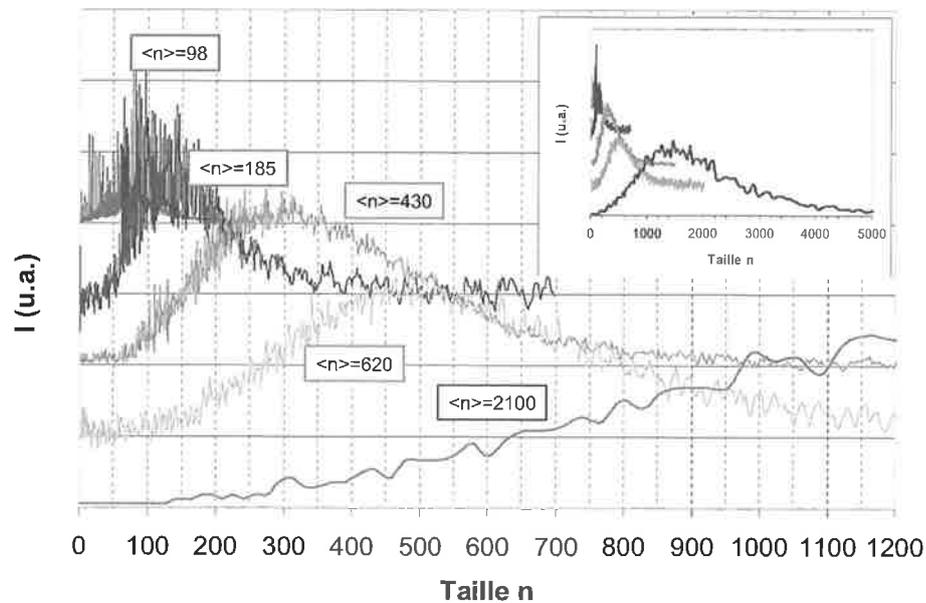


Fig. 8.3 – Spectres de masses pour différentes conditions de source. Les spectres sont étalonnés en taille d'agrégats  $n$ . En encart : l'axe des abscisses est plus étendu.

Un spectromètre de masses à temps de vol est chargé de caractériser la distribution de taille produite par la source. On l'utilise avec un flux d'ionisation le plus

faible possible. Dans ces conditions, l'ionisation est à un photon, ce qui fait qu'on utilise le laser à excimère  $Ar - F$  de longueur d'onde  $\lambda = 193 \text{ nm}$  soit des photons  $h\nu = 6,42 \text{ eV}$ . Une balance à quartz amovible placée à l'endroit où se trouvera la surface permet de mesurer le flux d'agrégats produit par la source en ce point précis. Ce flux d'atomes, multiplié par le temps de dépôt, nous donnera la couverture. Pour les dépôts, le spectromètre de masses est éteint puis l'échantillon est placé dans la chambre de dépôt et reçoit le flux d'agrégats neutres pendant le temps déterminé par la couverture désirée. La distribution de taille des agrégats neutres est déposée dans son ensemble.

La grande dynamique de tailles moyennes accessibles assure un faible recouvrement des distributions quand  $\langle n \rangle$  varie : nous pouvons quand même observer un effet de taille. La Fig.8.3 représente la juxtaposition de cinq spectres de masses d'agrégats d'antimoine obtenus dans cinq conditions de source différentes. Grâce à leur étalonnage, il est possible d'une part de transformer l'axe des temps de vol en axe des tailles d'agrégats et d'autre part, de rendre commun cet axe de tailles d'agrégats à tous les spectres. La taille moyenne  $\langle n \rangle$  donnée dans la figure vient du paramètre  $M$  issu d'un ajustage par une loi Log-Normale.

Modifier les paramètres de la source permet de faire varier la taille moyenne des agrégats produits dans une vaste gamme. La composition des gaz porteurs influence très légèrement le spectre de masses. C'est principalement le diamètre du diaphragme de sortie de la source qui détermine la taille moyenne des agrégats produits. La surface du trou du diaphragme détermine le débit de la source et conséquemment le temps de résidence du mélange vapeur atomique/gaz porteur dans la source qui lui est inversement proportionnel. Lorsque le temps de résidence augmente, le temps de croissance des agrégats en phase vapeur dans la source augmente, et donc la taille moyenne croît. Ce diamètre varie de  $0,7 \text{ mm}$  à  $4 \text{ mm}$  ce qui, élevé au carré, donne une surface de sortie variant entre  $0,5 \text{ mm}^2$  et  $16 \text{ mm}^2$ , soit un facteur 32. Cette dynamique de 32 est grossièrement la même que celle observée dans la taille moyenne des agrégats produits entre 100 et 2000 atomes, soit un facteur 20.

Nous avons utilisé qu'un petit nombre de diaphragmes de sortie, donnant *toujours* la même distribution de tailles. Les diaphragmes utilisés sont échelonnés de manière que la source produise une distribution telle que la mi-hauteur d'une taille moyenne arrive à la mi-hauteur de la taille moyenne suivante. C'est ce qu'on peut voir Fig.8.3. Par exemple pour  $\langle n \rangle = 620$ , la distribution s'étale entre les tailles  $n_1 = 280$  et  $n_2 = 800$ . La table suivante donne les valeurs caractéristiques des distributions de taille que nous avons utilisé :

Désignation	$\Phi(mm)$	$\langle n \rangle = M$	Maximum = $P$	$n_1$	$n_2$
90	4	97	76	50	120
150	2	185	124	80	210
300	1	430	283	160	530
500	1	620	465	280	800
2100	0,7	2 100	1 370	710	2 900

où :

- $\Phi$  est le diamètre de la buse,
- $M$  est la moyenne de la distribution (Eq.8.2),
- $P$  le maximum de la distribution (Eq.8.4),
- $n_1$  et  $n_2$  les tailles approximatives d'agrégats à mi-hauteur de la distribution.

Dans la suite, les dépôts seront catégorisés dans l'une de ces 5 classes et recevront la désignation donnée par la table, correspondant en gros à la taille moyenne des agrégats déposés.

### 8.1.2 Le graphite standard

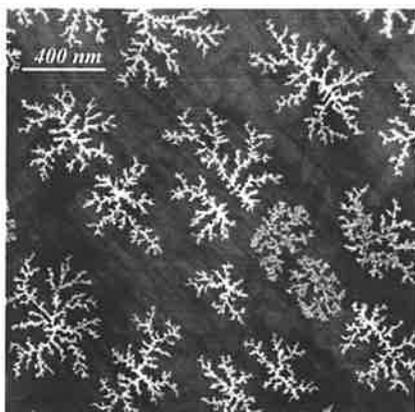


Fig. 8.4 – Graphite non standard. Image STEM montrant la coexistence de deux morphologies fractales distinctes.

Les échantillons que nous avons utilisés sont le carbone amorphe, le graphite HOPG, la silice, l'alumine et le mica. Les résultats présentés ici ne concernent que le graphite et le carbone amorphe. Comme dans les Ref.[54, 55], les graphites HOPG commerciaux sont clivés à l'air puis étuvés à  $600^{\circ}C$  pendant 7 à 8 heures dans un vide de  $10^{-9} mbar$  avant dépôt. Cette méthode de préparation sous vide est indispensable pour obtenir des graphites donnant des images reproductibles. Elle est délicate mais essentielle.

et la couverture à  $1 MC$ .

Nous avons mené de très nombreuses expériences de dépôts d'agrégats  $Sb_n$  sur des substrats de graphite en fixant la taille moyenne des agrégats déposés à  $\langle n \rangle = 300$

Cette expérience de dépôt nous sert de référence pour trier les échantillons de graphite commerciaux. Ces derniers souffrent d'une grande disparité de résultats malgré des spécifications identiques délivrées par le fournisseur. En utilisant toujours le même protocole expérimental, certains graphites donnent naissance à des morphologies des flots différentes. De plus, on peut parfois, sur un même échantillon, déposé dans les mêmes conditions, observer deux morphologies distinctes, l'une *belle*, l'autre

*pas belle*, comme illustré Fig.8.4. Ne sont retenus que les substrats qui montrent la croissance de belles fractales régulières.

On définit ainsi un **standard** qui nous permet sans cesse de vérifier la qualité des graphites mais aussi le bon respect du protocole expérimental<sup>1</sup>.

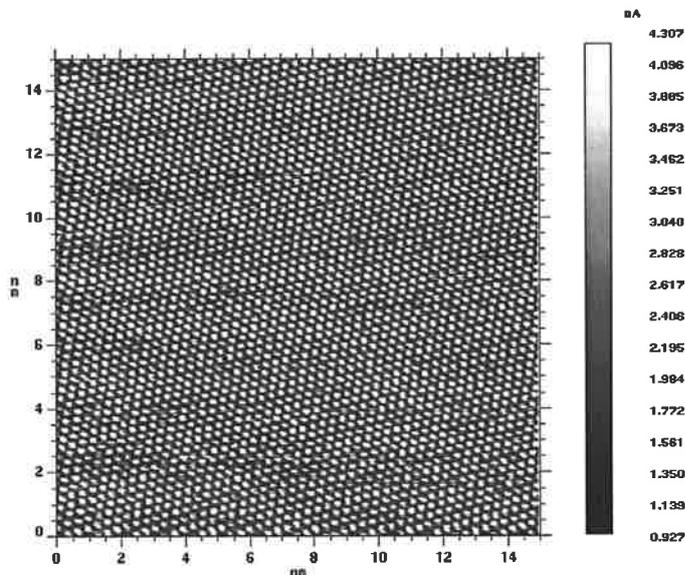


Fig. 8.5 – Graphite standard en STM.

L'outil pour visualiser la qualité des graphites à l'échelle de l'atome est le STM. Dans la Fig.8.5, nous voyons une surface de graphite propre telle que nous la préparons, sur une échelle de  $15\text{ nm} \times 15\text{ nm}$ . On y voit le réseau périodique du graphite à l'échelle atomique mais sur une petite aire.

### 8.1.3 Analyse des surfaces

Après dépôt, les échantillons sont transférés soit sous vide vers le bâti d'étude des surfaces, soit à l'air vers l'un des microscopes électroniques.

Nous utilisons pour l'imagerie des échantillons plusieurs microscopes. Dans le bâti d'étude des surfaces nous disposons d'un microscope en champ proche qui combine trois techniques : microscopie à effet tunnel (STM), à force atomique (AFM) et sa version non-contact. Les microscopes électroniques que nous utilisons sont soit un microscope électronique en transmission conventionnel haute résolution (TEM/HRTEM), soit un microscope électronique à balayage en transmission (STEM), soit un microscope électronique à balayage (MEB). Toutes ces techniques sont complémentaires,

<sup>1</sup>Remarque perfide : on pourrait disserter sur la validité scientifique d'un tel choix tautologique : ne sélectionne-t-on finalement pas que les substrats qui nous donnent toujours les mêmes résultats, pour se prévaloir ensuite de la reproductibilité de ces mêmes résultats ?

aucune n'est universelle. Pour avoir une revue des techniques de microscopie électronique, nous renvoyons le lecteur vers les nombreux ouvrages qui s'y consacrent, par exemple la Ref. [51].

Le bâti d'étude des surfaces comportent plusieurs techniques standards fonctionnant sous ultra-vide. Nous disposons d'un XPS, technique globale d'analyse chimique des surfaces, d'évaporateurs à cellules de Knudsen (argent atomique et antimoine moléculaire), d'un diffractomètre d'électrons lents (LEED) et enfin d'un ensemble de microscopie à champ proche STM/AFM/AFM non-contact commercial. Le transfert vers cette enceinte se fait sous vide moyen ( $\sim 10^{-8}$  mbar) à l'aide d'une enceinte mobile.

## 8.2 Microscopie électronique

### 8.2.1 Schéma du STEM

Revenons un instant sur le microscope le plus utilisé au cours de ce travail, le STEM, acronyme anglais pour Scanning Transmission Electron Microscope. Son principe de fonctionnement est schématisé Fig.8.6.

Dans un STEM, le faisceau d'électron émis par une pointe à émission de champ est collecté et condensé par un système de deux lentilles condenseurs en un pinceau de 5 Å de diamètre. Celui-ci est focalisé sur l'échantillon par la lentille objectif qu'il traverse puis est détecté après sa traversée. Le faisceau transmis sans déviation subit une analyse en énergie par un secteur magnétique pour être détecté par le détecteur de fond clair, qui se trouve du fait de la dispersion magnétique être une barrette CCD. Les électrons incidents sur l'échantillon ayant fortement interagi avec lui sont déviés de l'axe incident. Le détecteur, dit de *fond noir*, en forme d'anneau est chargé de les collecter.

Lorsque la sonde est positionnée sur l'un des trous du substrat, il n'y a pas de signal sur le détecteur de fond noir. Il n'apparaît qu'en présence de matière traversée ce qui explique le terme de *fond noir*, la matière apparaissant en blanc. Le détecteur sur l'axe fonctionne à l'inverse<sup>2</sup>. La présence de matière atténue le faisceau transmis et apparaît de ce fait plus sombre que des zones vides. On appelle ce mode de détection en *fond clair*. Le faisceau d'électron qui a traversé l'échantillon peut perdre une partie de son énergie cinétique par excitations de transitions dans l'échantillon. Il est possible d'effectuer une analyse en énergie cinétique (*E.E.L.S.*). Les spectres obtenus contiennent des informations sur la nature chimique des éléments traversés, et ce, à l'échelle de  $5\text{\AA}$ . Les énergies d'excitation mesurables vont de quelques *eV* (plasmons du solide) à plusieurs *keV* (seuils profonds des éléments). Cette possibilité n'est pas exploitée ici.

On construit l'image pixel par pixel en faisant balayer le faisceau le long de l'échantillon en des positions discrétisées et en enregistrant le signal provenant d'un des détecteurs pour chaque position. Notons d'ores et déjà que la distance entre chaque pixel n'a rien à voir avec la résolution de la technique donnée par la taille de la sonde. On appellera  $a$  la taille d'un pixel et  $\Phi$  la surface transverse apparente de la sonde.

### 8.2.2 Analyse quantitative

Le mode d'imagerie dit de fond noir annulaire à grand angle (HADF) du STEM où seuls les électrons diffusés à grand angle sont détectés permet d'obtenir des informations quantitatives sur l'épaisseur de la couche mince. Dans ce paragraphe, on explique comment obtenir une information topologique à partir de l'image en niveaux de gris. Ce qui suit découle du travail de thèse de C. Mory [52] qui a adapté les calculs de la Réf. [56] à la géométrie du STEM.

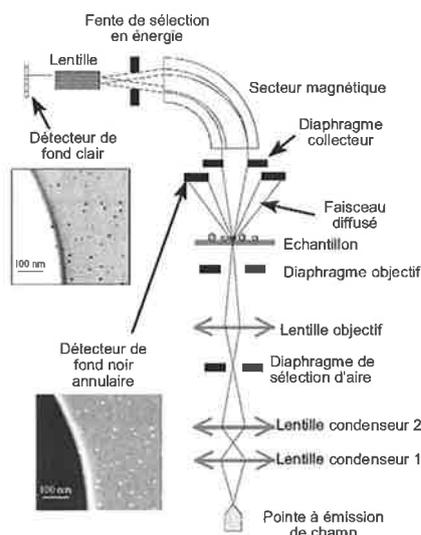


Fig. 8.6 – Schéma de fonctionnement du STEM. Les images en exemple montrent une zone de carbone amorphe trouée ayant reçu des agrégats d'antimoine. En fond noir (resp. fond clair) les particules d'antimoine sont les points clairs (resp. sombres).

<sup>2</sup>La situation est en réalité beaucoup plus complexe. Nous ne nous étendons pas ici sur les différences, le mode d'imagerie en fond clair n'est pas utilisé dans ce travail.

Au point de l'échantillon de coordonnées  $(i, j)$ , on considère que le faisceau d'électron est parallèle, de diamètre  $\Phi$ , qu'il traverse l'échantillon perpendiculairement, que chaque électron ne subit au plus qu'une diffusion. Dans ces conditions de linéarité, le signal  $S(i, j)$  est donné par une simple formule de section efficace :

$$S(i, j) = S_0 + G \sum_k N_k \cdot \sigma_k \cdot I_e \cdot \delta t \quad (8.5)$$

où on a :

- $k$  indexe les éléments constitutifs de l'échantillon,
- $\sigma_k$  est la section efficace de diffusion du faisceau d'électron d'énergie  $100 \text{ keV}$ , dans l'angle solide déterminé par le détecteur HADF, par un atome de l'élément  $k$ ,
- $N_k$  est le nombre total d'atomes  $k$  traversés par le pinceau d'électrons,
- $G$  et  $S_0$  sont des paramètres expérimentaux venant du système de détection et de conversion analogique-digital.  $G$  est son gain et  $S_0$  est le signal de fond en l'absence de courant,
- $I_e$  et  $\delta t$  sont respectivement le courant électronique du faisceau et le temps d'acquisition du signal. Ces paramètres sont isolés dans cette formule afin de souligner la dépendance linéaire du signal avec eux mais il peuvent très bien s'intégrer dans la constante  $G$ , ce que nous faisons dans la suite.

Afin d'alléger ce paragraphe, nous laisserons les généralités pour nous focaliser sur un exemple, celui des dépôts d'agrégats d'antimoine sur du carbone amorphe. Le signal Eq.8.5 se réécrit avec des notations évidentes :

$$\begin{aligned} S &= S_0 + S_C + S_{Sb} \\ &= S_0 + G \cdot N_C \cdot \sigma_C + G \cdot N_{Sb} \cdot \sigma_{Sb} \end{aligned} \quad (8.6)$$

avec <sup>3</sup> :

$$\begin{aligned} S_C(i, j) &= G \cdot N_C(i, j) \cdot \sigma_C & (a) \\ S_{Sb}(i, j) &= G \cdot N_{Sb}(i, j) \cdot \sigma_{Sb} & (b) \end{aligned} \quad (8.7)$$

---

<sup>3</sup>La dépendance des quantités avec le pixel  $(i, j)$  considéré est parfois omise pour ne pas alourdir le discours.

Le nombre  $N_C(i, j)$  d'atomes de carbone traversé par la sonde est supposé constant sur l'image. C'est le volume de substrat traversé par la sonde multiplié par la densité  $\rho_C$  du carbone amorphe. Le volume traversé est le produit de l'épaisseur  $e$  du substrat par le diamètre  $\Phi$  de la sonde (Fig.8.7). L'épaisseur  $e$  du substrat est donnée par le fournisseur mais elle peut être mesurée plus précisément par le signal EELS. Le rapport entre la somme des électrons inélastiques et des électrons élastiques est relié à l'épaisseur traversée et à la section efficace de diffusion inélastique dans l'axe des électrons par une loi de Beer-Lambert. On trouve toujours  $e$  de l'ordre de 30 – 40 nm. Ainsi, on déduit :

$$N_C(i, j) = N_C = e\Phi\rho_C \quad (8.8)$$

ce qui donne numériquement environ 3500 atomes de carbone pour une sonde de 5Å de rayon et un substrat de 35 nm d'épaisseur.

La Fig.8.7 illustre l'origine des différents signaux.

Le signal de fond  $S_0$  s'obtient en moyennant le signal sur les pixels noir.

Après avoir soustrait cette constante à l'image, le signal provenant du substrat de carbone amorphe  $S_C(i, j) = cste = S_C$ , est estimé en moyennant le signal sur des zones vierges de dépôt.

Afin d'éliminer la constante  $G$ , on divise l'équation Eq.8.7(b) par l'équation Eq.8.7(a). On isole  $N_{Sb}$ , et on utilise la formule Eq.8.8 pour  $N_C$  :

$$N_{Sb}(i, j) = e\Phi\rho_C \cdot \frac{S_{Sb}(i, j)}{S_C(i, j)} \cdot \frac{\sigma_C}{\sigma_{Sb}} \quad (8.9)$$

Sous cette forme Eq.8.9, le nombre d'atomes d'antimoine vus par la sonde  $N_{Sb}$  est le produit de trois termes.

1. Le nombre d'atomes de carbone vus par la sonde  $N_C$  qui est tout comme le signal venant du substrat  $S_C$  constant sur tout l'échantillon.
2. Les rapports des signaux  $S_{Sb}/S_C$  venant du substrat et des particules varie sur l'image, mais reste voisin de l'unité.
3. Enfin, le rapport des sections efficaces  $\sigma_C/\sigma_{Sb}$  est petit, de l'ordre de 1/15 (cf. Table 8.10).

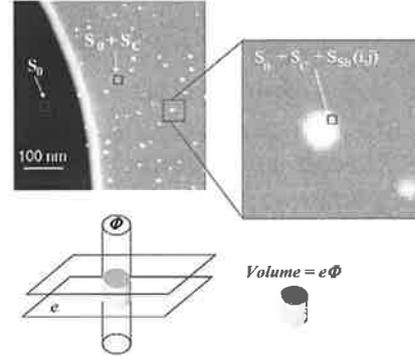


Fig. 8.7 –  $S_0$  est le signal sans courant électronique,  $S_C$  le signal venant du substrat de carbone,  $S_{Sb}$  celui venant des particules d'antimoine.

Cela veut dire qu'il est possible de détecter des petites quantités d'atomes d'antimoine, de l'ordre de  $N_{Sb} \sim N_C/15$ , ce qui donne environ 200 atomes. Ce raisonnement très grossier est basé sur le fait général que la section efficace de diffusion élastique varie comme  $Z^{4/3}$  [52] de l'atome diffusant, ce qui rend les espèces lourdes faciles à détecter sur des substrats légers comme l'est le carbone. Cette propriété caractéristique du mode d'imagerie HADF s'appelle le contraste de  $Z$ . Poussée à sa limite, cette caractéristique a permis la détection d'un atome unique d'uranium ( $Z = 92$ ) dans du carbone.

Pour transformer l'image sans fond en image en nombre d'atomes vus par la sonde, il suffit donc de la multiplier par le coefficient multiplicatif  $\frac{e\Phi\rho_C\sigma_C}{S_C\sigma_{Sb}}$  où tous les paramètres sont connus. Les sections efficaces  $\sigma_C$  et  $\sigma_{Sb}$  sont tabulées Tab.8.10, nous les redonnons ici pour quelques éléments :

Élément	Carbone $C$	Antimoine $Sb$	Tellure $Te$	Argent $Ag$
Masse molaire ( $g.mol^{-1}$ )	12,0	121,75	127,6	107,9
Numéro atomique $Z$	6	51	52	47
Masse volumique ( $g.cm^{-3}$ )	2,62	6,62	6,24	10,49
Densité $\rho$ ( $atomes.nm^{-3}$ )	131,44	33,55	33,97	17,09
Section efficace $\sigma_i$ ( $\times 10^{20}cm^2$ )	82,5	1223,0	1288,0	*

(8.10)

Notons que la taille de la sonde  $\Phi$  entre explicitement en jeu dans l'équation Eq.8.9. Outre le fait qu'elle fluctue d'un jour à l'autre selon les réglages du microscope, cela pose un problème fondamental si l'on veut déterminer le nombre d'atomes total d'une particule qu'on identifie sur l'échantillon. Pour ce faire, on est tenté de sommer sur tous les pixels  $(i, j)$  de la particule la quantité  $N_{Sb}(i, j)$  ainsi déterminée, ce qui est une erreur. Suivant la taille de la sonde comparée à la largeur d'un pixel, on peut compter trop ou pas assez d'atomes. Si la sonde est plus large que la distance entre pixels, on compte plusieurs fois les mêmes atomes pour deux pixels adjacents, alors qu'à l'inverse on en rate si la sonde est plus petite que la distance inter-pixel (voir Fig.8.8).

Une des manières de se tirer de ce mauvais pas est d'exprimer la carte de l'épaisseur locale d'antimoine  $h_{Sb}(i, j)$  en écrivant que le nombre d'atomes d'antimoine vus par la sonde  $N_{Sb}(i, j)$  est lui-même le produit de la densité de l'antimoine  $\rho_{Sb}$  par le diamètre du faisceau  $\Phi$  comme illustré Fig.8.8 :

$$N_{Sb}(i, j) = h_{Sb}(i, j) \cdot \Phi \cdot \rho_{Sb}$$

En remplaçant cette équation dans l'Eq.8.9, la taille de la sonde  $\Phi$  se simplifie et on obtient :

$$h_{Sb}(i, j) = e \cdot \frac{\rho_C}{\rho_{Sb}} \cdot \frac{S_{Sb}(i, j)}{S_C} \cdot \frac{\sigma_C}{\sigma_{Sb}} \quad (8.11)$$

Cette fois, ne subsistent que des paramètres moins fluctuants.

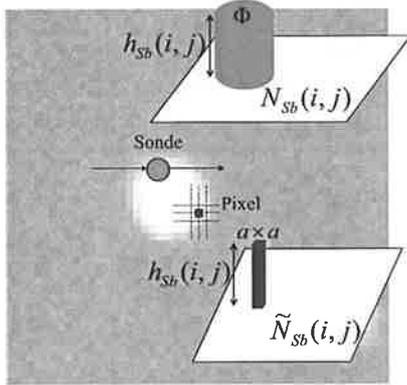


Fig. 8.8 -  $N_{Sb}(i,j)$  Eq.8.9 donne le nombre d'atomes d'antimoine vus par la sonde,  $\tilde{N}_{Sb}(i,j)$  Eq.8.12 ceux contenus sous un pixel.

Muni cette fois de la carte de l'épaisseur locale d'antimoine  $h_{Sb}(i,j)$ , rien n'empêche de déterminer le nombre d'atomes  $\tilde{N}_{Sb}(i,j)$  contenu dans une colonne parallélépipédique de hauteur  $h_{Sb}(i,j)$  et de base carrée ayant exactement le côté égal à la taille  $a$  d'un pixel avec la formule :

$$\tilde{N}_{Sb}(i,j) = a^2 \rho_{Sb} \cdot h_{Sb}(i,j)$$

En multipliant l'équation Eq.8.11 de part et d'autre par  $a^2 \rho_{Sb}$ , on reconnaît à gauche  $\tilde{N}_{Sb}(i,j)$  et on obtient après simplification :

$$\tilde{N}_{Sb}(i,j) = e \cdot a^2 \rho_C \cdot \frac{S_{Sb}(i,j)}{S_C} \cdot \frac{\sigma_C}{\sigma_{Sb}} \quad (8.12)$$

qui n'est rien d'autre que l'équation Eq.8.9 où on a remplacé la taille de la sonde  $\Phi$  par la surface  $a^2$  d'un pixel. Cette image est celle qui contient pour chaque pixel l'information du nombre d'atomes d'antimoine contenus dans le parallélépipède rectangle sous le pixel. Cette fois, il est possible d'intégrer sur une particule identifiée ce nombre d'atomes modifié  $\tilde{N}_{Sb}(i,j)$  pour obtenir son nombre total d'atomes.

Cette longue démonstration permet de s'assurer de la proportionnalité entre  $S_{Sb}$  et  $N_{Sb}$ . Il y a une méthode plus directe de déterminer la constante de proportionnalité. Une fois le fond constant  $S_0 + S_C$  soustrait, on peut faire la supposition que l'ensemble du signal restant correspond exactement à la couverture de matériau déposé. On intègre ce signal sans fond total qu'on appelle  $S_{tot}$  :

$$S_{tot} = \sum_{(i,j)} S_{Sb}(i,j) \quad (8.13)$$

on connaît par ailleurs la quantité d'atomes déposés sur l'image  $N_{tot}$ , à l'aide de la couverture. Le coefficient de proportionnalité est simplement  $N_{tot}/S_{tot}$ . L'équation Eq.8.12 se réécrit alors :

$$\tilde{N}_{Sb}(i,j) = \frac{N_{tot}}{S_{tot}} \cdot S_{Sb}(i,j) \quad (8.14)$$

ou pour la hauteur  $h_{Sb}$  :

$$h_{Sb}(i,j) = a^2 \rho_{Sb} \frac{N_{tot}}{S_{tot}} \cdot S_{Sb}(i,j) \quad (8.15)$$

C'est cette dernière méthode qui s'avère de loin la plus rapide.

***IMPORTANT***

Nous avons vérifié que cette méthode rapide Eq.8.14 confrontée à la méthode faisant appel aux sections efficaces Eq.8.12 tabulées donnaient des résultats en tous points comparables. Cela montre d'une part la validité de la méthode et d'autre part qu'il est raisonnable de penser que les agrégats incidents sur les substrats de carbone amorphe s'y collent à 100%.

Nous supposons que ce taux de collage est identique sur le graphite.

# Chapitre 9

## Modèles - Théorie

### 9.1 Schéma de nucléation-croissance

Depuis des décennies que la physique de la croissance des couches minces existe, les physiciens ont élaboré une vision schématique des processus élémentaires se déroulant lors du dépôt d'atomes. Cette vision est générale à beaucoup de systèmes et permet d'expliquer en peu de concepts un très grand nombre d'observations. La théorie de nucléation-croissance allie de nombreux domaines de la physico-chimie, thermodynamique, cinétique, dynamique, elle fait l'objet de nombreux ouvrages [70] et de publications [57, 58]. Le sujet est vaste et ce manuscrit ne prétend en rien être exhaustif. Donnons modestement ici un digest reprenant les seuls éléments qui nous intéressent.

Entre le moment où les premiers atomes sont déposés et celui où l'échantillon est observé - instant où ce qu'il y a sur la surface est réputé stable (*i.e.* figé, immobile), trois phases se succèdent dans un ordre chronologique. Elles sont illustrées dans la Fig.9.1.

Tout d'abord, il y a une phase de **dépôt-diffusion**. Les atomes sont déposés à des positions aléatoires de la surface suivant une répartition uniforme. Dès qu'il est déposé, chaque atome (nommé dans ce cas *adatome*) se met à migrer sur le substrat suivant un mouvement Brownien de diffusion.

Ce mouvement de migration des monomères cesse dès lors que des germes stables, c'est-à-dire immobiles et indissociables, se créent sur le substrat. On entre dans la deuxième phase dite de **nucléation**. Deux possibilités existent pour créer un germe. Lorsque la densité du gaz bidimensionnel d'atomes en mouvement atteint une *certaine* densité, des collisions entre adatoms se produisent. Les dimères ainsi formés voient leur coefficient de diffusion considérablement réduit, voire s'annuler. L'énergie de formation de la molécule est évacuée dans le substrat qui joue le rôle de thermostat. Le dimère est alors stable vis à vis de la dissociation et immobile, c'est un germe de nucléation. L'autre moyen de stabiliser un monomère est qu'il rencontre un défaut. Ce dernier peut-être de nature très variée mais représente toujours un

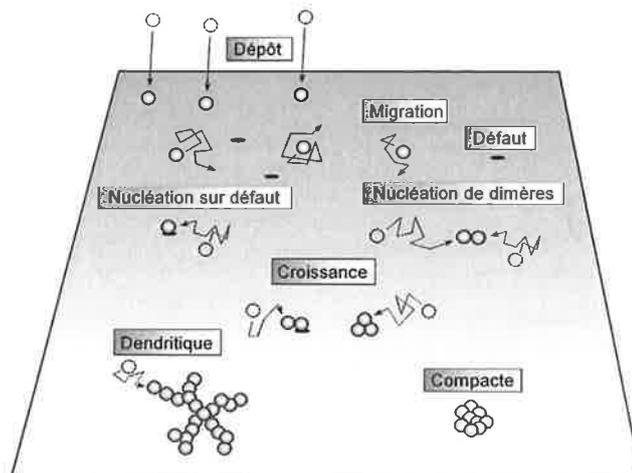


Fig. 9.1 – Vision schématique du dépôt d'atomes ou d'agrégats, les *monomères*. Les monomères sont déposés en des positions aléatoires, migrent, nucléent en rencontrant un autre monomère ou un défaut. La croissance des îlots est compacte ou dendritique.

minimum de potentiel sur le substrat : lacunes (atomes de la surface manquants), crans (atomes de la surface en excès), marches, impuretés, les possibilités sont infinies... L'atome peut également trouver un germe déjà formé qui joue pour lui le rôle de défaut.

On entre ensuite dans la phase de **croissance** où les atomes qui continuent de migrer vont s'aggréger sur les germes stables. Les germes sur lesquels se sont aggrégés d'autres adatoms forment des entités à part entière appelées *îlots* ou *amas*. La grande variété des situations expérimentales rencontrées peut faire qu'un de ces phénomènes soit absent ou domine les autres, conduisant à une grande diversité de résultats observés.

Les paramètres de contrôle sur lesquels l'expérimentateur a une influence sont donc : la couverture (quantité d'atomes déposés par unité de surface), le flux de dépôt, égale à la couverture divisée par le temps de dépôt, la température du substrat qui influe sur le coefficient de diffusion et la densité surfacique de défauts et leur nature (dans la mesure où l'on a un contrôle sur eux). La démarche expérimentale usuelle est d'observer les échantillons en ne faisant varier qu'un des paramètres de contrôle, couverture, flux, température ou état de la surface.

Le dépôt d'agrégats est un domaine de recherche plus récent. Il n'a vraiment pris son essor que grâce au développement de sources stables et bien caractérisées au milieu des années 1980. L'agrégat possède parfois des propriétés spécifiques de magnétisme, réactivité ou de structure électronique... Elles sont étudiées en jet libre et bien connues par ailleurs qu'on transfère parfois à la couche mince [59]. Cependant, les agrégats migrent sur les surfaces, ce qui a pour effet de brouiller

le schéma simple de l'effet mémoire. Le travail en aval d'identification des processus élémentaires ayant lieu lors d'un dépôt d'agrégats n'a finalement que peu été abordé. Pour rendre compte de la diffusion des agrégats, le schéma atomistique simple de nucléation-croissance a été intégralement transposé au cas des agrégats. Les monomères qui étaient les atomes auparavant sont devenus des agrégats envisagés maintenant comme des super-atomes. Les phases de dépôt, diffusion, nucléation et croissance se succèdent comme dans le cas atomique mais cette fois, la brique élémentaire est l'agrégat.

## 9.2 Lois d'échelle

Dans cette partie, les agrégats sont considérés comme des super-atomes, qui sont donc les monomères qu'on dépose, tous de même taille, qui nucléent de deux manières différentes. La première manière est en trouvant un défaut de la surface qui les immobilisent irréversiblement, ce qu'on appelle dans la suite **nucléation hétérogène**. L'autre manière est en trouvant un autre monomère. Dans ce cas, le dimère formé est réputé stable vis à vis de la dissociation et immobile, ou du moins à la mobilité considérablement réduite. On appellera cette situation **nucléation homogène**.

### 9.2.1 Nucléation

Dans la phase de nucléation, la densité d'îlots croît linéairement avec la couverture. Le taux de nucléation (la pente) varie avec le flux de dépôt de monomères que nous noterons  $F_1$  d'une manière générique, qu'il s'agisse d'un flux d'atomes ou d'un flux d'agrégats considérés comme des super-atomes. Dans le cas d'une nucléation hétérogène, ce taux est proportionnel à  $F_1$  alors qu'il varie en  $F_1^2$  dans le cas d'une nucléation homogène. C'est ce qui est habituellement fait pour discriminer entre les deux hypothèses. Cette méthode n'est pas applicable dans notre cas.

### 9.2.2 Lois de nucléation de monomères

Dans le cas de dépôts d'agrégats sur du graphite, le régime de nucléation dans lequel la densité d'îlots observée croît avec la couverture nous est expérimentalement inaccessible. Dans notre gamme de couverture étudiée, la densité d'îlots ne varie pas avec la couverture et égale toujours la densité d'îlots à saturation  $N_s$  donnée dans la Table 12.1 du Chap.12.2.1. Comme la méthode classique d'étude du taux de nucléation avec le flux de dépôt est inexploitable, nous devons nous tourner vers la deuxième observable disponible, la densité d'îlots à saturation. Nous n'avons pas observé de variation avec le flux de dépôt, néanmoins, la barre d'erreur est grande sur cette observable et ouvre la porte à une variation faible.

Revenons maintenant à ce que donnent les modèles pour le dépôt de monomères. Pour une nucléation sur défauts,  $N_s$  ne varie pas avec le flux et est égale à la densité surfacique de défauts [68]. C'est ce vers quoi nos premières observations nous conduisent, nous le verrons.

Dans le cas d'une nucléation homogène,  $N_s$  varie avec  $F_1$  suivant une loi de puissance qui s'écrit :

$$N_s \sim \left(\frac{F_1}{D_1}\right)^\beta \quad (9.1)$$

Pour une croissance  $2D$  compacte, on a [69]  $\beta = 1/3$  soit :

$$N_s \sim (F_1/D_1)^{1/3} \quad (9.2)$$

Dans le cas d'une croissance dendritique cette formule se réécrit plus précisément [70, 71] :

$$N_s \sim (F_1/D_1)^{\frac{2}{4+D_f}} \quad (9.3)$$

où  $D_f$  est la dimension fractale des îlots. Par exemple, si  $D_f = 1,7$ , alors on a  $\beta \simeq 0,35$ .

Pour une croissance  $3D$ , il a été proposé [68] la formule :

$$N_s \sim (F_1/D_1)^{2/7} \quad (9.4)$$

la valeur  $2/7 \simeq 0,29$ .

En résumé, dans le cas de la nucléation homogène, la densité d'îlots à saturation varie avec une puissance du flux qui suivant les modèles, se situe aux alentours de 0,30. Ces modèles supposent que le germe stable est le dimère, c'est-à-dire que le monomère migre mais que deux monomères qui se rencontrent s'arrêtent.

La Ref. [68] donne une généralisation au cas où le  $i$ -mère est autorisé à migrer, c'est-à-dire quand le germe stable est formé de l'agrégation non pas de 2 mais de  $(i + 1)$  monomères :

$$N_s \sim (F_1/D_1)^{\frac{2i}{2i+5}} \quad (9.5)$$

Dans ce dernier cas, la puissance  $\beta = 2i/(2i + 5)$  peut s'écarter notablement de la valeur 0,30 et tend même vers 1 quand  $i$  tend vers l'infini, c'est-à-dire quand on autorise les agrégats d'agrégats à diffuser.

### 9.2.3 Adaptation aux agrégats

L'adaptation de ce modèle aux agrégats où l'on suppose que le monomère est l'agrégat de taille  $n$  lui-même, est presque immédiate. Pour transposer ce modèle atomiste aux dépôts d'agrégats, il suffit alors de remplacer le flux  $F_1$  par le flux  $F_n$

d'agrégats et le coefficient de diffusion du monomère  $D_1$  par le coefficient  $D_n$  de l'agrégat de taille  $n$ .

Trivialement, nous avons  $F_n = F_0/n$  où  $F_0$  est le flux d'atomes d'antimoine évalué par la balance à quartz.

La variation du coefficient de diffusion  $D_n$  avec la taille  $n$  de l'agrégat est plus délicate à estimer. Très peu d'expérience l'ont mesuré et encore moins en donne une loi de variation [72]. Théoriquement, plus de travaux ont été menés [73, 74, 75]. Tous les modèles s'accordent sur une décroissance du coefficient de diffusion avec la taille suivant une loi de puissance :  $D_n = D/n^\alpha$  où  $D$  est une constante phénoménologique et où  $1.5 \leq \alpha \leq 2.1$  [75].

En effectuant ces deux substitutions, l'équation Eq.9.1 devient :

$$N_s(n) \sim \left( \frac{F_n}{D_n} \right)^\beta = n^{\beta(\alpha-1)} \left( \frac{F_0}{D} \right)^\beta \quad (9.6)$$

Nous voyons que dans le modèle de nucléation homogène d'agrégats considérés comme des super-atomes, la densité d'îlots à saturation varie comme la puissance  $\beta(\alpha - 1)$  de  $n$ . Dans l'état actuel de la littérature, la puissance  $\beta$  est comprise entre 0,3 et 1 tandis que  $\alpha$  varie entre 1,5 et 2,1. Cela donne une loi d'échelle en  $N_s(n) \simeq n^\gamma$  avec  $0,15 < \gamma < 1,1$ . Dans la suite, nous testerons cette loi en faisant varier  $n$  et  $F_0$  indépendamment.



# Chapitre 10

## Croissance des îlots

### 10.1 Croissance compacte - Antimoine sur carbone amorphe

#### 10.1.1 Images globales

Nos premières expériences de dépôts ont fait varier la taille moyenne des agrégats  $\langle n \rangle$  en laissant les autres paramètres, principalement la couverture, fixes [60]. La source d'agrégats est réglée en visualisant le spectre de masses. Une fois la source stabilisée, nous éteignons le spectromètre de masses à temps de vol (laser et H.T.) et nous mesurons son débit à l'aide de la balance à quartz amovible. La couverture désirée d'environ une mono-couche détermine le temps de dépôt, lui-même de l'ordre de quelques minutes. Nous plaçons enfin l'échantillon dans la chambre puis l'exposons au jet d'agrégats neutre pendant le temps désiré. L'échantillon est observé dans le STEM en mode HADF après son transfert à l'air. Nous avons fait varier la taille moyenne des agrégats déposés entre 4 et 2 200 atomes pour une couverture fixée à 0,5 MC.

Les images enregistrées sont traitées quantitativement (*cf* Chap.8.2.2) afin d'en extraire le nombre d'atomes contenu dans chaque particule que l'on peut identifier sur l'image. Avec la liste des nombres d'atomes, on construit des histogrammes de taille. La Fig.10.1 donne les principales observations de cette première série d'expériences, images à gauche, histogrammes à droite.

Sur la Fig.10.1 à gauche sont représentées quatre exemples d'images de microscopie électronique de dépôts d'agrégats d'antimoine de taille variable  $\langle n \rangle$  indiquées en dessous de l'image. À droite, sont donnés les histogrammes de taille issus des mesures en fonction de la taille moyenne des agrégats déposés qui est rappelée sur la droite. Ces histogrammes donnent le nombre de particules de taille  $n$  en fonction de  $n^{1/3}$  quantité proportionnelle au rayon de la particule. Sur les histogrammes de taille, un trait horizontal représente la largeur à mi-hauteur du spectre de masses des agrégats déposés à titre de comparaison.

Si les agrégats restaient immobiles là où ils sont déposés, le spectre de masses et l'histogramme de tailles devraient être identiques et le trait devrait donner la largeur de l'histogramme de taille. Ce n'est pas le cas du tout. Les histogrammes sont déplacés plus ou moins largement vers les grandes tailles par rapport aux spectres de masses correspondants.

Force est de constater que les agrégats déposés ont migré sur le substrat et se sont agglomérés pour former des particules plus grosses.

La situation pour  $\langle n \rangle = 4$  est celle qu'on obtiendrait en employant classiquement des méthodes d'évaporation atomique de type MBE. Dans ce cas, l'histogramme est le plus large de tous les cas de dépôts d'agrégats. Si le but avait été d'obtenir des particules sur le substrat aussi proches que possible du spectre de masses, c'est la réalisation la plus mauvaise qui soit.

Nous observons un effet de taille <sup>1</sup>. Dans la gamme de taille allant de  $\langle n \rangle = 4$  à  $\langle n \rangle = 330$ , l'histogramme de tailles des particules s'affine, sa valeur moyenne décroît quand la taille des agrégats déposés croît. Puisque la migration des agrégats décroît quand  $n$  croît, l'histogramme de tailles des particules observées se met à ressembler de plus en plus au spectre de masses. La transition n'est cependant douce, l'effet mémoire n'est pas total. On obtient des particules en général plus grosses que ce

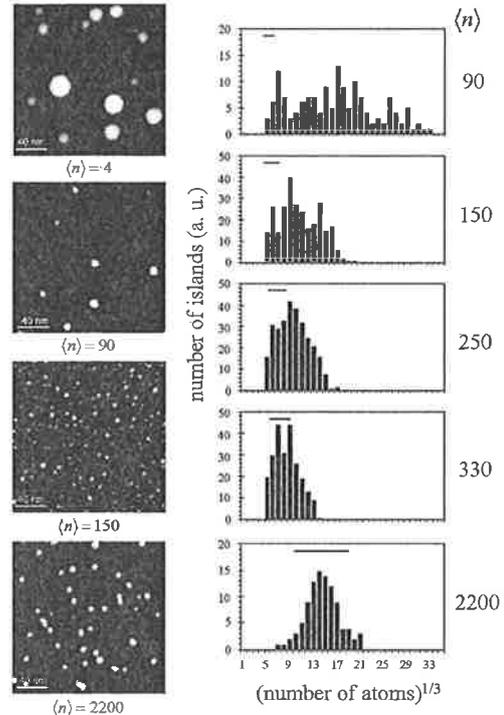


Fig. 10.1 – À gauche : images STEM de dépôts d'agrégats pour des tailles moyennes croissantes d'agrégats déposés. À droite : histogrammes de taille en fonction de  $n^{1/3}$ . Le trait horizontal représente la largeur à mi-hauteur des spectres de masses.

<sup>1</sup>Tout ceci n'est valable que pour l'antimoine, pour ce substrat et dans cette gamme de taille d'agrégats déposés.

qu'on a déposé qui sont l'amas de plusieurs agrégats. On n'obtient pas non plus ce qu'on aurait eu avec une évaporation atomique (de  $Sb_4$  pour l'antimoine). En caricaturant, le dépôt se souvient qu'il a été fabriqué à partir d'agrégats, mais il se souvient plus ou moins à partir desquels il a été fait.

La taille moyenne  $\langle n \rangle = 330$  semble représenter dans cette étude un minimum. Pour cette taille moyenne d'agrégats déposés, l'histogramme des tailles et le spectre de masses coïncident (presque). Pour des tailles plus grandes, la valeur moyenne de l'histogramme ainsi que sa largeur recroissent [60]. L'égalité entre l'histogramme de tailles et le spectre de masses pour des agrégats déposés plus grands est, à ce stade de l'étude, une signature de l'absence de migration.

Pour des agrégats de taille moyenne  $\langle n \rangle = 2\,200$  atomes, il semblerait qu'il y ait identité parfaite entre le spectre de masses et l'histogramme de tailles. On pourrait conclure hâtivement de cette identité que cette taille d'agrégats d'antimoine ne migre pas sur le carbone amorphe. En fait, le fait que l'axe des abscisses soit un axe en  $n^{1/3}$  masque un effet fin. Nous montrons au chapitre suivant qu'il y a quand même migration d'agrégats si gros.

### 10.1.2 Image d'un détail

Le dépôt d'agrégats d'une taille plus grande que 330 atomes ne doit donc pas être entaché d'effets de migration. Comme les spectres de masses débordent toujours vers les petites tailles - qui, elles, migrent - la simple étude des histogrammes de tailles peut ne pas être concluante. C'est pourquoi nous nous focalisons ici sur le dépôt de très gros agrégats d'une taille moyenne  $\langle n \rangle = 2\,200$  qui est selon cette discussion, la réalisation parfaite du dépôt à effet mémoire total.

*On doit avoir sur le substrat pour ces agrégats déposés ce qu'il y a dans le jet.*

L'examen du spectre et de l'histogramme n'est pas concluante. Cette vision schématique de l'absence de migration des agrégats se trouve déstabilisée par l'image de la Fig.10.2.

La Fig.10.2(A) est une image STEM  $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$  d'un dépôt d'agrégats d'antimoine de taille moyenne  $\langle n \rangle = 2\,200$ . En (B) se trouve un grossissement de l'image (A) autour d'un amas particulier dont on peut imaginer qu'il soit formé de sept particules sphériques accolés les unes aux autres. Le dépouillement quantitatif de cette image permet de déterminer le nombre d'atomes constituant chaque sphère. Cet amas est représenté en (C) d'une manière artistique avec le nombre d'atomes correspondant à côté de chaque sphère.

La taille respective de chaque sphère comprise entre 700 et 3 700 atomes de cet amas particulier permet de penser que ces sept particules sphériques faisaient partie du jet. Sa présence est perturbante. Comment ces sept agrégats se sont-ils retrouvés collés les uns aux autres ? Les sept agrégats ont-ils migré sur le substrat pour se

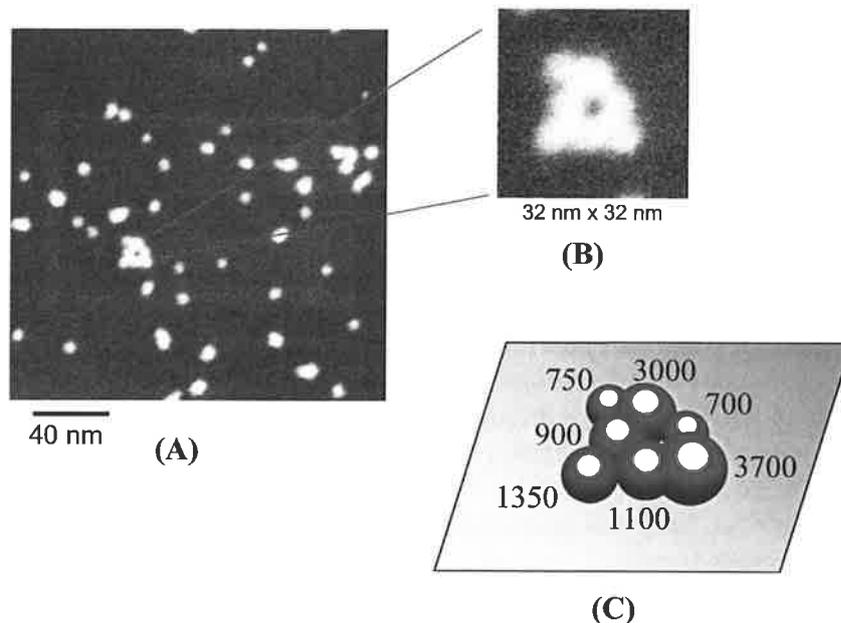


Fig. 10.2 – (A) Image STEM d'un dépôt de  $0,5 MC$  d'agrégats de taille moyenne  $\langle n \rangle = 2200$ . (B) Grossissement autour de l'amas central. (C) Représentation artistique de cet amas.

coller entre eux alors que de si gros agrégats doivent migrer très difficilement voire pas du tout ?

L'autre idée est qu'il s'agisse d'une fluctuation statistique du dépôt aléatoire. Les agrégats se sont retrouvés déposés les uns à côté des autres par hasard, au gré des arrivées aléatoires des agrégats sur le substrat ce qui s'appelle des collisions frontales.

### 10.1.3 Collisions frontales

Afin de tester cette hypothèse, nous avons effectué une simulation de dépôt aléatoire pour la comparer à l'image expérimentale, illustrée dans la Fig.10.3. Nous avons d'une part une image expérimentale  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ . Pour une telle surface imagée et pour une couverture de  $0,5 MC$ , le nombre d'atomes déposés est de  $1,3 \cdot 10^6$  atomes, soit 595 agrégats de 2200 atomes. Dans la simulation, nous avons donc à placer en des positions aléatoirement choisies de l'image couvrant la même surface le même nombre d'objets qui simuleront les agrégats déposés. Dans la simulation, les agrégats sont supposés avoir tous la même taille et sont modélisés par une forme hémisphérique, ce qui donne des demi-sphères de  $3,1 \text{ nm}$  de rayon. Lorsqu'il y a recouvrement entre deux demi-sphères déposés, nous additionnons les contributions de chacune. Le résultat d'une telle simulation est visible Fig.10.3 (B). Cette image a été traitée quantitativement pour déterminer l'histogramme de tailles des particules

## 10.1. CROISSANCE COMPACTE - ANTIMOINE SUR CARBONE AMORPHE<sup>89</sup>

déposées, qui est donné dans la figure en (C).

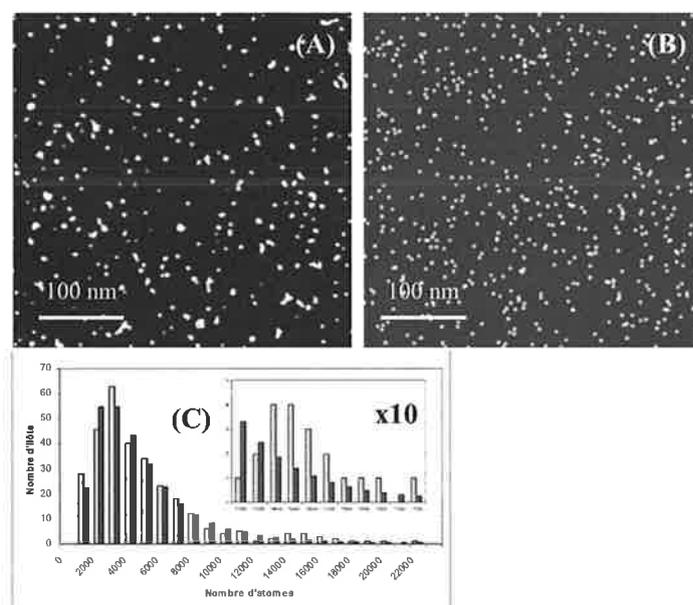


Fig. 10.3 – (A) Image STEM  $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$  d'un dépôt de  $0,5\text{ MC}$  d'agrégats de taille moyenne  $2\,200$  atomes (B) Dépôt aléatoire de  $595$  particules de  $2\,200$  atomes ( $r = 3,1\text{ nm}$ ) (C) Histogramme de tailles de l'image A. Ajustement par une loi log-normale. Encart : grossissement de la deuxième bosse aux grandes tailles

La comparaison visuelle entre les deux images montre des différences. Afin d'être quantitatif, comparons le nombre d'îlots par unité de surface entre l'image simulée et l'expérience. Pour  $595$  agrégats déposés des deux côtés, nous dénombrons  $475$  îlots dans la simulation et  $298$  îlots dans l'image de STEM (c'est cette différence de densité qui se voit à l'oeil). Dans la simulation, la majorité des agrégats se retrouvent seuls, là où ils ont été déposés. La présence d'amas plus gros s'explique par les recouvrements des disques lors du dépôt aléatoire, ce que nous appelons des collisions frontales. Leur nombre est faible, *i.e.*  $93$ . L'historgramme de taille des particules dans la simulation est extrêmement simple (inutile à représenter) :  $502$  monomères,  $72$  dimères,  $16$  trimères,  $3$  tétramères et  $2$  pentamères. Il y a quand même un nombre non négligeable de grand agrégats d'agrégats dû aux collisions frontales, mais pas d'amas de  $7$  agrégats. L'historgramme de taille issu de l'image expérimentale est plus riche. C'est un histogramme à deux bosses, la première piquée sur la gamme  $2\,000 - 3\,000$  atomes, la deuxième vers  $15\,000$  atomes. Un ajustement par une loi log-normale de la première bosse donne la valeur moyenne de la distribution à  $4\,840$  atomes pour un maximum à  $2\,050$  atomes<sup>2</sup>. Or, la taille moyenne des agrégats déposés

<sup>2</sup>Il faut une nouvelle fois rappeler que pour une loi Log-Normale, la valeur la plus probable

a été déterminée par l'ajustement du spectre de masse par une loi Log-Normale qui donne très précisément une moyenne de  $\langle n \rangle = 2\,220$  (on disait jusque là 2 200) pour un maximum à  $P = 1\,370$  atomes. On attribue donc cette bosse de l'histogramme aux agrégats venants du jet, qui se déposent sur le substrat, migrent, s'aggrègent deux par deux pour s'arrêter de bouger. Que la taille moyenne des particules observées soit grossièrement deux fois la taille moyenne des agrégats déposés suggère fortement cette interprétation, c'est-à-dire une nucléation homogène des agrégats. Autrement dit, 2 200 atomes bougent,  $2 \times 2\,200 = 4\,400$  atomes sont stables et immobiles. Ou encore l'histogramme de taille des particules est deux fois le spectre de masses. On peut également raisonner sur les agrégats les plus nombreux et s'intéresser au maximum de la distribution. Dans le jet, ils font 1 370 atomes, sur la surface les particules les plus probables font 2 050 atomes. La conclusion est identique, nous sommes en présence de la réalisation parfaite de la nucléation homogène.

L'histogramme de tailles (encart de la Fig.10.3(C)) de l'image STEM en (A) présente une deuxième bosse. Cette caractéristique mérite d'être commentée même si elle ne concerne qu'une vingtaine d'îlots de l'image. La deuxième bosse, piquée aux alentours de 15 000 atomes, provient nécessairement de l'agglomération de plus de deux agrégats entre eux. Très grossièrement, il en faut même en moyenne sept pour former ces particules ( $7 \times 2\,200 = 15\,400$ ). Ces plus gros amas sont particuliers dans l'image STEM ; on les identifie aisément, ce sont ceux qui n'ont pas une forme compacte hémisphérique. Nous rejetons le fait que des dimères, trimères, etc. d'agrégats aussi gros continuent de diffuser sur le substrat de carbone. Pourquoi le ferait-ils alors que nous venons de voir que les autres dimères s'arrêtent ?

Nous pensons que ces grands amas viennent d'une migration particulièrement rapide des agrégats déposés le long de canaux particuliers des substrats de carbone amorphe. Probablement des zones à la cristallographie différente qui guident les agrégats vers l'endroit où tous vont se coller les uns aux autres. Cette idée explique le super amas à 7 agrégats de la Fig.10.2.

#### 10.1.4 Conclusion

Tout cela nous introduit deux notions supplémentaires, la reconstruction et l'influence du substrat sur la diffusion. Les amas d'agrégat appartenant à la deuxième bosse de l'histogramme de la Fig.10.3(C) n'ont pas une forme compacte, ils ne sont pas à l'équilibre. La raison en est que nous avons jusque là négligé ce que nous appelons dans la suite le temps de reconstruction ou de relaxation. Lorsque deux agrégats se collent entre eux sur le substrat, ou bien lorsqu'un agrégat rencontre une particule déjà formée, le temps mis pour former une nouvelle particule sphérique n'est pas nul, et il n'est pas toujours négligeable face aux autres temps. Tout autre processus ayant sa propre constante de temps du même ordre de grandeur

---

Eq.8.4 est inférieur à la valeur moyenne de la distribution Eq.8.2.

peut perturber cette relaxation. En particulier, l'arrivée d'un troisième agrégat sur la particule en reconstruction peut jouer ce rôle. Si le temps de reconstruction est négligeable devant l'intervalle de temps d'arrivée d'un autre agrégat, on assiste à une croissance compacte des particules. Elles ont le temps de relaxer avant qu'arrive un autre agrégat. C'est le cas pour des tailles jusqu'à plusieurs centaines d'atomes. Si le temps de reconstruction n'est pas négligeable, alors la croissance des particules est perturbée. On observe alors des formes pas totalement relaxées. C'est ce qu'il se passe pour les gros agrégats déposés et les particules de plusieurs milliers d'atomes considérés dans ce chapitre. Le temps de reconstruction croît avec la taille des agrégats déposés, c'est cette dépendance qui est mise en évidence ici.

## 10.2 Croissance dendritique - Antimoine sur graphite

L'intervalle de temps entre deux arrivées d'un agrégat dépend du substrat. Plus la diffusion est rapide, plus ce temps diminue. La reconstruction en elle-même dépend peu du substrat. Nous venons de voir que l'un et l'autre de ces processus avait un temps caractéristique proche pour le carbone amorphe et pour des tailles d'agrégats de quelques milliers d'atomes. Pour un substrat sur lequel la diffusion est attendue plus grande, le graphite, on peut s'attendre à baisser le temps d'arrivée, à reconstruction égale, et à faire croître des amas non-relaxés, très loin de l'équilibre.

### 10.2.1 Premiers contacts

Nous nous intéressons dans la suite au cas des agrégats d'antimoine sur des surfaces de graphite. Le choix du graphite comme autre substrat se justifie par le fait que les processus de migration sont attendus notablement plus importants. C'est le super-amas du Chap.10.1.2 précédent qui nous incite à ce choix du substrat.

La première expérience est de déposer des agrégats d'une taille moyenne de 500 atomes pour une couverture de 1 *MC*. Nous avons effectué deux dépôts séparément dans les mêmes conditions et avons observé les graphites, d'un côté avec l'AFM en mode non-contact et de l'autre avec le STEM après préparation de grilles de microscopie. La Fig.10.4 montre deux images typiques ainsi obtenues. L'image AFM est faite juste après le dépôt en maintenant les conditions de vide. L'image STEM est prise quelques jours après le dépôt et remise à l'air de l'échantillon. Ces images montrent d'une part des structures fortement ramifiées qui vont nous occuper largement, et d'autre part que le passage à l'air n'est pas responsable des morphologies observées.

Contrairement au cas du carbone amorphe sur lequel les amas sont compacts, les îlots sur le graphite sont très ramifiés. On assiste à une croissance dendritique des

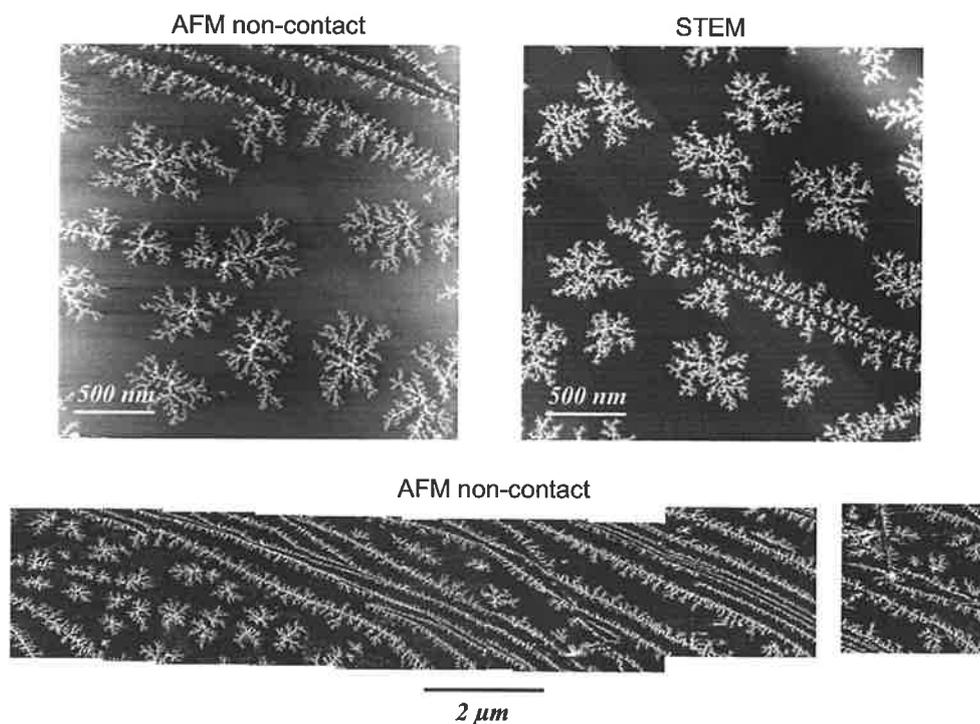


Fig. 10.4 – Dépôt d'agrégats de 500 atomes en moyenne pour une couverture de 1 *MC* sur graphite imagé en haut à gauche avec un AFM en mode non-contact et en haut à droite un STEM. En bas : juxtaposition de 11 images AFM non-contact couvrant une bande de  $16 \mu m \times 2,5 \mu m$  de la surface.

flots pour laquelle des bras poussent autour d'un noyau central, puis des bras sur ces bras et ainsi de suite. On appellera également ces flots des *dendrites*.

La très grande diffusion des agrégats sur le graphite comparé au carbone amorphe est responsable de cette observation. Les agrégats migrent très vite sur le graphite, s'aggrègent autour du noyau les uns derrière les autres à une cadence trop rapide pour permettre la reconstruction. Pour le super-amas du chapitre précédent, c'est la grande taille des agrégats déposés qui empêchait la reconstruction de s'achever, ici, c'est la fréquence d'arrivée des agrégats sur la dendrite en cours de croissance qui la bloque.

### 10.2.2 Morphologie globale

Pour étudier ces flots ramifiés, nous avons fixé la taille des agrégats déposés et fait varier la couverture. La taille moyenne des agrégats est fixée à  $\langle n \rangle = 300$  et  $\langle n \rangle = 90$ , et on fait varier la couverture des dépôts entre 0,5 *MC* et 2,1 *MC*. Les images obtenues sont visibles Fig.10.5.

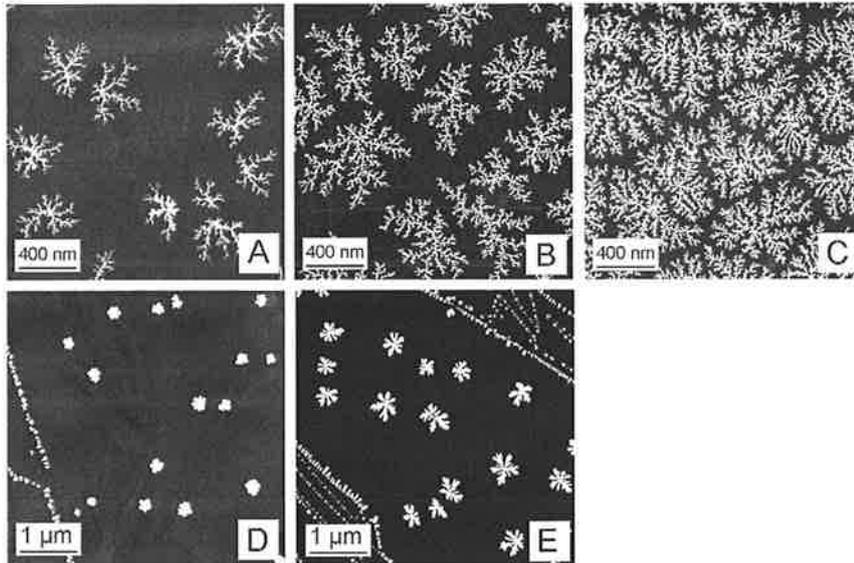


Fig. 10.5 – Images STEM en fond noir annulaire de dépôts d'agrégats d'antimoine  $Sb_n$  sur graphite. Images **A B et C** : Taille moyenne des agrégats  $\langle n \rangle = 300$ ; couverture **A** :  $0,5 MC$ , **B** :  $0,95 MC$ , **C** :  $1,32 MC$ . Images **D et E** :  $\langle n \rangle = 90$ , **D** :  $0,53 MC$ , **E** :  $2,1 MC$

Dans cette gamme de couverture, le nombre d'îlots par unité de surface varie peu voire, pas du tout. Conformément au modèle décrit au Chap.9.2, si la densité d'îlots ne varie pas c'est que nous sommes dans un pur régime de croissance, la nucléation ne s'observant que pour des couvertures bien inférieures.

Notons dès à présent que la densité n'est pas la même en fonction de la taille moyenne des agrégats déposés, 20 – 25 îlots pour  $5 \times 5 = 25 \mu m^2$  pour des agrégats de 90 atomes, soit une densité surfacique d'environ  $10^8 cm^{-2}$  et 10 – 15 îlots pour  $2 \times 2 = 4 \mu m^2$  pour 300 atomes déposés, soit une densité d'environ  $0,3 \cdot 10^8 cm^{-2}$ . Nous reviendrons dans la suite plus précisément sur la densité d'îlots qui renseigne non pas sur la croissance mais sur le processus de nucléation qui est à l'origine des dendrites.

### 10.2.3 Morphologie individuelle

En grossissant les images autour d'un îlot individuel, on a une idée de sa morphologie, notamment de la largeur des bras de ces structures en fonction de la taille des agrégats. La Fig.10.6 regroupe des images typiques d'îlots d'antimoine imagés en microscopie électronique et en AFM non-contact quand cela est possible.

On voit sur ces images que la largeur des bras des dendrites diminue quand la taille augmente. Le processus de reconstruction déjà évoqué explique cette observation. Plus les agrégats déposés sont petits, plus la reconstruction est rapide, plus

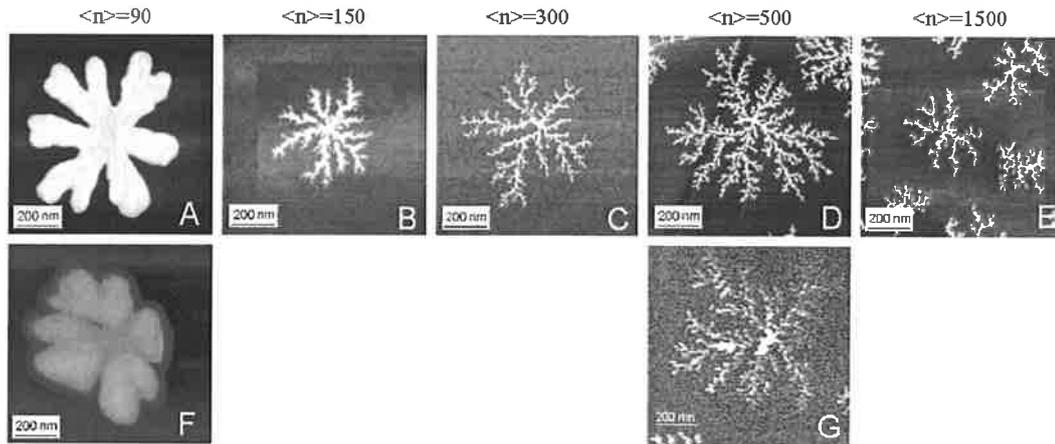


Fig. 10.6 – (A B C D E) images STEM individuelles des îlots obtenus par dépôts d'agrégat d'antimoine  $Sb_n$ . La taille moyenne  $\langle n \rangle$  des agrégats déposés est indiquée en haut de chaque image. (F G) images AFM non-contact d'îlots issus de dépôts obtenus dans les mêmes conditions.

les îlots sont proches de la forme compact d'équilibre. Pour les très gros agrégats déposés, la reconstruction est beaucoup moins rapide que l'intervalle de temps d'arrivée de deux agrégats en un point. Elle est systématiquement bloquée, les bras ont une largeur égale au diamètre des agrégats. Notons que ces images renseignent sur la hauteur des dendrites. Elle vaut  $18 \text{ nm}$  pour les images A et F et quelques  $\text{nm}$  dans les autres cas. Le Chap.14.2 p.132, consacré aux dendrites bimorphes donne quelques précisions sur la hauteur des dendrites issues d'agrégats  $\langle n \rangle = 500$ .

Le fait que les dendrites construites à partir d'agrégats  $Sb_{90}$  fassent  $18 \text{ nm}$  de hauteur, soit 16 à 17 fois la hauteur d'une demi-sphère de 90 atomes modélisant un agrégat diffusant nous incite à penser la reconstruction comme un processus atomique. On voit mal un agrégat  $Sb_{90}$  se détacher dans son ensemble du substrat pour aller épaissir l'îlot fractal.

# Chapitre 11

## Fractals - Modèle DLA

### 11.1 Le modèle DLA

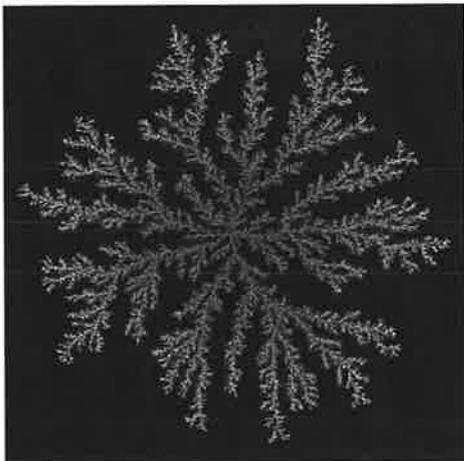


Fig. 11.1 - Fractale DLA de 100 000 pixels. La couleur code l'ordre d'arrivée des particules.

La morphologie des îlots d'antimoine observés sur le graphite se prête à la simulation numérique. En 1981, apparaissait un modèle numérique [61, 62] susceptible de générer facilement sur un ordinateur des dendrites telle que celles observées. Par un assemblage aléatoire de particules diffusantes, il est possible de fabriquer des structures dont la forme est d'une stupéfiante ressemblance avec nos observations (Fig.11.1). La simplicité de l'algorithme décrit, conjugué à l'explosion des moyens informatiques disponibles depuis a fait qu'il est devenu possible aux physiciens de l'époque de travailler aisément sur des structures fractales modèles. Jusqu'à récemment, ce modèle donne encore des résultats [67].

Dans ce modèle, on place au centre du plan à l'instant initial une particule immobile qui sert de germe de croissance. On fait ensuite diffuser selon un mouvement brownien les particules une à une depuis l'extérieur jusqu'à ce qu'elle soit voisine d'une particule constituant l'amas en cours de croissance. Elle s'immobilise alors dans la position où elle se trouve et on réitère le processus à concurrence d'un nombre total de particules fixé auparavant. Les particules simulent soit des atomes individuels soit des agrégats dans notre cas. La diffusion des particules est simulée par des sauts aléatoires d'un site au site adjacent dans le cas d'une simulation sur réseau qui peut représenter le réseau cristallin du substrat, ou par des sauts dans toutes les

directions d'une longueur d'un rayon de la particule pour une simulation sans réseau (*off-lattice DLA*). Ce mécanisme simplissime dans lequel la diffusion des particules s'arrête dès qu'il y a aggrégation sur l'amas explique l'acronyme anglais de Diffusion Limited Aggregation. Ce modèle a vu naître une foultitude de raffinements aux noms exotiques dans lesquels chaque ingrédient du modèle originel est modifié. Si le mouvement brownien devient ballistique [63] (les particules voyagent en ligne droite) les flots sont plus compacts. Si on autorise les amas à migrer dans leur ensemble, le modèle s'appelle alors CCA pour Cluster Cluster Aggregation [64]. La version DDA s'intéresse à la création des germes stables par rencontre de deux particules [65]. Citons enfin le modèle RLCA pour Reaction Limited Cluster Aggregation quand la chimie vient à s'en mêler [66]...

## 11.2 Simulation MSDLA

Nous avons ici adopté une version de ce modèle dans laquelle plusieurs germes de croissance sont placés arbitrairement au départ de la simulation. Les particules sont déposées ensuite une à une jusqu'à trouver un flot. Les conditions aux limites périodiques sont adoptées. On pourrait l'appeler MSDLA pour Multi Seeds Diffusion Limited Aggregation. Si de plus ces germes initiaux sont placés précisément là où se trouvent les centres des dendrites telles qu'on les observe, nous pouvons reconstruire une image, ce qui est illustré Fig.11.2.

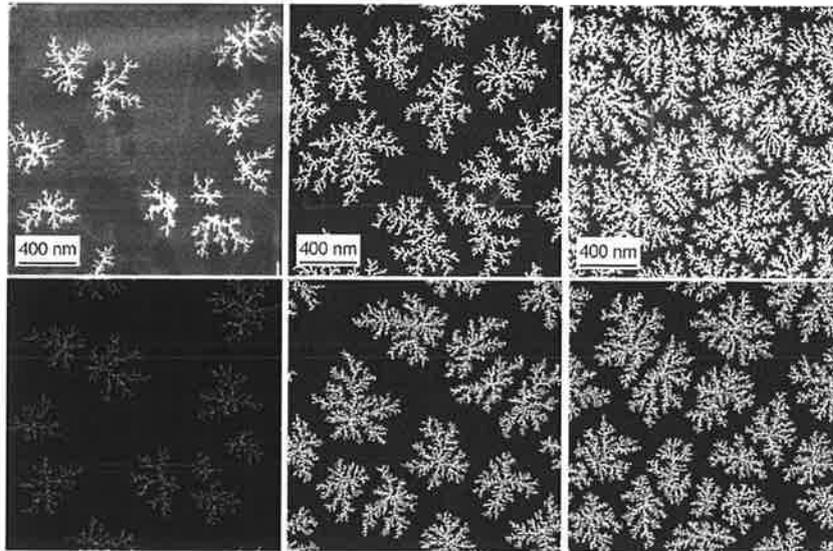


Fig. 11.2 – En haut : images expérimentales reprises de la Fig.10.5 de dépôt d'agrégats de 500 atomes. En bas : Simulations MSDLA. Les germes sont donnés par les centres des dendrites des images expérimentales du dessus.

Il n'y a pas d'échelle de taille dans le modèle DLA. Nous savons juste que les particules qui diffusent dans le modèle font un pixel de largeur.

Pour fixer cette échelle de longueur, on identifie le volume d'un cube de  $a = 1$  pixel de côté avec le volume  $V$  d'un agrégat de 500 atomes. On a :

$$\rho_{sb}.V = \rho_{sb}.a^3 = 500$$

Avec la valeur  $\rho_{sb} = 33,05 \text{ atomes.nm}^{-3}$  (Table 8.10, page 76), cela fixe la taille du pixel à  $a = 2,47 \text{ nm}$ . Pour simuler des images expérimentales  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ , on obtient des images  $810 \times 810$ . Pour une couverture  $C$  et une surface  $S$  couverte, il y a  $CS/n$  agrégats déposés. Pour une monocouche cela donne 84 000 agrégats sur ces images de  $S = 4 \mu\text{m}^2$ . Soit 42 000 pixels à déposer pour  $0,5 \text{ MC}$ , 79 800 pixels pour  $0,95 \text{ MC}$  et 110 880 pixels pour  $1,32 \text{ MC}$ .

Qu'apprend-on de telles simulations? La similitude frappante entre les images expérimentales et celles simulées amène à conclure que les ingrédients contenus dans la simulation sont l'exact reflet de la réalité telle qu'elle se déroule. C'est le piège. Néanmoins, si on franchit ce pas, on est amené à examiner les ingrédients de la simulation et à les comparer avec leur pendant expérimental.

Les germes de nucléation sont prédéfinis *a priori* dans la simulation. Cela pourrait correspondre à la situation expérimentale dans laquelle les défauts du graphite servent à stabiliser les premiers agrégats.

Dans la simulation, les particules arrivent les unes après les autres. L'hypothèse DLA ne fait arriver une nouvelle que si celle qui diffuse s'aggrège à un îlot. Cet ingrédient est plus intéressant car il mène à une conclusion numérique. Si on transpose l'hypothèse DLA aux dépôts d'agrégats, cela implique que chaque agrégat a le temps de trouver son îlot avant qu'un autre n'arrive sur le substrat. Si on note  $F$  le flux de dépôt en  $\text{agrégats.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ , le temps entre deux arrivées d'agrégats sur la surface observée/simulée est de  $\tau = 1/FS$ . La diffusion brownienne relie le temps  $\tau$  et la distance explorée  $X_s$  par une particule diffusante à l'aide du coefficient de diffusion  $D$  :  $X_s = \sqrt{D\tau}$  ou encore  $\tau = X_s^2/D$ . Ici, la distance explorée par un agrégat/pixel est la distance moyenne entre deux îlots  $X_s = 1/\sqrt{N_s}$  où  $N_s$  est la densité d'îlots observée. On obtient en combinant ces équations :

$$D = N_s/FS \quad (11.1)$$

Dans les conditions typiques de dépôt, une monocouche d'atomes est déposée en environ  $100\text{s}$ , ce qui donne le flux d'agrégats (de taille  $n = 500$  atomes)  $F = 2,1.10^{10} \text{ agr.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ , la densité d'îlots est d'une quinzaine d'amas pour une surface de  $4 \mu\text{m}^2$ , ce qui fournit  $N_s = 3,75.10^8 \text{ cm}^{-2}$ , on obtient :

$$D = 4,5.10^{-11} \text{ s.cm}^{-2}$$

qui est une valeur assez grande.

## 11.3 Dimension fractale

### 11.3.1 Généralités

Lorsque la notion de forme fractale est apparue, aucun paramètre ne rendait quantitatif le fait qu'une courbe de longueur infinie puisse occuper une surface finie ou que des géométries d'objets apparaissent fortement ramifiées à toutes les échelles d'observation. Afin de combler ce manque, il a été développé la notion de dimension fractale. Elle permet de mesurer quantitativement le degré d'occupation de l'espace par un objet. Plusieurs méthodes très générales donnent un paramètre non entier qui rend compte de cet effet. Pour les objets usuels cette dimension est entière et redonne la dimension euclidienne intuitive : une ligne ou un segment de droite a une dimension fractale de 1, une surface de 2, *etc.* Pour nos objets aux morphologies nouvelles, la dimension fractale est non entière comprise entre 0 et la dimension euclidienne de l'espace dans lequel il est plongé. Le fait de posséder une dimension fractale non entière devient même leur caractéristique principale pour ne pas dire leur définition. Plusieurs dimensions fractales existent que les mathématiciens distinguent, la dimension de Hausdorff, de Hausdorff-Besicovitch, de Minkowski-Bouligand, la dimension de capacité, d'information, de corrélation, *etc.* Heureusement, pour nos fractales usuelles de notre physique, toutes ces dimensions se confondent sous l'appellation de dimension fractale, notée  $D_f$  dans la suite.

Les structures fractales se distinguent des objets usuels par le fait qu'en grossissant l'échelle de vision, en s'approchant de l'objet fractal, de nouvelles structures apparaissent obligeant à revoir à la hausse sa taille.

### 11.3.2 Méthode concrète

Pour mesurer la dimension fractale, on dénombre le nombre minimal  $N(\varepsilon)$  de disques de diamètre  $\varepsilon$ , ou de carrés de côté  $\varepsilon$ , nécessaires pour recouvrir totalement la structure. Lorsque  $\varepsilon \rightarrow 0$ , le nombre  $N(\varepsilon)$  varie comme  $\varepsilon^{-D_f}$ , où  $D_f$  est la dimension fractale.

Ex. : pour un segment de droite de longueur  $L$  pris comme exemple, il faut exactement  $N(\varepsilon) = L/\varepsilon$  petits disques de diamètre  $\varepsilon$  pour le recouvrir entièrement ce qui donne  $D_f = 1$ .

Ces méthodes appliquées à des objets fractals nécessitent en général une mise en oeuvre numérique. Elles conduisent toutes à un tracé logarithmique et à une droite dont la pente est la dimension fractale.

### 11.3.3 Exemple

Nous allons mettre en oeuvre quatre méthodes sur l'exemple d'une dendrite DLA de 200 000 pixels semblable à celle de la Fig.11.1. Pour cet objet, la dimension maximale est celle du plan qui le contient, c'est-à-dire 2.

La première méthode est celle du *Box-Counting* (Fig.11.3) qui donne en toute rigueur la dimension de capacité. On englobe la structure dans un grand carré qu'on découpe en carrés de côté  $\varepsilon$ . On dénombre parmi ceux là le nombre  $N(\varepsilon)$  de carrés recouverts par la structure,  $\varepsilon$  variant entre 1 (le pixel individuel) et 2048 (la taille de l'image). Pour obtenir une échelle logarithmique régulière, la variable  $\varepsilon$  prend les valeurs des puissances de 2 (1, 2, 4, 8, 16, etc.).

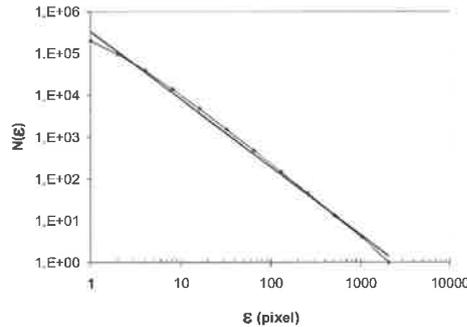


Fig. 11.3 – Box-counting.

Elle s'avère la plus délicate à mettre en oeuvre pour donner une valeur précise à la dimension fractale parce que le tracé de  $N(\varepsilon)$  en fonction de  $\varepsilon$  ne fait pas apparaître clairement une droite. Les données s'organisent suivant une courbe proche d'une parabole. En privilégiant soit les petites, soit les grandes valeurs de  $\varepsilon$ , il est possible d'ajuster par une droite dont la pente varie entre 1,6 et 1,75. Sur la figure, on adopte une position neutre pour laquelle on ajuste l'ensemble des points par une regression linéaire. La pente est l'opposé de la dimension fractale qui vaut ici  $D_f = 1,62$ .

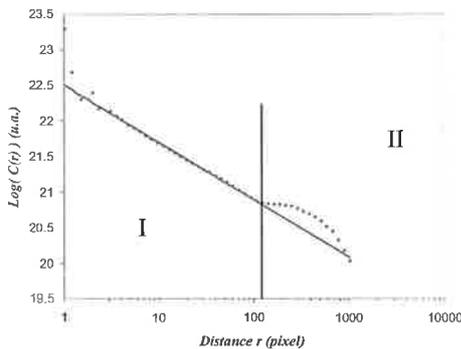


Fig. 11.4 – Auto-corrélation.

La deuxième méthode de mesure de la dimension fractale est celle de la fonction d'auto-corrélation utilisée dans la publication originelle de Witten et Sanders [61]. On appelle  $\rho(\vec{r})$  l'image de la densité de particules

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \text{si le pixel est vide} \\ 1 & \text{si le pixel est occupé} \end{cases}$$

Cette méthode consiste à tracer l'image d'auto-corrélation  $C(\vec{r})$  définie par :

$$C(\vec{r}) = \sum_{\vec{r}'} \rho(\vec{r})\rho(\vec{r} + \vec{r}')$$

La fonction  $C(\vec{r})$  ne dépend que du module de  $\vec{r}$ , ce qu'on vérifie dans l'image d'auto-corrélation. On peut l'écrire alors  $C(r)$  et on l'obtient à partir de l'image en opérant une moyenne suivant toutes les directions de  $\vec{r}$ . Elle mesure la probabilité de trouver un élément de l'objet fractal à la distance  $r$  d'un autre élément de l'objet. Théoriquement,  $C(r)$  varie comme  $r^{D_f-2}$ , 2 étant la dimension du plan.

Les données comme on le voit sur la Fig.11.4, se plient moyennement à cet exercice. On distingue deux régions, l'une régulière, l'autre non. Il est facile de voir que dans la zone I les points sont alignés. Pour la plage de distances II, la fonction  $C(r)$  présente un comportement non-trivial en trapèze constitué de trois morceaux

de droite. L'origine de ce comportement reste inconnu<sup>1</sup>.

La physique de la fonction d'auto-corrélation va nous aider à privilégier la zone  $I$  pour déterminer la dimension fractale. C'est en effet la plus grande zone (deux décades entre  $r = 1$  et  $r \simeq 100$ ) pour laquelle la fonction  $C(r)$  a un comportement régulier. Deuxièmement, l'objet apparaît à l'œil ramifié entre ces deux valeurs. La limite supérieure à  $r = 100$  pourrait être plus élevée puisque l'objet fait un rayon d'environ 900 *pixels*, on peut espérer une corrélation venant de la dimension fractale à des distances de cet ordre de grandeur. Au delà de  $r = 900$ , nous atteignons la limite donnée par le rayon de la fractale au delà de laquelle on n'attend plus aucune corrélation. Nous ne gardons que les points de cette courbe pour des distances  $r$  comprises entre  $r = 1$  et  $r = 100$  pixels, qui est ajusté par une droite visible sur la figure. La pente est égale à  $D_f - 2 = -0,35$ , soit  $D_f = 1,65$ . Cette valeur est très proche de celle de la publication originale de Witten et Sanders de 1,66.

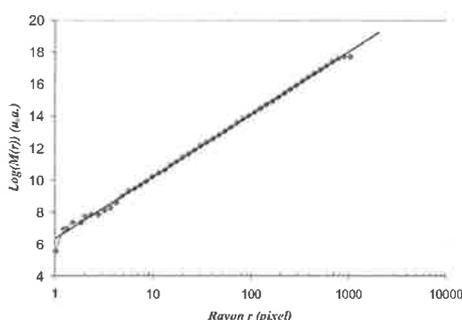


Fig. 11.5 – Cercles concentriques.

On a pour une structure fractale  $M(R) \sim R^{D_f}$  Fig.11.5. Cette méthode est la meilleure du point de vue de la dynamique de distances concernées, les données s'organisent clairement selon une droite des plus petites échelles  $R = 1$  au rayon de la fractale  $R \simeq 900$ . Le plateau observé pour les rayons supérieurs au rayon de la fractale correspond à des zones englobant la totalité de l'objet. La masse intégrée est alors constante égale à la masse totale de l'objet. L'ajustement de ces données selon une droite donne la dimension fractale :  $D_f = 1,70$ .

Dans le cas d'une collection de fractales de tailles différentes, ou si on dispose du rayon de gyration au cours de la croissance, on utilise la relation qui lie le rayon de gyration  $R_g$  à la masse  $M$  de l'objet :

$$M \propto R_g^{D_f}$$

C'est une méthode distincte des autres puisqu'elle s'intéresse à l'objet au cours de sa croissance alors que les autres portent sur la fractale terminée.

<sup>1</sup>... de moi.

Citons la méthode des cercles (*resp.* des carrés) concentriques qui mesure la masse  $M(r)$  contenue dans un cercle de rayon  $r$  (*resp.* dans un carré de côté  $r$ ) centré sur l'objet. Pour obtenir la masse, il faut intégrer la fonction de distribution de la masse  $\rho(\vec{r})$  :

$$M(R) = \int_0^R \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (11.2)$$

Le rayon de gyration est défini par :

$$\begin{aligned} R_g(n) &= \sqrt{\langle \vec{r}^2 \rangle - \langle \vec{r} \rangle^2} \\ &= \frac{1}{n} \left[ \int \rho(\vec{r}) (\vec{r} - \vec{r}_0)^2 d\vec{r} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (11.3)$$

où  $\vec{r}_0$  est le centre de gravité de la fractale donné par :

$$\vec{r}_0 = \langle \vec{r} \rangle = \frac{1}{n} \int \rho(\vec{r}) \vec{r} d\vec{r} \quad (11.4)$$

On peut écrire à l'inverse :

$$R_g \sim n^{1/D_f}$$

où  $D_f$  est la dimension fractale. Elle apparaît également dans un tracé logarithmique de  $R_g$  en fonction de  $n$  Fig.11.6. Cette méthode donne sur notre exemple  $D_f = 1,73$ .

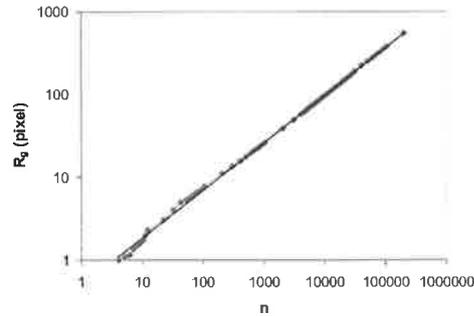


Fig. 11.6 – Rayons de gyration.

Alors, quelle dimension fractale retenir ? Le débat a été long - il l'est toujours - quant à sa valeur. Le consensus semble s'être établi sur la valeur  $D_f = 5/3 \simeq 1,66$  pour des dendrites DLA sur réseau carré et sur  $D_f = 1,71$  pour des dendrites DLA sans réseau [67]. Nous même constatons sur ce simple exemple de dendrite DLA sur réseau carré, que la dimension fractale dépend, d'une part de la méthode de mesure choisie, d'autre part du nombre de particules déposées (qui est dans notre exemple petit), c'est-à-dire de la taille de la fractale. Je ne trancherai pas et retiendrai en conclusion qu'on peut adopter  $D_f = 1,7 \pm 0,1$  et que cette valeur nous conviendra.

## 11.4 Dendrites expérimentales

Le cas des dendrites que nous observons en microscopie électronique est plus intéressant car il donne corps à deux notions physiques importantes, les longueurs de coupure basse  $\xi$  et haute  $L$ .

Contrairement aux modèles mathématiques qui n'ont pas d'échelle de longueur caractéristique, les objets étudiés par la physique sont bornés dans leurs dimensions typiques. En dessous, par la dimension du plus petit composant de l'objet fractal, atome, agrégat, pixel. Au dessus, par la taille de l'objet étudié lui-même. Ces deux longueurs apparaissent clairement dans ce chapitre et dans le suivant.

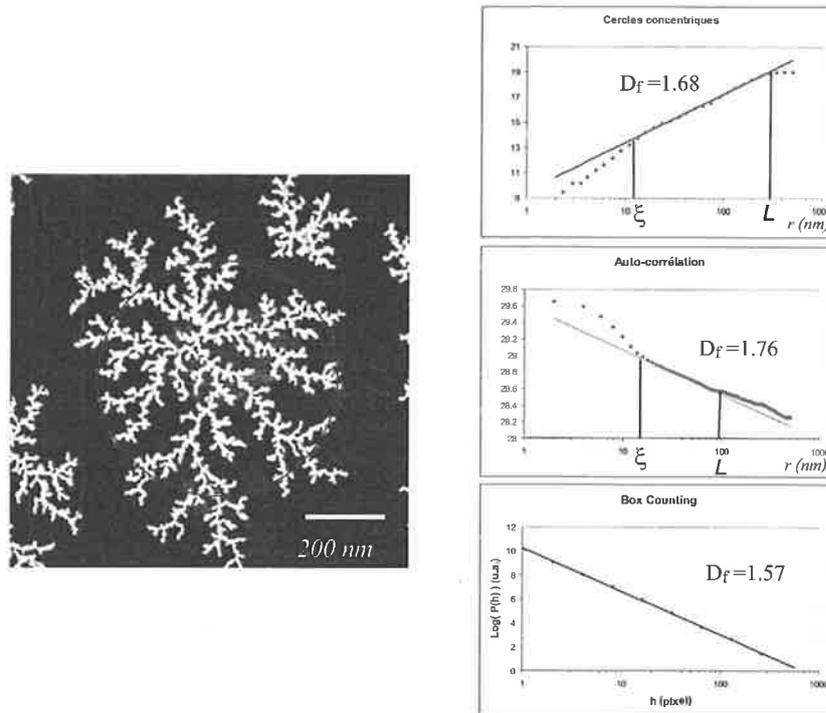


Fig. 11.7 – Image de gauche : dendrite d’antimoine typique. Le cercle rouge est centré sur le centre de gravité de l’objet et a un rayon égal à la longueur de coupure haute  $L$ . A droite : mesure de la dimension fractale par la méthode des cercles concentriques (en haut), de la fonction d’auto-corrélation (au milieu) et de *Box Counting* (en bas).

#### 11.4.1 Dimension fractale et upper cut-off $L$

La Fig.11.7 illustre trois méthodes de mesure de la dimension fractale dans le cas d’une dendrite d’antimoine observée sur un substrat de graphite.

La méthode des cercles concentriques donne la courbe du haut dans la figure. Cette fois, contrairement à la simulation du paragraphe précédent qui ne présente pas de longueur caractéristique, l’axe des abscisses est gradué en  $nm$ . Nous sommes assuré en mode d’imagerie HADF que le niveau de gris dans l’image est proportionnel au nombre d’atomes d’antimoine vus par la sonde. Pourvu qu’on ait soustrait le fond correctement<sup>2</sup>, intégrer le signal brut de l’image dans un cercle revient bien à intégrer la densité  $\rho(\vec{r})$  à un facteur de proportionnalité près qui disparaît dans le  $\log$ . Nous voyons sur la courbe trois régions délimitées par deux longueurs qu’on appelle tout de suite  $\xi$  et  $L$ . A l’intérieur de chaque région, les points se rassemblent sur des droites.

<sup>2</sup>Sinon, on mesure la dimension fractale de l’objet "substrat+fractale", c’est-à-dire celle du substrat seul puisqu’il contribue majoritairement au signal. Assurément on trouvera  $D_f \simeq 2$ .

Pour des rayons  $r$  supérieurs du rayon de la structure fractale, le signal  $M(r)$  intégré dans les cercles est constant, égal en fait à la masse totale de la dendrite. Cela détermine la longueur de coupure haute  $L$  qu'on estime grossièrement sur la courbe à  $L \simeq 300 \text{ nm}$ , donnée qu'on confirme en traçant sur l'image un cercle en rouge ayant exactement le rayon égal à  $L$ . On vérifie que ce cercle englobe bien la totalité de l'objet.

La longueur de coupure basse  $\xi$  est définie par la valeur de  $r$  qui sépare les deux zones où les points s'agencent suivant deux droites de pentes distinctes. On l'estime très grossièrement sur la courbe de la Fig.11.7 en haut et au milieu à :

$$\xi \simeq 11 \text{ nm}$$

*En dessous de  $r = \xi$ , les points se rassemblent sur une droite de pente voisine de 2. Pour des distances  $r$  en dessous de la longueur de coupure basse  $\xi$ , l'objet est bidimensionnel.*

Entre les valeurs  $r = \xi$  et  $r = L$ , les points s'agencent suivant une droite dont la pente est égale à 1,68. Cette région à l'intérieur de laquelle la masse contenue dans un cercle de rayon  $r$  est proportionnelle à une puissance non entière de  $r$  forme une des caractéristiques principales des fractales. Donner une barre d'erreur sur la valeur de la dimension fractale est délicat, l'ajustement des longueurs de coupure hautes et basses ainsi que de la droite est fait à l'oeil. Néanmoins, une pente de 1,70 est visiblement trop forte alors que 1,66 est trop faible. On retient la valeur de la dimension fractale :  $D_f = 1,68 \pm 0,02$ .

La méthode de la fonction de corrélation fait également apparaître les deux longueurs de coupure déjà évoquées. La fonction de distribution de la masse du fractal  $\rho(\vec{r})$  est donnée par l'image à laquelle on a soustrait le fond. Comme dans le chapitre précédent, on calcule l'image d'auto-corrélation, puis la fonction d'auto-corrélation  $C(r)$  qu'on trace en échelle logarithmique (courbe de la Fig.11.7 au centre). Les données se rassemblent sur une droite entre les deux valeurs  $r = \xi$  et  $r = L$ . Ailleurs, le comportement est non-trivial. La pente est ici de  $-0,24$  correspondant à une dimension fractale de  $D_f = 1,74$ . La longueur de coupure haute  $L$  est sous-estimée comparée aux dimensions de l'objet aux environs de  $L \simeq 100 \text{ nm}$ . Ce comportement est à rapprocher de la simulation DLA pour laquelle  $L$  était trop basse. Assez remarquablement la longueur de coupure basse  $\xi$  prend avec cette méthode une valeur proche de celle donnée par la méthode des cercles concentriques,  $\xi \simeq 11 \text{ nm}$ .

Une deuxième caractéristique des structures fractales est la grande dynamique sur laquelle s'exprime la loi de puissance caractéristique de la distribution de la masse. Idéalement, cette valeur est infinie pour un fractal mathématique puisque  $\xi = 0$  et  $L = +\infty$ .

Ici, pour nos fractales d'antimoine, nous avons pour la méthode des cercles concentriques :  $L/\xi \simeq 30$ .

La simulation DLA du chapitre précédent représente un cas intermédiaire. Dans ce cas,  $\xi = 1$  et  $L \simeq 900$ .

### 11.4.2 Lower cut-off $\xi$

Ces analyses mettent en évidence l'existence de deux longueurs caractéristiques dans une fractale en physique, les longueurs de coupure basse  $\xi$  et haute  $L$ . La propriété d'auto-similarité caractéristique des fractales, ne se manifeste qu'entre deux échelles de longueur finies. La longueur haute  $L$  est simplement la taille de l'objet fractal. Afin d'avoir une idée physique du paramètre  $\xi$ , examinons maintenant une structure fractale à l'échelle de longueur égale à  $\xi$ . C'est fait Fig.11.8 où l'on voit une image  $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$  d'une fractale d'antimoine prise à fort grossissement.

La fractale est recouverte de petits carrés tracés à l'échelle de l'image d'une largeur égale au lower cutoff  $\xi \simeq 11 \text{ nm}$  déterminé à l'Eq.11.4.1. Nous pouvons voir que cette taille de carrés recouvre complètement la structure sans toutefois que les carrés débordent sur le fond noir du substrat. Des carrés plus grands auraient nécessairement englobé des portions de l'image correspondantes au substrat. En ce sens, ce sont les carrés les plus petits possibles.

Rien ne nous empêche de recouvrir la structure avec des carrés plus petits que  $\xi$ . Mais pour des dimensions inférieures à  $\xi$ , le calcul du nombre de carrés nécessaires est plus simple puisqu'en dessous de cette échelle de mesure, l'objet est bidimensionnel. Par exemple, si nous avons choisi des carrés de côté moitié du lower cutoff  $\xi/2 = 5,5 \text{ nm}$ , remarquons qu'il suffit de 4 petits carrés de côté  $\xi/2$  pour recouvrir un seul carré de côté  $\xi$ . Soit au total pour toute la fractale, un nombre 4 fois plus élevé pour recouvrir l'ensemble, ce qu'on traduit cela par la relation  $N(\xi/2) = 4N(\xi)$ . Injecter dans cette relation que le nombre  $N(x) \propto x^{-D_f}$ , cela donne que  $N(x)$  varie comme  $x^{-2}$  pour des tailles  $x < \xi$ . Observé à une échelle en dessous du lower cutoff, la dimension fractale est égale à 2. Au dessus de cette taille, le nombre  $N(x) \propto x^{-D_f}$  avec  $D_f < 2$ . En ce sens, ce sont les carrés les plus grands pour lesquels l'information fractale persiste.

En d'autres termes,  $\xi$  est d'une part la plus petite échelle de longueur au delà de laquelle l'objet est fractal, et d'autre part la largeur des bras des dendrites.

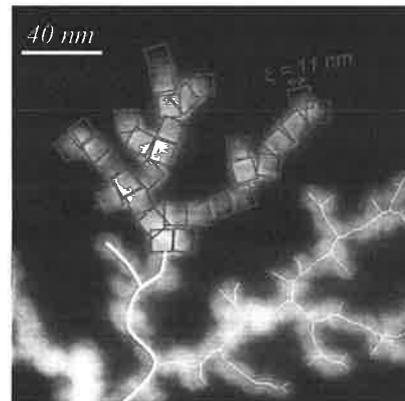


Fig. 11.8 – Recouvrement d'une fractale expérimentale par des carrés de côté  $\xi \simeq 11 \text{ nm}$ .

### 11.4.3 Largeur des bras

Nous avons développé une méthode directe de mesure de la largeur des bras en opérant des coupes transversales dans l'image. Cette méthode est illustrée Fig.11.9.

L'image brute est tout d'abord traitée pour soustraire le fond et en faire une cartographie de la hauteur d'antimoine par l'application d'un facteur d'échelle idoine. On seuille cette image et on détermine ensuite le squelette de la fractale, qui est affiché en surimpression sur une partie de l'image de la figure<sup>3</sup>. Enfin, pour chaque pixel du squelette de l'image binaire, on détermine la direction perpendiculaire au squelette et on trace la courbe de niveau avec les données stockées **dans l'image de hauteur traitée**. L'image binaire ne sert qu'à identifier les pixels du squelette et la direction perpendiculaire, informations dont on se sert dans l'image comportant l'information de hauteur. La courbe moyenne sur tous les pixels du squelette est donnée Fig.11.9 en bas, ainsi qu'un ajustement de la partie centrale par une gaussienne. Noter que les axes des abscisses et des ordonnées sont gradués en *nm*. La largeur à mi-hauteur  $2\sigma$  de cet ajustement donne la largeur des bras d'une manière objective; on trouve  $2\sigma = 9,3 \text{ nm}$  valeur très proche du  $\xi = 11 \text{ nm}$  approximatif qu'on a déterminé au Chap.11.4.1. Le lower cutoff  $\xi$  est également la largeur des bras au sens intuitif qu'on en a.

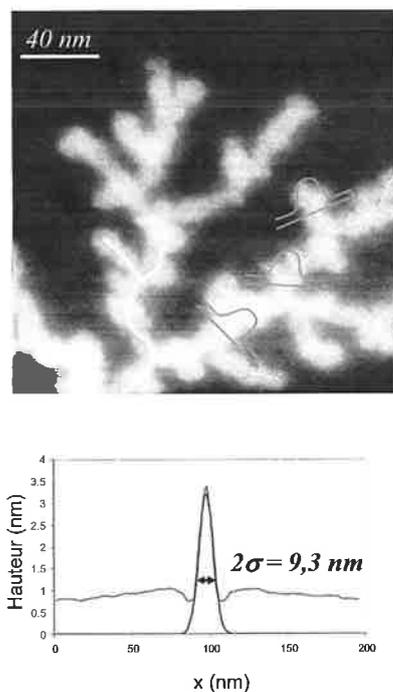


Fig. 11.9 – Détermination de la largeur des bras par moyennage des coupes transversales à l'objet.

## 11.5 Détermination de $\xi$ par les contours

La mesure de la dimension fractale par la méthode de la fonction d'auto-corrélation ou celle des cercles concentriques (Fig.11.7) est aléatoire pour identifier clairement le lower cutoff  $\xi$ . D'une part la transition n'est pas abrupte, et d'autre part l'échelle

<sup>3</sup>L'image seuillée est squelettisée par un algorithme du type *hit and miss filter*. Dans ce type de filtres, on examine le voisinage  $3 \times 3$  de chaque pixel de l'image binaire qui est comparé à un certain nombre de voisinages modèles prédéfinis. S'il y a concordance entre le voisinage extrait de l'image et l'un des modèles, on met le pixel à la valeur 1 sinon on le met à 0. Le processus est réitéré jusqu'à stabilisation de l'image. Des listes de voisinages modèles existent pour déterminer le contour d'une structure, ou bien son squelette, etc.

logarithmique sur l'axe des abscisses induit une grande erreur sur la valeur à retenir. Une autre méthode qui présente l'avantage d'être systématique consiste à procéder à des coupes perpendiculaires au squelette comme déjà fait au Chap.11.4.3. C'est refait sur une dendrite prise dans son ensemble Fig.11.10(E). On obtient ainsi la valeur  $\xi = 7,19 \text{ nm}$ .

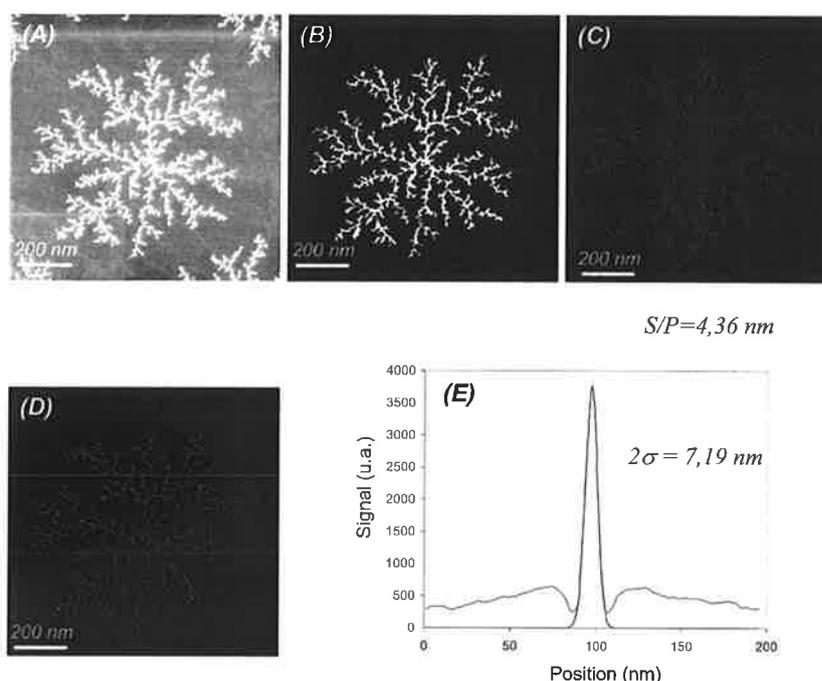


Fig. 11.10 – Mesure de la largeur des bras par la méthode des coupes et du rapport  $S/P$ . (A) : image STEM. (B) : image seuillée qui donne la surface  $S$  par intégration. (C) : image du contour qui donne le contour  $P$  après tri de la liste des points blancs. (D) : image du squelette. (E) : courbe moyenne des coupes transversales et ajustement par une gaussienne.

Une dernière méthode consiste à faire le rapport  $S/P$  surface sur périmètre de l'objet. La Fig.11.10 illustre ces deux dernières méthodes sur une dendrite d'agrégats d'antimoine typique visible sur l'image STEM en (A). En (B), la même fractale après soustraction du fond, filtrage du bruit et seuillage. C'est l'image  $\rho(i, j)$ . On détermine le contour de la dendrite à partir de l'image seuillée en ne gardant les pixels blancs qui ont 4 voisins ou moins, résultat qu'on voit en (C)<sup>4</sup>. En (D) est donné le squelette de la fractale. La courbe moyenne des coupes transversales au squelette est donnée en (E).

<sup>4</sup>A noter qu'il est possible de trouver le contour à l'aide de *hit and miss filter*, ce qui donne à peu de chose près le même résultat

La surface  $S$  est simplement la somme du signal de l'image seuillée :

$$S = \sum_{(i,j)} \rho(i,j)$$

Les points du contour donnés dans l'image (C) ont par construction 1, 2, 3 ou 4 voisins. Après avoir dressé la liste des coordonnées de ces points, il est possible de les ranger suivant un ordre pour lequel ils parcourent le contour de l'objet. Pour cela, on choisit un point de départ quelconque qu'on place en tête d'une liste de points vierge et qu'on raye de la vieille liste. On cherche ensuite dans la vieille liste un point libre parmi ses voisins. Une fois trouvé, ce dernier est alors rayé de la liste et ses coordonnées sont placées à la suite de la nouvelle liste. Ce point devient nouveau point de départ de la recherche de voisins. On réitère l'opération jusqu'à épuisement de tous les points de la vieille liste. Le périmètre est finalement simplement donné par la somme de toutes les distances entre chaque point de la liste et son suivant. Cette méthode est assez robuste. Lorsqu'un pixel a 2 voisins, ce qui constitue la majorité des cas, le contour est suivi sans équivoque. Chaque point possède son prédécesseur et son suivant dans la liste. Quand un point n'a qu'un voisin, il s'agit d'une terminaison de la structure. Le contour s'arrête là, et on recommence à partir d'un nouveau point de départ libre. Quand un point a 3 ou 4 voisins, il s'agit d'un croisement dans le contour. Peu importe quelle direction l'algorithme prend puisqu'à la fin tous les points du contour seront explorés.

Dans l'exemple de la Fig.11.10, on trouve la valeur numérique de la surface  $S = 27\,305 \text{ pixel}^2$ , et du périmètre  $P = 12\,226 \text{ pixel}$ , soit un rapport :

$$\frac{S}{P} = 4,36 \text{ nm}$$

Une autre méthode de détermination du périmètre se sert de l'image seuillée (B). Elle consiste à compter pour chaque pixel  $(i, j)$  occupé le nombre de voisins parmi les quatre plus proches voisins (Nord-Sud-Est-Ouest). Ce nombre  $n_v(i, j)$  varie entre 0 et 4. Chaque pixel contribue au contour pour  $\delta P(i, j) = 4 - n_v(i, j)$  comme illustré dans la Fig.11.11. On fait ensuite une somme pour obtenir le périmètre total :

$$P = \sum_{\text{pixel}(i,j)\text{blanc}} \delta P(i, j) \quad (11.5)$$

Cette méthode est assez sensible aux filtres faits sur l'image qui, en lissant plus ou moins le contour, font varier sa rugosité et notamment sa longueur. Néanmoins, elle donne des valeurs proches. Ainsi, pour l'image de la Fig.11.10(B), on trouve la valeur  $P = 15\,426$ . Il passe à la valeur  $P = 14\,642$  après un simple filtre médian de l'image. On préférera dans la suite la méthode de la longueur de la chaîne de points parcourant le contour décrite en premier qui opère naturellement une moyenne sur les imperfections issues du bruit.

Néanmoins, cela nous permet de montrer maintenant que le rapport  $S/P$  est proportionnel à  $\xi$ . Considérons pour cela une fractale recouverte de petits carrés de côté  $\xi$  comme c'est fait dans la Fig.11.8. Nous supposons de plus que ces carrés s'arrangent suivant un réseau carré, ce qui nous permet de les indexer par le couple d'entiers  $(i, j)$  (pour une fractale DLA simulée, cette approximation est exacte et les carrés sont les pixels). Nous appelons  $\rho(i, j)$  l'image binaire de la fractale Eq.11.3.3, qui vaut 1 si le carré  $(i, j)$  recouvre la fractale, 0 sinon. Nous appelons  $n_v(i, j)$  l'image qui contient le nombre de voisins du pixel  $(i, j)$ , nombre variant entre 0 et 4.

Le nombre total de carrés pour recouvrir la structure est :

$$N(\xi) = \sum_{i,j} \rho(i, j)$$

La surface  $S$  recouverte est de :

$$\begin{aligned} S &= \sum_{i,j} \rho(i, j) \cdot \xi^2 \\ &= N(\xi) \cdot \xi^2 \end{aligned} \quad (11.6)$$

Compte tenu de l'Eq.11.5 et de la Fig.11.11, nous pouvons écrire le périmètre  $P$  de la fractale comme :

$$\begin{aligned} P &= \sum_{\text{pixels blancs}} \delta P(i, j) \\ &= \sum_{i,j} \rho(i, j) \cdot (4 - n_v(i, j))\xi \end{aligned} \quad (11.7)$$

Ecrivons enfin la définition de la connectivité moyenne  $\langle n_v \rangle$  d'un carré recouvrant la structure :

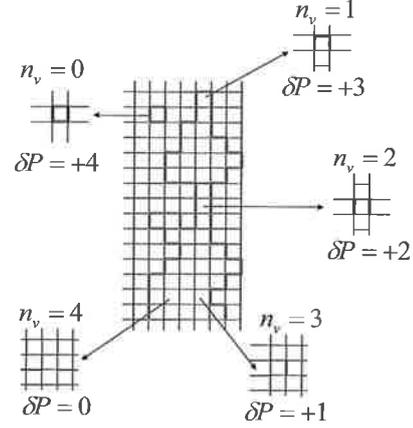


Fig. 11.11 – Grossissement d'une image seuillée. Les pixels qui ont  $n_v$  voisins contribuent pour un incrément de longueur  $\delta P$  au périmètre total avec la relation  $n_v = 4 - \delta P$ .

$$\langle n_v \rangle = \frac{\sum_{i,j} \rho(i,j) \cdot n_v(i,j)}{N(\xi)} \quad (11.8)$$

C'est un réel qui varie entre 0 et 4.

En combinant ces équations, on obtient facilement :

$$\frac{S}{P} = \frac{\xi}{4 - \langle n_v \rangle} \quad (11.9)$$

La moyenne des coupes transversales au squelette Fig.11.10(D) donne le lower cut-off exact, qui est la largeur à mi-hauteur  $2\sigma = \xi = 7,19 \text{ nm}$ . De l'autre nous avons le rapport  $S/P = 4,36 \text{ nm}$ . Cela donne en utilisant l'Eq.11.9 :

$$4 - \langle n_v \rangle = \frac{7,19 \text{ nm}}{4,36 \text{ nm}} = 1,65$$

soit :

$$\langle n_v \rangle = 2,35$$

qui est la connectivité moyenne dans le fractal réel.

Pour une fractale DLA simulée, on peut se rendre compte en suivant la croissance d'un amas que la connectivité moyenne tend très vite vers la valeur  $n_v = 2,19$  (dès quelques milliers de pixels déposés). Ces deux valeurs sont en bon accord l'une avec l'autre.

En conclusion, le rapport  $S/P$  est proportionnel à  $\xi$ . On fait la supposition que le rapport de proportionnalité ne dépend que de la forme globale de l'objet fractal, c'est-à-dire de la dimension fractale<sup>5</sup> à travers la connectivité moyenne. On supposera plus loin dans le chapitre consacré à la relaxation thermique des fractales que ce rapport est indépendant du temps de chauffage.

---

<sup>5</sup>ce qui n'est pas évident du tout.



# Chapitre 12

## Nucléation

### 12.1 Couverture variable

#### 12.1.1 Antimoine sur carbone amorphe

Lorsque la source est stable, plusieurs échantillons peuvent être préparés à la suite suivant des couvertures croissantes, avec à chaque fois contrôle du flux d'agrégats et de leur taille moyenne à l'aide du spectre de masses. Les échantillons sont ensuite observés au microscope électronique.

#### Histogrammes et images

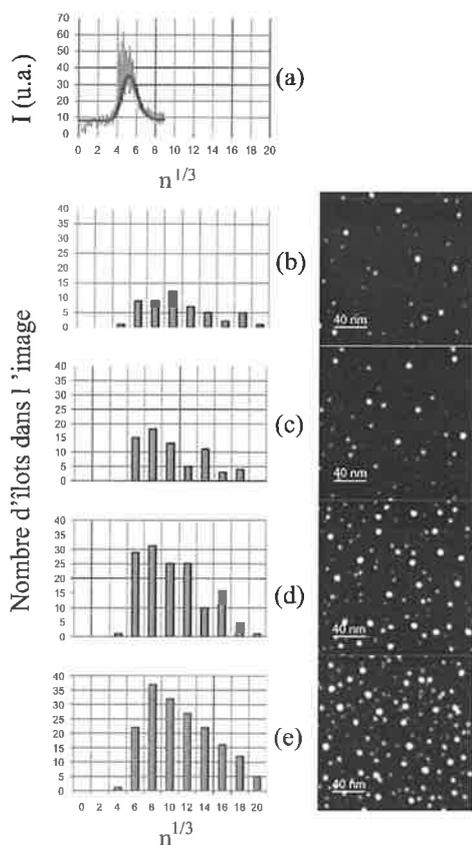


Fig. 12.1 – Dépôts d'agrégats d'antimoine  $Sb_n$  sur carbone amorphe avec  $\langle n_v \rangle = 154$  en fonction de la couverture. (a) en bleu : spectre de masses donné en fonction de  $n^{1/3}$ ; en rouge : ajustement par une loi Log-Normale. A droite : images STEM  $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$ . A gauche : histogrammes de tailles. Couverture : (b)  $0,27\text{ MC}$  (c)  $0,41\text{ MC}$  (d)  $0,55\text{ MC}$  (e)  $0,87\text{ MC}$ .

leur s'étendant de 180 à 2970 atomes. Tout cela montre qu'il a fallu plusieurs agrégats pour former une particule, environ une dizaine, mais que pour former les plus grosses particules, il a fallu environ une trentaine d'agrégats. Rien ici qui ne nous renseigne sur la nucléation.

Le point important est qu'on observe des particules ayant la taille des agrégats déposés, qui ne se sont donc pas agrégés avec d'autres.

La Figure 12.1 montre un exemple des résultats obtenus. La source stabilisée produit une taille moyenne d'agrégats de  $\langle n \rangle = 154$ , principalement des agrégats d'une taille comprise entre 75 et 225 atomes (Fig.12.1(a)). On réalise quatre dépôts pour des couvertures croissantes comprises entre  $0,27\text{ MC}$  et  $0,87\text{ MC}$  imagés par le STEM en mode HADF, donnant lieu au dépouillement quantitatif. On dresse la liste des tailles des particules. Enfin, muni de cette liste on construit des histogrammes de tailles en fonction de  $n^{1/3}$ , quantité proportionnelle au rayon de la particule.

Nous observons que le spectre de masses n'est pas piqué à la même position que les histogrammes de taille. Les agrégats ont nécessairement migré pour s'agglomérer sur le substrat, ce que nous savons déjà (cf Chap.10.1). Remarquons tout d'abord que les histogrammes ne se déplacent pas vers la droite lorsque la couverture augmente, ils semblent seulement pousser verticalement : en d'autres termes, il y a de plus en plus de particules sur le substrat mais elles ne sont pas plus grosses pour autant. La valeur moyenne du nombre d'atomes par particule, mesurée sur les images de la Fig.12.1(b) à (e) est respectivement de 1395, 1100, 1186 et de 1540 atomes. Etant donné l'erreur provenant du dépouillement, la dispersion des résultats en fonction de la couverture, nous pouvons affirmer que ce nombre est constant, soit un nombre moyen de 1305 atomes et une lar-

### Densité d'îlots fonction de la couverture

Le nombre de particule pour une même surface de substrat observée augmente lorsque la couverture croît. La Fig.12.2 montre le nombre total de particules observées dans les images de la Fig.12.1(b) à (e), en fonction de la couverture exprimée en nombre d'agrégats déposés dans l'image. Les données s'ajustent suivant une droite :  $N_d = 14 \cdot N_p$ . Autrement dit, il a fallu en moyenne 14 agrégats pour former une particule observée.

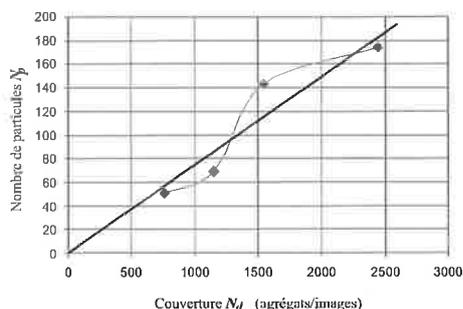


Fig. 12.2 - Nombre total de particules  $N_p$  dans les images de la Fig.12.1(b) à (e), en fonction de la couverture  $N_d$ . Les données s'ajustent suivant une droite  $N_p = 14 \cdot N_d$ .

Cette croissance linéaire du nombre de particules en fonction de la couverture est typique du régime de nucléation pure. Dans cette gamme de couverture, la densité d'îlots augmente linéairement avec le temps, c'est-à-dire la couverture. Nous ne voyons le résultat des processus après le dépôt, mais pas la phase de croissance. Il faudrait pour cela saturer tous les défauts du carbone amorphe.

### 12.1.2 Antimoine sur graphite - Densité d'îlots en fonction de la couverture

Revenons aux îlots dendritiques d'antimoine sur graphite. Nous avons réalisé plusieurs expériences en faisant varier la couverture et la taille moyenne des agrégats déposés. La Fig.12.3 compile les densités d'îlots mesurées lors de toutes ces expériences. Chaque point de la figure représente un dépôt, et chaque point est lui-même la moyenne sur plusieurs images.

La dispersion des résultats pour une taille donnée est représentative de la reproductibilité des expériences. Les traits horizontaux donnent la valeur moyenne de tous ces résultats. L'ensemble des points pourraient d'ailleurs être rassemblés dans une grande barre d'erreur. A l'intérieur d'un même dépôt, c'est-à-dire pour un point donné, la densité d'îlots mesurée sur les images varie à l'intérieur de cette barre d'erreur.

Ces données montrent que la densité d'îlots ne varie pas en fonction de la couverture. Nous sommes bien dans la phase de croissance pure des dendrites, ce dont on pouvait se douter en examinant les images.

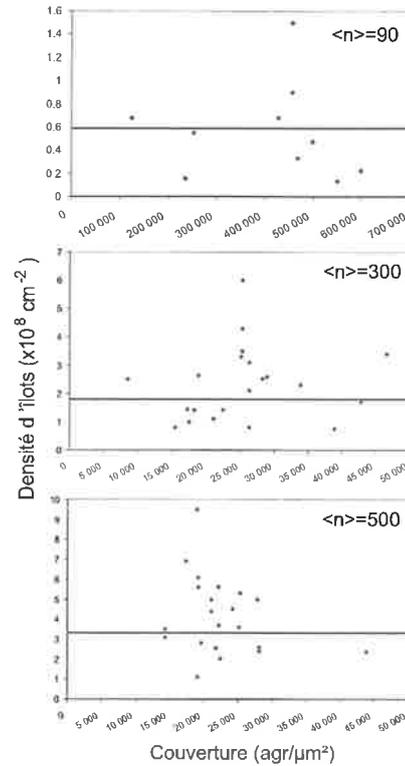


Fig. 12.3 – Densité d'îlots mesurée sur les images en fonction de la couverture exprimée en  $\text{agrégats} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ , pour trois tailles moyennes d'agrégats déposés.

## 12.2 La taille des agrégats déposés varie

### 12.2.1 Densité d'îlots à saturation en fonction de $n$

Nous avons vu au chapitre 10.2.2 concernant la croissance dendritique des îlots d'antimoine sur le graphite qu'on se trouvait dans une large gamme de couverture dans le régime de croissance pure. Dans cette phase, la densité d'îlots ne varie plus. Chaque nouvel agrégat déposé sert à faire grossir les fractales. Le tableau suivant donne la densité d'îlot à saturation en fonction de la taille :

$\langle n \rangle$	90	150	300	(12.1)
$N_s(n) (\times 10^8 \text{cm}^{-2})$	$0,59 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,8$	$1,8 \pm 0,7$	
$\langle n \rangle$	500	750	1400	
$N_s(n) (\times 10^8 \text{cm}^{-2})$	$3,3 \pm 1,1$	$5,1 \pm 2,0$	$8,4 \pm 3,5$	

### 12.2.2 Loi d'échelle

Si on trace cette densité d'îlots à saturation en fonction de  $n$ , on obtient la courbe de la Fig.12.4. La barre d'erreur englobe la totalité de la dispersion des mesures sur tous les échantillons pour une taille donnée.

On peut voir sur la figure une croissance linéaire. Afin de tirer partie de cette dépendance linéaire, reprenons la loi d'échelle obtenue au Chap.9.2 et l'Eq.9.6

$$N_s(n) \sim \left(\frac{F_n}{D_n}\right)^\beta = n^{\beta(\alpha-1)} \left(\frac{F_0}{D}\right)^\beta$$

Le flux d'atomes  $F_0$  varie assez peu pour toutes nos expériences de dépôt<sup>1</sup>. La raison en est que le creuset débite une quantité de matière uniquement déterminée par sa température. Or, il se trouve que nous opérons toujours à une température voisine de  $620^\circ\text{C}$  pour l'antimoine. La taille moyenne des agrégats est réglée par les autres paramètres expérimentaux qui sont la proportion  $He/Ar$

dans les gaz porteurs et le diamètre du diaphragme de sortie de source. Le débit de matière dépendant uniquement de la température fait qu'on obtient  $1\text{MC}$  en environ  $100\text{s}$  ce qui donne un flux de  $F_0 \simeq 1,05 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . En première approximation, les paramètres  $F_0$  et  $D$  pouvant être supposés constants, nous pouvons déduire de ce calcul est que la densité d'îlot à saturation  $N_s(n)$  varie comme  $n^{\beta(\alpha-1)}$ . Or, comme nous observons une croissance proche de la linéarité sur la Fig.12.4, on en déduit la relation :

$$\beta(\alpha - 1) = 1 \quad (12.2)$$

L'hypothèse du dimère d'agrégats en tant que germe stable conduit à  $0,29 \leq \beta \leq 0,35$  (cf Chap.9.2.2). On obtient alors en utilisant l'Eq.12.2 l'encadrement :  $3,9 \leq \alpha \leq 4,5$ . Cela ne cadre pas avec les modèles de diffusion des agrégats, cette hypothèse conduit à une décroissance trop rapide du coefficient de diffusion avec  $n$  (grossièrement en  $1/n^4$ ) alors qu'on s'attend à une décroissance pas plus rapide que en  $1/n^{2,1}$ . Nous sommes donc amenés naturellement à augmenter la valeur de  $\beta$ , ou encore la valeur de  $i$ , c'est-à-dire à rejeter l'hypothèse du dimère en tant que germe stable et immobile pour toutes les tailles d'agrégats. Il est logique de faire cette supposition puisque d'un côté des dimères de petits agrégats déposés (stables) sont également des monomères pour des agrégats de taille double déposés (migrant).

<sup>1</sup>On peut en première approximation le supposer. On exploitera plus loin la variation avec  $F_0$  qui existe, et qui peut être importante.

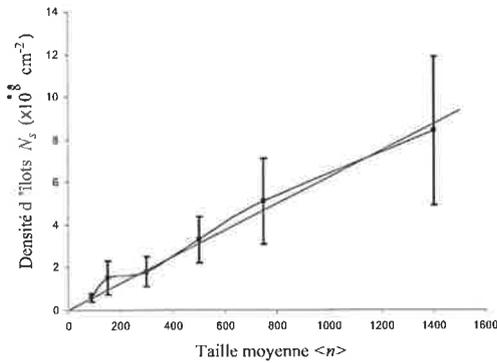


Fig. 12.4 – Densité d'îlots à saturation  $N_s$  en fonction de la taille moyenne  $\langle n \rangle$  des agrégats déposés. Un ajustement est fait par une droite en rouge.

Un dimère d'agrégat de 90 atomes est un agrégat de 180 atomes qu'on suppose ici pouvoir migrer.

On adopte alors la valeur plus générale  $\beta = 2i/(2i + 5)$  donnée par l'Eq.9.5 où  $i$  est la taille du  $i$ -mère autorisé à migrer. En effectuant ce changement de variable dans l'Eq.12.2, on obtient une relation qui lie  $\alpha$  à  $i$  :

$$\alpha = 2 + \frac{5}{2i} \text{ ou } i = \frac{5}{2(\alpha - 2)}$$

Ainsi, nous obtenons une possibilité d'interpréter nos résultats dans le cadre strict d'une nucléation homogène, pour  $i$  suffisamment grand et  $\alpha$  assez proche de 2. Par exemple,  $i = 25$  et  $\alpha = 2,1$  sont deux valeurs qui conviennent. Ces paramètres correspondent à une situation où les agrégats d'agrégats migrent, et avec un coefficient de diffusion suffisamment grand et qui ne décroît pas trop vite, c'est-à-dire proche de celui du monomère. Remarquons que dans cette situation, les hypothèses fondatrice de la Ref. [68] qui nous permettent d'obtenir les lois de puissance  $\beta$ , ne sont plus valables. Dans cet article, la densité de monomères est supposée grande devant les autres. Les seuls événements de collisions possibles sont ceux où un monomère au moins est impliqué, entre un monomère et un autre ou entre un monomère et un  $i$ -mère.

## 12.3 Le flux $F_0$ varie

Les chapitres précédents ne nous a pas permis de déterminer la nature de la nucléation. Se fait-elle sur les défauts du carbone amorphe, ou se fait-elle par collision entre deux agrégats ? Pour répondre à cette question, une seule expérience est possible, il faut varier le flux de dépôt pour une couverture fixée, ou encore tirer une loi de la dépendance résiduelle en  $F_0$  de la densité d'îlots. Dans la suite, nous avons fixé la taille moyenne des agrégats déposés et nous nous sommes concentré sur la dépendance avec le flux de dépôt.

### 12.3.1 Images à deux flux

Cette taille d'agrégat présente la particularité d'avoir dans son lot de résultats deux expériences réalisées avec des flux extrêmes. La Figure 12.5 montre des images de dépôts faits dans ces deux conditions de flux. Tandis que la mono-couche est atteinte en 33 s pour les images **A** et **B**, ce qui représente un flux de dépôt fort mais habituel, elle est atteinte en 9 mn 30 s pour l'image **C**, ce qui représente un très bas flux, exceptionnel en réalité.

Faisons remarquer que le ré-échantillonnage de l'image (B) de la Fig.12.5 conduit à un empatement des fractales non significatif.

Nous voyons dans ces images que la densité des îlots à saturation est la même dans B et C pour un flux environ 20 fois plus grand. La densité d'îlots est de l'ordre de  $N_s \simeq 10^8 \text{ cm}^{-2}$  (à rapprocher de la valeur  $N_s = 1,8 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  dans la Table 12.1). Ces images incitent à penser que la densité d'îlot ne dépend pas du flux de dépôt et nous amène à conclure à une nucléation hétérogène, sur défauts. Deux images ne suffisant pas à convaincre, il nous faut aller plus loin dans cette étude et la systématiser.

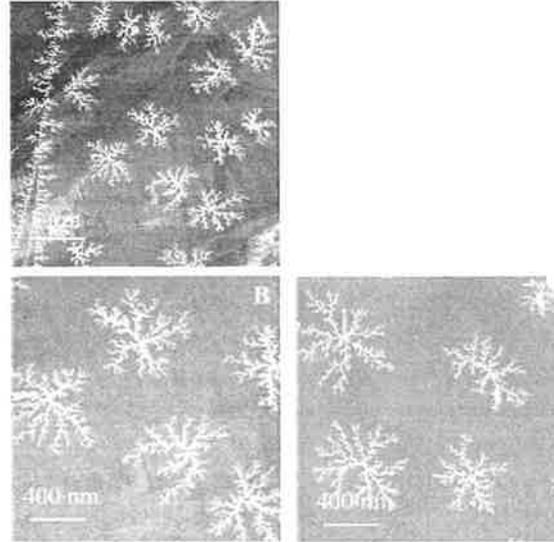


Fig. 12.5 – Images STEM de dépôts standards. **A** : image globale  $2 \mu \times 2 \mu m$ , fort flux de dépôt. **B** : agrandissement  $2 \mu \times 2 \mu m$  de la partie centrale de l'image **A**. **C** : bas flux de dépôt.

### 12.3.2 Densité d'îlots en fonction du flux

Nous pouvons tester la loi d'échelle Eq.9.6 en fixant la taille moyenne des agrégats déposés et en examinant la dépendance de la densité d'îlots avec le flux atomique d'antimoine  $F_0$ .

La Fig.12.6 donne la densité d'îlots à saturation mesurée sur les images issues d'un grand nombre d'expériences en fonction du flux de dépôt. Les données sont classées par tailles moyennes d'agrégats déposés  $\langle n \rangle = 90, 300$  et  $500$ . Comme précédemment, chaque point sur un diagramme correspond à un dépôt, la valeur est obtenue en prenant la moyenne sur toutes les images enregistrées.

Pour  $\langle n \rangle = 90$  et  $\langle n \rangle = 300$ , aucune variation avec le flux  $F_0$  n'est raisonnablement décelable. Le trait rouge horizontal donne la valeur moyenne des mesures, valeurs reprises dans la Table 12.1 du Chap.12.2.1.

La densité d'îlots à saturation ne dépend pas du flux pour ces tailles ce qui incite à penser que la nucléation des agrégats se fait sur les défauts. Conséquemment, comme la densité d'îlots dépend de la taille moyenne des agrégats déposés, nous pouvons conclure à un effet de taille dans la décoration de ces défauts. Comme enfin la densité d'îlots croît avec la taille  $n$ , on peut affirmer que les petits agrégats voient moins de défauts que les grands agrégats.

Le cas des agrégats  $\langle n \rangle = 500$  est plus complexe. On peut estimer tout aussi déraisonnable de dégager des mesures une dépendance de  $N_s$  avec  $F_0$ , auquel cas on prend simplement la moyenne des points, donnée sur la figure par un trait horizontal. Dans ce cas, l'interprétation de l'effet de taille sur la nucléation sur défauts déjà donnée reste valide et elle s'étend jusqu'à cette taille.

Soit on peut voir dans ces mesures une tendance en loi de puissance se dessiner, figurée en tiret sur la figure. Il est possible d'ajuster les points par une loi de puissance qui s'écrit alors :

$$N_s \propto F_0^{0,46} \quad (12.3)$$

La dépendance de  $N_s$  avec le flux est le reflet d'une nucléation par collision de  $i$ -mères avec la loi d'échelle Eq.9.6. La puissance  $\beta$  dans cette loi est reliée à la taille du  $i$ -mère migrant par la formule  $\beta = 2i/(2i + 5)$ , d'où on tire la valeur :

$$i = 2,4 \quad \text{qu'on arrondit à } i = 2$$

Ainsi, ces données, pour cette taille moyenne d'agrégats déposés, s'expliqueraient dans l'hypothèse d'une nucléation homogène avec un dimère de l'agrégat  $Sb_{500}$ , c'est-à-dire l'agrégat  $Sb_{1000}$ , stable. Est-ce raisonnable de conclure à des agrégats d'un millier d'atomes immobiles sur le substrat? Non, la Fig.10.6 (par exemple) nous apprend que des agrégats de 1 500 atomes migrent encore sur la surface.

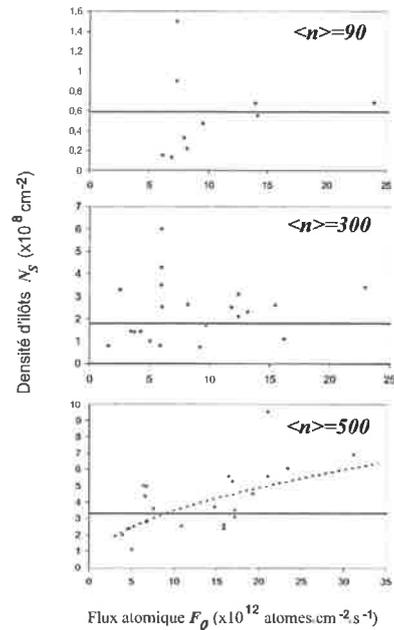


Fig. 12.6 – Densité d'îlots à saturation  $N_s$  en fonction du flux atomique de dépôt  $F_0$  pour trois tailles moyenne d'agrégats déposés.

L'erreur est grande sur les mesures de la Fig.12.6 et il est difficile de trancher entre les deux hypothèses, mais nous penchons néanmoins pour la première.

Ainsi, dirons-nous en conclusion que la taille des agrégats est une sonde des défauts du graphite. Qu'elle est plus sensible quand la taille augmente et que cela est valable jusqu'à des agrégats de 500 atomes d'antimoine.

### 12.3.3 Bimorphes $Sb_{90} + Sb_{300}$

Afin de réaliser des expériences de test de ce phénomène, nous avons fait des dépôts d'agrégats avec deux tailles moyennes au cours de la même expérience. Ces expériences nous donnent des informations sur la nucléation des agrégats mais elles permettent surtout de s'affranchir de la dispersion des résultats d'un échantillon de graphite à l'autre

#### Images

Nous déposons tout d'abord sur le graphite 2, 13MC d'agrégats de taille moyenne  $\langle n \rangle = 90$  atomes. Cet échantillon est ensuite retiré de la chambre de dépôt. On règle alors la source pour qu'elle produise des agrégats de taille moyenne  $\langle n \rangle = 300$  atomes. L'échantillon replacé dans la chambre, puis nous déposons par dessus le premier dépôt des agrégats de cette taille pour une couverture de 0,5 MC. Quelques images du résultat obtenu sont présentées Fig.12.7, sur une grande échelle (Fig.12.7A) et en grossissant un îlot individuel (Fig.12.7B)<sup>2</sup>.

Ces images appellent de nombreux commentaires. Sur l'image **A**, on peut voir une large terrasse de graphite ( $5 - 6 \mu m$  de largeur) bordée de défauts linéaires. Les terrasses ainsi que les défauts linéaires sont variablement décorés par les deux tailles d'agrégats déposés.

Tout se passe néanmoins presque comme prévu. On retrouve en blanc au centre des terrasses les dendrites en forme de fleur, semblables à celles venant du dépôt d'agrégats de petite taille  $Sb_{90}$ . Nous voyons également sur les terrasses des dendrites à bras fins typiques du dépôt d'agrégats  $Sb_{300}$  seuls (voir pour ces îlots la Fig.10.6). Ces derniers ont été formés lors du deuxième dépôt, comme s'il n'y avait pas eu de premier dépôt. En revanche, les "fleurs  $Sb_{90}$ " issues du premier dépôt se distinguent des dépôts d'agrégats  $Sb_{90}$  purs en ceci qu'elles sont toutes décorées de bras fins par le deuxième dépôt, phénomène que nous avons grossi sur l'image **B**. Il y a eu perturbation du deuxième dépôt par le premier, les "fleurs" ont agi en tant que défauts pour les agrégats  $Sb_{300}$  qu'ils ont décorés de bras fins. Cette perturbation

<sup>2</sup>Truc technique : pour des raisons de contraste d'image due aux grandes différences d'épaisseur, les dendrites  $Sb_{90}$  apparaissent saturées en blanc. L'épaisseur des îlots  $Sb_{90}$  est de l'ordre de  $18 nm$  contre  $4 - 5 nm$  pour les îlots  $Sb_{300}$ .

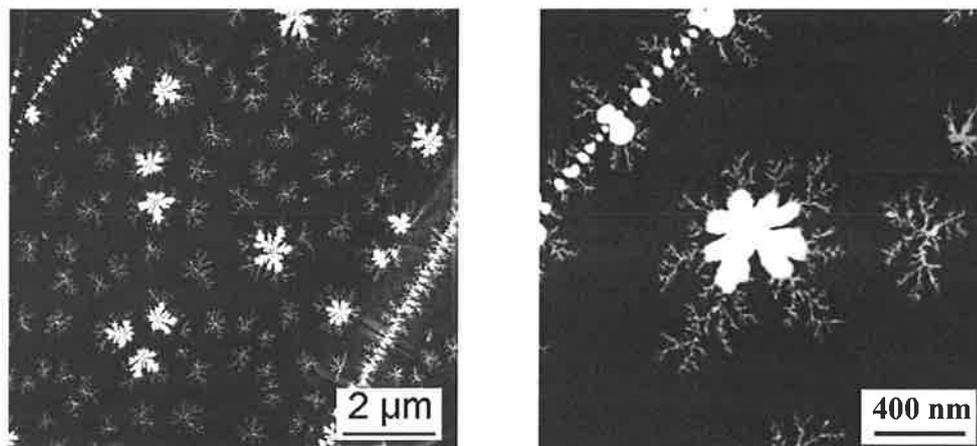


Fig. 12.7 – Images STEM de dépôts successifs d'agrégats d'antimoine  $Sb_n$  avec deux tailles moyennes. Tout d'abord  $\langle n \rangle = 90$  pour une couverture de 2,13 MC puis  $\langle n \rangle = 300$  pour 0,5 MC.

n'est pas systématique puisqu'on observe au même endroit des dendrites  $Sb_{300}$  à bras fins.

Si les agrégats  $Sb_{300}$  du deuxième dépôt ont nucléé sur un défaut, la question est de savoir pourquoi ils n'ont pas été vus par les agrégats  $Sb_{90}$  lors du premier dépôt ? Soit les agrégats sondent différemment les défauts en fonction de leur taille, soit la nucléation homogène est la réponse à ce phénomène car le flux d'agrégat baisse mécaniquement d'un facteur proche de 3 (de 300 à 90), ce qui privilégie les rencontres agrégat-agrégat. Nous reviendrons plus loin quantitativement sur ce point.

### Etude en flux

Pour continuer dans cette étude, nous avons utilisé les densités d'îlots sur les terrasses que l'on peut estimer à partir de ces images, notamment celle de la Fig.12.7 (A). Les densités d'îlots qu'on peut mesurer sur ces images sont dans la dispersion compatible avec les résultats de la Fig.12.3 et la Table12.1. Elles sont estimées en dénombrant simplement le nombre d'îlots de chaque type "fleurs  $Sb_{90}$ " (qui donne un nombre  $A$ ) ou "dendrites  $Sb_{300}$ " (qui donne un nombre  $B$ ) pour une surface qui est connue. Trivialement,  $N_s(90) = A$ , mais  $N_s(300)$  n'est pas égal à  $B$ . On peut penser que les "fleurs  $Sb_{90}$ " du premier dépôt occupent une surface notable de l'échantillon et empêchent ainsi la croissance des dendrites  $Sb_{300}$  lors du deuxième dépôt. En anticipant sur nos conclusions futures, on peut penser qu'une fleur  $Sb_{90}$  occupe un défaut qui aurait reçu une dendrite  $Sb_{300}$  s'il avait été libre. C'est pourquoi on supposera qu'une fleur  $Sb_{90}$  occupe la place d'une dendrite  $Sb_{300}$ . Ainsi, à la suite de

cette remarque la densité d'îlots  $N_s(300)$  vaut  $A + B$  :

$$\frac{N_s(300)}{N_s(90)} = \frac{A + B}{A} \quad (12.4)$$

Rappelons l'Eq. 9.6 qui donne la densité d'îlots à saturation  $N_s(n)$  en fonction de la taille  $n$  moyenne des agrégats déposés dans le cas d'une nucléation homogène :

$$N_s(n) \sim n^{\beta(\alpha-1)} \left(\frac{F_0}{D}\right)^\beta \quad (12.5)$$

où  $F_0$  est le flux atomique mesuré par la balance à quartz,  $D$  une constante phénoménologique,  $\beta = 2i/(2i + 5)$  (voir ci-après) et  $\alpha$  la puissance de la loi de décroissance du coefficient de diffusion  $D_n = D \cdot n^{-\alpha}$ .

Attention, la taille du  $i$ -mère migrant dépend cette fois de quel agrégat on dépose,  $Sb_{90}$  ou  $Sb_{300}$ . On appelle  $i_{90}$  et  $i_{300}$  la taille du  $i$ -mère migrant dans chaque cas ainsi que  $\beta_{90}$  et  $\beta_{300}$  les puissances correspondantes. Appelons  $N$  la taille du dernier agrégat  $Sb_N$  migrant, on a :

$$N = 90 \cdot i_{90} = 300 \cdot i_{300} \quad (12.6)$$

Les équations 12.5 se réécrivent avec ces notations et pour les deux tailles d'agrégat considérées :

$$\begin{aligned} N_s(90) &\sim 90^{\beta_{90}(\alpha-1)} \left(\frac{F_0}{D}\right)^{\beta_{90}} \\ N_s(300) &\sim 300^{\beta_{300}(\alpha-1)} \left(\frac{F_0}{D}\right)^{\beta_{300}} \end{aligned} \quad (12.7)$$

En faisant le rapport des deux équations Eq.12.7, nous obtenons :

$$\frac{N_s(300)}{N_s(90)} = \frac{300^{\beta_{300}(\alpha-1)}}{90^{\beta_{90}(\alpha-1)}} \left(\frac{F_0(300)}{F_0(90)}\right)^{\beta_{300}-\beta_{90}} \quad (12.8)$$

Expérimentalement, nous observons sur les images Eq.12.4 :

$$3,5 \leq \frac{N_s(300)}{N_s(90)} \leq 6,3$$

c'est-à-dire en gros, une "fleur  $Sb_{90}$ " pour 4 – 6 "dendrites  $Sb_{300}$ ". Nous adoptons la valeur :

$$\frac{N_s(300)}{N_s(90)} = 5 \quad (12.9)$$

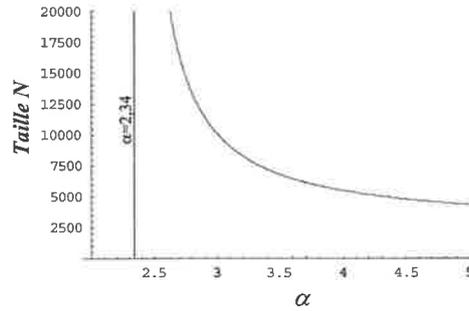


Fig. 12.8 – Taille  $N$  du dernier agrégat  $Sb_N$  migrant en fonction de  $\alpha$ .

Le rapport des flux atomiques pour les deux dépôts vaut  $F_0(300)/F_0(90) = 0,88$ . Ce rapport Eq.12.9, avec les équations Eq.12.8 et Eq.12.6 donne au final une équation à l'aspect revêche qui fournit une dépendance implicite entre  $\alpha$  et  $N$ . On la résoud numériquement facilement dans la Fig.12.8.

Nous voyons dans la courbe qu'il n'y a pas de solution pour  $\alpha < 2,34$ , matérialisé par un trait vertical dans la figure. Ensuite, pour des paramètres  $\alpha$  raisonnables, mettons  $\alpha \approx 3,0$ , ce modèle contraint la migration des agrégats  $Sb_N$  de taille  $N$  de l'ordre de 10 000 atomes.

En conclusion, soit on admet un effet de taille dans la décoration des défauts, soit les données s'expliquent par des différences de flux de dépôt avec des agrégats d'agrégats qui bougent. Nous penchons pour la première possibilité.

## Chapitre 13

### Etude STM/AFM des défauts

#### 13.1 Images de marches décorées

La décoration des défauts linéaires du graphite est intéressante car elle suggère les mêmes conclusions. La Fig.13.1 montre une autre région du graphite du chapitre précédent.

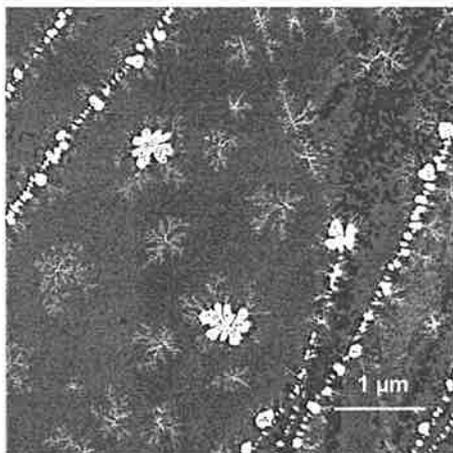


Fig. 13.1 – Image STEM du dépôt d'agrégats avec deux tailles moyennes. Noter les défauts linéaires du graphites qui sont décorés différemment par les agrégats.

Les défauts linéaires en haut à gauche et en bas à droite de l'image sont décorés de larges particules, épaisses (blanc saturé), qu'on attribue aux agrégats de 90 atomes déposés lors du premier dépôt. Ces grosses particules sont décorés de bras fins par le deuxième dépôt d'agrégats  $Sb_{300}$ . Cependant, en haut à droite, on peut voir un défaut linéaire décoré par les gros agrégats du deuxième dépôt qui n'a visiblement pas été décoré lors du premier dépôt. Tout se passe comme si ce défaut n'avait pas été vu par les agrégats  $Sb_{90}$ . Cette observation est un nouvel élément fort en faveur d'un effet de taille dans la décoration des défauts.

Nous allons essayer maintenant de donner une valeur quantitative à la hauteur de ces marches.

## 13.2 Image AFM de marches

Nous sommes amenés à nous interroger sur la nature de ces défauts linéaires décorés différemment par les agrégats et de leur *amplitude*. Puisqu'ils sont rectilignes, le plus simple est de penser qu'il s'agit d'une marche. L'amplitude du défaut que constitue une marche se réduit à savoir de combien de plans atomiques de graphite elle est composée.

Afin d'étudier la hauteur des marches des substrats de graphite à une l'échelle de l'atome, nous avons imagé avec l'AFM en mode non-contact des dépôts d'agrégats d'antimoine d'une seule taille moyenne ayant les deux tailles utilisées pour les bimorphes, 90 et 300 atomes. La Fig.13.2 montre deux images obtenues dans chaque cas et les courbes données par des coupes figurée par un trait blanc opérées dans l'image, transversales à une marche du substrat.

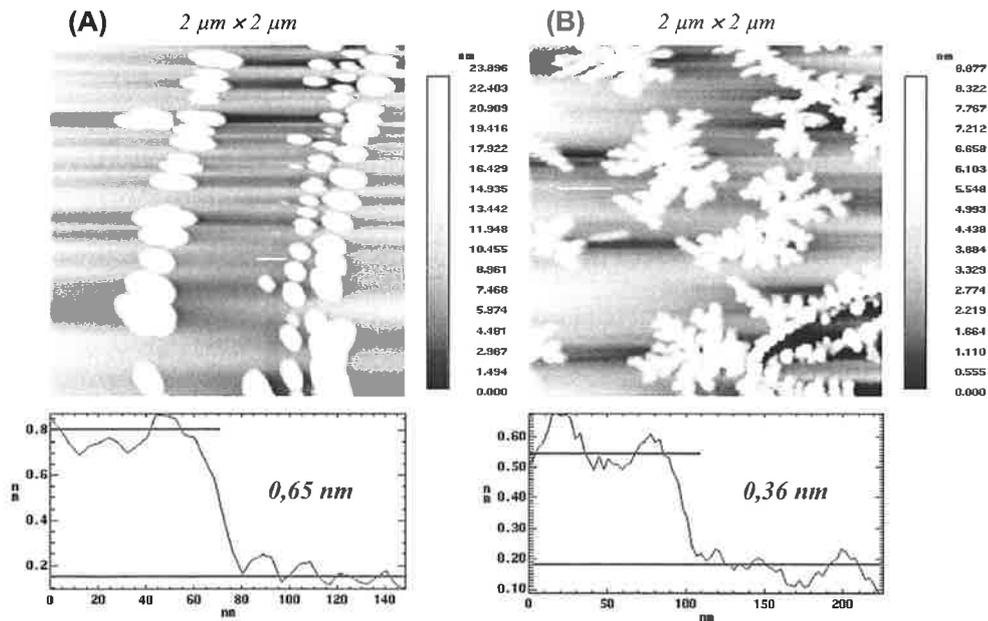


Fig. 13.2 – Images AFM non-contact (A) Dépôt d'agrégats de 90 atomes en moyenne. En bas : coupe transversale montrant une marche de hauteur 0,65 nm (A) Dépôt d'agrégats de 300 atomes en moyenne. En bas : coupe transversale montrant une marche de hauteur 0,40 nm

A gauche de la Fig.13.2(A), il s'agit d'un dépôt d'agrégats de taille moyenne 90 atomes  $Sb_{90}$  qui font pousser des dendrites épaissies à larges bras ou des particules épaissies sur les marches. L'échelle de hauteur explorée par la pointe sur toute l'image est donnée à droite de l'image et s'étend de 0 nm à 24 nm. C'est bien l'épaisseur attendue pour de telles particules dans le cas de dépôts de tels agrégats. Il n'y a pas

sur la zone imagée de terrasses suffisamment étendue pour observer des dendrites, trop de marches traversent cette zone. Sur la partie droite de cette image, on observe trois rangées de particules alignées témoignant de la présence de marches et nous nous intéressons plus particulièrement à celle de gauche qui semble être l'un des défauts les moins décorés. La coupe horizontale perpendiculaire à cette marche donnée en dessous de l'image fait apparaître une différence de hauteur d'environ  $0,80 \text{ nm} - 0,15 \text{ nm} = 0,65 \text{ nm}$ . Cette valeur suggère qu'il s'agit d'une marche d'une hauteur de deux plans atomiques de graphite, *i.e.*  $2 \times 0,335 \text{ nm}$ . C'est la hauteur de marche décorée la plus petite que nous avons pu observer sur toutes les images enregistrées<sup>1</sup>.

A droite de la Fig.13.2(B), les agrégats déposés font en moyenne 300 atomes. On observe bien des dendrites à bras fins comme attendu. La pointe de l'AFM, relativement mauvaise pour cette image, élargit notablement les fractales. La hauteur des objets, de l'ordre de quelques *nm* est également en accord avec ce qui est attendu (voir aussi Fig.14.3). Ce qui nous intéresse dans cette image, c'est la présence d'une marche le long de la diagonale haut-gauche / bas-droite qui a visiblement perturbé la croissance des dendrites présentes sur les terrasses. La coupe prise le long du trait blanc à travers cette marche donne une hauteur de  $0,54 \text{ nm} - 0,18 \text{ nm} = 0,36 \text{ nm}$ , valeur cette fois en accord avec une marche mono-atomique. De quelle manière cette marche a perturbé la croissance, a-t-elle arrêté les agrégats, on ne saurait dire? Le plus probable est qu'elle ait agit comme un guide pour les agrégats diffusants.

En conclusion, nous avons en main trois observations qui, prises individuellement, ne prouvent rien. Qu'avons-nous vu ?

- Fig.12.7(A). Certaines marches du graphite sont décorées de  $Sb_{300}$  alors qu'elles n'ont pas vu les  $Sb_{90}$  précédemment déposés. Autrement dit, les  $Sb_{90}$  ne voient pas certaines marches.
- Fig.13.2(B). Une marche de hauteur mono-atomique ( $0,335 \text{ nm}$ ) est un défaut suffisamment important pour perturber la croissance de dendrites  $Sb_{300}$ , ou plus précisément pour altérer la diffusion de tels agrégats.
- Fig.13.2(A). Une marche d'une hauteur de deux plans atomiques perturbe, voire stoppe, la diffusion d'agrégats  $Sb_{90}$ .

On peut proposer comme interprétation commune de ces trois faits que les agrégats sentent différemment les défauts en fonction de leur taille. Les petits agrégats sont moins sensibles aux défauts que les grands agrégats et que la différence entre défauts se fait à l'échelle de hauteur d'un atome.

---

<sup>1</sup>Non pas qu'il n'y en ait pas, l'absence de preuve n'est pas une preuve de l'absence.

## 13.3 Irradiation

### 13.3.1 Graphite nu

La densité d'îlots dendritiques lors des dépôts d'agrégats d'antimoine est de l'ordre de quelques îlots par  $\mu m^2$ , ce qui est dans l'absolu extrêmement peu. Comme nous pensons que cette densité d'îlots est égale à la densité de défauts, l'idée est de s'intéresser à la nature de ces défauts, obligatoirement avec un instrument sensible à l'échelle de l'atome. L'outil pour visualiser des défauts à cette échelle est le STM.

Néanmoins, leur densité surfacique, attendue très faible, est incompatible avec la résolution du STM. Comme nous cherchons des défauts au nombre de quelques uns pour  $1\,000\,nm \times 1\,000\,nm$ , nous avons imagé les graphites à cette échelle mais n'avons rien pu observer. Il faut réduire la surface imagée pour récupérer de la résolution mais au détriment de la surface totale vue.

### 13.3.2 Irradiation

Pour pousser cette étude, nous avons créé des défauts sur le graphite. Une manière pour cela est d'irradier les échantillons par un bombardement d'ions. C'est ce que nous avons fait en plongeant les échantillons dans une atmosphère contrôlée d'argon et en allumant une tête de jauge pendant un temps déterminé. C'est une méthode assez peu orthodoxe mais elle s'est avérée extrêmement reproductible.

Cela a pour effet de bombarder la surface avec des ions  $Ar^+$  d'énergie cinétique inférieure à  $150\,eV$ . Le temps de bombardement ainsi que le vide contrôlé déterminent la dose d'irradiation, c'est-à-dire le nombre total d'impacts par  $cm^2$ . Nous avons retenu une pression d'argon de  $1,0 \cdot 10^{-7}\,mbar$  pendant  $100\,mn$ . Notons que le vide résiduel en l'absence d'argon est de l'ordre de, voire inférieur à  $1,0 \cdot 10^{-9}\,mbar$ . Le résultat d'un tel bombardement est visible Fig.13.3.

Sur l'image à faible grossissement (A), on voit des points blancs, qui n'étaient pas là avant l'irradiation, à raison d'un nombre de 141 impacts pour  $1\,\mu m^2$ , soit une densité d'environ  $1,4 \cdot 10^{10}\,cm^{-2}$ . Cette densité de défauts est de deux ordres de grandeur plus élevée que la densité d'îlots d'antimoine observée typique c'est-à-dire à la densité de défauts intrinsèque au standard, *i.e.*  $10^8\,cm^{-2}$ . La taille de ces défauts est grande, ce qu'on constate sur l'image à fort grossissement (B), prise au voisinage d'un des points blancs. On retrouve la résolution atomique du graphite autour du défaut ainsi qu'une perturbation de la densité de charge sur une étendue d'environ  $4\,\mu m \times 2\,\mu m$ . On l'attribue à des ions  $Ar^+$  qui s'insèrent en interstitiels entre les deux derniers feuillets du graphite. Cela induit une perturbation de la densité de charges sur de larges distances [76, 77].

En revanche, les défauts visibles Fig.13.3(C) sont beaucoup moins étendus, à l'échelle atomique. Il s'agit de lacunes d'un atome de carbone en surface qui donnent

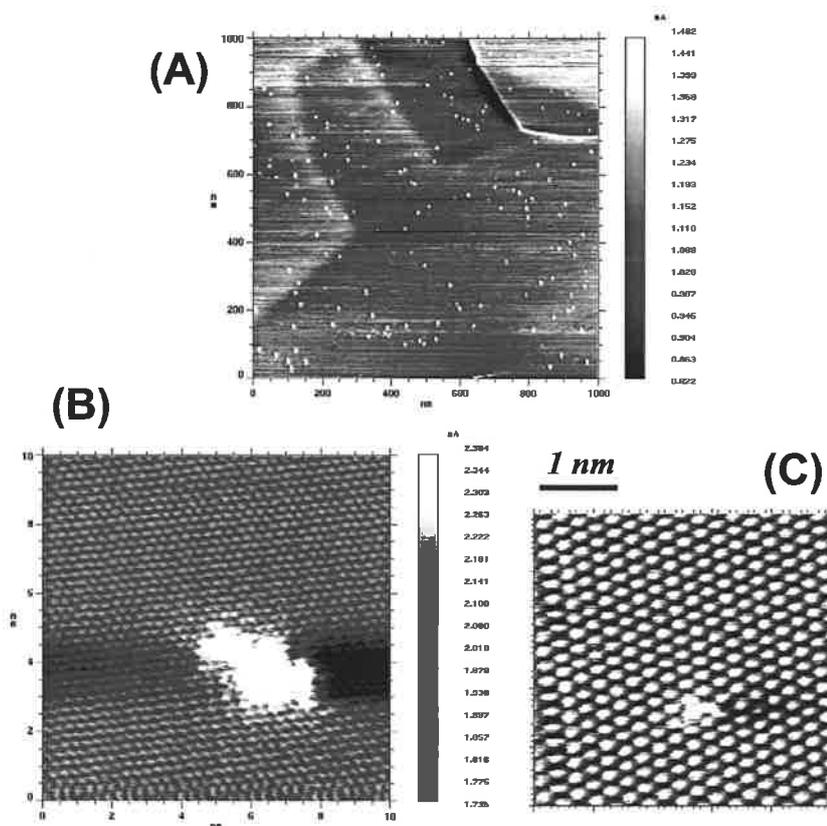


Fig. 13.3 – Images STM : (A) Graphite irradiés pendant 100mn (B) Ion  $Ar^+$  en intersticiel (C) Lacune de carbone

ce type d'images. Ces résultats sont en parfait accord avec la littérature.

### 13.3.3 Dépôts sur des graphites irradiés

Nous avons effectué des dépôts d'agrégats sur des échantillons ainsi irradiés pour étudier l'influence de de ces défauts sur la densité d'îlots. Pour ne pas souffrir de la dispersion expérimentale due à la préparation des échantillons de graphite qui risquerait de maintenir tous les résultats dans la barre d'erreur, nous avons développé un porte-échantillon muni de deux caches en acier, escamotables, qui masquent - ou pas - chaque moitié du graphite. Ces caches permettent de protéger une moitié du substrat des effets de l'irradiation mais aussi des dépôts d'agrégats. L'expérience consiste à préparer un graphite de manière habituelle, à en irradier une moitié l'autre moitié étant protégée par un cache, puis de déposer la même couverture d'agrégats sur les deux parties.

La dose d'irradiation retenue est dix fois inférieure à celle du chapitre précédent, soit  $10\text{ mn}$  sous un vide d'*Ar* de  $10^{-7}\text{ mbar}$ . On s'attend à créer un nombre de défauts de l'ordre de 14 pour une surface de  $1\ \mu\text{m}^2$ . La Fig.13.4 montre des images typiques enregistrées au cours de ces expériences.

A gauche, il s'agit de la moitié irradiée alors qu'à droite les images proviennent de la moitié protégée par le cache en métal. On observe que la densité d'îlots augmente sur

les parties irradiées par rapport aux parties protégées. Cela s'explique par le fait que les défauts créés par l'irradiation agissent en tant que germes de nucléation.

Cet différence entre parties irradiées ou non est particulièrement visible pour les petites tailles d'agrégats déposés, disons pour une taille d'agrégats inférieure à environ 500 atomes. Pour des tailles plus grandes, la différence n'est pas flagrante sur les images.

### 13.3.4 Densité d'îlots des graphites irradiés vs non irradiés

Nous avons mesuré systématiquement les densités d'îlots à partir des images enregistrées. Le résultat est visible Fig.13.5.

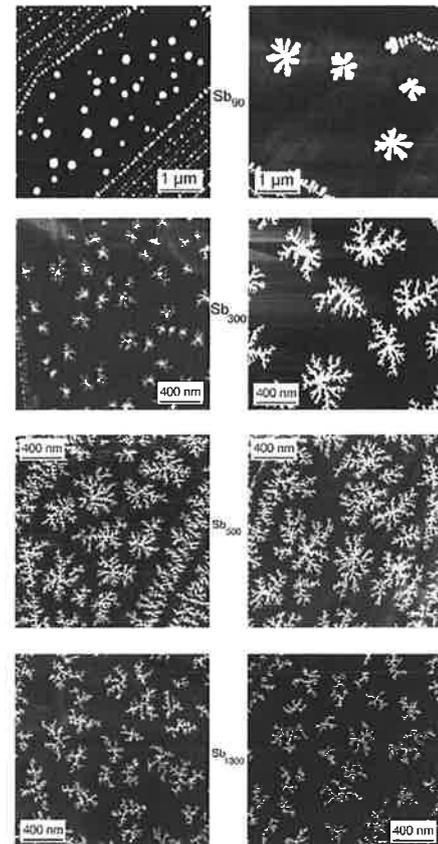


Fig. 13.4 – Images STEM de dépôts d'agrégats d'antimoine sur des graphites (à gauche) irradiés et (à droite) non-irradiés.

Si on oublie la grande barre d'erreur intrinsèque à ces mesures, on peut effectivement voir que la densité d'îlots mesurée sur les échantillons irradiés s'approche de la densité de défauts créés par l'irradiation de  $14 \text{ de } \text{fautes} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ .

On peut imaginer que les agrégats au delà de 500 atomes nucléent sur ces défauts. On peut penser en outre que ces défauts sont du même type que ceux issus de notre méthode de préparation. Les graphites sont chauffés par effet Joule à l'aide de filaments en tantale fonctionnant sous des caractéristiques typiques de quelques  $A$  sous quelques dizaines de  $V$ . Cela crée des électrons libres d'une énergie de quelques dizaines d' $eV$  pouvant ioniser des ions du vide résiduel qui à leur tour iraient bombarder la surface.

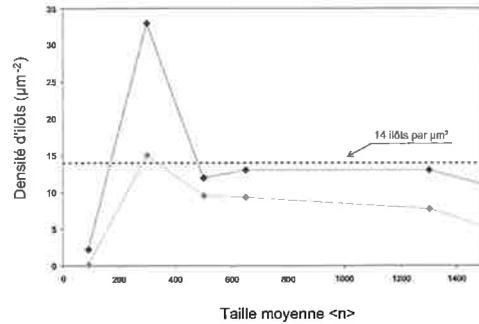


Fig. 13.5 – Densité d'îlots sur des échantillons irradiés et non irradiés.



# Chapitre 14

## Bimorphes $Sb_{300} + Sb_{90}$

Nous réalisons maintenant l'expérience inverse à celle du Chap.12.3.3. On dépose d'abord des agrégats d'une taille moyenne de  $\langle n \rangle = 300$  atomes pour une couverture de  $1,0 MC$ , puis décorons les fractales obtenues par un dépôt de  $2 MC$  d'agrégats de  $\langle n \rangle = 90$  atomes.

### 14.1 Images

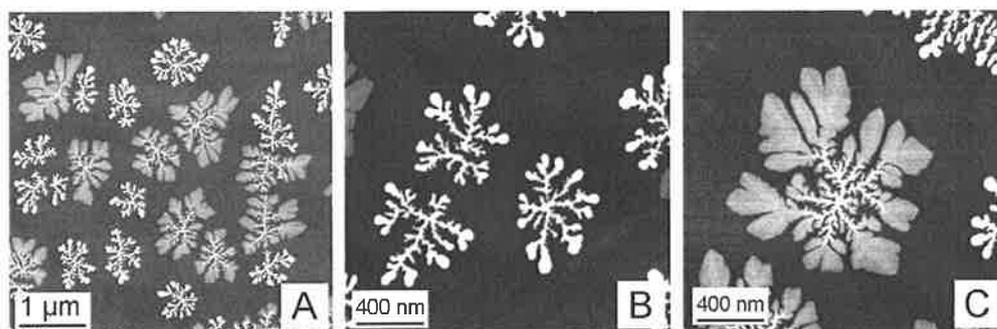


Fig. 14.1 – Dépôts de deux tailles d'agrégats. **A** : large zone. **B** et **C** : les deux morphologies de bimorphes.

Le premier dépôt fait croître des dendrites à bras fins à la morphologie maintenant bien connue. Puisque le dépôt d'agrégats  $Sb_{90}$  seuls fait croître des objets très épais ( $\approx 18 nm$ ), nous nous attendons à faire croître des extrémités épaisses et compactes sur ces fractales à bras fins. Sur une grande échelle (Fig.14.1 **A**), l'image fait apparaître la croissance de deux morphologies distinctes qui sont détaillées dans les images **B** et **C**. Celle présentée en **B** est bien celle attendue que nous appellerons *bimorphe compact*. En revanche, ce qu'on observe en **C** n'est pas attendu. Les objets observés présentent de larges terminaisons au niveau de gris uniforme. Ces

terminaisons sont donc plates et plus fines que les dendrites de cœur. Nous appelons *bimorphe plat* cette morphologie.

Le paragraphe suivant est consacré à une analyse systématique et quantitative de cette image notamment de la hauteur de ces objets.

## 14.2 Dépouillement quantitatif

### 14.2.1 Fausses couleurs

La méthode de dépouillement des images nous permet de transformer l'image en niveaux de gris en carte de hauteur d'antimoine. Si de plus nous associons une palette de couleurs à l'image, on obtient une image dite *en fausses couleurs* ou chaque couleur correspond à une hauteur.

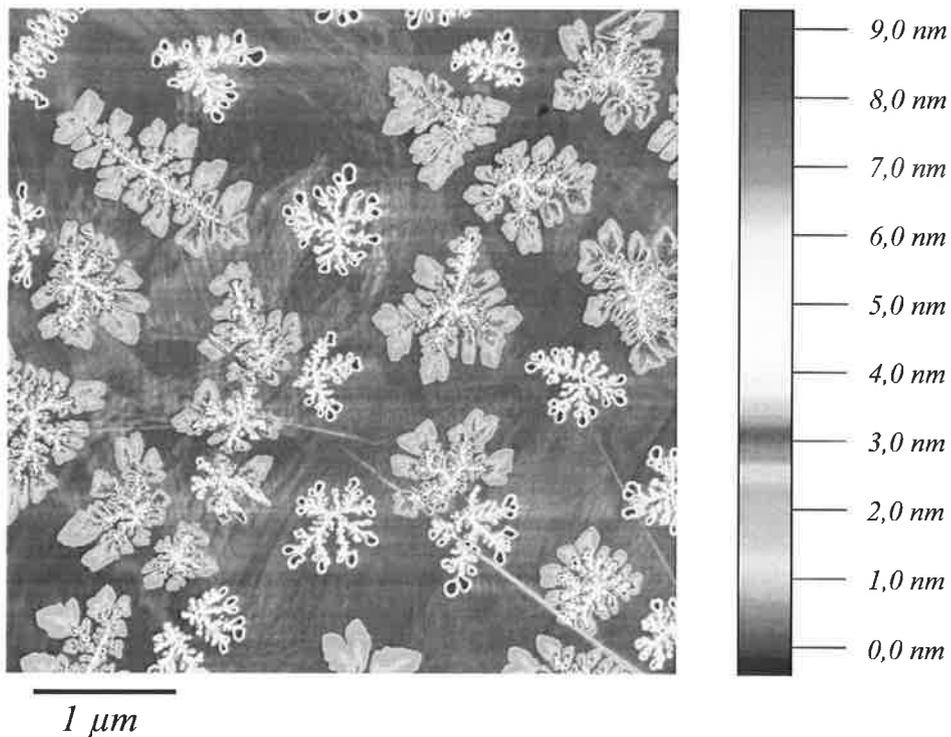


Fig. 14.2 – Dépôts successifs d'agrégats d'antimoine avec deux tailles.

Le résultat est présenté Fig.14.2 <sup>1</sup>. On peut noter déjà les différences de hauteur des objets. Le fond à 0,0 nm couvre le noir-bleu qui met en évidence ses fluctuations.

<sup>1</sup>dans l'espace sRGB, le résultat est superbe sur un écran LCD, mais à l'impression, j'ai des craintes. Seul le lecteur pourra juger.

Les larges terminaisons plates se situent aux alentours de  $2-3\text{nm}$  dans le vert-violet, les cœurs occupent le jaune à  $\approx 5\text{nm}$  alors qu'il y a des terminaisons épaisses jusqu'à  $9\text{nm}$ .

### 14.2.2 Histogrammes

Nous allons tout d'abord séparer d'une manière systématique les pixels de l'image qui appartiennent aux quatre types déjà évoqués : fond, cœurs fractals, terminaisons plates, terminaisons compactes.

Cette procédure se nomme une *segmentation*. Dans une segmentation, il s'agit d'attribuer à chaque pixel d'une image donnée, une information supplémentaire, en plus de l'information de signal, celle d'un entier  $i$  qui code l'information *ce pixel appartient à la zone  $i$* . Cette information est en général stockée dans une deuxième image qui accompagne l'image de départ. Nous procédons légèrement différemment. A partir de l'image initiale, on construit quatre images contenant deux valeurs 0 ou 1 pour chacune des quatre zones, chacune codant si le pixel appartient à la zone considérée (au fond, aux cœurs, etc.) ou pas. Ces images sont appelées dans la suite *masques*.

- Fond : un premier seuillage permet de séparer le fond de graphite du reste de l'image. A partir de l'image brute, on obtient un premier masque dont les pixels valent 1 si le pixel appartient au fond et 0 sinon.
- Terminaisons plates : Un deuxième seuillage plus haut que le fond permet d'isoler les terminaisons plates et fines du reste. On obtient un deuxième masque concernant ces zones qui multipliant l'image initiale donne une image uniquement des terminaisons plates.
- Coeurs : En soustrayant l'image des bouts plats à l'image de départ, on obtient l'image qui ne concerne que les dendrites de cœur et les terminaisons compactes qui les décoorent. Un seuillage grossier donne le masque correspondant <sup>2</sup>.
- Terminaisons compactes : Il est possible de pousser la segmentation en séparant cette image en deux images l'une concernant les cœurs seuls pour l'une, et les terminaisons compactes pour l'autre. Le niveau de gris n'est pas un critère suffisamment discriminant, un seuillage ne suffit pas. Nous avons construit à la main les deux images masques en effaçant les cœurs avec un pinceau dans le logiciel de traitement d'images.

Pour soustraire le fond, nous moyennons le signal sur les pixels du fond, c'est-à-dire sur les pixels de l'image pour lesquels le pixel vaut 1 dans l'image masque. Une méthode plus précise consiste à construire l'histogramme du signal sur les pixels du fond et de l'ajuster par une gaussienne. Le signal de fond est alors la valeur moyenne de cette gaussienne.

---

<sup>2</sup>Notons qu'il est possible de l'obtenir également en faisant des opérations arithmétiques simples sur les masques précédemment obtenus.

Une fois ce fond soustrait, on adopte la technique rapide donnée par l'Eq.8.15 qui intègre le signal total pour déterminer le facteur de proportionnalité. Une fois obtenue l'image des hauteurs, nous pouvons par exemple déterminer la hauteur en des points précis. Nous avons choisi de bâtir des histogrammes en épaisseur pour chacune des zones. Les courbes en bas de la Fig.14.3 représentent les histogrammes de hauteur pour les trois zones : cœurs, terminaisons plates et terminaisons compactes.

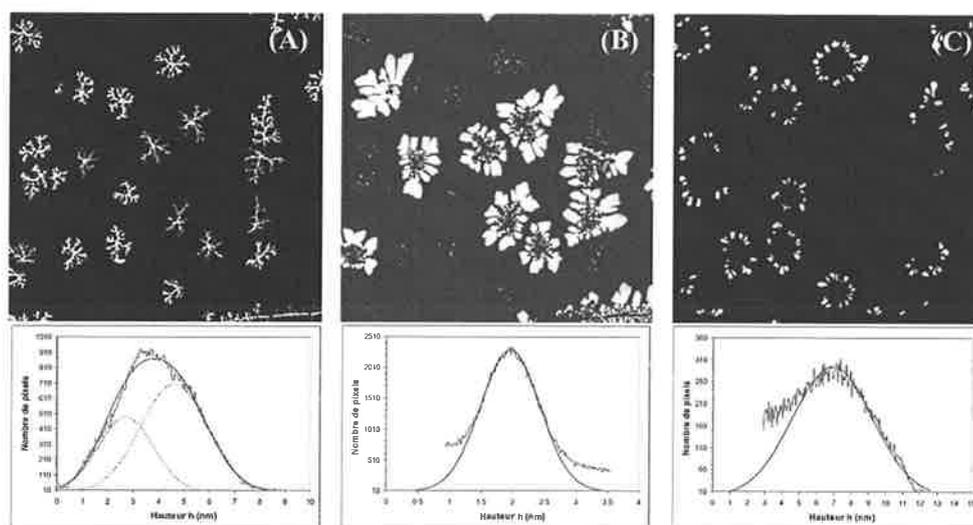


Fig. 14.3 – En haut, (A) (B) (C) : segmentation de l'image de la Fig.14.1(A) en trois images représentant respectivement (B) les cœurs dendritiques, (C) les terminaisons plates et (D) les terminaisons compactes. En bas : histogrammes des hauteurs d'antimoine obtenue pour chaque image segmentée. Ces histogrammes sont ajustés par une ou deux gaussiennes.

Chaque histogramme est ajusté par une gaussienne centrée en  $h_0$  et de largeur  $\sigma$  pour les terminaisons plates et compactes et par la somme de deux gaussiennes pour les cœurs. Les paramètres issus de l'ajustement sont résumés dans la table suivante :

Zone	$h_0(nm)$	$\sigma(nm)$
Plats	1,9	0,5
Coeurs	2,7	1,0
	4,5	1,4
Compacts	6,9	2,3

Pour les fractales de cœurs de la Fig.14.3(A), l'ajustement de l'histogramme des hauteurs est meilleur avec la somme de deux gaussiennes centrées en  $2,7 nm$  et  $4,5 nm$ . Ceci est la trace du fait qu'il existe deux types de fractales de cœurs plus ou moins épaisses, ce qui peut se voir dans l'image en examinant les différences de niveau de gris entre les divers objets de l'image (A).

De plus, on peut attribuer les cœurs les moins épais aux fractales décorées de terminaisons plates et les plus épais aux formes à bouts compacts. Or, cette différence de morphologie n'a jamais été observée sur les dépôts monomorphe de  $Sb_{300}$  seuls pour lesquels il n'a été observé que les fractales "épaisses" (4,5 nm). Force est de conclure que dans le cas des bimorphes, le deuxième dépôt de  $Sb_{90}$  a eu une influence sur les fractales de cœurs en les amincissant. La croissance des terminaisons plates induit une reconstruction du cœur qui les aplatit.

Les terminaisons compactes de la Fig.14.3(C) sont celles attendues. L'ajustement par la gaussienne donne une hauteur moyenne de 6,9 nm et une largeur de l'histogramme élevé, de 2,3 nm. Ces terminaisons sont effectivement plus épaisses que les cœurs, sans atteindre la hauteur de 18 nm des dendrites issues de  $Sb_{90}$  seuls. La raison est que la couverture n'est pas suffisante pour parvenir à ce maximum. La matière déposée lors du deuxième dépôt se répartit entre les très nombreux arbres des fractales de cœur.

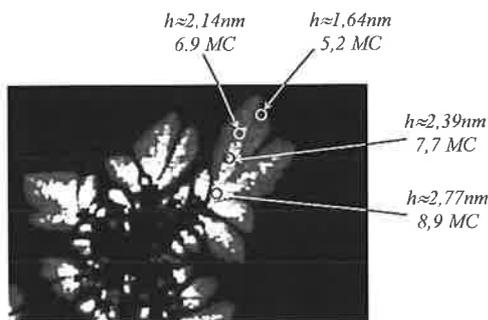


Fig. 14.4 - Extrait reéchantillonné de la Fig.14.3(B) en fausses couleurs.

de la Fig.14.3(B). L'aspect carré des pixels est le résultat du reéchantillonnage et l'échelle en niveaux de gris est remplacée par une échelle en fausses couleurs mettant en valeur les changements de hauteurs.

A l'intérieur des terminaisons plates, ce changement de palette permet de distinguer des sous-régions à teinte rouge foncé, rouge vif, jaune et blanc uniforme. Sur la Fig.14.4, nous avons moyenné la hauteur d'antimoine sur quelques pixels adjacents aux cercles. Les terminaisons plates semblent traversées par des épines, en jaune et en blanc dans l'image, qui en forment une sorte de squelette. Là encore, la hauteur correspondante est donnée dans la figure. Si on exprime la hauteur en termes de monocouches d'antimoine,  $1 \text{ MC} = 0,312 \text{ nm}$ , on tombe presque exactement sur des valeurs entières. On peut y voir la succession de 5, 7, 8 puis 9 mono-couches atomiques du rouge foncé au blanc. En moyenne, on trouve :  $h_{\text{plat}} = 1,9 \text{ nm} / 0,312 \text{ nm} \simeq 6 \text{ MC}$ .

Pour les terminaisons plates Fig.14.3(B), l'ajustement donne les deux paramètres  $h_{\text{plat}} = 1,9 \text{ nm}$  et  $\sigma_{\text{plat}} = 0,5 \text{ nm}$  qui méritent commentaires. Ces terminaisons sont plus basses que les cœurs dendritiques (2,7 nm et 4,5 nm). L'homogénéité du niveau de gris incite à penser que l'épaisseur est uniforme. Ce n'est pas vraiment le cas. C'est déjà visible dans la Fig.14.2, mais nous avons accentué cette impression sur l'image en fausses couleurs de la Fig.14.4. C'est un extrait très agrandi de la partie centrale de l'image

Cette image est confortée par cette dernière image acquise en microscopie AFM Fig.14.5. On peut voir le bord d'une terminaison plate d'un îlot bimorphe constitué de 5 – 6 plans qui pourrait être les plans atomiques d'antimoine.

La diffraction électronique montre que les cœurs des îlots sont polycristallins, les terminaisons compactes amorphes et que les extrémités plates sont cristallisées en accord de maille avec le substrat.



Fig. 14.5 – Image AFM non-contact prise sur une terminaison plate des îlots bimorphes.

## 14.3 Interprétation

### 14.3.1 Forme d'équilibre vs formes de croissance

Lors du premier dépôt, on fait croître des dendrites de cœur bien caractérisées d'un point de vue morphologique. Toutes les caractéristiques sont reproductibles, images, dimension fractale, densité d'îlots. C'est lors du deuxième dépôt qu'apparaissent les différences puisque les agrégats  $Sb_{90}$  décorent différemment les fractales du premier dépôt. Or ces dernières sont *a priori* toutes identiques. S'il y a une différence, c'est qu'elles diffèrent sur une caractéristique physique non mesurée. Il faut également expliquer comment les bimorphes sont d'une manière dichotomique, soit plats soit compacts, mais pas les deux en même temps. Nous proposons deux interprétations de ces morphologies distinctes d'îlots bimorphes.

D'un côté, on peut penser que les objets ont grandi comme cela. La différence de morphologie réside dans le fait que les fractales de cœur sont de deux types qu'on ne voit pas en déposant des  $Sb_{300}$  seuls, l'un privilégiant la croissance de terminaisons plates au bout des bras, l'autre la croissance de terminaisons épaisses. La distinction entre ces deux types de dendrites de cœur étaient passée inaperçue car non mesurée. C'est ce qu'on appelle des formes de croissance.

D'un autre côté, il y a coexistence entre les terminaisons plates et fines en grande adhésion avec le substrat en regard des terminaisons épaisses et compactes en faible interaction avec le graphite. A la vue de l'existence de ces deux phases possibles, on doit se demander laquelle est la plus stable. Une fois éludée cette question, on peut imaginer une relaxation d'une forme vers l'autre cherchant à minimiser l'énergie pour trouver l'équilibre. Les bimorphes sont des formes d'équilibre.

### 14.3.2 Histogrammes de tailles des terminaisons

L'observation globale des images d'objets bimorphes (Fig.14.2 ou Fig.14.3(A)) donne 15 bimorphes compacts pour 9 bimorphes plats. Il est possible de détailler ces chiffres en s'intéressant aux terminaisons individuelles. Nous dénombrons 236 terminaisons plates, pour 174 terminaisons compactes<sup>3</sup>.

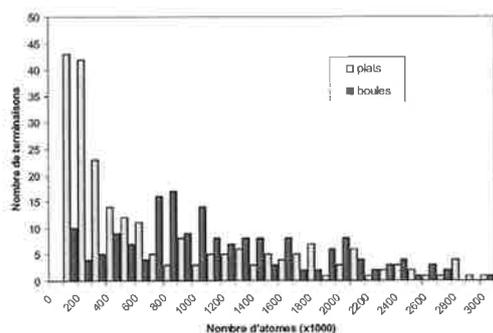


Fig. 14.6 – Histogrammes de tailles des terminaisons de l'image de la Fig.14.3(C) et (D).

moyenne de 835 000 atomes dans une terminaison plate et 1 890 000 atomes dans une terminaison compacte. Malgré leur plus grande étendue spatiale, les pieds plats ont moins d'atomes que les terminaisons compactes.

Pour aller plus loin dans cette analyse, nous avons construit l'histogramme de tailles des terminaisons. Nous comptons sur la statistique donnée par la construction de l'histogramme pour noyer d'éventuelles erreurs d'assignation lors de la segmentation. Le résultat est visible Fig.14.6.

L'histogramme des terminaisons plates est très ramassé vers les petits nombres d'atomes avec une forme décroissant rapidement. Il y en a beaucoup à petit nombre d'atomes, typiquement 100 000 – 300 000 atomes. Pour les terminaisons compactes, l'histogramme est étendu, centrée vers 1 000 000 d'atomes et large. Notons que les plus grosses des terminaisons ont une taille comparable pour les deux morphologies, de l'ordre de trois millions d'atomes.

<sup>3</sup>Pour cela, il est nécessaire de distinguer les terminaisons l'une de l'autre sur l'image, de faire une nouvelle segmentation. Nous identifions pour chacune un bras de la fractale de cœur à laquelle la terminaison appartient. Si cette séparation s'avère aisée dans le cas des terminaisons compactes (image (B)), cela s'avère plus délicat pour les terminaisons plates qui ont tendance à se coller entre elles (image (C))

La couverture du deuxième dépôt d'agré-gats  $Sb_{90}$  est de  $2,0 MC$ , ce qui donne un nombre total de  $525.10^6$  atomes déposés dans l'image de la Fig.14.3 qui se répartissent sur les  $24 = 15+9$  différents objets bimorphes. Une simple règle de trois donne  $328.10^6$  atomes à répartir dans les terminaisons des bimorphes compacts et  $197.10^6$  atomes pour les terminaisons plates. Divisons ce nombre par le nombre de terminaisons de chaque type, telles que segmentées et nous obtenons le nombre moyen d'atomes dans une terminaison. Nous avons ainsi une

### 14.3.3 Conclusions

La première idée est que les ilots bimorphes ont poussés dès le début tels qu'on les observe, avec leur morphologie propre, plate ou compacte. On parle alors de forme de croissance, c'est l'idée la plus simple qui vient en premier. Pour expliquer la dichotomie des morphologies, mais surtout pourquoi chaque îlot est dans son ensemble plat ou compact, on en vient à penser que la forme choisie dépend de la fractale de cœur et non des  $Sb_{90}$  du deuxième dépôt. Puisque les terminaisons plates sont cristallisées, l'idée qui vient alors est d'invoquer une différence dans le caractère cristallin de la dendrite de cœur. Certains cœurs sont cristallisés et d'autres pas, qui donnent lieu lors du deuxième dépôt à des bouts plats ou compacts. La différence de cristallinité des cœurs pourrait venir du défaut à l'origine de la dendrite. Cette interprétation est violemment contredite par le fait qu'on observe après segmentation deux types de dendrites de cœur (Fig.14.3(A)). Il y a les cœurs épais ( $\approx 4,5 \text{ nm}$ ) qui correspondent à la gaussienne de droite en pointillés de l'histogramme. Ces cœurs voient leurs extrémités décorées de bouts compacts. Et il y a les cœurs moins épais ( $\sim 2,7 \text{ nm}$ ) qui correspondent à la gaussienne de gauche. Or, en déposant des  $Sb_{300}$  seuls, nous n'observons pas cette distinction. Il n'y a que ceux de la première catégorie. C'est donc que la pousse des pieds plats a influencé les cœurs *a posteriori* orientant l'interprétation vers un comportement dynamique au cours du deuxième dépôt. Les bimorphes n'ont pas poussé *comme ça*, il s'est passé quelque chose à un moment donné du deuxième dépôt.

La deuxième idée est donc celle d'une relaxation ayant lieu lors du, ou après le, deuxième dépôt. Le fait que les extrémités plates poussent elles mêmes sur des dendrites plus plates ( $2,7 \text{ nm}$  contre  $4,5 \text{ nm}$  normalement) incite à penser que la forme privilégiée au début du deuxième dépôt est le bimorphe compact, celle attendu.

Au bout d'une certaine couverture, les terminaisons compactes relaxent en terminaisons plates en s'étalant et en induisant du coup la restructuration du cœur. L'histogramme de tailles des bouts (Fig.14.6) n'est pas du tout en accord avec cette idée. Si c'était le cas, les pieds plats devraient avoir un nombre d'atomes du même ordre de grandeur, voire plus grand, que les bouts compacts. Or c'est l'inverse que nous voyons.

Le fait d'ailleurs, que l'on ait des petits pieds plats amène à penser que ce sont

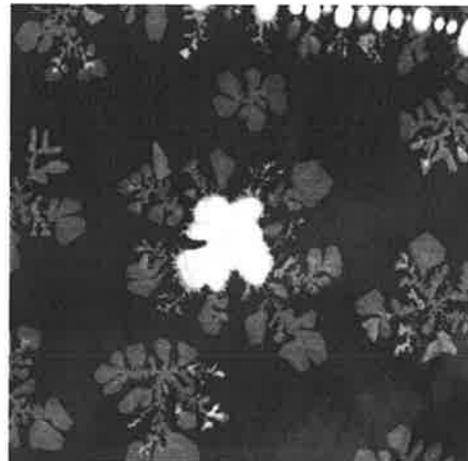


Fig. 14.7 - Ilots trimorphes issus du dépôt d'agrégats de taille moyenne  $n = 90$  puis  $n = 300$  puis  $n = 90$  atomes.

les bimorphes plats qui sont privilégiés au début, et qu'accumulant de l'énergie de stress mécanique au cours de leur pousse, ils relaxent en terminaisons compactes amorphes.

Nous laissons le lecteur dans son embarras en lui montrant des îlots trimorphes issus du dépôt successif de  $Sb_{90}$  puis  $Sb_{300}$  puis enfin à nouveau  $Sb_{90}$  (Fig.14.7). On s'attend à observer des fleurs décorées de bras fins au bout desquels ont poussé des terminaisons compactes ou plates. L'image montre que le troisième dépôt a poussé plat. Et qu'il a complètement restructuré les bras dendritiques du deuxième dépôt en les aplatisant.



# Chapitre 15

## Relaxation des fractales

### 15.1 Antimoine

Nous pouvons nous poser la question de la stabilité de ces structures fractales à température ambiante, ou sous l'effet d'un chauffage volontaire de l'échantillon. Nous avons pu constater que réexaminer un échantillon de graphite plusieurs mois après la première observation donne les mêmes images. Les dendrites d'antimoine sur le graphite sont donc stables à température ambiante (et dans l'air). Pour induire une relaxation, il faut les chauffer.

#### 15.1.1 Images

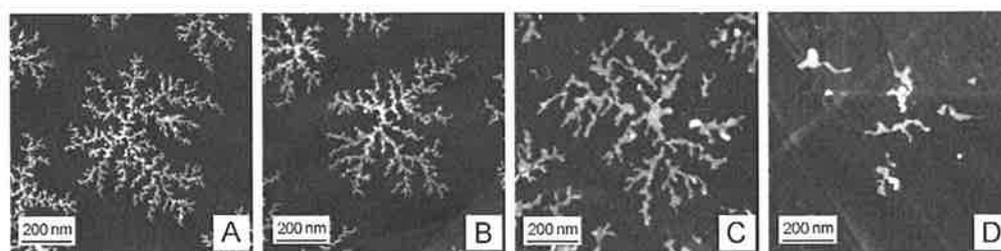


Fig. 15.1 – Chauffage des dendrites. **A** : échantillon non chauffé. **B** : échantillon chauffé à  $200^{\circ}\text{C}$  pendant  $3h$ . **C** : échantillon chauffé à  $200^{\circ}\text{C}$  pendant  $14h30mn$ . **D** : échantillon chauffé à  $200^{\circ}\text{C}$  pendant  $71h30mn$ .

L'expérience est la suivante. On dépose deux échantillons dans des conditions identiques, celles du standard (*c.f.* p.70). On choisit une couverture de  $1.0MC$  et des agrégats déposés de 500 atomes en moyenne. L'un des deux échantillons est maintenu sous vide et ensuite chauffé à  $200^{\circ}\text{C}$  pendant des temps variables compris ici entre quelques minutes et 72 heures. Les deux échantillons, chauffés et non chauffés, sont observés au STEM. L'un sert de témoin, pour vérifier que les îlots sont en tout point

semblables à ceux attendus, l'autre sert de point de mesure. Des images typiques des résultats obtenus sont présentées Fig.15.1.

Les modèles de relaxation de structures dendritiques ou fractales prévoient un élargissement des bras mais une conservation de la forme globale. Les petites structures disparaissent tandis que la forme globale est préservée. On peut déjà très qualitativement voir ces deux effets sur les images de la Fig.15.1. Plus on chauffe les échantillons, plus la dendrite s'empâte tout en conservant la même taille globale. Autrement dit, on peut toujours identifier la présence d'un objet, mais il est de moins en moins ramifié.

Mathématiquement parlant, l'empatement de la fractale se traduit par une augmentation de la longueur de coupure basse  $\xi$  et le fait qu'elle préserve sa taille se traduit par le fait que la longueur de coupure haute  $L$  se conserve<sup>1</sup>. La largeur des bras  $\xi$  croît avec la puissance  $\alpha$  du temps de chauffage  $t$  suivant la loi :

$$\xi = \xi_{init} \cdot t^\alpha \quad (15.1)$$

La valeur de  $\xi_{init}$  est délicate à déterminer. On adopte dans cette formule pour  $\xi_{init}$  la valeur que prend  $\xi$  pour des très petits temps de chauffage  $\xi_{init} = \xi_0$  où  $\xi_0$  est la largeur des bras des agrégats non chauffés. On obtient alors :

$$\text{Log}(\xi/\xi_0) = \alpha \cdot \text{Log}(t) \quad (15.2)$$

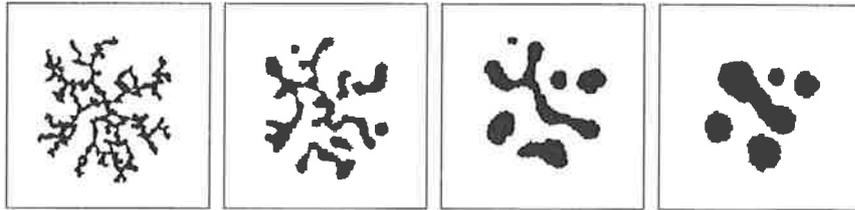


Fig. 15.2 – Relaxation d'une dendrite expérimentale par diffusion périphérique et mûrissement d'Oswald.

Le mécanisme plus lent est la diffusion des atomes le long de la périphérie de l'objet avec une pente  $\alpha = 1/4$ . Ce mécanisme n'implique que les atomes du bord de la structure qui migrent le long de sa périphérie pour trouver un site énergétiquement plus favorable, c'est-à-dire avec plus de voisins.

Ensuite vient le mécanisme d'évaporation-condensation (mûrissement d'Oswald ou *Oswald ripening* en anglais) dans lequel les atomes se libèrent de l'objet pour aller sur la surface, puis se condensent sur une autre partie de l'îlot. La pente correspondante à ce mécanisme est de  $\alpha = 1/2$ .

<sup>1</sup>En toute rigueur, la longueur de coupure haute  $L$  décroît faiblement à cause de la conservation de la masse. Comme nous travaillons sur une collection d'objets, cela rend cet effet inobservable.

Le mécanisme le plus rapide est le flux visqueux où la globalité de l'objet fond et se concentre en un unique îlot compact sous l'effet de la tension superficielle. Dans ce mécanisme, l'élargissement des bras est linéaire avec le temps, soit une pente  $\alpha = 1$  dans le diagramme de la Fig.15.3.

Nous avons repris dans la Fig.15.2 le résultat d'une simulation incluant les deux premiers mécanismes.

### 15.1.2 Des points, une courbe et trois droites

Nous disposons d'un grand nombre de données. Pour chaque paire d'échantillons chauffés-non chauffés, nous enregistrons une vingtaine d'images au même grandissement de  $100k$ . Dans chaque image, il y a deux ou trois objets qui sont dépouillés un à un, c'est-à-dire qu'ils donnent un couple de valeurs  $S$  et  $P$  du rapport desquels on tire  $\xi \propto S/P$ . On opère une moyenne sur tous les  $\xi$  qu'on vient de déterminer pour un temps de chauffage donné mais également pour l'échantillon non chauffé qui donne de son côté la valeur  $\xi_0$ . Idéalement le  $\xi_0$  ne devrait pas varier. Dans la vraie vie, il varie d'une expérience à l'autre.

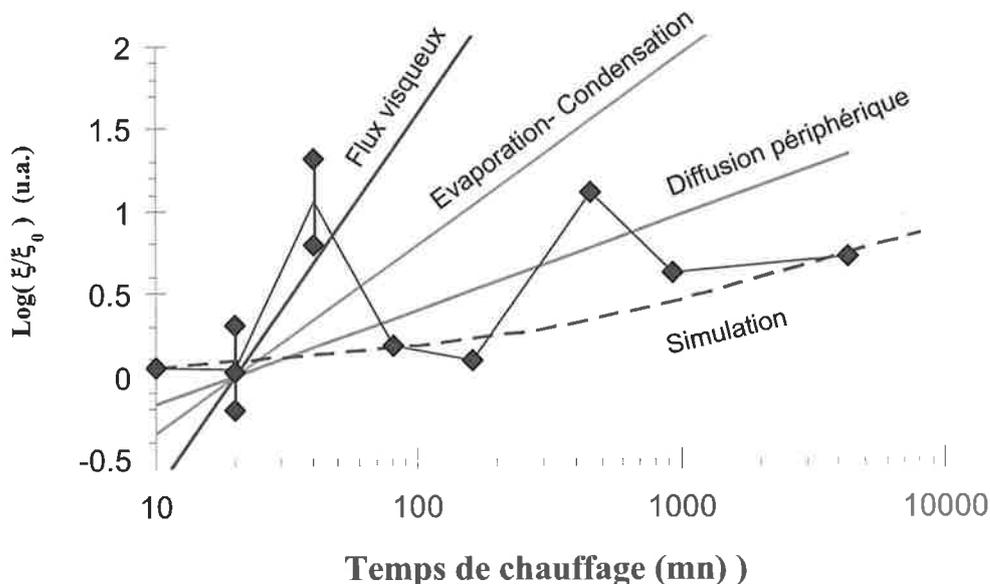


Fig. 15.3 – Relaxation des fractales d'antimoine. Evolution du rapport  $\xi/\xi_0$  en fonction du temps de chauffage. Les droites données par les modèles ont des pentes  $1,1/2$  et  $1/4$ .

Nous avons donc mesuré le paramètre  $\xi$  sur les images des dépôts d'agrégats chauffés en mesurant la surface  $S$ , le périmètre  $P$  et en faisant le rapport. Au Chap.11.5 concernant la longueur de coupure basse (Fig.11.8), on a vu que  $S/P$

était proportionnel à  $\xi$  et on y a émis la conjecture que le coefficient de proportionnalité ne dépendait que du caractère fractal de l'îlot à travers la connectivité moyenne d'un carré de taille  $\xi$  dans l'amas fractal. Ce n'est pas ici la moindre des approximations.

La Fig.15.3 trace le rapport  $\xi/\xi_0$  en fonction du temps de chauffage  $t$ . Dans ce diagramme, les modèles sont représentés par des droites de pente  $\alpha$ .

Nous avons fait le même dépouillement (rapport  $S/P$ ) sur la simulation de la Fig.15.2 que sur les images expérimentales. Le résultat est donné dans la figure par une droite en tirets.

Les modèles et la simulation ne supposent rien quant à la valeur du  $\xi_0$ . Sur la Fig.15.3, nous avons fait passer les modèles par la moyenne des points expérimentaux à  $t = 20 mn$  de chauffage et la simulation par le point à  $t = 10 mn$ .

Nous pouvons séparer les points expérimentaux en deux catégories. Une première série de points s'aligne sur le modèle du flux visqueux (entre  $t = 20mn$  et  $t = 40mn$ ) tandis que la majorité des points restants s'alignent sur la droite donnée par la diffusion périphérique (entre  $t = 80 mn$  et  $t = 72h$ ). La première série de données correspond à quelques dépôts faits successivement à un moment donné de la série d'expériences où, dû à des fluctuations dans le protocole expérimental employé, les fractales ont fondu et ont relaxées en empruntant le flux visqueux.

La deuxième série d'expériences est plus cohérente. Les fractales relaxent en empruntant le mécanisme de diffusion périphérique. La simulation incluant uniquement ce processus s'aligne bien sur les points expérimentaux.

## 15.2 Agrégats d'argent

Lorsque l'élément qui constitue les agrégats est de l'argent, la morphologie des îlots est similaire à celle que l'on observe dans le cas des agrégats d'antimoine (Fig.15.4).

Nous observons sur l'image A une dendrite ramifiée en tout point semblable à celles issues du dépôt d'agrégats d'antimoine. La similitude des images incite fortement à penser que les mécanismes responsables de sa formation sont identiques : forte diffusion des agrégats, coalescence avec un temps de reconstruction grand, croissance DLA. La densité d'îlots, dans la gamme de 1 îlot par  $\mu m^2$ , incite à pencher également pour une nucléation sur défaut.

Les images B et C montrent une relaxation des dendrites. Dans ces deux images, on peut imaginer la présence d'une dendrite mais dont les bras sont plus ou moins fragmentés. La façon dont les expériences de dépôt ont été menées incite à pencher pour une origine chimique de cette relaxation [79].

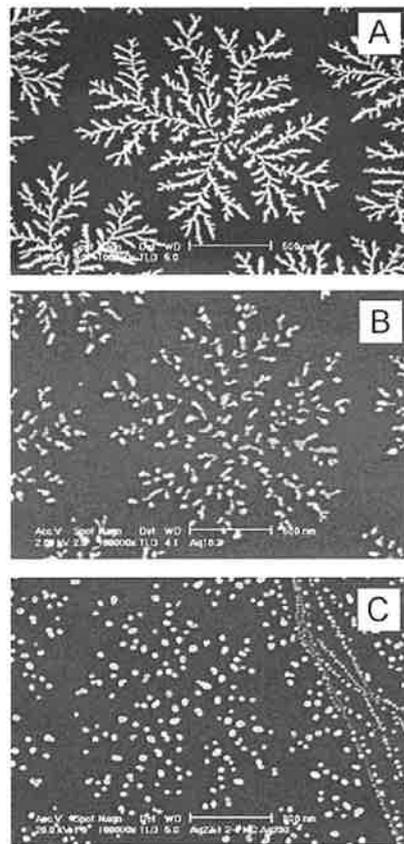
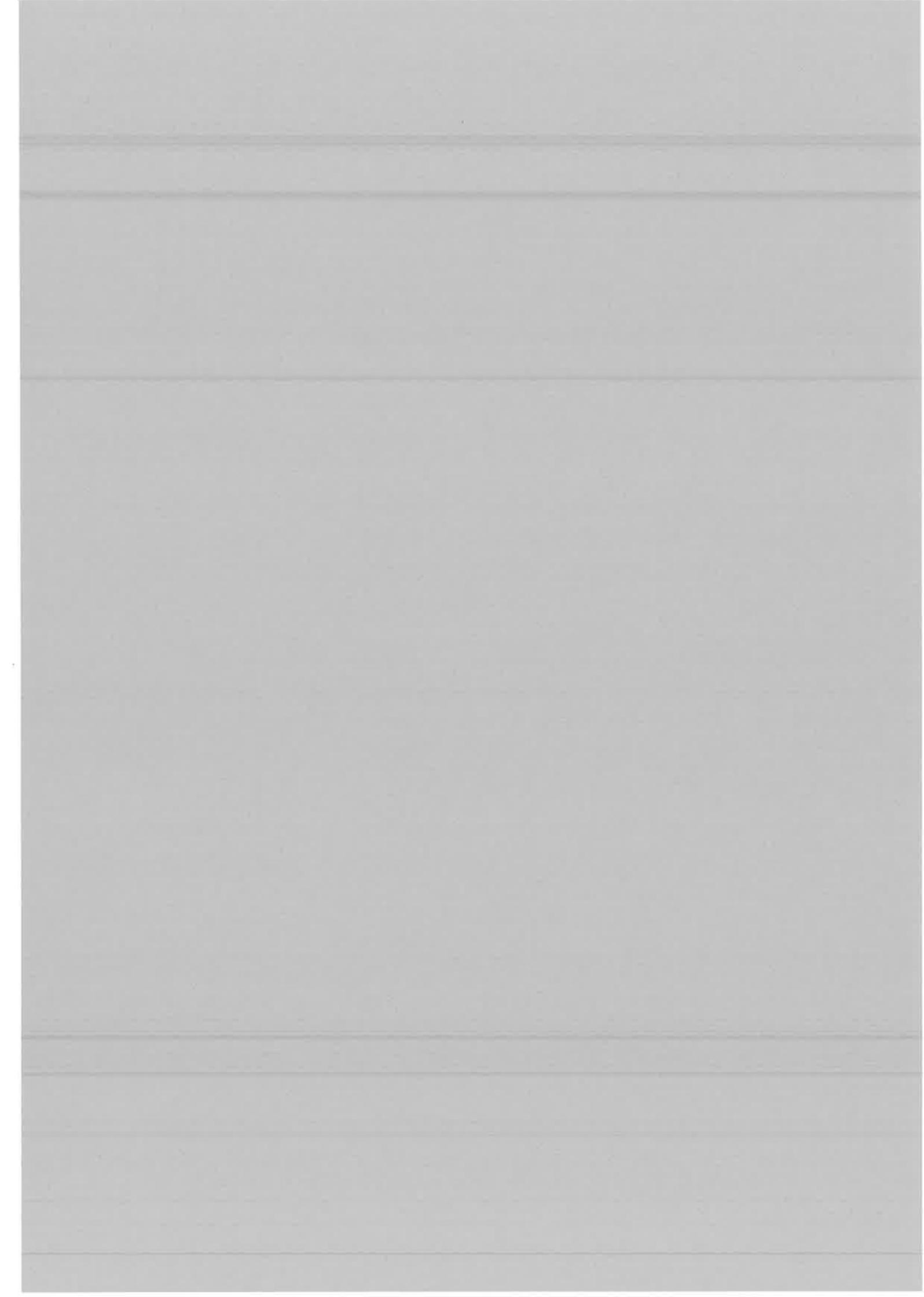
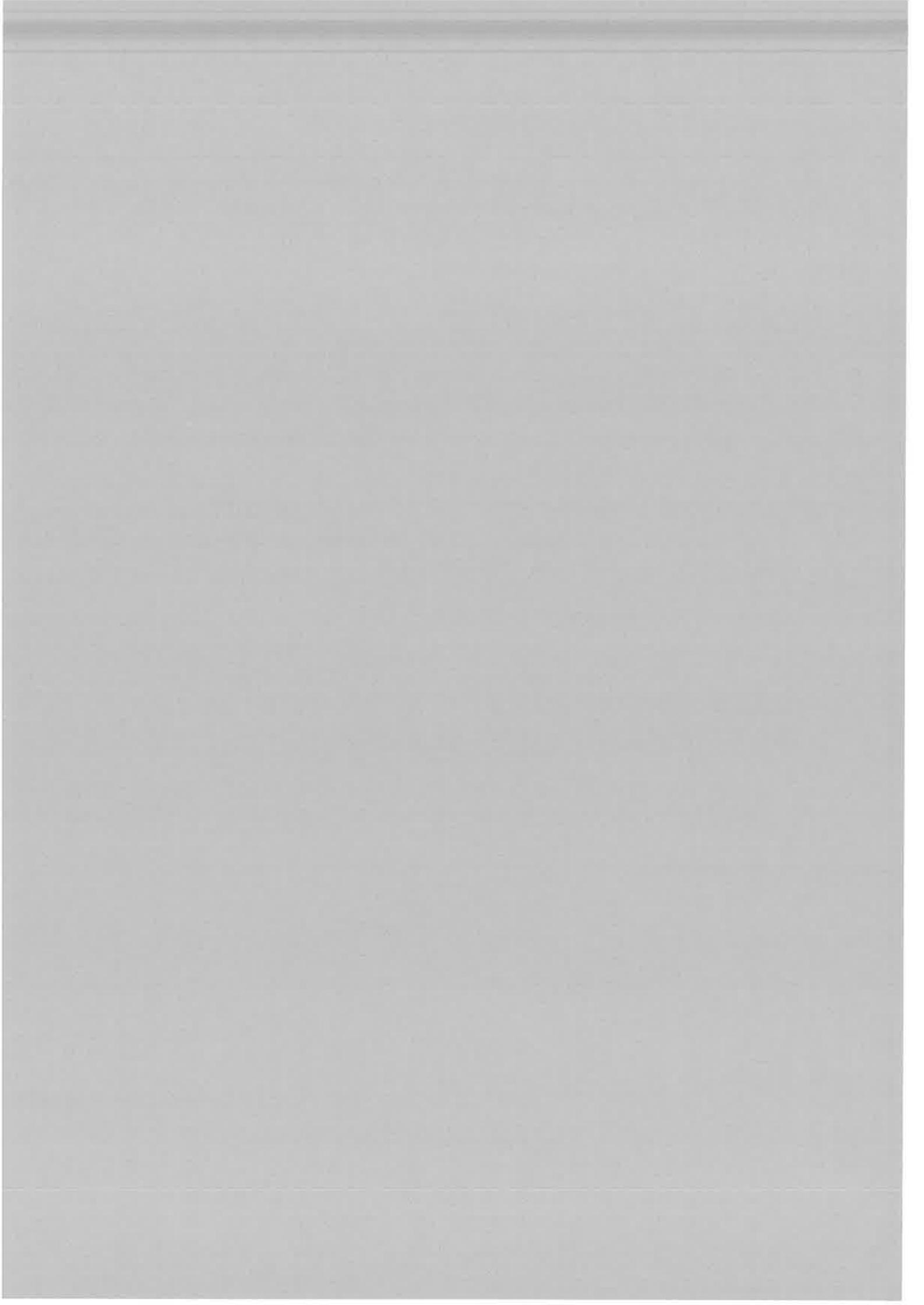


Fig. 15.4 – Images MEB de dépôts de 4 MC d'agrégats d'argent  $Ag_n$  de taille moyenne  $\langle n \rangle = 480$  en fonction de la pureté de la source. A : gaz porteurs purs B : traces d'impuretés C : eau et oxygène mêlés aux gaz porteurs.

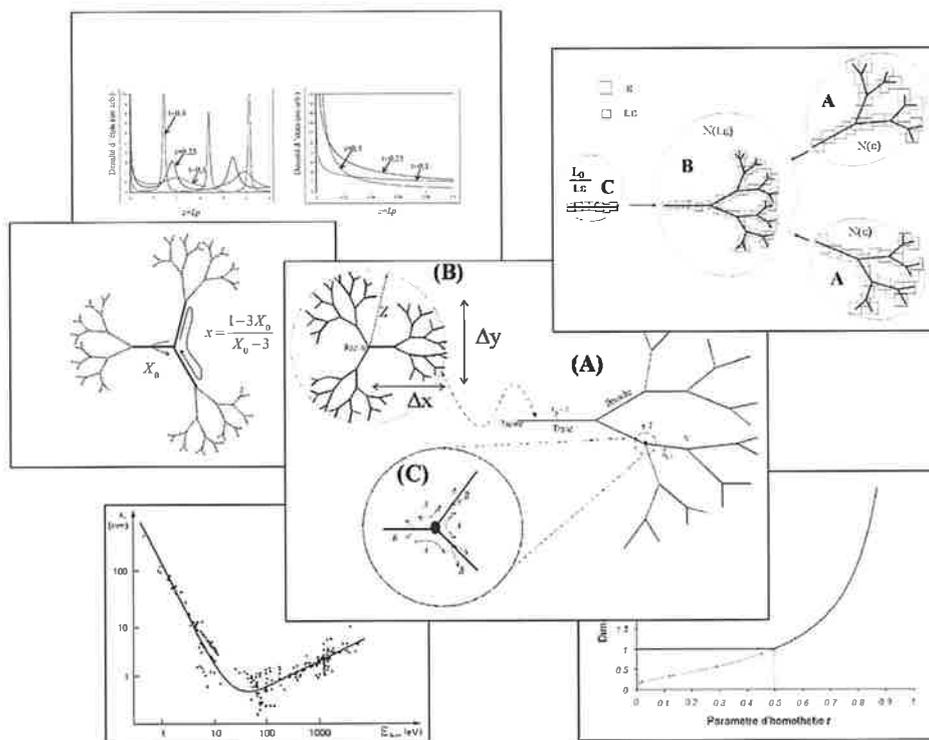






# Troisième partie

## Théorie





# Chapitre 16

## Introduction

### 16.1 Généralités

La mécanique quantique dans les milieux désordonnés est un sujet de recherche datant du milieu du  $XX^{ième}$  siècle, sujet marqué par l'article de P.W. Anderson [80]. Depuis cette époque, des techniques très puissantes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger dans les milieux désordonnés en opérant une moyenne statistique [90]. Le formalisme des fonctions de Green s'est avéré extrêmement puissant et a servi ensuite dans de nombreux autres secteurs de la physique [91]. Dans les années 1970 – 1980, un autre outil de la physique théorique apparaissait : la renormalisation. Ponctuée par le prix Nobel de physique décerné à K.G. Wilson [81] en 1982, le concept de renormalisation marquait la fin d'une vingtaine d'années d'échanges entre physiciens. Citons également, entre autres, les publications de M. Gell-Man et L.E. Low [92] et L.P Kadanoff [93]. Il est possible grâce à la renormalisation de postuler l'invariance de certaines quantités physiques sous l'effet d'un changement d'échelle de taille du système considéré. Cette hypothèse très forte permet la simplification des équations et l'émergence de propriétés universelles.

Nous avons utilisé quelques unes de ces méthodes pour étudier le problème de la libre propagation quantique dans des géométries fractales.

### 16.2 Le transport quantique balistique

La Fig.16.1 donne le libre parcours moyen  $\lambda_i$  d'un électron d'énergie  $E_{kin}$  dans la matière [82]. Chaque point du graphique de la Fig.16.1 est un matériau différent pour une énergie cinétique d'électron. On peut constater que les points se rassemblent le long d'une courbe en V tracée ici comme un simple guide pour les yeux.

Cette courbe *universelle* illustre le fait que des électrons dans la gamme  $50 \text{ eV} - 100 \text{ eV}$  sondent une profondeur inférieure au  $nm$  dans tous les solides, ce qui justifie l'ensemble des techniques d'études des surfaces utilisant des électrons ayant ces énergies.

Si on admet que les électrons de conduction au niveau de Fermi peuvent être traités de la même manière et que leur libre parcours moyen est donné par cette courbe, on trouve que le libre parcours moyen d'électrons de quelques  $eV$  est de l'ordre de  $100 \text{ nm}$ . Cela signifie que les électrons se propagent librement comme

une onde plane jusqu'à trouver une impureté. Lorsque la structure dans laquelle ils sont confinés a des tailles caractéristiques inférieures à cette valeur, les électrons ne trouvent pas d'impureté et se heurtent simplement au bord du puits de potentiel délimitant la structure : on parle alors de transport balistique. Dans ce régime, on peut assister à d'importants effets d'interférences entre fonctions d'onde et à la localisation de la charge en des endroits non triviaux.

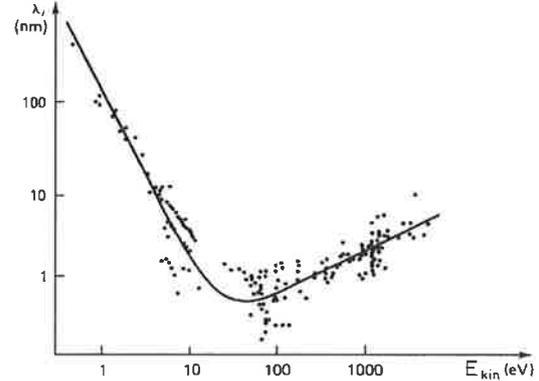


Fig. 16.1 – Libre parcours moyen  $\lambda_i$  d'un électron en fonction de son énergie cinétique  $E_{kin}$ .

### 16.3 Les fractales

Dans ces mêmes années 1980, Benoît Mandelbrot formalisait le concept de géométrie fractale. Les fractales sont des objets mathématiques dont la forme reste identique à elle-même si on lui applique des homothéties de rapport donné. Un travail colossal a été déjà effectué utilisant les techniques de la physique classique pour résoudre des problèmes de nature extrêmement variée : propriétés optiques des fractales [83, 84, 87], transport diffusif dans les structures désordonnées [85, 86, 88], mécanique quantique sur les réseaux [89, 86], etc.

Nonobstant l'abondante littérature sur ces sujets - dans laquelle il est facile de se noyer - il semblerait que le transport balistique dans les structures fractales n'ait pas encore été étudié.

# Chapitre 17

## Modèle de transport balistique

### 17.1 Fractal modèle

Nous avons étudié le transport balistique sur un fractal très simple. On construit tout d'abord un arbre récursif comme illustré Fig.17.1. A la première génération, l'arbre est constitué d'un simple segment de droite de longueur  $L = L_0$ , le tronc (Fig.17.1(A)). Pour chaque génération successive, on adjoint à chaque terminaison deux branches de longueur  $t$  fois plus petites que la génération précédente et on réitère le processus à l'infini. Chaque branche de génération  $n$  a donc une longueur de  $t^n L_0$ . La structure géométrique obtenue à la limite pour  $n \rightarrow +\infty$  semble connu sous le nom d'arbre de Cayley. Le fractal modèle est constitué par la juxtaposition de trois de ces arbres (Fig.17.1(B)) placés à des angles de  $120^\circ$ . On appelle  $Z$  le rayon de la fractale.

L'arbre de Cayley et le fractal modèle sont des structures asymptotiques pour un nombre infini de générations. On parlera parfois dans la suite d'arbres tronqués à la génération  $n$  ou de noeuds de la  $n - i\text{ème}$  génération. Le sens de ces propositions ne pose pas problème.

### 17.2 Fonction de Green

Ce fractal modèle sert de support physique (matériel) pour des fonctions d'ondes qui se propagent dans l'espace réel le long des branches et quand elles arrivent à un noeud diffusent dans les branches qui y sont attachées.

Nous cherchons à déterminer la fonction de Green du fractal modèle, c'est-à-dire la probabilité de trouver la fonction d'onde en l'origine et à l'instant  $t$ , quand un pic de Dirac est lâché à l'origine à l'instant  $t = 0$ . Nous appelons  $Y_0$  cette quantité, et dans le cas présent, nous cherchons à déterminer :

$$Y_0 = G(\mathbf{r} = 0, t = 0, \mathbf{r}' = 0, t) = \langle 0, t | 0, 0 \rangle \quad (17.1)$$

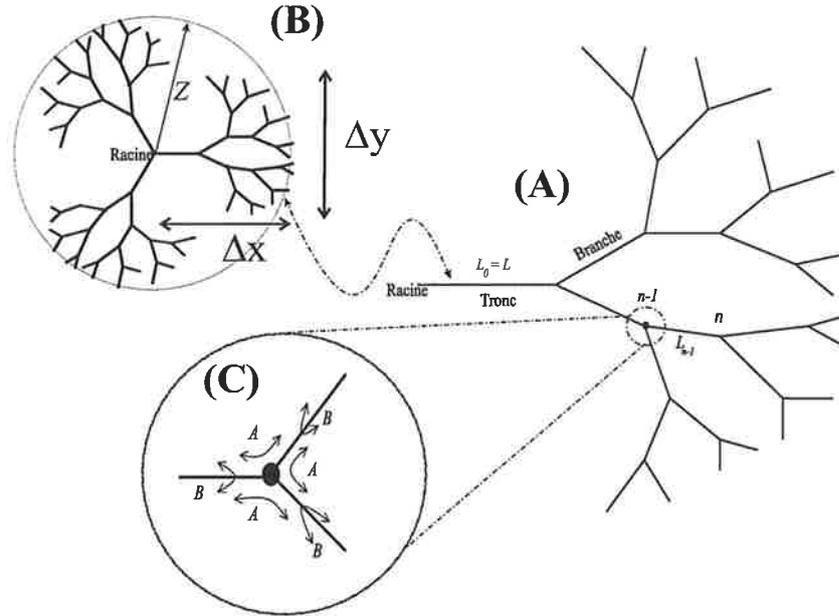


Fig. 17.1 – (A) L'arbre de Cayley est construit en plaçant une branche de longueur  $L_0 = L$  puis récursivement deux branches de longueur  $t.L_n$  à l'extrémité des branches de longueur  $L_n$  et en faisant tendre  $n$  vers l'infini. (B) Fractal modèle constitué de l'adjonction de trois arbres de Cayley.  $Z$  est son rayon. (C) Les nœuds qui sont à la jonction de deux branches diffusent les fonctions d'onde entrantes avec les probabilités  $B$  pour la rétro-diffusion et  $A$  vers une autre branche.

Cette quantité est reliée d'une manière simple que nous expliciterons plus loin à la fonction de Green de l'arbre de Cayley avec lequel on fabrique le fractal. Nous appellerons  $X$  d'une manière générique la fonction de Green de l'arbre dans la suite. Plus précisément, on appellera  $X_n$  la fonction de Green de l'arbre au nœud de  $n$  - ième génération. La fonction de Green  $Y_0$  est relié d'une manière simple à  $X_0$ . Toutes les caractéristiques physiques, comme la densité d'états, sont reliées à la fonction de Green  $Y_0$ . Pour estimer la fonction de Green, nous adoptons la méthode de sommation de diagrammes de Feynman. Dans cette vision diagrammatique de notre problème, on identifie d'abord tous les chemins qui partent et arrivent à l'origine. Pour un chemin donné, un diagramme, chaque élément, branche ou nœud, contribue par un coefficient qui une fois multipliés entre eux donne le poids de ce diagramme. Il faut enfin (*sic*) sommer sur tous les chemins possibles.

La théorie quantique des champs somme habituellement des diagrammes de Feynman sur des graphes dans l'espace des états. Ici, les graphes sont placés dans l'espace direct.

## 17.3 Propriétés morphologiques

Les paramètres du modèle sont  $L$ , qui est une longueur caractéristique du problème et  $t$ , un facteur géométrique d'homothétie entre chaque génération de branches. Les propriétés morphologiques de ce fractal modèle ne dépendent que de  $L$  et de  $t$ .

Le rayon  $Z$  de la fractale est approximé par la somme des longueurs de chaque branche :

$$Z \simeq \sum_{k=0}^{+\infty} t^k \cdot L_0 = \frac{L_0}{1-t} \quad (17.2)$$

Cette série converge uniquement pour  $t < 1$ , correspondant à des branches de plus en plus petites à chaque génération. Sinon la série diverge et la fractale est infinie. Notre champ d'étude se restreint donc au cas d'objets finis  $t < 1$ .

En réalité, il faudrait tenir compte de l'angle entre chaque branche (idéalement  $2\pi/3$ ) pour déterminer exactement la longueur  $Z$ . La série est plus complexe à écrire mais reste sommable. Elle fait intervenir un  $\cos(2\pi/3)$  et une sommation d'un terme sur deux. Le résultat est également plus complexe à écrire. Si  $\Delta x$  et  $\Delta y$  désignent l'extension longitudinale et transverse d'un arbre, on a :

$$\Delta x = \sum_{k=0}^{+\infty} L_{2k} + \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{1}{2} L_{2k+1} = L_0 \frac{1+t/2}{1-t^2} \quad (17.3)$$

et :

$$\Delta y = 2 \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{\sqrt{3}}{2} L_{2k+1} = \frac{\sqrt{3}}{2} L_0 \frac{t}{1-t^2} \quad (17.4)$$

Tout cela ne change rien au fait que ces séries convergent uniquement pour  $t < 1$ , tout comme pour  $Z$ .

La dimension fractale  $D_f$  de la structure est estimée par la méthode de recouvrement. Dans celle-ci, on cherche à déterminer la forme asymptotique du nombre  $N(\varepsilon)$  de petits carrés de côté  $\varepsilon$  nécessaires pour recouvrir totalement la structure. On se limite à le faire sur une des branches, c'est-à-dire un arbre de Cayley, ce qui donne le même résultat pour la fractale. Le calcul est illustré Fig.17.2.

Le nombre  $N(\varepsilon)$  étant réputé connu (Fig.17.2A), cherchons à calculer  $N(t \cdot \varepsilon)$ , c'est-à-dire le nombre de carrés de côté  $t \cdot \varepsilon$  nécessaires pour recouvrir la structure (Fig.17.2B). Pour cela, remarquons tout d'abord qu'un arbre de Cayley peut se voir d'une manière auto-cohérente comme la réunion d'une branche de longueur  $L_0$  et de deux arbres de Cayley ayant subi une homothétie de rapport  $t$ . Il faut  $N(\varepsilon)$  carrés de côté  $\varepsilon$

pour recouvrir un arbre (Fig.17.2A), il faut ce même nombre pour recouvrir les deux arbres homothétiques d'un facteur  $t$  constituant les deux branches, avec des

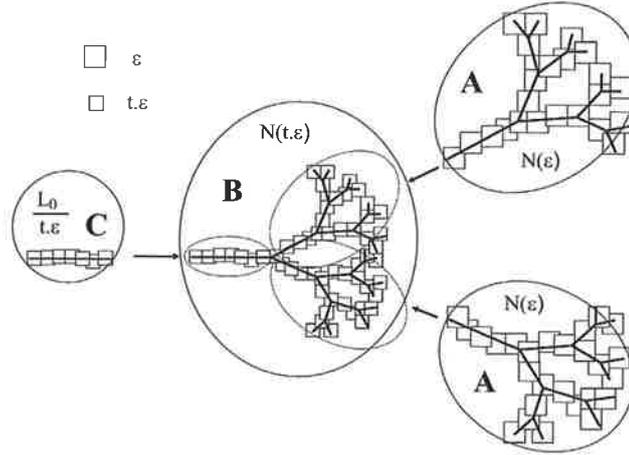


Fig. 17.2 – Dimension fractale de l'arbre de Cayley Eq.17.5.

carrés de côté  $t \cdot \varepsilon$ . Autrement dit, pour chacun de ces deux petits arbres, nous avons donc besoin de  $2N(\varepsilon)$  carrés pour les recouvrir. Il faut en plus  $L_0/t \cdot \varepsilon$  carrés pour recouvrir la branche racine (Fig.17.2C). Ce raisonnement conduit à la relation :

$$N(t \cdot \varepsilon) = \frac{L_0}{t \cdot \varepsilon} + 2N(\varepsilon) \quad (17.5)$$

On cherche maintenant des solutions à cette équation sous la forme  $N(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-\alpha}$ , qu'on écrit explicitement :

$$N(\varepsilon) = \frac{N_0}{\varepsilon^\alpha} \quad (17.6)$$

En remplaçant cette loi d'échelle dans l'Eq.17.5, on obtient :

$$N(t \cdot \varepsilon) = \frac{L_0}{t \cdot \varepsilon} + 2 \frac{N_0}{\varepsilon^\alpha} \quad (17.7)$$

on est amené à comparer les deux termes de droite de cette équation, c'est-à-dire à comparer  $1/\varepsilon$  à  $1/\varepsilon^\alpha$  quand  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Deux possibilités s'offrent à nous selon que  $\alpha < 1$  ou  $\alpha > 1$ .

Lorsque c'est le deuxième terme de l'Eq.17.7 qui domine, soit quand  $\alpha > 1$ , on obtient :

$$N(t \cdot \varepsilon) = 2N(\varepsilon)$$

ce qui conduit en utilisant la forme asymptotique Eq.17.6 à la relation :

$$(t\varepsilon)^{-\alpha} = 2\varepsilon^{-\alpha} \quad (17.8)$$

soit

$$t^{-\alpha} = 2$$

ou encore :

$$\alpha = -\frac{\text{Log}(2)}{\text{Log}(t)}$$

L'hypothèse a été faite que  $\alpha$  est supérieur à 1 assurant que le terme en  $1/\varepsilon$  puisse être négligé dans l'équation Eq.17.7, ce qui restreint donc les valeurs de  $t$  à  $1/2 < t$ . Alors la loi de puissance Eq.17.6 est celle qui donne également la dimension fractale  $D_f = \alpha$  :

$$D_f = -\frac{\text{Log}(2)}{\text{Log}(t)} \quad (17.9)$$

Au contraire, lorsque  $\alpha < 1$ , le premier terme en  $1/\varepsilon$  domine dans l'Eq.17.7. On peut écrire alors :

$$N(t \cdot \varepsilon) = \frac{L_0}{t \cdot \varepsilon}$$

On peut constater que  $N(\varepsilon)$  varie en  $1/\varepsilon$ , cela donne une dimension fractale égale à  $D_f = 1$ .

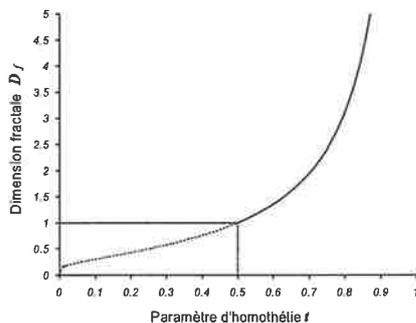


Fig. 17.3 – Dimension fractale  $D_f$  en fonction du paramètre d'homothétie  $t$ .

La dimension fractale de la structure est dominée par la branche racine, de dimension fractale  $D_f = 1$  comme pour un segment de droite.

La masse  $M$  de la fractale est donnée par la somme des longueurs de toutes les branches. C'est en quelque sorte également la longueur totale de l'espace accessible. Il y a  $2^n$  branches de génération  $n$ , de longueur  $t^n \cdot L_0$ , soit :

$$M = \sum_{n=0}^{+\infty} 2^n \cdot (tL_0)^n = \begin{cases} \frac{L}{1-2t} & \text{si } t < 1/2 \\ +\infty & \text{sinon} \end{cases} \quad (17.10)$$

La table suivante regroupe tous les paramètres morphologiques que nous venons de déterminer en fonction du rapport d'homothétie  $t$ .

La Fig.17.3 trace la dimension fractale en fonction du paramètre d'homothétie  $t$  dans le domaine  $0 < t < 1$ .

La valeur  $t = 1/2$  partage cette figure en deux régions.

Dans le cas où  $1/2 < t$ , le nombre de carrés recouvrant la branche racine de longueur  $L_0$  est négligeable, la partie ramifiée gouverne la dimension fractale qui est bien supérieure à 1.

Quand  $0 < t < 1/2$ , c'est le deuxième terme de l'Eq.17.7 qui est négligé. La dimension fractale de la structure est dominée par la branche racine, de dimension fractale

$t$	$Z$	$M$	$\Delta x$	$\Delta y$	$D_f$
$[0, \frac{1}{2}[$	$\frac{L}{1-t}$	$\frac{L}{1-2t}$	$\frac{1+t/2}{1-t^2}L$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{t}{1-t^2}L$	1
$\frac{1}{2}$	$2L$	$+\infty$	$\frac{5}{3}L$	$\frac{\sqrt{3}}{3}L$	1
$] \frac{1}{2}, 1[$	$\frac{L}{1-t}$	$+\infty$	$\frac{2+t}{2(1-t^2)}L$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{t}{1-t^2}L$	$-\frac{\text{Log}(2)}{\text{Log}(t)}$
1	$+\infty$	$+\infty$	$+\infty$	$+\infty$	$+\infty$

Nous nous intéressons au régime pour lequel la masse du fractal est infinie, son rayon  $Z$  est fini et la dimension fractale supérieure à 1, c'est-à-dire pour  $1/2 < t < 1$ . Dans ce cas, l'objet de masse totale infinie et occupant une dimension finie du plan est un bon candidat pour être fractal.

## 17.4 Les branches - les noeuds

Nous cherchons maintenant à sommer des diagrammes et à leur attribuer un poids en leur assignant un coefficient multiplicatif. Celui-ci est le produit de coefficients individuels pour chaque élément du fractal parcouru. L'impulsion  $p$  de l'électron est un paramètre naturel du problème.

### 17.4.1 Les branches

Nous supposons une libre propagation le long des branches. Cela donne un coefficient d'accumulation de phase  $e^{-iLp}$  pour un électron d'impulsion  $p$  parcourant la longueur  $L$ .

Pour une branche de longueur  $L_n$ , cela donne le facteur  $e^{-iL_n p}$ . Ou encore :

$$G_n = e^{-t^n L p} \quad (17.11)$$

### 17.4.2 Les noeuds

Les noeuds qui couplent entre elles les trois branches qui y sont reliées sont décrits par les deux paramètres  $A$  pour la diffusion dans une autre branche et  $B$  pour la rétro-diffusion (voir Fig.17.1(C)).

Appelons  $\mathcal{N}$  la matrice  $3 \times 3$  qui couple les fonctions d'onde sortantes à celles entrantes. Nous ajoutons une condition forte à  $\mathcal{N}$ , son unitarité, décrivant une évolution hamiltonienne.

Plusieurs autres ingrédients physiques de symétrie apportent des restrictions à la matrice  $\mathcal{N}$ . Nous postulons une symétrie du noeud suivant la branche depuis laquelle on le voit. Ainsi, on appelle  $A$  la probabilité d'être diffusé dans la branche située à gauche (ex. : 1 vers 2, 2 vers 3 et 3 vers 1). Ce paramètre est un complexe qui ne dépend pas de la branche concernées (1, 2 ou 3) par symétrie de rotation.

Si  $A$  désigne la diffusion vers la gauche, il est naturel de penser que  $A^*$  est la probabilité de diffusion vers la droite.

Appelons  $B$  la probabilité de rétro-diffusion dans la branche. De la même manière,  $B$  ne dépend pas du numéro de la branche.

Le noeud se comporte pour une fonction d'onde comme un mur réfléchissant occasionnant un déphasage de  $\pi$ , ce qui implique que  $B$  soit réel et que  $B \leq 0$ . Puisqu'il n'y a pas d'amplification dans la rétrodiffusion,  $|B| \leq 1$ , ce qui donne au total  $-1 \leq B \leq 0$ .

La probabilité de présence se conserve dans le processus de diffusion par le noeud, ce qu'on exprime par :

$$|B|^2 + |A|^2 + |A|^2 = 1 \quad (17.12)$$

qui est notre première équation.

Les contraintes de symétrie des flux entrants et sortants dans les trois branches qui y sont attachées imposent d'écrire  $\mathcal{N}$  sous la forme :

$$\mathcal{N} = \begin{pmatrix} B & A^* & A \\ A & B & A^* \\ A^* & A & B \end{pmatrix} \quad (17.13)$$

telle que :

$$\begin{pmatrix} \Psi'_1 \\ \Psi'_2 \\ \Psi'_3 \end{pmatrix} = \mathcal{N} \cdot \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \end{pmatrix} \quad (17.14)$$

ce qui est illustré dans la Fig.17.4.

Le déterminant de la matrice  $\mathcal{N}$  est  $\det(\mathcal{N}) = A^3 + A^{*3} - 3AA^*B + B^3$ . L'unitarité de la matrice impose une seconde équation :

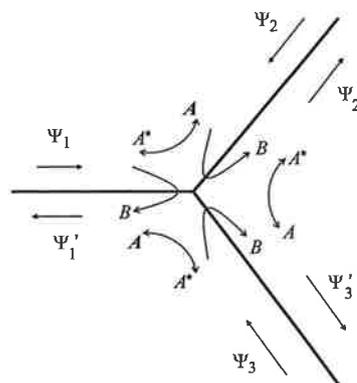


Fig. 17.4 - Matrice  $\mathcal{N}$  décrivant les noeuds.

nous intéresse puisqu'on cherche à déterminer *in fine*  $X_0(z)$ . Notons que la fraction rationnelle donnant  $P(\Psi_1 \rightarrow \Psi'_1)$  se réduit dans ce cas à  $(1 - 3X)/(X - 3)$  (cf Chap.18.1.2, p.160).

On inverse facilement cette equation pour obtenir la relation inverse dite montante qui relie la racine à l'extrémité de l'arbre, ou les petits  $n$  aux grands  $n$ , ou les grandes longueurs aux petites longueurs, dans laquelle on a changé  $n$  en  $n + 1$  :

$$X_{n+1}(z) = \frac{e^{2t^n z} + 3X_n(z)}{X_n(z) + 3e^{2t^n z}} \quad (18.7)$$

## 18.2 Comportement asymptotique

Nous cherchons ici à obtenir un développement asymptotique de la fonction de Green pour les grandes valeurs de  $n$ . Faire tendre  $n$  vers  $+\infty$  revient à monter dans l'arbre vers les branches de plus en plus petites. Nous prenons donc la relation de récurrence montante Eq.18.7.

L'impulsion  $p$  étant donnée, il existe un entier  $n_0$  pour lequel l'argument de l'exponentielle dans l'équation Eq.18.7 devient petit pour tout  $n > n_0$ . Cela signifie physiquement que, *suffisamment loin* dans l'arbre, il n'y a pas d'accumulation de phase lors de la libre propagation le long de la branche  $n$ . Gardons-nous toutefois de remplacer tout de suite l'exponentielle par 1 dans l'équation de récurrence Eq.18.7 fort de cette remarque. Il n'y a certes pas de phase accumulée dans la propagation le long de la branche de génération  $n$ , ce n'est pas pour autant *a priori* qu'il n'y en a pas dans le reste de l'arbre restant à parcourir qui présente une structure infinie.

Cependant, au-delà du noeud  $n_0$  la longueur restante est  $\sum_{k=n_0}^{+\infty} t^k L = t^{n_0} Z$  où  $Z$  est la longueur totale de l'arbre. Cette longueur tend vers 0 quand  $n_0$  tend vers  $+\infty$  ce qui nous permet bien de remplacer l'exponentielle par 1 et d'obtenir la relation de récurrence asymptotique à laquelle doivent obéir les fonctions de Green :

$$X_{n+1}(z) = \frac{1 + 3X_n(z)}{X_n(z) + 3} \quad (18.8)$$

Cette suite de fonction dans l'espace des fonctions  $z \mapsto f(z)$  tend vers une fonction limite que nous appelons la fonction de Green asymptotique  $X_\infty(z)$ . Nous cherchons dans la suite à en donner un développement

## 18.3 Renormalisation

On introduit à ce stade un ingrédient physique de loi d'échelle qui exprime le fait que, loin dans l'arbre, les fonctions de Green ne varient pas beaucoup. Tentons de préciser ce que nous entendons par là.

Il serait inexact de penser que la fonction de Green varie peu pour  $n$  suffisamment grand et d'en déduire la relation  $X_n(z) \sim X_{n+1}(z)$  pour  $n$  assez grand. Inexact également de chercher la fonction limite  $L(z) = \lim_{n \rightarrow +\infty} X_n(z)$  de la suite de fonction définie par la récurrence Eq.18.8

$$L(z) = \frac{1 + 3L(z)}{L(z) + 3}$$

D'une part parce qu'on trouverait les deux solutions triviales  $L(z) = cste = +1$  et  $L(z) = cste = -1$  et que d'autre part parce que la fonction de Green doit traduire d'une manière ou d'une autre l'échelle de longueur typique de l'endroit où l'on se trouve dans l'arbre.

L'intuition de la loi de changement d'échelle se concrétise dans l'affirmation suivante :

une particule au noeud  $n + 1$  voit devant elle un arbre infini contracté d'un facteur  $t$  par rapport à celui que voit un électron au noeud  $n$ .

Si on sépare temporairement les deux paramètres  $L$  et  $p$ , on peut écrire que la fonction  $X_{n+1}(L, p)$  de  $L$  et de  $p$  au noeud  $n + 1$  est très proche de la fonction  $X_n(tL, p)$ . Comme cette dernière fonction ne dépend que du produit  $z = Lp$ , elle est égale à  $X_n(L, tp)$ . Tout se passe comme si on remplaçait  $L$  par  $tL$  (ou  $p$  par  $tp$ , ou  $z$  par  $tz$ ) dans les équations quand on passe de  $n$  à  $n + 1$ .

La loi d'échelle correctement énoncée s'exprime par l'égalité :

$$X_{n+1}(z) = X_n(tz)$$

Cela est vrai pour des dimension typiques petites devant la longueur d'onde, c'est-à-dire pour  $n$  assez grand. On peut utiliser ces égalités dans l'équation asymptotique Eq.18.8 pour obtenir :

$$X_n(tz) = \frac{(1 + 3X_n(z))}{(X_n(z) + 3)} \quad (18.9)$$

puis faire tendre  $n$  vers  $+\infty$  pour obtenir l'équation fonctionnelle régissant le comportement de la fonction de Green asymptotique. On l'écrit de deux manières dans sa version montante ou descendante :

$$\begin{cases} X_\infty(tz) = \frac{1+3X_\infty(z)}{X_\infty(z)+3} \\ X_\infty(z) = \frac{1-3X_\infty(tz)}{X_\infty(tz)-3} \end{cases} \quad (18.10)$$

Cette équation fonctionnelle admet une solution :

$$X_\infty(z) = \frac{1 - z^{D_f}}{1 + z^{D_f}} \quad (18.11)$$

où  $D_f = -\text{Log}(2)/\text{Log}(t)$  est précisément la dimension fractale de la structure fractale donnée par l'équation Eq.17.9.

Muni de cette fonctionnelle asymptotique, on peut redescendre l'arbre en utilisant l'équation de récurrence descendante exacte Eq.18.6 pour obtenir une approximation de la fonction de Green au pied de l'arbre  $X_0(z)$ .

## 18.4 Fonction de Green

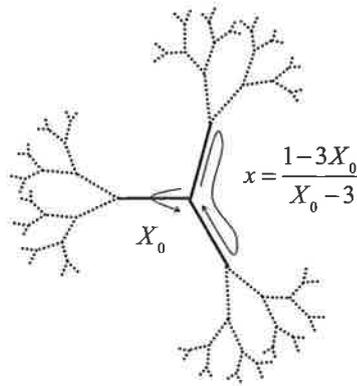


Fig. 18.2 – Sommation pour obtenir  $Y_0$ .

$$x = \frac{1 - 3X_0}{X_0 - 3} \quad (18.12)$$

ce qui est illustré dans la Fig.18.2.

La probabilité de retour  $Y_0$  est donné par une sommation infinie de probabilités individuelles. On peut l'obtenir soit en écrivant des séries infinies de diagramme, soit en écrivant l'équation auto-cohérente suivante :

$$Y_0 = 1 + X_0 + x + X_0x + X_0x \cdot Y_0 \quad (18.13)$$

dans laquelle  $Y_0$  apparait de part et d'autre de l'égalité.

Cette équation décrit la somme de cinq diagrammes. La particule reste en l'origine avec l'amplitude de probabilité 1, va et revient par la gauche avec la probabilité  $X_0$ , va dans les deux branches de droite (probabilité  $x$ ), emprunte les trois branches successivement (probabilité  $xX_0$ ), ou enfin, emprunte les trois branches pour se retrouver à l'origine (probabilité  $xX_0$ ) pour repartir dans le fractal avec la probabilité  $Y_0$  donnant la probabilité totale  $xX_0Y_0$ .

La solution de l'équation Eq.18.13, dans laquelle on injecte l'expression de  $x$  Eq.18.12 donne la fonction de Green  $Y_0$  du fractal modèle :

$$Y_0(z) = \frac{21 + X_0(z)}{31 - X_0(z)} \quad (18.14)$$

Quand  $X_0$  approche de 1, la fonction de Green du fractal  $Y_0$  tend vers  $+\infty$ .

## 18.5 Densité d'état

La densité d'état est reliée à la fonction de Green par la formule :

$$\rho(p) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(Y_0(p)) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}\left(\frac{21 + X_0}{31 - X_0}\right) \quad (18.15)$$

Cette dernière étape est numérique. On cherche à déterminer  $Y_0(z)$ , soit également  $X_0(z)$ , en se servant des relations de récurrences Eq.18.6, Eq.18.7 et de la forme asymptotique Eq.18.10.

Pour cela,  $z$  étant donné, on détermine tout d'abord la génération  $n$  pour laquelle on pourra prendre la forme asymptotique, c'est-à-dire l'entier  $n$  tel que le réel  $t^n z \ll 1$ , qu'on écrit  $t^n z < \epsilon$  avec  $\epsilon$  petit (typiquement  $10^{-4} - 10^{-6}$ ). Cette condition se réécrit en prenant le logarithme de base 10 :

$$n > (\text{Log}_{10}(\epsilon) - \text{Log}_{10}(z)) / \text{Log}_{10}(t) \quad (18.16)$$

Pour des valeurs typiques,  $\epsilon = 10^{-5}$ ,  $0 \leq z \leq 100$  et  $t = 0.25$ , nous estimons  $n > 11,7$ . Cela signifie que la récurrence converge très vite. On déduit alors que pour des générations plus grandes que cette limite, on peut adopter pour la fonction de Green son comportement asymptotique ce qui définit le premier terme d'une suite  $X_n$  ainsi :

$$X_n \equiv X_n(t^n z) = \frac{1 - (t^n z)^{D_f}}{1 + (t^n z)^{D_f}}$$

Ce premier terme définit entièrement la suite définie par la récurrence donnée par l'équation Eq.18.6 :

$$X_{n-1} = e^{-2t^{n-1}z} \frac{1 - 3X_n}{X_n - 3}$$

et qui se termine en  $X_0$ . Conformément à l'équation Eq.18.16 qui fait intervenir des logarithmes, la suite converge rapidement.

La Fig.18.3 trace la densité d'état pour le paramètre  $z$  variant entre 0 et 6.

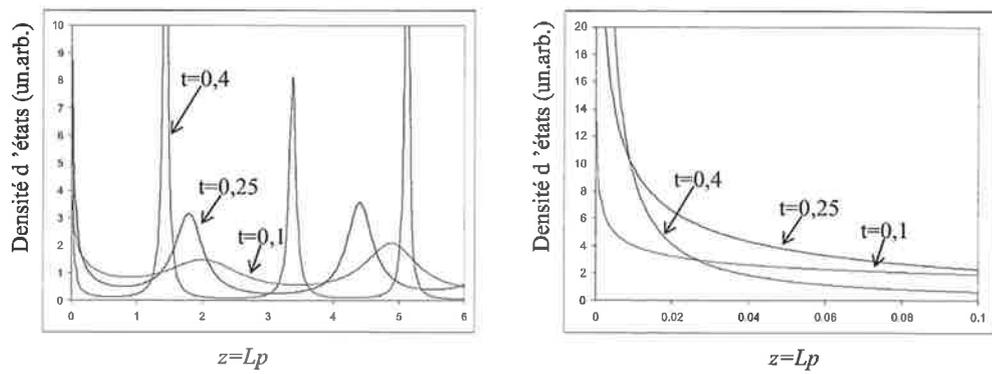
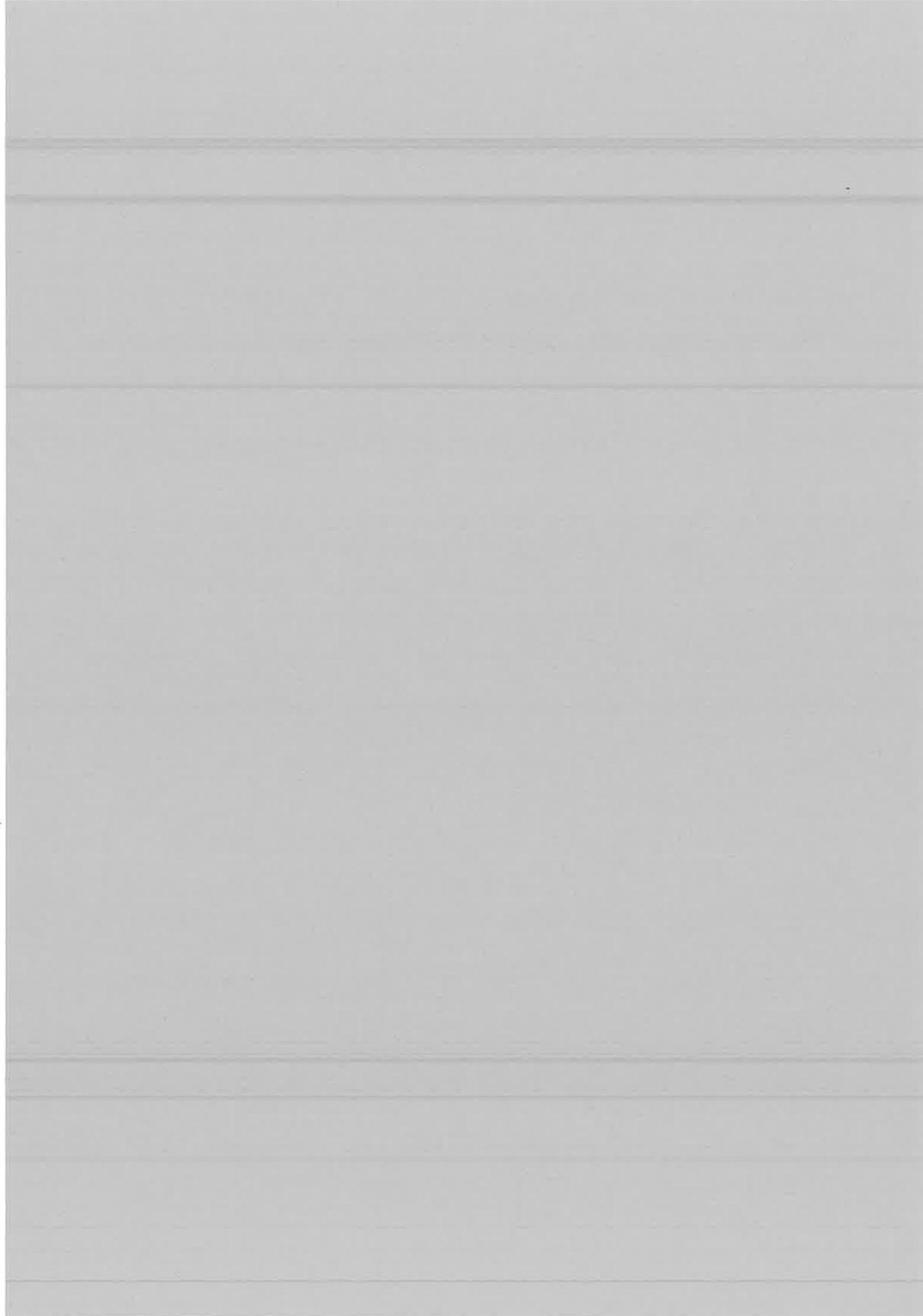
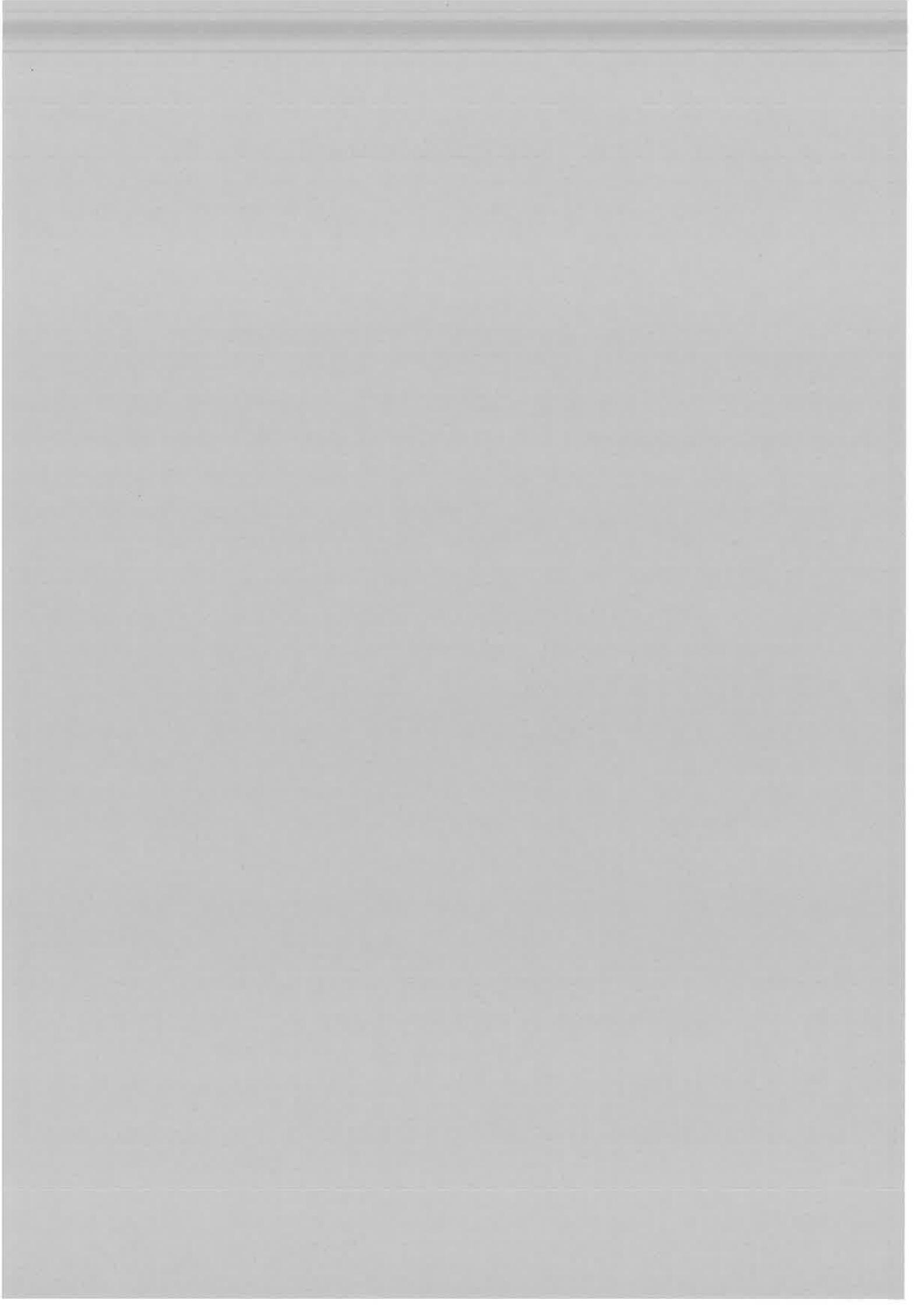


Fig. 18.3 – Densité d'états de la structure fractale pour trois rapports d'homothétie.





# Chapitre 19

## Conclusion

Qu'avons-nous appris, arrivés au terme de ce manuscrit ?

Tout d'abord, que les électrons servent de *colle* pour lier les atomes entre eux. Pour évidente que cette affirmation soit, elle n'en émaille pas moins l'ensemble de la physique présentée ici :

Le rôle des électrons de valence dans les agrégats d'alcalins est d'assurer la cohésion en se délocalisant sur l'ensemble de l'édifice. Pour les ions, les couches fermées s'observent, tant dans les spectres de masses que dans les spectres de photo-absorption, pour des agrégats simplement ionisés  $X_{n+1}^+$  ayant un nombre d'électrons de valence égal à  $n = 8$  ou  $20$ , *etc.*, soit un cœur ionique de plus que d'électrons. Le nombre de coeurs ioniques importe finalement peu, ni même leur arrangement géométrique précis pour ces propriétés électroniques. De ce point de vue, ce système est la caricature de la liaison métallique. On pourrait généraliser en disant que les électrons gouvernent *toute* la physico-chimie des agrégats d'alcalin.

Concernant les surfaces, nous avons vu que les défauts de graphite servent de point d'ancrage aux dendrites fractales. Ces défauts étudiés avec un STM s'avèrent étendus sur plusieurs nanomètres. Le STM opère une cartographie de la densité électronique et non de la position des atomes qui est due à des intersticiels sous le premier feuillet. Les atomes du dernier feuillet ne bougent pas. Ces défauts sont suffisamment *importants* pour stopper la migration des agrégats d'antimoine. En revanche, une marche monoatomique - défaut de nature purement atomique s'il en est, révélé par l'AFM - peut ne pas y parvenir. Ce que montre le STM est que c'est bel et bien la densité électronique qui est responsable du comportement du défaut et pas l'arrangement des atomes.

Enfin, des propriétés de localisation des électrons non triviales, mises en évidence dans la Partie III, sont responsables de la densité d'état dans les structures fractales. Gageons que ce comportement des électrons, pour le moment théorique, trouvera sa manifestation expérimentale bientôt. Par exemple dans les dendrites d'argent que nous avons produites, qui combinent un élément aux propriétés de surface connues

pour être particulières (catalyse hétérogène, effet SERS), une géométrie fractale et une taille de l'ordre du *nm*.

La *nanophysique* est aujourd'hui un terme à la mode. Qu'en est-il réellement, existe-t-elle, si oui doit-on en attendre monts et merveilles ?

Les systèmes pour autant qu'ils soient nanoscopiques n'ont pas besoin pour autant d'invoquer une physique différente pour les décrire : la nanophysique en soi n'existe pas. En revanche, la taille, ou le nombre réduit de particules de tels systèmes, peuvent conduire à privilégier certains de leurs comportements rendant leurs propriétés particulières. Comment ? Pourquoi ? Voilà comment on pourrait reformuler la problématique. En tout cas, les agrégats sont assurément le terrain privilégié pour répondre à ces questions.

Les agrégats d'alcalins, même s'ils présentent des caractéristiques spécifiques ne s'inscrivent pas dans cette optique. En schématisant, un modèle classique emprunté à la physique du monde macroscopique, adapté aux petits systèmes rend compte correctement des propriétés énergétiques : potentiels d'ionisation, énergies de dissociation, barrières de fission, spectres de photo-absorption, *etc.*, les grosses tendances sont reproduites jusque pour les tout petits agrégats. Pour les petites tailles, la mécanique quantique apporte quelques corrections - qui finissent parfois par prendre le dessus (ex. :  $X_3^+$  comme fragment de fission) - autour du comportement classique. Il y a recouvrement complet dans les domaines de compétence du quantique d'un côté au classique de l'autre. Dès lors, rien de singulier dans la physique des agrégats d'alcalin, rien qui s'écarte de la transition progressive.

Dans le cas des dépôts, là oui, quelque chose de différent apparaît qui est la conjonction de deux phénomènes monotones desquels on n'attendait a priori pas grand chose individuellement. La diffusion des agrégats sur les surfaces décroît de l'atome au solide, sans accident. De même pour la reconstruction lors de la rencontre de deux agrégats dont la durée varie monotonement. En revanche, les constantes de temps propres à chaque phénomène, dans la gamme de taille du nanomètre, permettent d'observer quelque chose de nouveau lorsqu'on dépose des agrégats. Le temps de restructuration plus long que l'intervalle de temps entre l'arrivée de deux agrégats sur l'îlot fait qu'on observe des fractales. Bloquer la diffusion des agrégats, comme c'est le cas sur le carbone amorphe, et les fractales disparaissent. Ralentir la restructuration, comme c'est le cas lors des dépôts d'agrégats d'argent oxydés, et les fractales disparaissent également. Le particulier (les fractales) naît de la nécessité d'utiliser deux modélisations dans un domaine où elles ne sont pas compétentes.

Le travail théorique mené ici ouvre une fenêtre dans la physique des petits systèmes. Le fractal modèle est suffisamment petit devant le libre parcours moyen pour se situer en dessous du régime diffusif habituellement traité, mais suffisamment grand devant la longueur d'onde des électrons pour exhiber des phénomènes d'interférence. Ici encore, la taille nanométrique du système permet à un régime particulier de transport de se manifester.

Au lieu de parler de nanophysique, peut-être devrait-on parler de physique nanométrique ?



# Bibliographie

- [1] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, J.Ph. Roux, Z. Phys. D, **19**, 195 (1990)
- [2] W. de Heer, Rev. Mod. Phys., **65**, 611 (1993)
- [3] voir par exemple la publication pionnière K. Sattler, J. Mühlbach, E. Recknagel, Phys. Rev. Lett., **45**, 821 (1980)
- [4] W.C. Wiley and I.H. MacLaren, Rev. Sci. Instr., **26**, 1150, (1955)
- [5] M. Brack, Rev. Mod. Phys., **65**, 677 (1993)
- [6] H. Nishioka, K. Hansen, B. R. Mottelson, Phys. Rev. B, **42**, 9377 (1990)
- [7] R. Balian et C. Bloch, Ann. Phys., **69**, 76 (1972)
- [8] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, N. Kébaïli, J. Leygnier, A. Sarfati, Phys. Rev. Lett., **68**, 3916 (1992)
- [9] *Introduction to Solid State Physics*, Ch. Kittel, Ed. John Wiley and Sons, ISBN : 047141526X, (2004)
- [10] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, J.Ph. Roux, Phys. Rev. B, **47**, 2271 (1993)
- [11] J. Pedersen, S. Björnholm, J. Borggreen, K. Hansen, T.P. Martin and H.D. Rasmussen, Nature, **353**, 733 (1991)
- [12] I.A. Harris, R.S. Kidwell, J.A. Northby, Phys. Rev. Lett., **53**, 2390 (1984)
- [13] G.K. Wertheim, G. Creccelius, Phys. Rev. Lett., **40**, 813 (1978)
- [14] M. Lübcke, B. Sonntag, W. Niemann and P. Rabe, Phys. Rev. B, **34**, 5184 (1986)
- [15] H. Dexpert, R. C. Karnatak and J.M. Esteva, J. P. Connerade, M. Gasgnier, P. E. Caro, and L. Albert, Phys. Rev. B, **36**, 1750 (1987)
- [16] J.P. Connerade, R.C. Karnatak, Comments At. Mol. Phys., **24**, 1 (1990)
- [17] G. Kaindl, G. Kalkowski, W.D. Brewer, B. Perscheid, F. Holtzberg, J. of Applied Physics, **55(6)**, 1910 (1984)
- [18] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, J. Chem. Phys., **99**, 6848 (1993)
- [19] H. G. Limberger and T. P. Martin, J. Chem. Phys., **90(6)**, 2979-2991 (1989)

- [20] T. Lange, H. Göhlich, U. Näher and T. P. Martin, *Chem. Phys. Lett.*, **192**(5-6), 544-546 (1992)
- [21] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, J.Ph. Roux, *Z. Phys. D*, **28**, 67 (1993)
- [22] J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *J Chem. Phys.*, **78**(8), 5067-5080 (1983)
- [23] J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *J Chem. Phys.*, **84**(6), 3491-3501 (1986)
- [24] O. Echt, K. Sattler, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1121 (1981)
- [25] W.A. De Heer, K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, A. Châtelain and W.D. Knight, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1805 (1987)
- [26] K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, W.A. De Heer, A. Scheidemann and W.D. Knight, *Phys. Rev. B*, **43**(6), 4565 (1991)
- [27] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, J. Leygnier, *Chem. Phys. Lett.*, **164**(4), 433 (1989)
- [28] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, J. Leygnier, *Chem. Phys. Lett.*, **189**(1), 28 (1992)
- [29] H. Fallgren, K.M. Brown, T.P. Martin, *Z. Phys. D*, **19**, 81 (1991)
- [30] S. Pellegrin, A. Kozhokin, A. Sarfati, V.M. Akulin, G. Kurizki, *Phys. Rev A*, **63**(3), 033814 (2001)
- [31] J. Borggreen, P. Chowdhury, N. Kébaïli, L. Lundsberg-Nielsen, K. Lützenkirchen, M.B. Nielsen, J. Pedersen, H.D. Rasmussen, *Phys. Rev. B*, **48**(23), 17507 (1993)
- [32] M. Schmidt, H. Haberland, *Eur. Phys. J. D*, **6**, 109 (1999)
- [33] C. Ellert, M. Schmidt, C. Schmidt, T. Reiners, H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(9), 1731 (1995)
- [34] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier and A. Sarfati, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 2036 (1993)
- [35] V.M. Akulin, C. Bréchnignac and A. Sarfati, *Phys. Rev. B*, **55**(3), 1372 (1997)
- [36] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J.Ph Roux, D. Pavolini and F. Spiegelmann, *J. Chem. Phys.*, **87**(10), 5694 (1987)
- [37] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, R. Pflaum and J.Ph Roux, *J. Chem. Phys.*, **88**(6), 3732 (1988)
- [38] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, J. Leygnier, J.Ph. Roux, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 2525 (1990)
- [39] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, J. Leygnier, *J. Chem. Phys.*, **93**, 7449 (1990)
- [40] D.M. Wood, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 749 (1981)

- [41] W. Ekardt, Phys. Rev B, **29(4)**, 1558 (1984)
- [42] J.P. Perdew, Phys. Rev. B, **37**, 6175 (1988)
- [43] M. P. J. van Staveren, H. B. Brom, L. J. de Jongh and Y. Ishii, Phys. Rev. B, **35**, 7749 (1987)
- [44] W.D. Knight, W.A. de Heer, K. Clemenger, W.A. Saunders, Phys. Rev. B, **32(2)**, 1366 (1985)
- [45] Manfred M. Kappes, Martin Schär, Ursula Röthlisberger, Chahan Yerezian and Ernst Schumacher, Chem. Phys. Lett., **143**, 251 (1988)
- [46] H. Gohlich, T. Lange, T. Bergmann, U. Naher, T.P. Martin, Chem. Phys. Lett., **187(1-2)**, 67 (1991)
- [47] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, J. Leygnier, Phys. Rev. Lett., **63(13)**, 1368 (1989)
- [48] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, Phys. Rev. Lett., **64(24)**, 2893 (1990)
- [49] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, R.N. Barnett, U. Landmann, Phys. Rev. Lett., **72(11)**, 1636 (1994)
- [50] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, Phys. Rev. B, **49(4)**, 2825 (1994)
- [51] C. Colliex, La microscopie électronique, "Que sais-je?", éd. PUF
- [52] C. Mory, Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud (1985)
- [53] D.L. Olynik, J.M. Gibson and R.S. Averback, Phil. Mag., **77**, 1205 (1998)
- [54] C.R. Henry, Surf. Sci. Rep., **31**, 231 (1998)
- [55] J.J. Métois, J.C. Heyraud and Y. Takeda, Thin Sol. films, **51**, 105 (1978)
- [56] L. Schäfer, A. C. Yates and R. A. Bonham, J. Chem. Phys., **55(6)**, 3055-3056 (1971)
- [57] Une très bonne revue : P. Jensen, Rev. Mod. Phys., **71(5)**, 1695 (1999)
- [58] ou voir par exemple : J. A. Venables, G. D. T. Spiller and M. Hanbücken, Rep. Prog. Phys., **47**, 399 (1984)  
J.A. Venables, Philos. Mag., **27**, 697 (1973)
- [59] V. Paillard, P. Melinon, V. Dupuis, J.P. Perez, A. Perez and B. Champagnon, Phys. Rev. Lett., **71**, 4170 (1993)
- [60] B. Yoon, V.M. Akulin, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, A. Masson, C. Mory, C. Colliex, C. Bréchnignac, Surf. Sci., **443**, 76 (1999)
- [61] T.A. Witten Jr and L.M. Sander, Phys. Rev. Lett., **47(19)**, 1400 (1981)
- [62] P. Meakin, Phys. Rev. A, **27(1)**, 604 (1983)
- [63] P. Ramanlal and L. M. Sander, Phys. Rev. Lett., **16**, 1828-1831 (1985)

- [64] Paul Meakin, Phys. Rev. A, **29**, 997-999 (1984)
- [65] L. Bardotti, P. Jensen, A. Hoareau, M. Treilleux, and B. Cabaud, Phys. Rev. Lett., **74**, 4694-4697 (1995)
- [66] R. C. Ball, D. A. Weitz, T. A. Witten, and F. Leyvraz, Phys. Rev. Lett., **58**, 274-277 (1987)
- [67] B.B. Mandelbrot, B. Koal, A. Aharony, Phys. Rev. Lett., **88(5)**, 055501 (2002)
- [68] P. Jensen, H. Larralde, M. Meunier and A. Pimpinelli, Surf. Sci., **412/413**, 458 (1998)
- [69] P. Jensen, H. Larralde and A. Pimpinelli, Phys. Rev B, **55**, 2556 (1997)
- [70] J. Vilain and A. Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*, Eyrolles (1995)
- [71] J. Villain, A. Pimpinelli, L.-H. Tang and D.E. Wolf, J. Phys. I France, **2**, 2107 (1992)
- [72] J.M. Wen, S.-L. Chang, J.W. Burnett, J.W. Evans and P.A.Thiel, Phys. Rev. Lett, **73**, 2591 (1994)
- [73] A. Masson, J.J. Métois and R. Kern, Surf. Sci, **27**, 483 (1971) (Text in French)
- [74] W.D. Luedkte and U. Landman, Phys. Rev. Lett., **82**, 3835 (1999) and references therein
- [75] L. Bitar, P.A. Serena, P. García-Mochales, N. García and Vu Thien Binh, Surf. Sci., **339**, 221 (1995)
- [76] J.R. Hahn, H. Kang, S. Song and I.C. Jeon, Phys. Rev. B, **53(4)**, R1725 (1996)
- [77] J.R. Hahn, H. Kang, Phys. Rev. B, **60(8)**, 6007 (1999)
- [78] M. Conti, B. Meerson, P.V. Sasorov, Phys. Rev. Lett., **80(21)**, 4693 (1998)
- [79] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, C. Colliex, J. Leroux, A. Masson, B. Yoon and U. Landman, Phys. Rev. Lett., **88(19)**, 196103 (2002)
- [80] P.W. Anderson, Phys. Rev.,**109(5)**, 1492-1505 (1958)
- [81] K.G. Wilson, Phys. Rev. **B**, **4**, 3174 (1971)  
K.G. Wilson, Phys. Rev. **B**, **4**, 3184 (1971)
- [82] G. Ertl and J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, VCH, Weinheim (1985)
- [83] V.M. Shalaev, R. Botet, D.P. Tsai, M. Moskovits, W.L. Mochan, R.G. Barrera, Physica-A, **207**, 197 (1994)
- [84] une bonne revue : V.M. Shalaev, Phys. Rep., **272**, 61 (1996)
- [85] D. E. Khmel'nitskii, JETP Lett. **32**, 229, (1980)
- [86] A. D. Mirlin and F. Evers Phys. Rev. **B**, **62**, 7920 (2000)

- [87] U. Sivan and Y. Imri, Phys. Rev. **B**, **35**, 6074 (1986)
- [88] E. I. Levin, M. E. Raikh, B. I. Shklovskii, Phys. Rev. **B**, **44**, 11281 (1991)
- [89] B. Derrida and G.J. Rodgers, J. Phys. A, **26**, L457, (1993)
- [90] E. Lifchitz, L. Pitaevskii, *Physique Statistique*, 2<sup>eme</sup> partie, Editions Mir
- [91] A.A. Abrikosov, L.P. Gorkov, and E.E. Dyzaloshinski, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*, New York : Dover Publications, Inc. , (1963)  
Prix Nobel de Physique en 2003
- [92] M. Gell-Man, F.E. Low, Phys. Rev., **95**, 1300 (1954)
- [93] L.P. Kadanoff, Rev. Mod. Phys., **39**, 395 (1967)





