

Membranes d'alumine nano-poreuses pour l'élaboration de nanostructures

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le xx novembre 2010

pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II
(spécialité sciences de la matière)**

par

Magali MACÉ

Composition du jury

Examinateur : Mr Harald BRUNE (EPFL Lausanne)

Examinateur : Mr Ralf WEHRSPohn (Fraunhofer IWM Halle)

Rapporteur : Mme Sylvie ROUSSET (MPQ Paris)

Rapporteur : Mme Marie-José CASANOVA (CEMES Toulouse)

Directeur : Mme Margrit HANBUCKEN (CINaM Marseille)

Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille - UPR 3118
Campus de Luminy, Case 913, 13288 Marseille Cedex 9

Table des matières

Introduction	5
1 La croissance organisée et les membranes d'alumine poreuses	8
1.1 Quelques bases sur la croissance organisée	9
1.1.1 Introduction sur la croissance	9
1.1.1.1 La cinétique de croissance	9
1.1.1.2 Les modes de croissance	10
1.1.2 La croissance auto-organisée	10
1.1.2.1 Croissance sur les surfaces structurées	10
1.1.2.2 Intérêt de la croissance sur des surfaces vicinales	12
1.1.3 L'auto-organisation de nanocristaux	12
1.1.4 Les méthodes séquentielles	13
1.1.4.1 La nano-fabrication par une pointe STM	13
1.1.4.2 La lithographie électronique	14
1.1.5 La lithographie colloïdale	15
1.2 Les membranes d'alumine poreuses et leurs utilisations	16
1.2.1 Croissance des membranes	16
1.2.1.1 Formation des pores	16
1.2.1.2 Tensions d'anodisation et taille des pores	17
1.2.2 Elaboration des membranes d'alumine	18
1.2.2.1 Par la méthode des deux anodisations	18
1.2.2.2 Par pré-structuration de l'aluminium	20
1.2.3 Utilisations des membranes	21
1.2.3.1 Un masque pour créer un réseau de trous	21
1.2.3.2 Un masque pour l'évaporation de matériaux	21

1.2.3.3	Un réseau de nanoréservoirs pour élaborer des nano-objets	23
1.3	Conclusion	24
2	Dispositifs expérimentaux	26
2.1	Le dispositif ultra-vide	26
2.1.1	Description générale	26
2.1.2	Le microscope à effet tunnel (STM)	29
2.1.2.1	L'effet tunnel	29
2.1.2.2	Application à la topographie	30
2.1.2.3	Modèle de Tersoff et Hamann et interprétation des images STM . .	31
2.1.2.4	La préparation des pointes	32
2.2	La microscopie électronique en transmission (TEM)	33
2.2.1	Principe général	33
2.2.2	Le mode haute résolution (HRTEM)	35
2.3	Sonde ionique focalisée (FIB)	36
3	Fonctionnalisation de réseaux organisés d'îlots d'or sur Si(111)	38
3.1	La surface (111) du silicium	39
3.1.1	Éléments de cristallographie du silicium	39
3.1.2	La reconstruction 7×7 de Si(111)	40
3.1.3	Les marches et les surfaces vicinales du Si(111)	41
3.2	Préparation des surfaces vicinales de Si(111)	42
3.2.1	La préparation ex-situ	42
3.2.2	La préparation in-situ	43
3.3	Croissance de Au/Si(111)	43
3.3.1	Les paramètres de croissance de Au/Si(111)	43
3.3.1.1	Les îlots bidimensionnels	44
3.3.1.2	Les îlots tridimensionnels - Influence de la température	44
3.3.2	Etude de la structure des îlots tridimensionnels par STM et TEM . .	45
3.3.2.1	Structure des îlots par STM	46
3.3.2.2	Structure des îlots par TEM	47
3.3.2.3	Les siliciures d'or	48
3.3.3	Fonctionnalisation du système Au/Si(111) par un dépôt de Co . .	49
3.3.3.1	Etude par STM du système Co/Au/Si(111)	50
3.3.3.2	Etude du magnétisme des nanostructures	51
3.3.4	Conclusion	53
3.4	Dépôts d'or sur Si(111) au travers d'une membrane d'alumine . .	55
3.4.1	Dispositifs expérimentaux	55

TABLE DES MATIÈRES

3.4.1.1	Membrane à distance variable du substrat	55
3.4.1.2	Membrane à distance fixe du substrat	56
3.4.2	Etude du dépôt d'or par STM	56
3.4.3	Stabilité thermique des îlots d'Au	60
3.4.4	Résultats préliminaires sur le dépôt de Co	63
3.4.5	Conclusion sur les dépôts à travers une membrane	63
3.5	Conclusion	64
4	Utilisation des membranes d'alumine comme nanoréservoirs	65
4.1	Etude de la croissance d'or dans les pores d'une membrane d'alumine	66
4.1.1	Mécanisme de nucléation et de croissance	66
4.1.2	Coalescence des particules d'or	69
4.2	Influence de la température	70
4.3	Etude de la morphologie des particules d'or	72
4.3.1	En vue plane	72
4.3.1.1	Structure des particules à RT	72
4.3.1.2	Influence de la température sur la structure des particules	73
4.3.2	En vue transverse	73
4.3.2.1	Structure des particules à RT	73
4.3.2.2	Influence du rayon de courbure du pore	76
4.4	Réalisation de bâches en carbone fabriquées par FIB	77
4.5	Résultats préliminaires sur des dépôts de Si et Co	79
4.6	Conclusion	79
Conclusion		82
Annexes		84
Références		84

Introduction

La compréhension des phénomènes qui affectent la matière à l'échelle nanométrique (milliardième du mètre) est l'un des grands enjeux de la recherche actuelle. En effet, les propriétés physiques ou chimiques d'un objet de taille nanométrique sont différentes de celles observées pour des dimensions supérieures. L'étude de ces phénomènes constitue ce que l'on appelle aujourd'hui les "nanosciences" qui regroupent des disciplines très diverses telles que la physique, la chimie ou la biologie [1, 2, 3]. De ce fait, l'émergence des "nanotechnologies" vise à produire, manipuler, et mettre en oeuvre des objets et des matériaux à l'échelle nanométrique. Elles permettent d'envisager de nombreuses applications nouvelles dans un vaste panel technologique. Pour développer certaines de ces applications, il y a un besoin urgent dans la caractérisation structurale des nano-objets et dans l'assemblage de ces matériaux. La présente étude se place directement dans ce contexte.

D'un point de vue fondamental, des modifications des propriétés thermodynamiques sont rapportées pour des objets de taille nanométrique [4, 5, 6, 7]. Ces dernières années, différentes études basées sur les effets de taille mettent en avant une diminution de la température de fusion avec la diminution de la taille de l'objet ou encore la formation d'alliages stables uniquement à l'échelle nanométrique. En ce qui concerne les matériaux composés, les diagrammes de phases à l'échelle nanométrique peuvent différer de ceux en volume [8, 9]. Les membranes d'alumine nanoporeuses sont un excellent outil pour l'étude des nanostructures à l'échelle nanométrique. Ces membranes présentent des pores très verticaux organisés en un réseau hexagonal permettant de confiner des matériaux dans les pores. Il est alors possible d'étudier les propriétés des particules en fonction de leur taille comme par exemple les propriétés catalytiques ou magnétiques [10]. Ce support peut également ouvrir de nombreuses études liées à la formation ou non d'alliages en déposant divers matériaux dans les pores.

Concernant le second point sur l'organisation de nanostructures, un but est d'améliorer la miniaturisation, la puissance de calcul ou les capacités de mémoire des moyens informatiques. Pour cela, des réseaux auto-organisés de nano-objets ont été obtenus sur des surfaces reconstruites de

métaux [11, 12]. Dans ce cas, la croissance auto-organisée d'un réseau de nanostructures permet d'atteindre une densité pouvant aller jusqu'à 2.10^{10} particules.cm $^{-2}$. Les réseaux obtenus par la méthode d'auto-organisation présentés dans ces travaux de thèse ont été réalisés sur un substrat de silicium [13], surface intéressante pour la microélectronique. Par contre, la croissance auto-organisée nécessite la présence d'un réseau de défauts et la lourdeur des techniques mises en oeuvre (ultra-vide, basses températures...) permettent difficilement d'envisager des applications industrielles. L'utilisation de masques pour la réalisation de réseaux organisés avec un densité pouvant atteindre $4.1.10^{10}$ pores.cm $^{-2}$ est une bonne alternative au procédé de croissance auto-organisée. Dans le cadre de notre étude, les membranes d'alumine nanoporeuses serviront de masque pour élaborer un réseau organisé de nanostructures métalliques. Ce réseau sera ensuite fonctionnalisé par un dépôt de cobalt pour rendre les nanostructures magnétiques.

Le présent manuscrit est constitué de quatre chapitres. Le premier est une introduction générale à la thématique de la croissance organisée et aux membranes d'alumine nanoporeuses. Nous commencerons par donner quelques bases théoriques sur la croissance. Un soin particulier a été apporté à la description de plusieurs techniques permettant d'organiser ou d'auto-organiser des nano-objets pour ainsi replacer notre étude dans son contexte. Nous présenterons ensuite la méthode de fabrication des membranes d'alumine et leurs utilisations pour l'élaboration de nano-objets.

Le deuxième chapitre est une description des principales méthodes expérimentales utilisées durant ce travail qui sont la microscopie à effet tunnel, la microscopie électronique en transmission et la sonde ionique focalisée. Dans l'état actuel de la recherche, le microscope à effet tunnel et le microscope électronique en transmission sont les principaux instruments pour sonder la matière à l'échelle atomique. C'est en ce sens que nous avons couplé ces deux techniques pour les études menées dans ces travaux de thèse.

Les chapitres suivants sont l'exposé de nos résultats expérimentaux dans l'étude des nanostructures élaborées par la croissance auto-organisée ou à partir des membranes d'alumine nanoporeuses.

Dans le chapitre 3, nous décrirons la fonctionnalisation de réseaux organisés d'îlots d'or sur Si(111) par deux méthodes. Nous débuterons par la description de notre substrat de silicium ainsi que la technique de préparation des surfaces vicinales de Si(111). Nous montrerons la réalisation d'un réseau unidimensionnel d'îlots en siliciures d'or fonctionnalisés par un dépôt de cobalt. Nous présenterons une seconde méthode basée sur l'utilisation des membranes d'alumine nanoporeuses pour créer un réseau organisé d'îlots d'or sur le même substrat sous ultra-vide. Dans ce dernier cas, les aspects liés à la méthode expérimentale pour l'approche de la membrane et à la stabilité thermique du réseau seront particulièrement présentés.

Dans le chapitre 4, nous nous intéresserons à l'emploi des membranes d'alumine nanoporeuses comme "nanoréservoirs", en particulier pour leur utilisation comme support pour l'analyse et l'observation en microscopie électronique en transmission. Nous présenterons l'élaboration de particules métalliques d'Au dans les pores de la membrane d'alumine et l'étude du mécanisme de croissance

TABLE DES MATIÈRES

mis en jeu. Un des aspects que nous aborderons en détail sera la possibilité d'étudier la morphologie des particules à la fois en vue plane et en vue transverse permettant ainsi d'identifier leur structure. L'influence de la température sur la densité et la forme des particules et la réalisation d'un système permettant de fermer localement les pores seront également décrits.

Ces chapitres se concluent chacun par le rappel des résultats les plus marquants apportés par mon travail.

CHAPITRE 1

La croissance organisée et les membranes d'alumine poreuses

Réaliser un réseau bidimensionnel organisé de particules suscite un véritable engouement depuis de nombreuses années. Assembler des particules de taille uniforme en grande densité sur une surface trouve de nombreuses applications comme dans le stockage de l'information dans des nanostructures magnétiques. Avec la découverte des microscopies en champ proche [14, 15], les premiers réseaux organisés ont pu être mis au point par manipulation d'atomes ou de molécules [16, 17]. Des méthodes utilisant les propriétés intrinsèques (physiques et chimiques) du système ont permis d'auto-organiser des particules [11, 12, 18, 19, 20]. Dans ce cas, les pièges de la surface serviront de sites préférentiels de nucléation. Dans ce chapitre, nous discuterons des différentes méthodes qui permettent d'organiser ou d'auto-organiser des particules sur des surfaces.

Une autre approche intéressante emploie des matériaux organisés nanoporeux pour synthétiser un réseau régulier de nano-objets. Les membranes d'alumine nanoporeuses suscitent depuis quelques années un grand intérêt dans la synthèse de nano-objets. Ces membranes présentent des pores très verticaux naturellement auto-organisés en un réseau hexagonal (structure en nid d'abeilles). La méthode de préparation par électrochimie est relativement facile à mettre en oeuvre et peu coûteuse. Le diamètre des pores peut varier entre 20 et 200 nm et leur rapport d'aspect (hauteur/largeur) est très élevé (> 500), de plus l'épaisseur de la membrane peut varier de 100 nm à plusieurs centaines de μm . Du fait de ces caractéristiques, les membranes d'alumine ont été largement utilisées comme gabarit pour synthétiser des nanostructures organisées dans le plan (trous, plots, fils, tubes) ou à l'intérieur des pores de la membrane [21, 22, 23, 24]. La synthèse des membranes d'alumine poreuses et ses utilisations pour élaborer des nano-objets seront décrites dans ce chapitre.

1.1 Quelques bases sur la croissance organisée

1.1.1 Introduction sur la croissance

1.1.1.1 La cinétique de croissance

D'un point de vue cinétique, la croissance d'un matériau sur une surface peut être abordée en considérant les mécanismes physiques et/ou chimiques (diffusion, désorption, ...) que peuvent subir les atomes lorsqu'ils sont déposés sur une surface. Les atomes qui arrivent sur la surface par dépôt peuvent diffuser sur la surface, se désorber, incorporer un agrégat déjà formé sur la surface ou participer à la formation d'un germe. Ces différents processus sont illustrés sur la figure 1.1.

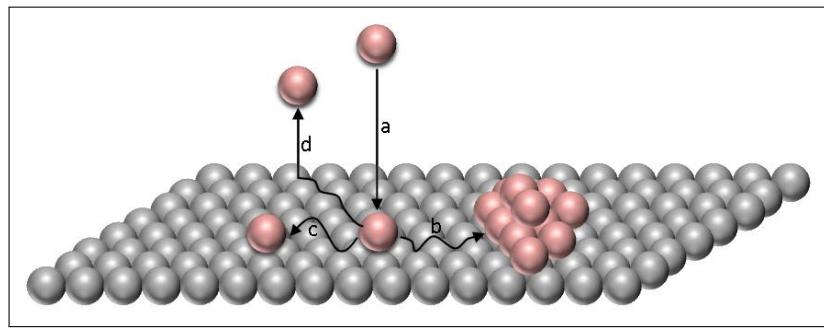


FIG. 1.1 – Représentation schématique des processus de croissance : a)- dépôt b)- croissance d'un îlot c)- formation d'un germe d)- désorption

Ces mécanismes de diffusion permettent de définir un libre parcours moyen des adatomes (distance moyenne parcourue par un adatome avant la désorption ou l'incorporation dans un germe). La quantité d'atomes arrivant sur la surface est décrite par le flux F exprimé en MC.s^{-1} ($\text{MC} = \text{monocouche}$). Les atomes adsorbés sur la surface peuvent diffuser et on peut ainsi définir la longueur de diffusion des adatomes sur la surface à partir du coefficient de diffusion [25] :

$$D = a_0^2 \frac{\nu_0}{4} \exp\left(\frac{-E_d}{k_B T}\right) \text{ et } l_s \propto \left(\frac{D}{F}\right)^\gamma \quad (1.1)$$

Avec :

- l_s la longueur de diffusion.
- γ proportionnel au nombre d'adatomes minimum pour former un germe d'îlot stable.
- E_d la barrière énergétique vue par l'adatome pour aller d'un site atomique à un site voisin.
- a_0 la distance entre deux sites d'adsorption voisins.
- T la température.
- ν_0 la fréquence de vibration de l'adatome dans un site atomique.

Dans le cas où un adatome rencontre un autre adatome, le germe ainsi formé peut être instable ou stable et être le germe d'un agrégat. Il est alors possible de définir une taille critique pour la formation d'un germe, c'est-à-dire le nombre minimal d'atomes nécessaires pour stabiliser le germe noté i^* . Cette taille n'est pas une constante mais dépend du flux et de la température. On peut déterminer le libre parcours moyen des adatomes sur la surface (longueur de diffusion). Cette grandeur est proportionnelle à D/F . De cette manière, pour augmenter la densité de particules, il sera nécessaire d'augmenter le flux à température constante ou de diminuer la température à flux constant.

1.1.1.2 Les modes de croissance

En fonction du bilan des énergies libres (γ) de l'adsorbat, du substrat et celle de leur interface, on peut différencier trois modes de croissance. Si $\gamma_{substrat} > \gamma_{adsorbat} + \gamma_{interface}$, une première couche homogène mouille le substrat. Puis si la croissance se poursuit ($> 1MC$), deux choix sont possibles. Soit les atomes qui arrivent sur le substrat forment des couches supplémentaires et le mode de croissance est alors couche par couche (FIG 1.2.a), également appelé Frank-van der Merwe [26]. Ou alors, la croissance se poursuit sous forme d'ilots (FIG 1.2.b) et le mode de croissance est dit Stranski-Krastanov [27]. Ce mode de croissance est notamment observé dans le cas d'un fort désaccord paramétrique entre le substrat et l'adsorbat. En revanche, si $\gamma_{substrat} < \gamma_{adsorbat} + \gamma_{interface}$, des particules nucléent directement sur le substrat et les atomes choisisquent de se lier entre eux plutôt qu'avec le substrat (FIG 1.2.c). Dans ce cas, il s'agit du mode de croissance de Volmer-Weber (appelé aussi mode tri-dimensionnel ou 3D) [28][29].

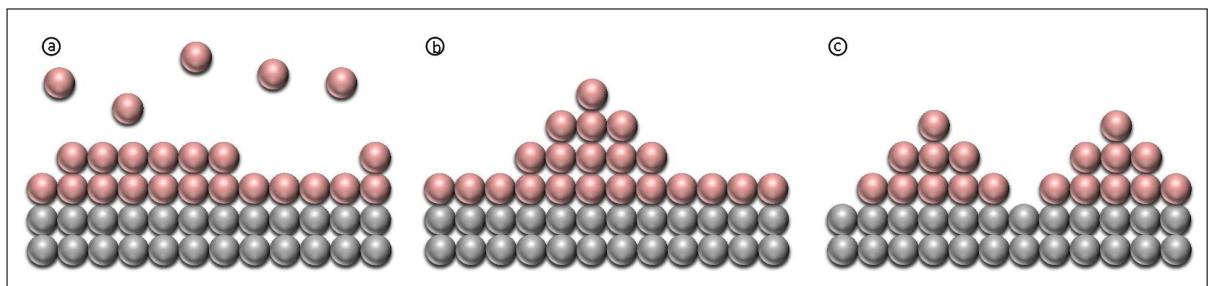


FIG. 1.2 – Représentation schématique des trois modes de croissance : a)- Franck et Van der Merwe b)- Stranski-Krastanov c)- Volmer et Weber.

1.1.2 La croissance auto-organisée

1.1.2.1 Croissance sur les surfaces structurées

La croissance auto-organisée prend en considération les propriétés intrinsèques du substrat. Dans ce cas tous les sites atomiques de la surface ne sont plus équivalents et il est alors possible d'utiliser

les pièges de la surface comme sites de nucléation préférentiels. Si la surface possède un réseau de défauts organisés, celui-ci peut servir de gabarit pour la croissance de nanoparticules organisées sur ce réseau, on parle alors de croissance auto-organisée. Il suffira de trouver les conditions de croissance (température et flux) pour que la longueur de diffusion des adatomes soit de l'ordre de la distance entre deux défauts voisins.

De nombreuses études ont été menées sur la croissance auto-organisée de nanoparticules [13, 11, 18, 12]. Le désaccord paramétrique de maille entre un film déposé et le substrat peut conduire à la formation d'un réseau régulier de dislocations. Par exemple, le système Ag/Ag(2MC)/Pt(111) étudié par Brune et al. donne lieu à un désaccord de maille entre la surface de platine et le film d'argent [11]. Un premier dépôt de 2MC d'Ag recuit à 800 K conduit à la formation d'un réseau régulier de dislocations arrangeées en cellules triangulaires. Enfin, un second dépôt d'Ag à 110 K piège les atomes d'argent à l'intérieur des cellules triangulaires, formant un agrégat au centre de chaque cellule (FIG 1.3.a).

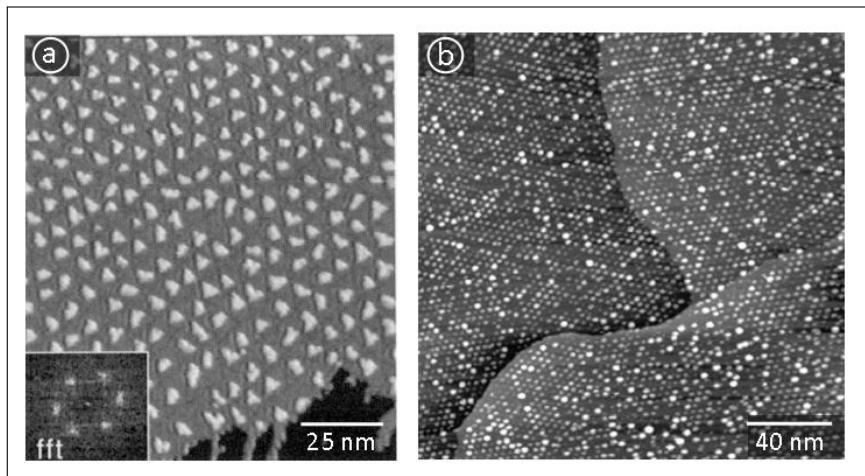


FIG. 1.3 – a)- Image STM d'un dépôt d'Ag à $T = 110\text{ K}$ sur $\text{Ag}(2\text{MC})/\text{Pt}(111)$ présentant un réseau organisé de dislocations [11] b)- Image STM d'un réseau organisé de particules AuPd sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ obtenu par dépôts successifs de Pd et Au à RT, $U = 0,8\text{ V}$ et $I = 8\text{ pA}$ [18].

Un autre système permettant de contrôler la nucléation et la croissance de nanoparticules consiste à former un film d'alumine supporté par $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$. Lorsque le film est préparé à 1000 K, deux nanostructures organisées en un réseau hexagonal peuvent servir de gabarit. Ces deux nanostructures imbriquées possèdent un paramètre de maille de 4,1 nm et 2,4 nm. Ce substrat a souvent été utilisé pour la croissance d'une grande variété de métaux (Pd, Cu, V, ...) [30]. Un exemple intéressant a permis d'auto-organiser des nanoparticules bimétalliques AuPd sur la plus grande nanostructure par dépôts successifs de Pd et Au à température ambiante (FIG 1.3.b) [18].

1.1.2.2 Intérêt de la croissance sur des surfaces vicinales

Les surfaces vicinales possèdent également un réseau de piéges sous la forme de marches rectilignes, parallèles entre elles et équidistantes. Les marches peuvent être introduites de manière contrôlée (orientation et densité) et serviront comme sites préférentiels de nucléation.

Une étude intéressante sur la surface d’Au(788) menée par Rousset et al. permet de structurer bidimensionnellement des plots magnétiques [12]. En effet, les périodes du réseau de particules de Co sont données par la largeur des terrasses (3,8 nm) et par les lignes de fautes d’empilement dues à la reconstruction de l’or (7,2 nm). De ce fait, un dépôt de 0,2 MC de cobalt à 130 K donne lieu à la formation d’un réseau de plots organisés en 2D.

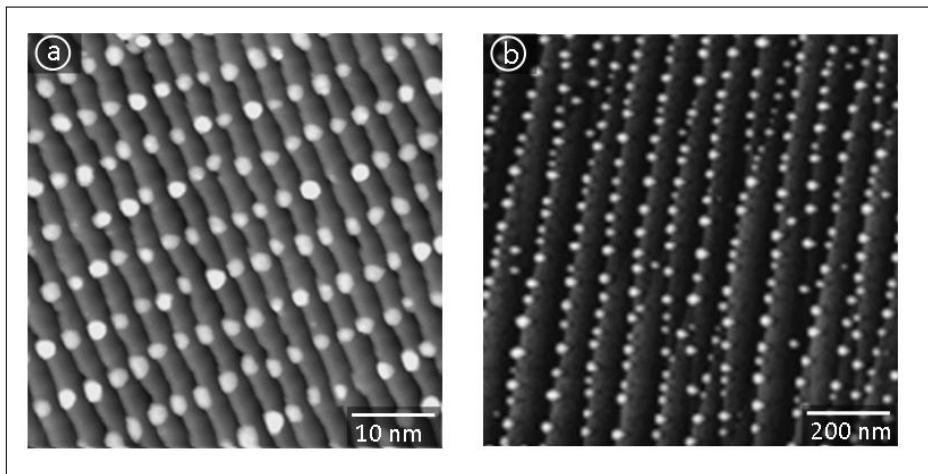


FIG. 1.4 – a)- Image STM d'un dépôt de 0,2 MC de Co sur Au(788) [12] b)- Image STM d'un dépôt de 3,5 MC d'Au sur Si(111) à 340°C désorienté selon la direction [11\bar{2}] [19]

Des études parallèles sur des substrats utiles pour la microélectronique ont été réalisées pour organiser des plots le long des bords de marches. Dans le cas du système Au/Si(111), la formation d’îlots tridimensionnels a été observée pour un dépôt de 3,5 MC d’Au à 340°C [13]. Ce système sera plus largement présenté dans le chapitre 3.

1.1.3 L’auto-organisation de nanocristaux

Des fonctionnalisations par greffage permettent également d’auto-organiser des nanoparticules sur un substrat en réseaux 2D. Le substrat occupe un rôle très important dans ces méthodes puisque l’auto-organisation est contrôlée par les interactions particule-particule et particule-sousstrat. Le plus souvent, les nanoparticules sont synthétisées en utilisant le système micellaire inverse [2]. Les micelles inverses sont des gouttelettes d’eau dans l’huile, stabilisées par un tensioactif. Un tensioactif est une molécule possédant une partie polaire (hydrophile) et une partie apolaire (hydrophobe). Ces

molécules stabilisent les gouttelettes d'eau dans l'huile car elles vont s'adsorber à l'interface eau-huile en abaissant ainsi la tension interfaciale. Grâce à un processus de collisions dynamiques ces gouttelettes peuvent former des nanocristaux par des réactions de coprécipitation ou par réduction chimique d'un ion métallique. Les particules sont ensuite recouvertes par des molécules organiques (chaînes carbonées) puis extraites du système micellaire. Cette méthode a permis de synthétiser des nanocristaux bien cristallisés et de tailles contrôlées.

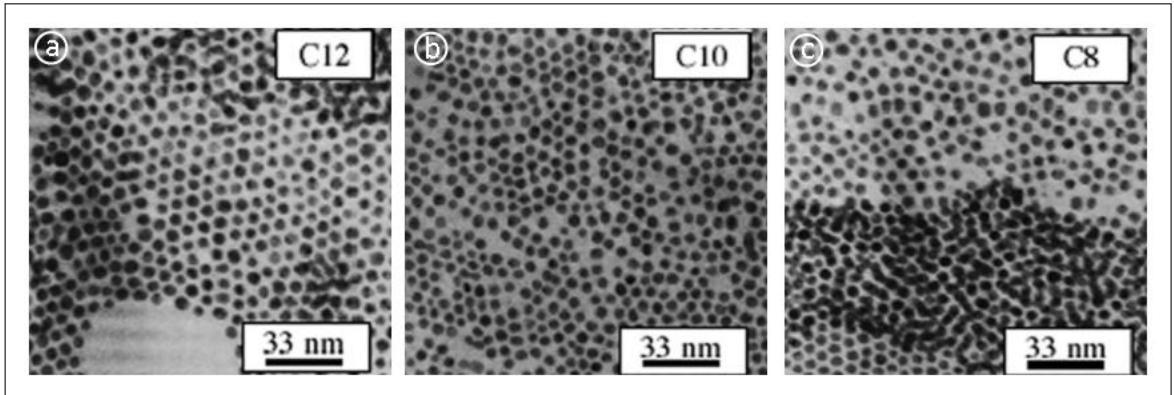


FIG. 1.5 – *Images TEM montrant l'effet de la longueur de la chaîne alkyl (type $C_nH_{2n+1}SH$, n variant de 12 à 8) habillant les nanocristaux d'Ag sur leur organisation 2D après dépôt sur graphite clivé : a)- $n = 12$ b)- $n = 10$ c)- $n = 8$ [20].*

Par exemple, dans le cas de l'argent, des nanocristaux de taille de 5 nm avec une dispersion de taille très faible de 12 % ont été fabriqués [20]. A la fin de la synthèse, les nanocristaux sont immergés dans un solvant et une goutte de solution est déposée sur une grille TEM couverte par du graphite. La distance entre les nanocristaux est contrôlée par la longueur de la chaîne carbonée utilisée (8 carbones à 12 carbones). Comme on peut le voir sur la figure 1.5, des nanocristaux habillés par une chaîne carbonée de 12 carbones permettent d'obtenir un réseau 2D mieux organisé que dans les cas de chaînes carbonées plus courtes. La distance entre les nanocristaux de 2 nm correspond à la longueur d'une chaîne carbonée possédant 12 carbones.

L'utilisation de procédés chimiques pour auto-organiser des nanocristaux sur un substrat permet de contrôler la croissance des cristaux et ainsi de synthétiser des nanoparticules calibrées de taille nanométrique.

1.1.4 Les méthodes séquentielles

1.1.4.1 La nano-fabrication par une pointe STM

Le développement de nouvelles méthodes utilise le STM et l'AFM comme un outil de fabrication d'un réseau organisé de particules. Un métal est déposé électrochimiquement sur la pointe STM

puis ce métal est transféré sur la surface durant l'approche de la pointe (FIG 1.6.a) [16]. Kolb et al. ont réalisé un réseau de particules de cuivre par cette méthode (FIG 1.6.b) [17]. Les particules de cuivre d'une hauteur moyenne de 0,6 nm sont déposées à la vitesse de 50 particules par seconde . L'approche de la pointe et sa position sont contrôlées par un microprocesseur permettant de varier le pas du réseau et sa forme.

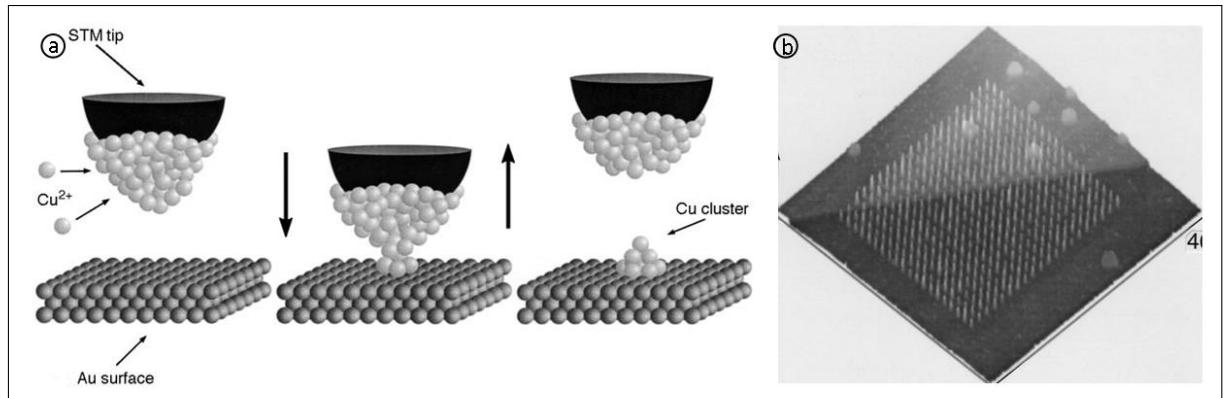


FIG. 1.6 – a)- Schéma représentant le mécanisme de transfert de matière d'une pointe STM couverte de Cu sur un substrat d'or b)- Image STM ($400\text{ nm} \times 400\text{ nm}$) d'un réseau de 400 particules de Cu sur Au(111) obtenues par électrochimie avec une pointe STM dans une solution de $0,05\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1\text{ mM CuSO}_4$. Les particules de Cu sont générées par 104 impulsions de tension sur le z-piézo, pendant que la pointe scanne la surface [16, 17].

Bien que cette méthode offre la possibilité de manipuler des objets inférieures à 10 nm, elle présente l'inconvénient d'être lente et ne peut donc être utilisé pour fabriquer des réseaux de particules étendus sur une surface centimétrique.

1.1.4.2 La lithographie électronique

Les procédés de lithographie permettent d'inscrire un motif dans un film mince de résine. Dans le cas de la lithographie électronique, une couche de polymère (le plus souvent du PMMA : Poly-methyl methacrylate) est déposée sur le substrat (FIG 1.7.a, étape 1) [31, 32, 33], puis un faisceau d'électrons crée un réseau de trous dans cette fine couche (étape 2). Après dissolution du polymère exposé (étape 3), le matériau désiré est évaporé sur toute la surface (étape 4). Enfin, un réseau de particules est obtenu après avoir enlevé le polymère restant (étape 5). Sur la figure 1.7, un réseau de nanoparticules de platine d'un diamètre de 28 nm a été obtenu par cette méthode [31].

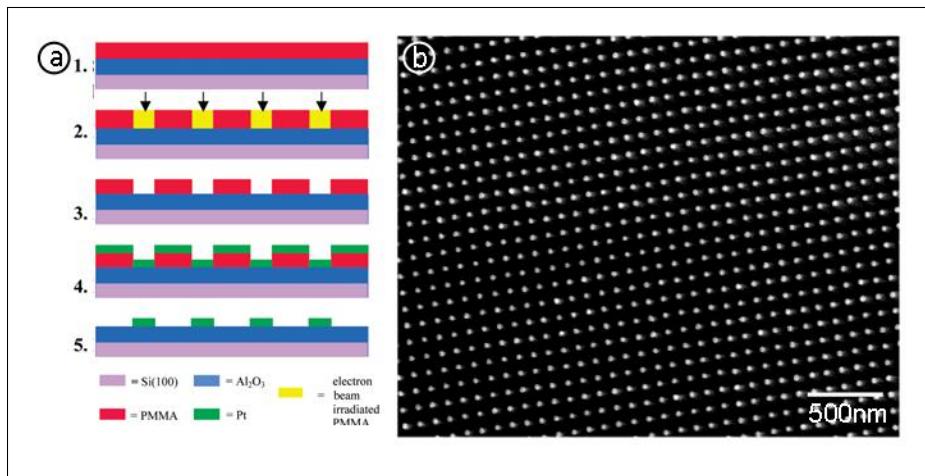


FIG. 1.7 – a)- Schéma représentant les étapes d’élaboration de nanostructures par lithographie électronique b)- Image MEB d’un réseau de nanoparticules de Pt d’un diamètre d’environ 28 nm espacées d’environ 100 nm [31].

De la même manière que dans le cas de la fabrication de nanostructures par une pointe STM, la réalisation du masque est un procédé séquentiel dont nécessairement long (0,5 µs par site de particules).

1.1.5 La lithographie colloïdale

La lithographie colloïdale est un procédé rapide et peu coûteux permettant de fabriquer un réseau organisé de plots. Dans cette méthode, une couche de billes est formée par dépôt d’une goutte de colloïdes (baignés dans un solvant) sur une surface plane. Pendant l’évaporation du solvant, les billes s’auto-organisent en un réseau régulier qui servira de masque pour l’évaporation de divers matériaux. Cette méthode, largement étudiée par F. Burmeister et al [34][35] a donné lieu à la réalisation d’un réseau organisé de plots d’or sur un substrat de graphite (fig 1.8.b). Pour cela, une goutte de colloïdes composée par des sphères en polystyrène d’un diamètre de 3 µm est déposée sur la surface de graphite. Le diamètre des sphères est parfaitement contrôlable et peut varier de 100 nm à 3 µm. Puis après l’évaporation du solvant, les sphères s’organisent en un réseau hexagonal (fig 1.8.a). Ce réseau sert ensuite de masque pour l’évaporation d’or. Après élimination des sphères en polystyrène, un réseau hexagonal de plots triangulaires est observé (fig 1.8.b). Enfin, le substrat est recuit à 800° C pour former des plots d’Au sphériques d’un diamètre de 450 nm (fig 1.8.c).

Bien que cette méthode soit rapide et peu cher, la taille des particules est limitée par la taille des billes. Mais la synthèse de colloïdes avec des tailles plus petites pourrait améliorer les caractéristiques des réseaux obtenus par cette méthode.

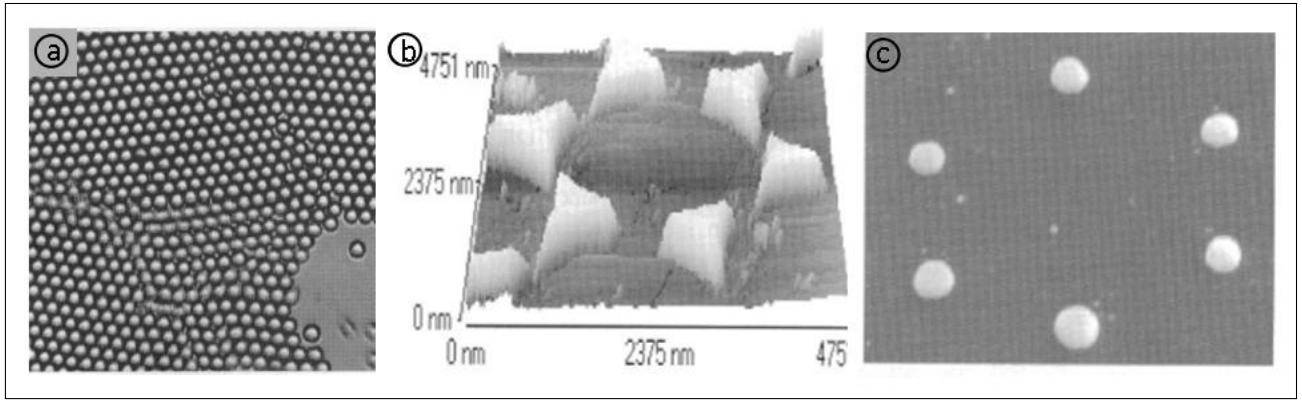


FIG. 1.8 – a)- Image de microscopie optique d'un réseau de sphères de $3\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre b)-Image AFM de la structure d'Au obtenue après un dépôt à travers la monocouche de colloïdes sur graphite c)- Image MEB après un recuit à 800° C pendant 1h de la structure d'Au obtenue en b) [34].

Une méthode intéressante emploie les membranes d'alumine nanoporeuses pour réaliser un réseau organisé de particules. Dans la suite de ce chapitre, l'élaboration des membranes d'alumine sera présentée ainsi que leurs utilisations.

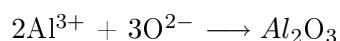
1.2 Les membranes d'alumine poreuses et leurs utilisations

1.2.1 Croissance des membranes

1.2.1.1 Formation des pores

En 1970, O'Sullivan et Wood [36] présentèrent un modèle pour décrire la croissance "auto-organisée" de pores dans l'alumine. Ce modèle est basé sur la distribution du champ électrique dans la couche d'oxyde. La croissance des pores, perpendiculairement à la surface, résulte d'un équilibre entre la dissolution de l'oxyde à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{electrolyte}$ et de la croissance de l'oxyde à l'interface $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [36, 37]. Ce modèle montre que la formation de l'oxyde est due à la migration des ions contenant l'oxygène (O^{2-} , OH^-) à partir de l'électrolyte jusqu'au fond des pores (FIG 1.9.d, cercle rouge), à travers la couche d'oxyde. Par contre, les ions Al^{3+} traversent simultanément cette couche en sens inverse et sont libérés dans l'électrolyte à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{electrolyte}$.

La croissance de l' Al_2O_3 s'effectue à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ suivant la réaction chimique :



Le fait que les ions Al^{3+} sont cédés à l'électrolyte explique la formation de l'oxyde poreux. Cependant, ces ions Al^{3+} contribuent à la formation de la couche elle-même. La densité volumique des atomes d'aluminium dans l'alumine est deux fois plus faible que leur densité dans l'aluminium

métallique. Les contraintes mécaniques associées à l'expansion de volume qui se produit durant la formation de l'oxyde sont à l'origine des forces entre pores voisins [38]. La dissolution de l'oxyde se faisant au même rythme que sa croissance au niveau du fond de chaque pore, il en résulte la formation de parois verticales. La figure 1.9 schématise de façon plus générale les étapes de la croissance de l'oxyde poreux. Durant les premiers stades de l'application de la tension d'anodisation, une couche appelée "couche barrière" se forme dont l'épaisseur est proportionnelle à la tension d'anodisation (étape a). De petites variations de topographie de cette couche induisent des inhomogénéités dans le champ électrique appliqué (étape b). Ceci entraîne localement une augmentation de la vitesse de dissolution de l'oxyde. La profondeur des pores augmente alors que la dissolution de l'alumine séparant deux pores ralentit (étape c). Au cours de l'anodisation, les pores s'approfondissent de manière continue (étape d).

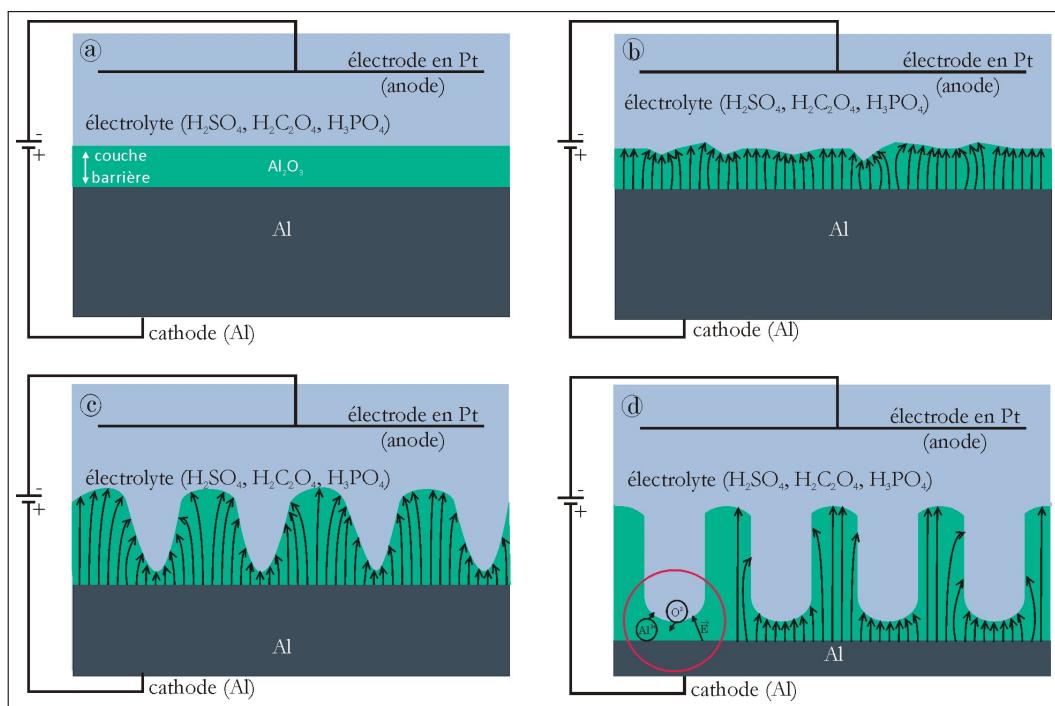


FIG. 1.9 – *Les différentes étapes de formation des pores*

1.2.1.2 Tensions d'anodisation et taille des pores

Masuda et Fukuda [39] furent les premiers à trouver les conditions d'anodisation spécifiques à une configuration de pores avec un arrangement ordonné grâce à une technique de double anodisation. En effet, l'élaboration d'alumine ayant un réseau de pores très ordonné n'est possible que dans une gamme de tensions spécifiques pour chaque acide utilisé. La taille des pores évolue linéairement avec la tension appliquée, avec un facteur constant égal à 2,5 nm/V :

$$d_{(int)} \propto 2,5 * V \quad (1.2)$$

Avec : $d_{(int)}$ la distance moyenne entre pores en nm et V en volts

De plus, la distance interpore est environ égale à trois fois le diamètre du pore. Le tableau résume les caractéristiques des membranes obtenues à différentes tensions.

Acide	H_2SO_4	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_3PO_4
Tension (V)	25	40	195
D_{int} (nm)	60	120	500
D_{pore} (nm)	20	40	180
Densité (cm^{-2})	$4,1.10^{10}$	$1,1.10^{10}$	$0,41.10^9$

TAB. 1 – Caractéristiques des membranes d'alumine

1.2.2 Elaboration des membranes d'alumine

1.2.2.1 Par la méthode des deux anodisations

L'utilisation de substrats d'aluminium (épaisseur 0.5 mm, diamètre 4 cm) de très haute pureté (99,999 %) ainsi que leur état de surface sont des conditions essentielles pour l'obtention de membranes d'alumine de bonne qualité.

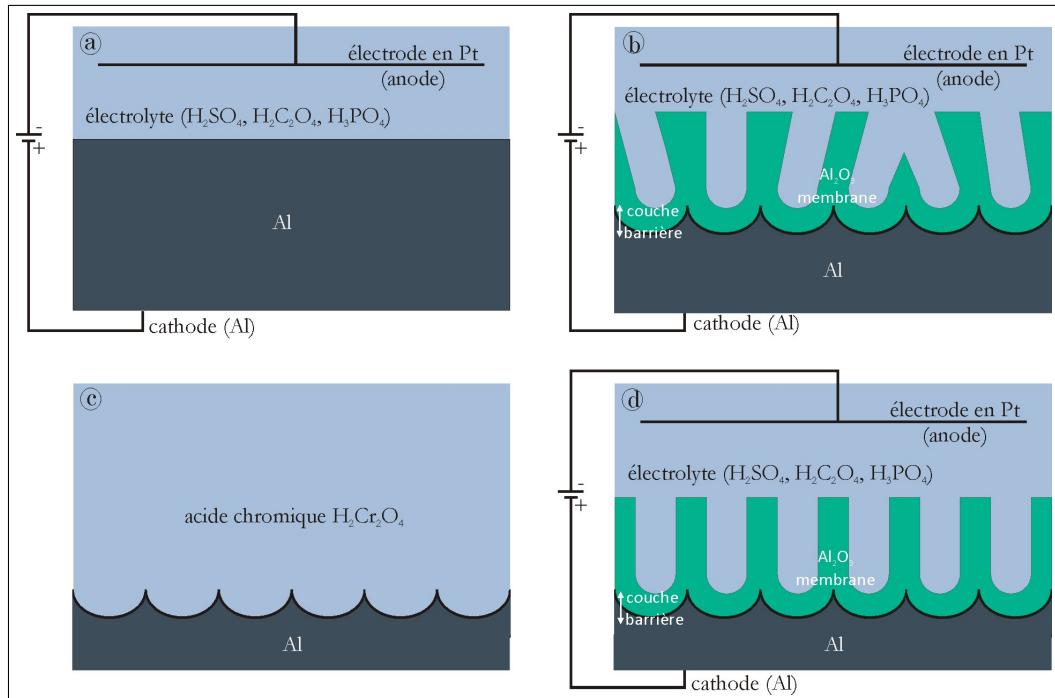


FIG. 1.10 – Schéma du principe de l'élaboration des membranes d'alumine

La préparation des membranes d'alumine nécessite plusieurs étapes. Tout d'abord, les plaquettes d'aluminium sont électropolies dans un mélange d'acide perchlorique et d'éthanol afin de supprimer la couche d'oxyde natif présente à la surface. Cette étape permet d'obtenir des surfaces très brillantes et d'aspect miroir, signe d'une très faible rugosité. Elles sont ensuite plongées dans un bain électrolytique thermalisé (FIG 1.10.a). Une première longue anodisation ($t > 12\text{h}$) est effectuée. Les pores nucléent de manière aléatoire sur la surface et s'auto-organisent au cours de l'anodisation (FIG 1.10.b). Plus cette première anodisation est longue et plus les domaines présentant les réseaux ordonnés de pores sont étendus. Cette première membrane est alors dissoute dans une solution de $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ à 45°C pendant 12h (FIG 1.10.c). Les empreintes laissées par la couche barrière servent de sites de nucléation aux pores lors de la seconde anodisation (FIG 1.10.d). La durée de cette seconde anodisation dépend de l'épaisseur de la membrane souhaitée. Typiquement, la croissance des membranes avec des pores de diamètre 180 nm (tension anodisation = 195 V) s'effectue à une vitesse de $2\text{ }\mu\text{m.h}^{-1}$.

Enfin, l'étape la plus délicate consiste à récupérer la membrane du substrat d'aluminium. La membrane est tout d'abord protégée par une fine couche de polystyrène, puis l'aluminium est dissout dans une solution de CuSO_4 . La couche barrière au fond des pores peut alors être ouverte (pour utilisation comme masque) par dissolution dans une solution de H_3PO_4 à 45°C . La vitesse de dissolution est de l'ordre de $4\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Le polystyrène est alors dissout dans du chloroforme et la membrane est enfin rincée à l'eau.

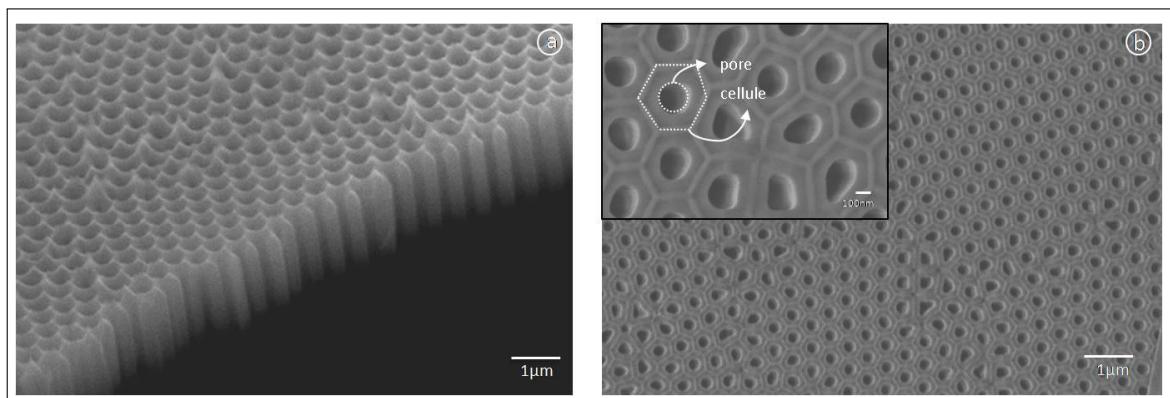


FIG. 1.11 – Images MEB d'une membrane d'alumine poreuse polydomaine (195 V, H_3PO_4) : a)- vue de profil b)- vue de dessus, en insert : mise en évidence de la cellule et du pore.

Finalement, on obtient une membrane d'alumine dont les pores sont très verticaux (FIG 1.11.a) et organisés en plusieurs domaines (FIG 1.11.b) dont l'aire de chaque domaine peut couvrir plusieurs μm^2 . Les membranes élaborées dans le cadre de ces travaux de thèse ont été fabriquées suivant cette méthode.

1.2.2.2 Par pré-structuration de l'aluminium

Dans la méthode d'élaboration des membranes présentée précédemment, la première anodisation sert à pré-structurer naturellement l'aluminium. Comme nous l'avons vu, les membranes obtenues par ce procédé sont polydomaines, la taille de chaque domaine pouvant atteindre plusieurs μm^2 . De cette manière, pour obtenir des membranes monodomaines, des techniques ont été mises au point pour pré-structurer artificiellement l'aluminium. La technique la plus couramment utilisée permet d'inscrire, en appliquant des pressions (environ 5 kN/cm^2) avec un tampon, un motif monodomaine de dépressions dans le substrat d'aluminium (nano-imprint) [40, 41].

Choi et al. ont créé un réseau de dépressions dans un wafer de Si(100) par lithographie optique [40]. Ce réseau sert ensuite de moule pour faire croître une couche de Si_3N_4 par dépôt chimique en phase vapeur d'environ 400 nm d'épaisseur. Cette couche de Si_3N_4 possédant le motif inverse à sa surface (FIG 1.12.a), servira de tampon pour inscrire un motif dans le substrat d'aluminium. Il est important de noter qu'un même tampon est réutilisable une dizaine de fois. Comme le montre la figure 1.12.b, la structure du tampon est monodomaine ce qui permet d'obtenir des membranes d'alumine poreuses monodomaines sur des aires de plusieurs μm^2 en ne réalisant qu'une seule anodisation électrochimique. Les conditions d'anodisation pour la croissance de la membrane sont choisies en fonction du paramètre de maille du motif, en accord avec la relation vue précédemment ($d_{(int)} \propto 2,5 * V$).

Des motifs carrés ou hexagonaux ont également pu être inscrits dans un substrat d'aluminium avec un tampon en Ni [41].

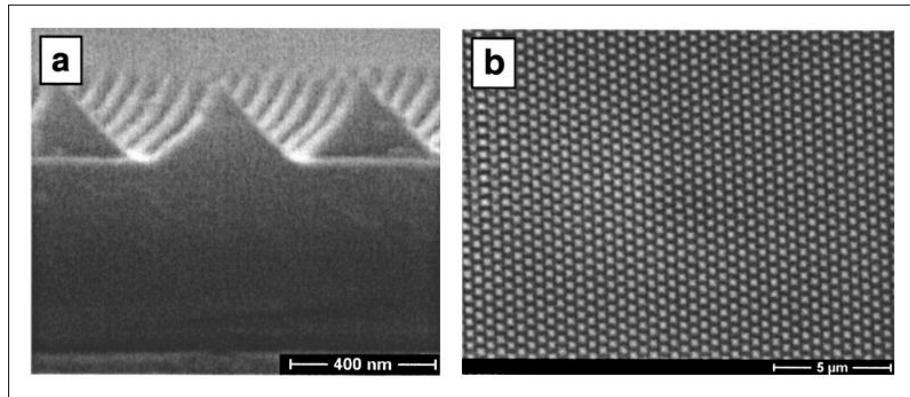


FIG. 1.12 – Images MEB d'un tampon formé de pyramides en Si_3N_4 avec un paramètre de maille de 500 nm et une hauteur de 260 nm : a)- coupe en vue transverse b)- vue de dessus du tampon [40].

Un autre procédé moins utilisé pour pré-structurer l'aluminium emploie des billes en polystyrène [42]. Après un dépôt de sphères en polystyrène, celles-ci s'auto-organisent sur le substrat d'aluminium. Une pression sur ce réseau crée des dépressions dans le substrat qui serviront de pré-structuration pour la croissance de la membrane d'alumine.

1.2.3 Utilisations des membranes

1.2.3.1 Un masque pour créer un réseau de trous

Au sein de notre groupe, des membranes ont été utilisées comme masque pour la réalisation d'un réseau ordonné de plots de platine localisés dans des trous sur un substrat de SiC [43]. Dans ce cas, les membranes utilisées sont en or [44]. En effet, de l'or est pulvérisé sur les membranes d'alumine poreuses puis une croissance électrochimique est effectuée. L' Al_2O_3 est alors dissout et la membrane d'or ainsi préparée a une structure tubulaire. Cette membrane avec des pores d'un diamètre de 180 nm peut alors servir de masque pour un dépôt de Pt [45][46]. Pour cela, la membrane est collée avec une simple goutte d'eau sur la surface du SiC. Après séchage de la goutte, 100 nm de Pt sont déposés (FIG 1.13.a). Après suppression de la membrane (FIG 1.13.b), la substrat subit une érosion sous 13 mbars d'hydrogène à 800° C (FIG 1.13.c). Sur l'image 1.13.d, on observe des dépressions autour des plots de Pt avec un diamètre d'environ 200 nm et une profondeur d'environ 50 nm.

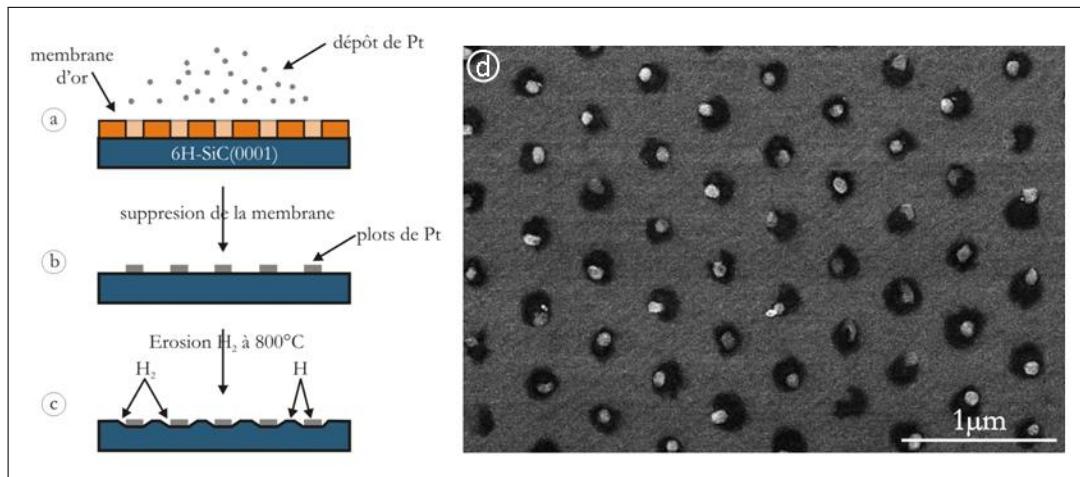


FIG. 1.13 – A gauche : schéma illustrant le dépôt de Pt à travers une membrane d'alumine a)- dépôt de Pt au travers de la membrane b)- suppression de la membrane c)- érosion sous H_2 à 800° C [46]. A droite : Image MEB d'un réseau de dépressions dans du SiC obtenu par érosion après un dépôt de Pt [45].

Cette technique permet de créer une réseau bidimensionnel de dépressions dans un substrat de SiC grâce à un dépôt de Pt. Ce procédé est moins lourd technologiquement par rapport aux méthodes utilisant la gravure ionique réactive (RIE) et une érosion à 1800° C [45].

1.2.3.2 Un masque pour l'évaporation de matériaux

Les membranes d'alumine poreuses avec des pores ouverts sont obtenues en supprimant la couche barrière par attaque chimique. De telles membranes d'alumine peuvent être utilisées comme masque pour la fabrication de nanostructures diverses sur des substrats. Le masque est préparé à partir d'une

membrane suivant un processus d'anodisation en deux étapes. Une des caractéristiques du masque en alumine est son rapport d'aspect élevé.

Grâce à cette propriété, des plots de divers matériaux sont observés pour des dépôts à travers des masques en alumine collés à l'eau ou à l'éthanol sur un substrat de silicium. Par exemple, sur la figure 1.14.a un réseau de particules de CdS a été obtenu par dépôt sur silicium à travers une membrane d'alumine [21]. Par la même méthode, un réseau de plots en Ni sur un substrat de Si a montré un grand intérêt dans la croissance de nanotubes de carbone puisque le nickel est un catalyseur pour la croissance de ces nanotubes [47]. Pour des études dans le domaine du stockage de données, des réseaux réguliers en Ge [48] ou FePt [49] ont été synthétisés.

Des réseaux plus complexes peuvent être obtenus en créant des plots multiples composés de deux types de matériaux sur un substrat de Si (FIG 1.14.b) [22]. Ces métaux ont été déposés sur le substrat à travers le masque en alumine en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau d'atomes du métal considéré.

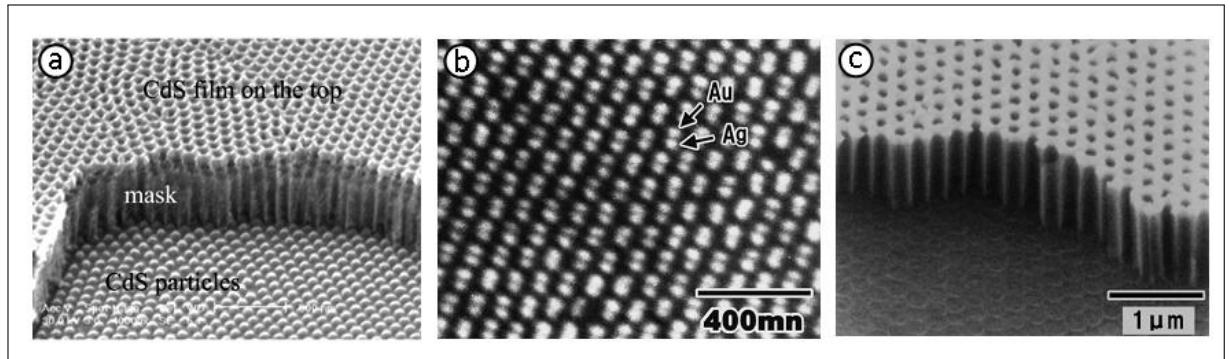


FIG. 1.14 – a)- Image MEB d'un réseau de nanoparticules en CdS obtenu après dépôt à travers une membrane d'alumine visible sur le haut de l'image ($\phi_{pore} = 80\text{ nm}$) [21] b)- Image MEB d'un réseau ordonné de plots composés de deux métaux différents (Au et Ag) sur Si [22] c)- Image MEB d'un masque en alumine poreuse obtenu par anodisation de l'aluminium pré-structuré déposé sur un substrat de Si [50].

Pour améliorer la reproductibilité et l'uniformité des masques en alumine, un autre processus a été élaboré dans lequel une fine couche d'aluminium est évaporée sous vide par pulvérisation cathodique sur un substrat de Si. Ensuite, la couche d'aluminium est pré-structurée puis anodiser pour former un masque d'alumine poreuse sur le substrat [50]. La figure 1.14.c montre un exemple typique de masque en alumine préparé sur Si suivant la méthode décrite ci-dessus.

Les méthodes d'utilisation des membranes comme masque pour l'évaporation de divers matériaux permet d'organiser en réseaux bidimensionnels divers matériaux sur des substrats variés. Cependant, ces méthodes sont "sales" puisque les masques sont déposés à l'aide de composés chimiques avant le dépôt puis la membrane est supprimée également par voie chimique. Ceci peut

influencer sur les propriétés des matériaux déposés et des substrats utilisés.

Une autre voie envisagée pour utiliser les membranes d'alumine est de remplir les pores de la membrane par divers matériaux. Dans ce cas, les pores de la membrane servent de nanoréservoirs pour élaborer des nano-objets.

1.2.3.3 Un réseau de nanoréservoirs pour élaborer des nano-objets

Plusieurs types de nanocomposites peuvent être réalisés en utilisant les membranes d'alumine poreuses comme substrats. Pour la préparation de nanocomposites, plusieurs techniques pour le dépôt de matériaux dans les pores des membranes sont disponibles. La technique la plus couramment utilisée est le dépôt électrochimique de métaux ou de semi-conducteurs, qui a l'avantage de remplir uniformément les pores de la membrane.

Un réseau de nanofils a été observé après électrodéposition de Ni dans les pores de la membrane (FIG 1.15.a). Ce réseau présente des propriétés magnétiques intéressantes pour le stockage de données [23].

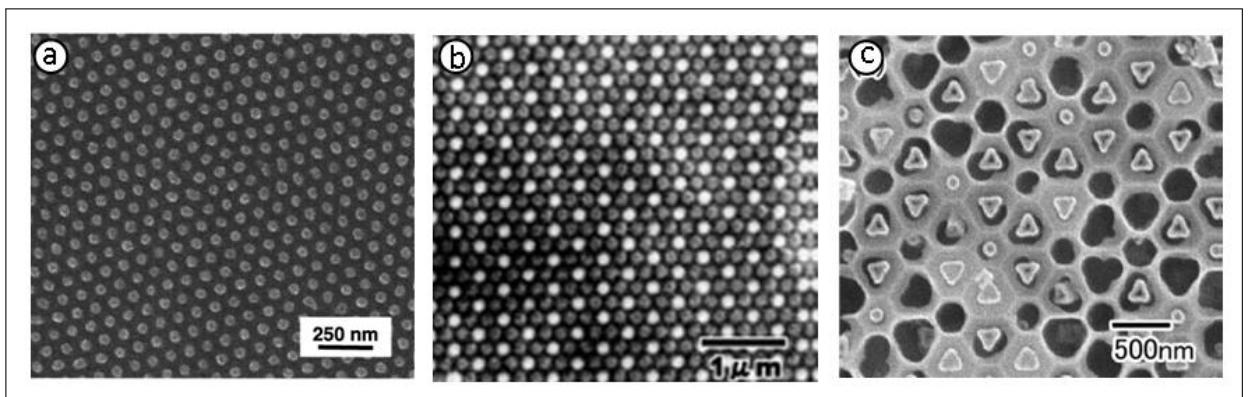


FIG. 1.15 – a)- Image en MEB d'une membrane d'alumine remplie de Ni, $\phi_{pore} = 40 \text{ nm}$ avec un pas de 100 nm [23] b)- Image MEB d'une structure en mosaïque avec des composites en Au et Ni, les points blancs sont les cylindres en or [24] c)- Image MEB de nanotubes de carbone avec une section triangulaire dans une membrane avec des pores triangulaires [51].

En modifiant la structure de l'alumine poreux et le processus de dépôt des matériaux, des nanocomposites avec des structures complexes peuvent être obtenus. La figure 1.15 montre des nanocomposites formés de deux sortes de matériaux (Au et Ni) dans la matrice d'alumine. Cette structure en mosaïque a été préparée par une séquence de perçage des pores de l'alumine de manière sélective. En effet, cette méthode est basée sur une différence d'épaisseur de la couche barrière entre les sites imprimés par nano-imprint et ceux formés naturellement [24].

Il est également possible de modifier la structure géométrique des membranes d'alumine permettant d'obtenir une grande variété de nanostructures avec des formes contrôlées. Par exemple, des membranes d'alumine avec des pores triangulaires ont été fabriquées pour réaliser un réseau ordonné de nanotubes de carbone à section triangulaire 1.15.c) [51]. Le contrôle de la forme des nanotubes est utile pour la modification des propriétés électroniques des nanotubes de carbone.

1.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit plusieurs méthodes permettant d'organiser ou d'auto-organiser des nano-objets. Les techniques séquentielles sont les moins avantageuses de part la lenteur du procédé. Bien que ces techniques donnent de très bons résultats, elles ne peuvent être utilisées pour fabriquer de grandes aires de particules organisées. En revanche, les méthodes dites parallèles présentent l'avantage de diminuer le temps de fabrication. La lithographie colloïdale permet d'élaborer rapidement et pour un moindre coût un réseau de particules. Cependant, cette méthode faisant appel à des procédés chimiques, on peut facilement imaginer que des résidus des produits utilisés puissent modifier certaines propriétés des nano-objets étudiés. La croissance auto-organisée est une bonne alternative à cette difficulté puisque dans ce cas les réseaux de nano-objets sont élaborés dans un environnement contrôlé (ultravide). Comme nous l'avons vu, les surfaces peuvent présenter des défauts organisés tels que les reconstructions de surface ou les marches sur les surfaces vicinales. Dans la cadre de cette thèse, des surfaces vicinales ont servi de gabarit pour réaliser un réseau organisé de plots qui ont été ensuite fonctionnalisés par un dépôt de cobalt pour les rendre magnétiques. Malgré l'efficacité de cette méthode, la croissance auto-organisée est limitée par les propriétés intrinsèques du substrat (nécessité d'un réseau de défauts) et du matériau déposé (interaction avec certains sites spécifiques de la surface).

Moins contraignantes, les membranes d'alumine poreuses semblent ouvrir de nouvelles voies à l'élaboration de nano-objets. Le principal avantage de l'alumine poreuse consiste en une structure géométrique (taille des pores, distance inter-pore et la profondeur des pores) facilement contrôlable en fonction des conditions d'anodisations. Utilisées comme masque, différents réseaux de particules plus ou moins complexes ont été obtenus. Cependant, le collage (éthanol, eau, ...) du masque en alumine est le principal inconvénient de cette méthode. Est-il possible à ce stade d'imaginer une technique "propre" pour déposer à travers un masque en alumine ? C'est en ce sens qu'au sein de notre équipe nous avons développé un dispositif expérimental permettant d'approcher et/ou retirer le masque en alumine sous ultravide tout en conservant la propreté de notre surface.

Dans le cas de l'utilisation des membranes comme nanoréservoirs, par dépôt de matériaux à l'intérieur des pores, il est possible d'obtenir des réseaux complexes de nanofils ou nanotubes. Nous nous sommes interrogés sur la possibilité d'utiliser ces pores comme un support d'observations et d'analyses pour la microscopie électronique en transmission. C'est en ce sens que nous avons mis

au point ce support pour répondre à de nombreuses questions encore en suspend concernant la formation de siliciures d'or dans le cas du système Au/Si(111) obtenus lors de l'auto-organisation.

CHAPITRE 2

Dispositifs expérimentaux

2.1 Le dispositif ultra-vide

2.1.1 Description générale

Une grande partie de ce travail de thèse a été réalisée sur un dispositif ultra-vide fourni par la société Omicron. Il est constitué d'un sas d'introduction séparé par une vanne (VAT Mini UHV Gate Valve) de la chambre ultra-vide de préparation et de caractérisation des échantillons. Le sas d'introduction est doté d'une pompe turbomoléculaire (Varian TV141NAV 100 L.s^{-1}) permettant des transferts rapides entre la chambre et l'extérieur. L'enceinte ultra-vide est prévidée par la pompe turbomoléculaire du sas, puis étuvée à 110°C pendant 15 heures. Le vide y est ensuite fait par une pompe ionique et un sublimateur de titane (Varian Starcell), nous y obtenons un vide de base de 1.10^{-10} mbar . L'ensemble est présenté sur les figures 2.1 et 2.2.

L'analyse des échantillons est réalisée à l'aide d'un microscope à effet tunnel à température variable (VT-STM). La préparation des échantillons est réalisée sur une canne, dotée d'une rotation sur son axe, permettant le chauffage par rayonnement et par courant direct. Le chauffage par rayonnement est réalisé par un filament de tungstène serpentant dans une alumine, solidaire de la canne et placé derrière l'échantillon, il permet d'atteindre des températures de l'ordre de 800°C à la surface de l'échantillon. Le chauffage par courant direct permet d'atteindre 1500°C , en fonction de la résistivité de l'échantillon. Les mesures de température des échantillons sur la canne sont effectuées à l'aide d'un pyromètre (Ircon Modline 5, IR) fonctionnant de 300°C à 1400°C . Deux cellules d'évaporation (Co et Au) par bombardement électronique (Omicron EFM-3) et une cellule d'évaporation de silicium par courant direct sont dirigées vers la canne de préparation. Toutes ces cellules ont été calibrées à l'aide d'une balance à quartz. Un bras manipulateur doté d'une

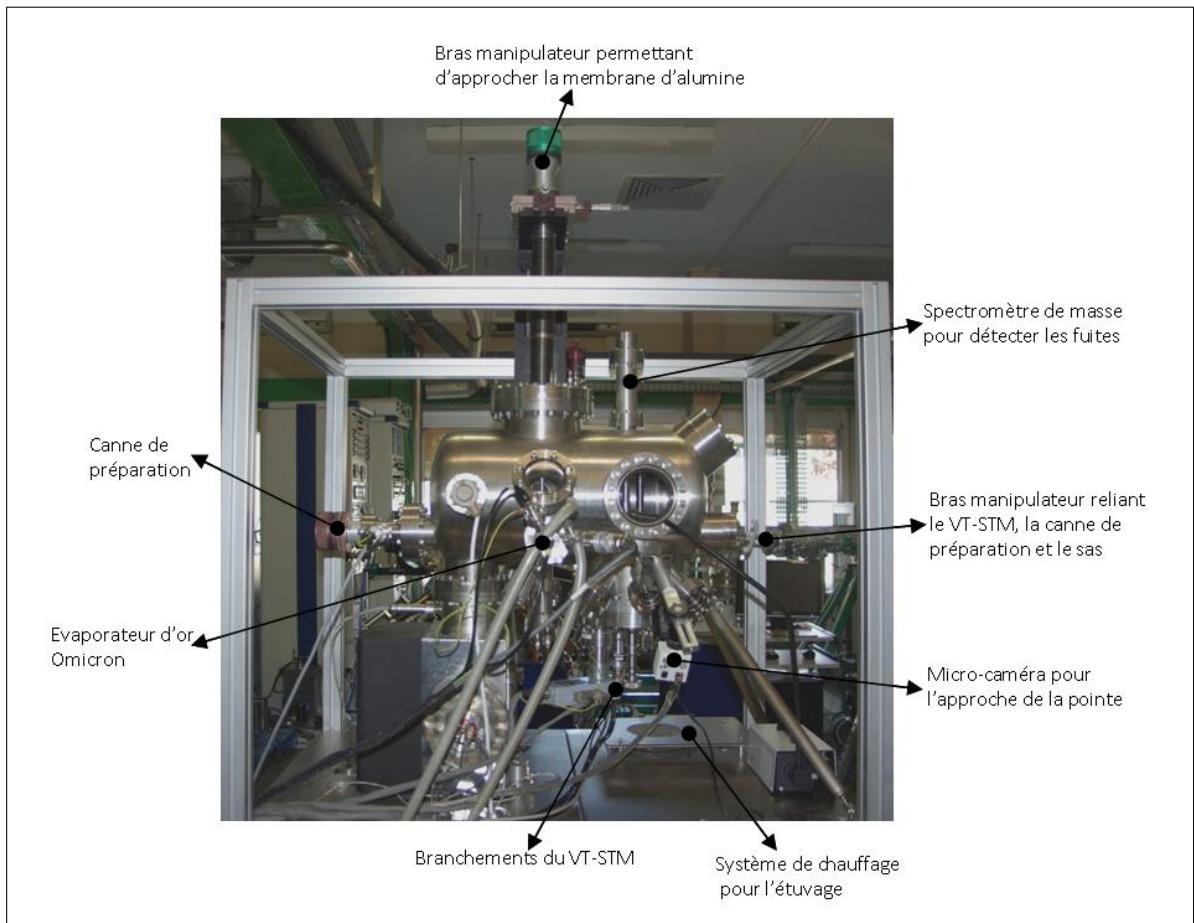


FIG. 2.1 – Dispositif expérimental

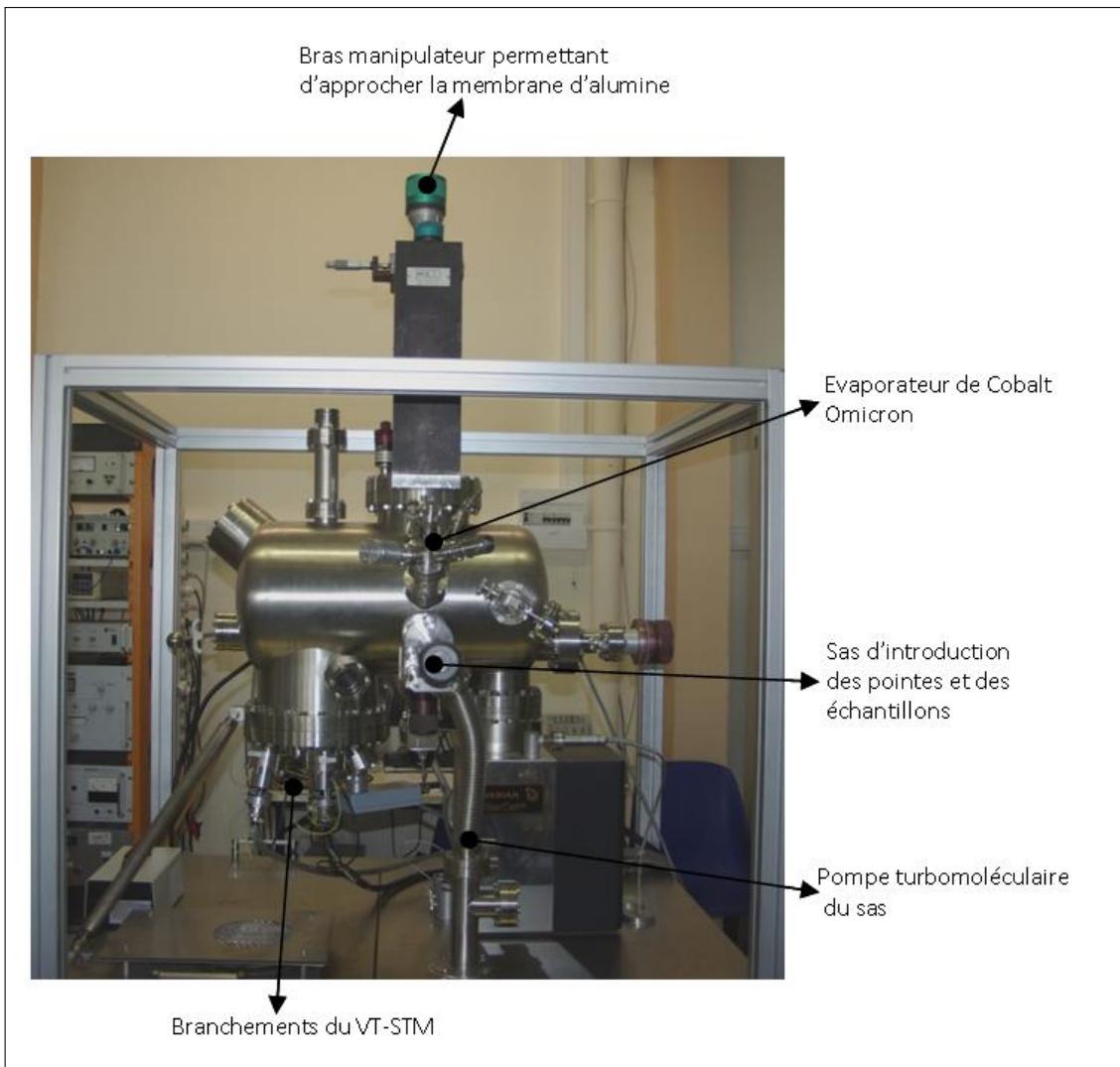


FIG. 2.2 – Dispositif expérimental

rotation sur son axe permet un déplacement micrométrique en xyz . Ce manipulateur sert à approcher la membrane d'alumine (utilisée comme masque) devant l'échantillon. Un spectromètre de masse (Pfeiffer Prisma 80) permet d'analyser les gaz résiduels et d'identifier les fuites. Les échantillons sont déplacés à l'aide d'un wobblestick, reliant le VT-STM, la canne de préparation, le bras manipulateur et le sas d'introduction.

2.1.2 Le microscope à effet tunnel (STM)

Introduite par G. Binnig et H. Rohrer en 1982 [14], la microscopie à effet tunnel s'est imposée en quelques années comme un outil puissant dans l'étude de la structure atomique et des propriétés électroniques locales des surfaces. De plus, son aptitude à fonctionner à l'air, en milieu liquide, à haute ou basse température, lui a ouvert de nombreux domaines d'application, allant de la physique à la biologie, en passant par la chimie. Binnig et Rohrer seront récompensés par le Prix Nobel de physique en 1986 pour la conception de ce microscope. Dans ce paragraphe nous ferons quelques rappels sur le principe physique de fonctionnement d'un tel microscope.

2.1.2.1 L'effet tunnel

L'effet tunnel est un phénomène connu depuis l'apparition, dans les années 1920, de la mécanique quantique. L'une des principales conséquences de la mécanique quantique est qu'une particule, alors décrite par une fonction d'onde, a une probabilité non nulle de traverser une barrière de potentiel, supérieure à l'énergie de la particule, phénomène interdit en mécanique classique. Ainsi, le principe physique du microscope à effet tunnel ou STM (Scanning Tunneling Microscope) est né. Comme son nom l'indique, l'effet fondamental sur lequel repose ce type de microscopie est l'effet tunnel. Lorsque deux systèmes conducteurs (ou semi-conducteurs) se trouvent séparés par de très faibles distances, les électrons, qui se trouvent dans des états occupés de l'échantillon (proche du niveau de Fermi), peuvent passer par effet tunnel dans les états vides de l'autre système conducteur en traversant la barrière de potentiel [52]. Si une différence de potentiel V est appliquée entre les deux systèmes (échantillon à étudier et pointe-sonde du microscope), un courant tunnel peut être mesuré, les états pleins de l'un se trouvant alors face aux états vides de l'autre. Il est important de noter que la probabilité T de traverser la barrière décroît exponentiellement avec la largeur d (*i.e.* la distance pointe-échantillon) de la barrière (FIG 2.3). Si V_0 est la hauteur de la barrière, la probabilité de transmission est donnée par :

$$T \propto e^{-2Kd} \quad \text{avec} \quad K = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (2.1)$$

C'est cette décroissance exponentielle qui permet d'obtenir une très haute résolution en Z sur le STM d'environ $1/100 \text{ \AA}$ puisqu'une faible variation de la distance implique une forte variation du courant tunnel.

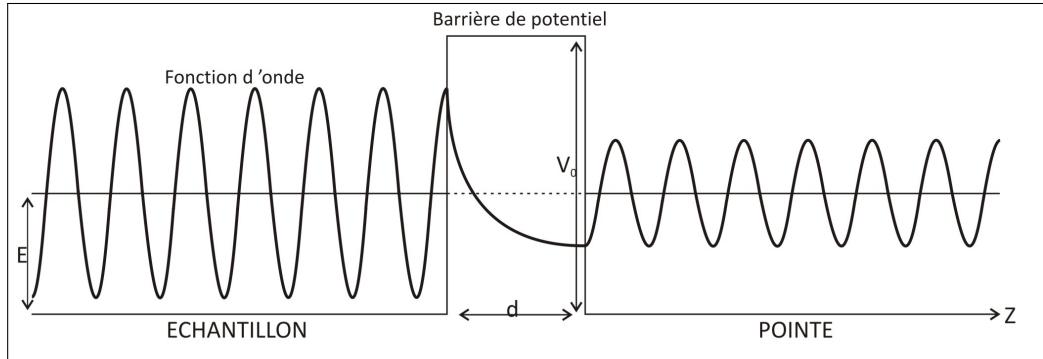


FIG. 2.3 – Principe de l'effet tunnel

2.1.2.2 Application à la topographie

Une pointe-sonde se déplace à quelques angströms de la surface que l'on veut étudier. Le déplacement de la pointe se fait à l'aide de trois tubes en céramique piézo-électrique pouvant se déplacer dans les trois directions de l'espace. L'image de la surface est enregistrée par un balayage XY de la pointe. Le signal obtenu lors de ce balayage dépend du mode de fonctionnement choisi, il en existe deux présentés sur la figure 2.4.

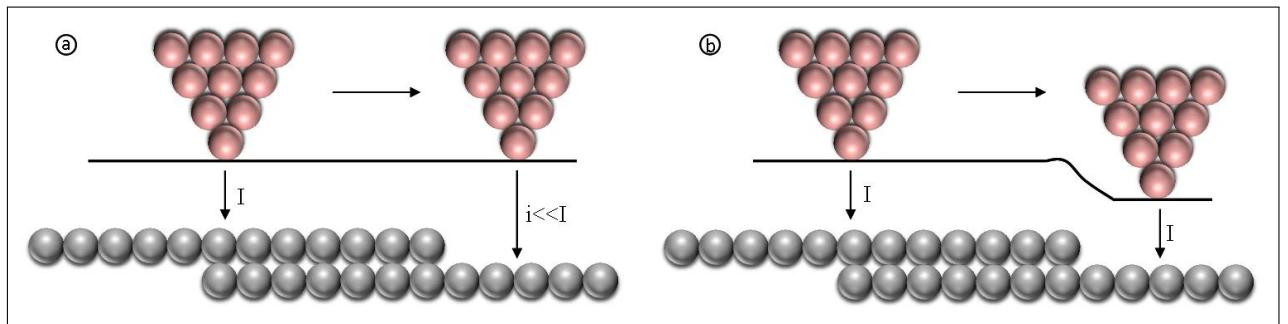


FIG. 2.4 – Illustration des deux modes de fonctionnement en STM : a)en mode hauteur constante - b)en mode courant constant

Le premier mode de fonctionnement est le mode hauteur constante (FIG 2.4.a). Ici, la pointe reste dans un plan durant le balayage. L'image obtenue représente alors l'intensité du courant tunnel en fonction de la position de la pointe sur la surface. Le second mode de fonctionnement est le mode courant constant (FIG 2.4.b). En chaque point de l'image, le courant mesuré est amplifié et comparé à une référence choisie par l'utilisateur (de l'ordre de quelques pA à quelques nA suivant l'échantillon étudié). Le signal d'erreur est ensuite utilisé pour asservir la position en Z de la pointe. L'image finale obtenue représente les déplacements de la pointe nécessaires pour conserver le courant constant en fonction de sa position sur la surface. Elle se représente sous la forme d'une carte topographique utilisant une échelle de Z échantillonnée sur 512 points. C'est le mode courant constant qui est le plus couramment utilisé. En effet, le mode hauteur constante nécessite que la surface sondée soit

très plate afin que la pointe n'accroche pas la surface. Par contre le mode courant constant permet de réduire de façon importante (mais pas totalement) les risques d'endommager la pointe. De plus, la dérive en Z n'est pas négligeable dans le mode hauteur constante. Tous les résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus en mode courant constant.

2.1.2.3 Modèle de Tersoff et Hamann et interprétation des images STM

A l'échelle atomique, une image STM ne représente pas la topographie exacte de l'échantillon observé, mais les variations locale de la densité d'état. Un calcul a été effectué par Tersoff et Hamann [53] pour donner une expression réaliste du courant tunnel en tenant compte de la structure électronique de l'échantillon observé et de la pointe-sonde. En modélisant la pointe par une sphère et une fonction d'onde de type s, le courant tunnel est donné par l'expression suivante :

$$I(r_0, V) = \frac{e^2 V}{\hbar} \beta \int_{E_F + eV}^{E_F} dE \rho_s(\vec{r}_{//}, E) \rho_t(E - eV) T(E, V, z) \quad (2.2)$$

Avec :

- $\rho_s(\vec{r}_{//}, E)$ la densité d'état locale (LDOS) de la surface à la verticale de la pointe.
- $\rho_t(E - eV)$ la densité d'état (DOS) de la pointe.
- $T(E, V, z)$ le coefficient de transmission au travers de la barrière tunnel.

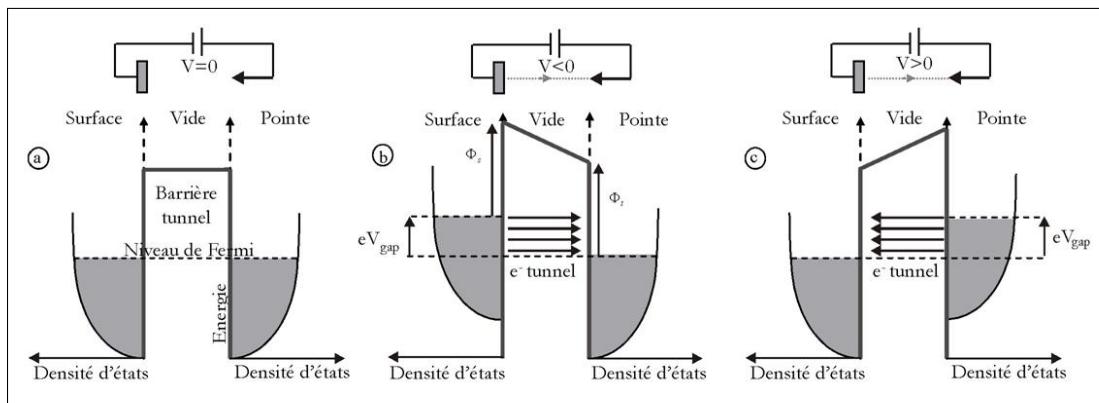


FIG. 2.5 – a)- pas de tension, pas de courant b)- courant tunnel avec une tension négative appliquée sur l'échantillon, les états vides de la pointe sont convolus par les états occupés de l'échantillon c)- courant tunnel avec une tension positive sur l'échantillon, les états vides de l'échantillon sont convolus par les états occupés de la pointe.

La figure 2.5 schématise la relation donnée par Tersoff et Hamann. On comprend alors que le courant tunnel est proportionnel à la densité d'état locale de l'échantillon convolue par celle de la pointe, le tout intégré. Une tension de gap (U_g) positive appliquée à l'échantillon donnera une cartographie des états vides de l'échantillon, alors qu'une tension négative donnera une cartographie des états pleins au voisinage du niveau de Fermi. L'interprétation des images STM est par conséquent

délicate, puisque les corrugations mesurées et observées ne correspondent pas nécessairement à des variations topographiques, mais plutôt aux variations de la densité d'états locale de l'échantillon sondée par la pointe du microscope.

2.1.2.4 La préparation des pointes

Les pointes que nous avons utilisées ont été fabriquées par attaque électrochimique d'une tige de tungstène (W). Le tungstène est très largement employé car sa température de fusion est élevée ce qui traduit une forte cohésion entre les atomes du solide conduisant à une pointe stable. La tige de tungstène est plongée dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH à 2 M). L'attaque électrochimique est réalisée soit avec un courant alternatif soit avec un courant continu. Lorsque la pointe est fabriquée en faisant passer un courant alternatif, elle est entièrement attaquée (FIG 2.6.a). En revanche, si la pointe est réalisée avec un courant continu, la pointe est attaquée uniquement au niveau du ménisque (FIG 2.6.b) .

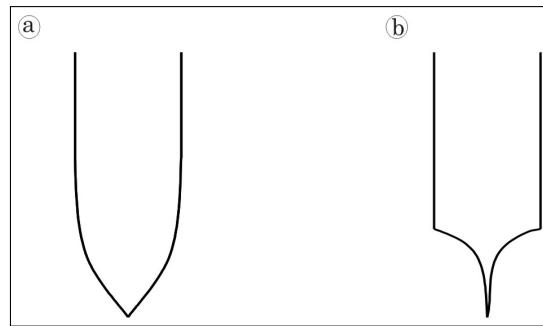


FIG. 2.6 – Schéma représentant la forme des pointes : a)- en courant alternatif b)- en courant continu

La pointe est ensuite plongée dans un bain d'eau bouillante afin d'éliminer les traces d'hydroxyde de sodium, puis introduite dans l'enceinte ultravide via le sas. Nous n'avons pas observé de différence quant à la qualité de la pointe suivant le courant avec lequel elle a été préparée. Toutes les pointes que nous avons utilisées pour réaliser les images STM ont été préparées par courant continu.

2.2 La microscopie électronique en transmission (TEM)

L'histoire de la microscopie électronique commence avec les travaux de Louis de Broglie (1892 – 1987). Il eut l'intuition que les électrons pouvaient être manipulés comme une onde, afin de les utiliser comme faisceau lumineux dans un microscope. C'est à partir de ces travaux qu'Ernst Ruska (1906 – 1988) réalisa les premières lentilles électromagnétiques. Il mit au point le premier prototype de microscope électronique en transmission en 1936 pour lequel il sera récompensé par un prix Nobel en 1986.

La limite de résolution d'un microscope dépendant essentiellement de la longueur d'onde de son rayonnement, il est de ce fait indispensable d'utiliser des électrons de grande énergie, et donc de faible longueur d'onde.

2.2.1 Principe général

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission (illustré sur la figure 2.7) est le suivant : un canon à électrons émet un faisceau électronique. Ces électrons sont ensuite accélérés grâce à une différence de potentiel qui selon les microscopes peut varier de 100 kV à quelques millions de Volts. Le faisceau traverse ensuite un système de condenseurs qui permet de régler l'éclairage de l'échantillon (focalisation, surfocalisation, ...). On distingue plusieurs types d'interactions entre les électrons et l'échantillon telles que l'absorption, les diffusions élastique et inélastique ou la diffraction. En microscopie électronique, lorsque l'échantillon est cristallin, c'est généralement la diffraction qui domine le contraste des images. A la sortie de l'échantillon, les électrons traversent la lentille objectif du microscope qui permet de former un diagramme de diffraction dans son plan focal image et une image agrandie dans son plan image. L'image de l'objet ou la figure de diffraction peut être projetée de façon très agrandie sur un écran ou un autre système d'observation (plaques photographiques, caméra CCD, ...) grâce à une ou plusieurs lentilles intermédiaires et une lentille projecteur. Il est ainsi possible d'observer avec un TEM l'espace direct (mode image) ou l'espace réciproque (mode diffraction).

En microscopie électronique, les deux modes principaux d'imagerie sont les modes champ clair et champ sombre. Les contrastes observés sur les images prises dans ces deux modes sont principalement liés aux phénomènes de diffraction. Le mode champ clair (FIG 2.8.a) consiste à former une image en n'utilisant que les électrons du faisceau direct, c'est-à-dire les électrons qui n'ont pas interagi ainsi que ceux qui, après diffraction multiple, ont la même direction de propagation que s'ils n'avaient pas interagi. Dans ce but, un diaphragme, appelé diaphragme objectif, est inséré dans le plan focal image de la lentille objectif et stoppe tous les faisceaux diffractés et diffusés. Dans ce mode, les zones de l'échantillon hors conditions de diffraction apparaissent claires, alors que les

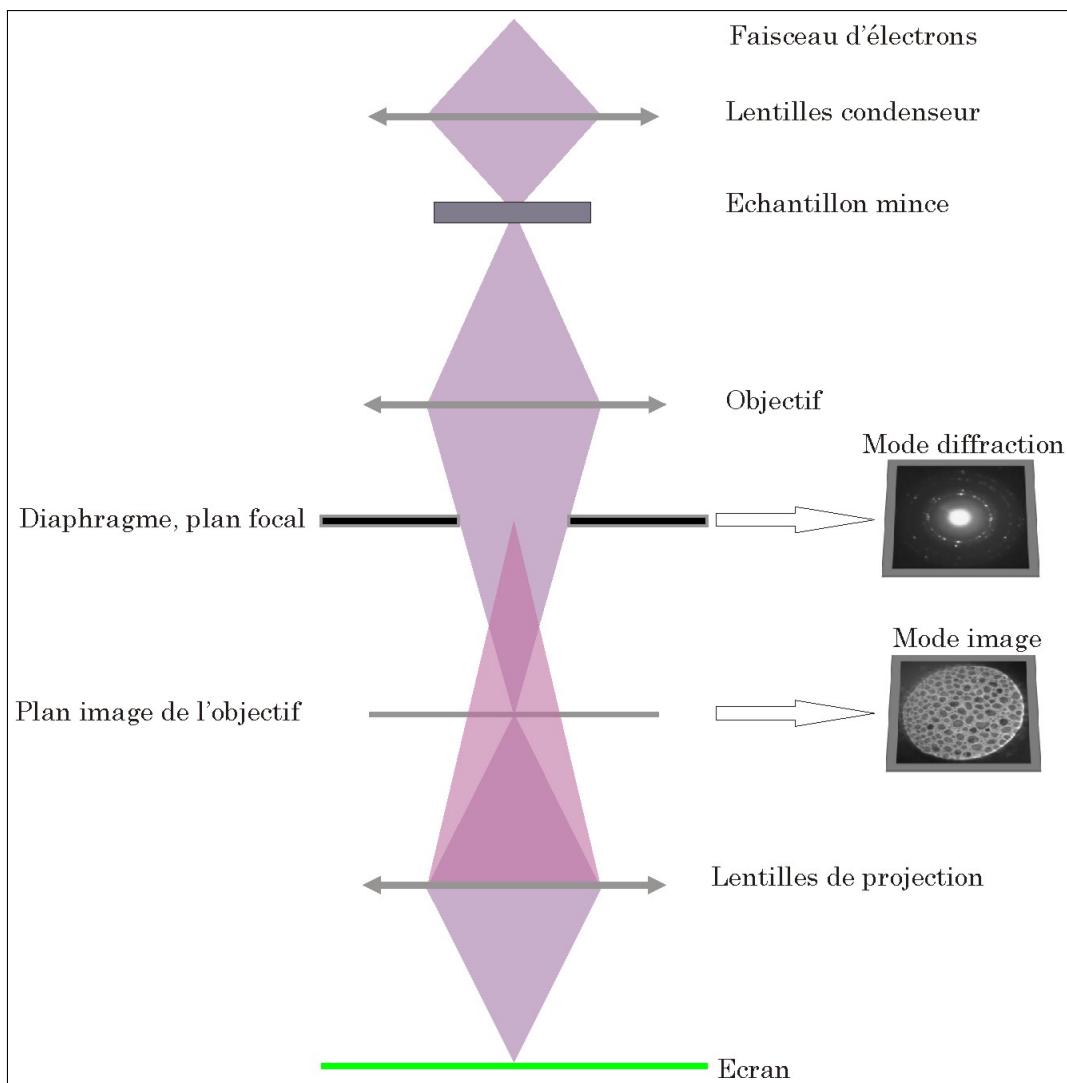


FIG. 2.7 – Schéma de principe de fonctionnement de la microscopie électronique en transmission

régions diffractant beaucoup apparaissent généralement plus sombres. De façon similaire, le diaphragme objectif peut servir à sélectionner un faisceau d'électrons diffractés, ce mode d'observation se nomme champ sombre (FIG 2.8.b). Le contraste des images en champ clair ou en champ sombre est issu de la variation de l'amplitude du faisceau direct ou diffracté et provient du fait que des régions de l'objet diffractent de manière différente. C'est pourquoi ce contraste est appelé contraste de diffraction ou contraste d'amplitude.

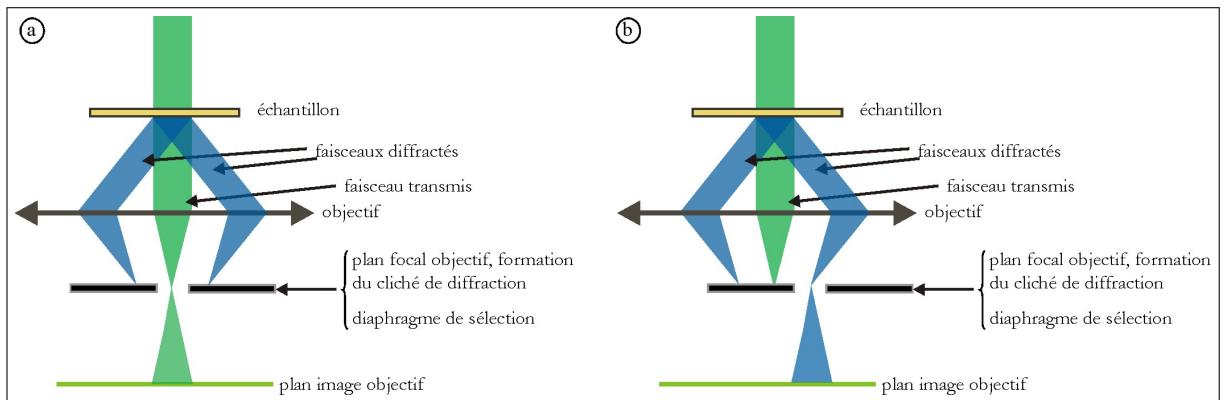


FIG. 2.8 – Schéma représentant la formation d'une image TEM : a)- en champ clair b)- en champ sombre

2.2.2 Le mode haute résolution (HRTEM)

Le principe de la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) consiste à former une image non pas avec un seul faisceau comme c'est le cas en microscopie conventionnelle, mais avec plusieurs faisceaux interférant entre eux. Les contrastes observés dans ce mode sont par conséquent principalement dus aux différences de phase de ces faisceaux, et l'on parle de contraste de phase. Un des intérêts de la haute résolution est que lorsque l'épaisseur de l'objet est très faible, le contraste observé est directement relié au potentiel projeté du cristal. Le mode haute résolution permet d'obtenir une image de l'échantillon avec une résolution atomique en faisant interférer le faisceau transmis direct et les faisceaux diffractés (FIG 2.9).

Plusieurs étapes successives sont nécessaire à la formation d'une image HRTEM. La première étape comprend la formation du faisceau incident d'électrons. En pratique, il est d'usage de considérer la source comme étant ponctuelle et émettant des électrons de même énergie. De cette façon, le faisceau incident peut être traité comme une onde monochromatique. L'étape suivante concerne l'intéraction du faisceau incident avec l'échantillon. Cette étape consiste à décrire comment la fonction d'onde des électrons est modifiée par la présence de l'objet. Le calcul de cette interaction avec l'échantillon revient à résoudre l'équation de Schrödinger d'un électron dans le potentiel $V(r)$ en un

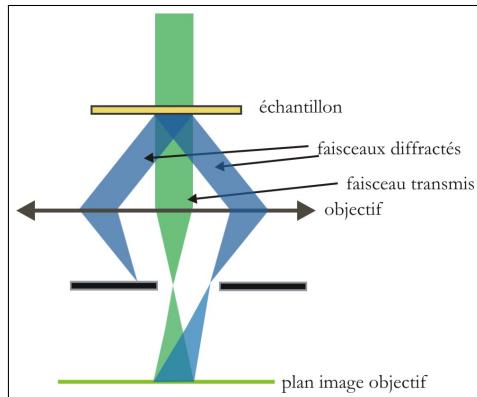


FIG. 2.9 – Schéma représentant le formation d'une image haute résolution en TEM

point r de l'objet avec les conditions de bord adéquates. Enfin, il s'agit d'étudier l'interaction entre le faisceau et le système optique à la sortie de l'échantillon. Cette dernière étape a pour objectif de déterminer comment les divers éléments du microscope (principalement les lentilles) modifient la fonction d'onde des électrons afin de former l'image HRTEM.

2.3 Sonde ionique focalisée (FIB)

Le faisceau d'ions focalisé (FIB : Focused Ion Beam) est très répandu dans l'industrie du semi-conducteur pour caractériser physiquement les circuits intégrés. Le principe de fonctionnement d'un FIB est similaire à celui d'un microscope électronique à balayage (MEB). Le MEB utilise un faisceau d'électrons focalisé pour obtenir l'image de la surface d'un matériau et le FIB utilise un faisceau d'ions focalisé pour des applications variées (image de la surface, gravure, dépôt, ...). Les ions sont fabriqués à partir d'une source à métal liquide (LMIS : Liquid Metal Ion Source) généralement du gallium. Dans cette source, le gallium est placé en contact avec une pointe de tungstène puis chauffé. Le gallium mouille alors le tungstène et un champ électrique intense provoque une ionisation et une émission par effet de champ des atomes de gallium. Le FIB est une technique dite destructive car les ions gallium qui arrivent sur la surface avec une haute énergie pulvérissent les atomes de la surface de l'échantillon. Par ailleur, comme dans le MEB, la détection des électrons secondaires permet d'obtenir l'image de la surface du matériau étudié avec une résolution de quelques nanomètres. Cet instrument permet de graver des motifs en commandant les plaques déflectrices du faisceau d'ions. Le FIB (Canion+, Orsay Physics) dont dispose le laboratoire est équipé de son propre générateur de balayage permettant de piloter le faisceau d'ions pour fabriquer des motifs simples tels que des points, lignes ou aires. Pour obtenir le dépôt d'un matériau (technique FIBID : Focused Ion Beam Induced Deposition), il faut d'abord amener par voie gazeuse une molécule contenant les éléments chimiques constituant le matériau (FIG 2.10). Cette phase gazeuse doit d'abord s'absorber sur la

surface de l'échantillon pour subir la modification chimique de la molécule induite par les particules chargées. Ces molécules synthétisées pour la technique de dépôts chimiques en phase gazeuse s'appellent un précurseur. Dans le cadre de ces travaux de thèse, des aires en carbone de plusieurs μm^2 ont été réalisées sur des membranes d'alumine (voir chap 4).

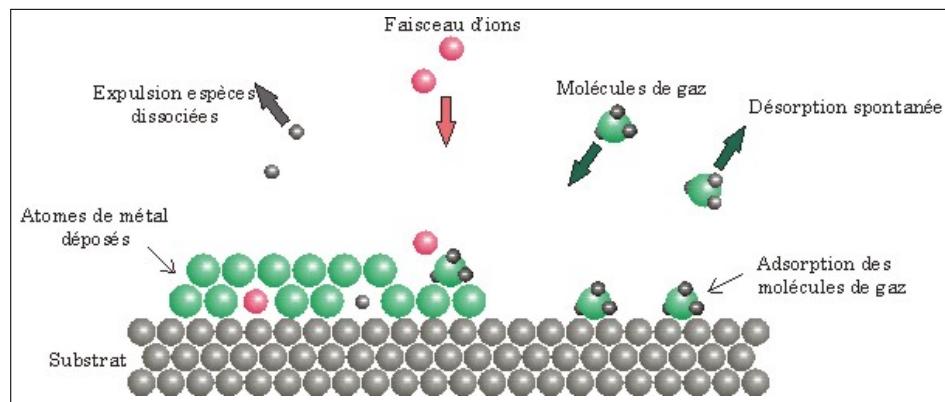


FIG. 2.10 – Schéma représentant le mécanisme de déposition par FIB

CHAPITRE 3

Fonctionnalisation de réseaux organisés d'îlots d'or sur Si(111)

De nombreuses méthodes existent pour réaliser un réseau organisé de nanostructures uni- et bi-dimensionnelles comme cela a été présenté au chapitre 1. Les surfaces vicinales du Si(111) possèdent un réseau de sites de nucléation sous la forme de paquets de marches, parallèles entre eux et équidistants. Dans le cadre de notre étude, ces surfaces serviront de gabarit pour la croissance auto-organisée d'un réseau unidimensionnel de nanostructures magnétiques. La difficulté de ce système réside dans la formation de siliciures de cobalt non magnétiques à l'interface métal/silicium. Le principe sera de passiver localement ces surfaces vicinales par un réseau d'îlots tridimensionnels d'or. Ce réseau sera ensuite fonctionnalisé par un dépôt de cobalt pour apporter un caractère magnétique aux îlots. Nous présenterons brièvement la structure des surfaces vicinales de silicium et la technique de préparation des échantillons puis nous détaillerons la structure des îlots Au-Si caractérisés par STM et TEM. Ensuite nous étudierons la fonctionnalisation du réseau d'Au-Si par un dépôt d'atomes de cobalt, l'influence de la température sur ce réseau ainsi que les mesures magnétiques associées. Cependant, la croissance auto-organisée présente beaucoup d'inconvénients et nécessite de connaître précisément les propriétés intrinsèques du substrat (présence d'un réseau de défauts) et du matériau déposé (interaction avec certains sites spécifiques de la surface).

Ainsi, dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présenterons une alternative fructueuse mise en place durant ce travail de thèse employant les membranes d'alumine poreuses comme masque pour l'élaboration de réseaux organisés de nano-objets. Ces membranes sont un excellent candidat pour l'élaboration de nanostructures bien organisées. Utilisées comme masque, elles permettent de déposer une grande variété de matériaux sur différents types de substrats, ceci constituant le principal intérêt de ce procédé. Cette méthode présente également de nombreux avantages : la taille des pores est parfaitement contrôlée (dans la gamme 20-200 nm), leur densité est élevée ($10^9\text{-}10^{11}\text{ cm}^{-2}$), ils sont très verticaux et organisés sur une grande échelle (13 cm^2). De nombreux réseaux organisés

de nanoparticules ont été obtenus par cette méthode en collant directement la membrane ouverte sur le substrat. Le problème essentiel de cette méthode est la difficulté de préparer le substrat sous ultravide.

L'originalité de ces travaux de thèse porte sur la réalisation d'un système permettant d'approcher la membrane sous ultra-vide près d'un substrat propre de Si(111). Un réseau ordonné d'îlots d'or a été obtenu par cette méthode sur un substrat de Si(111). Après avoir expliqué le processus d'approche de la membrane sous ultra-vide, nous décrirons en détail l'élaboration d'un réseau organisé d'îlots plats d'or caractérisé par STM et sa stabilité thermique.

3.1 La surface (111) du silicium

3.1.1 Éléments de cristallographie du silicium

Mon étude concerne spécifiquement la surface (111) du silicium. Il est donc nécessaire de rappeler quelques éléments concernant la structure de volume et de surface du silicium.

Le silicium est un semi-conducteur qui cristallise dans une structure cubique à faces centrées de type diamant : deux mailles cubiques faces centrées décalées le long de la grande diagonale du cube. Son paramètre de maille est égal à $5,43\text{ \AA}$ à 300 K .

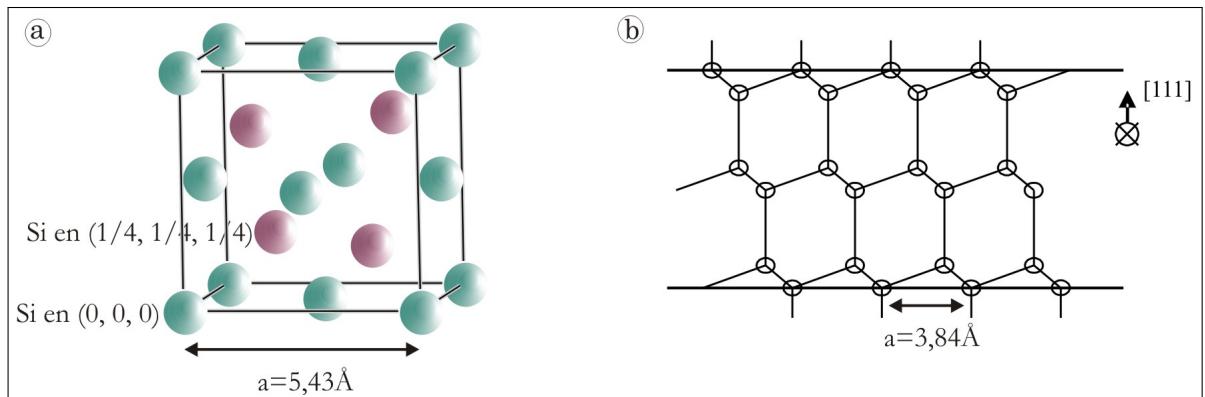


FIG. 3.1 – Arrangement des atomes de silicium en volume et en surface : a)- structure cristallographique cubique diamant du silicium, $a= 5,43\text{ \AA}$ b)- surface de Si(111) : paramètre de maille $a= 3,84\text{ \AA}$

Le motif de base de cette structure est composé de deux atomes, l'un situé en $(0,0,0)$ et l'autre en $(1/4, 1/4, 1/4)$ (FIG 3.1.a). Chaque atome de Si, dans le volume du cristal de silicium, est relié à quatre voisins par des liaisons covalentes.

La surface coupée selon la direction (111) a un paramètre de maille de $3,84\text{ \AA}$ et est constituée d'un empilement de bicouches hexagonales (FIG 3.1.b). Si en volume la structure cristallographique

du silicium n'est pas perturbée, en revanche, dans les couches atomiques les plus proches de la surface, des variations apparaissent pour minimiser le nombre de liaisons pendantes en surface. Ainsi, les sites atomiques diffèrent de ceux du volume, on observe donc un nouvel arrangement des atomes. Ce réarrangement des sites atomiques dans le plan de la surface est appelé reconstruction de surface. Une surface reconstruite montre ainsi une nouvelle périodicité qui est un multiple de celle du volume. On dit aussi que la surface présente une surstructure.

3.1.2 La reconstruction 7×7 de Si(111)

Dans le cas du Si(111), il existe plusieurs types de reconstructions qui dépendent essentiellement de la méthode de préparation de la surface. En effet, l'arrangement des atomes en surface dépend de la température. Pour une température supérieure à 830°C la surface (111) est non reconstruite. En dessous de cette température la surface propre se reconstruit de manière à minimiser son énergie libre en une structure (7×7), c'est-à-dire un paramètre de maille sept fois plus grand que celui d'une maille (1×1) de volume. Dans ce rapport, seule la face reconstruite (7×7) du Si(111) sera étudiée puisque c'est elle qui constitue notre substrat.

Depuis son observation en diffraction d'électrons lents en 1959 par Schlier et Farnworth [54], la surface de silicium (111) reconstruite (7×7) a été beaucoup étudiée. Depuis cette date, de nombreuses structures pour la cellule (7×7) ont été proposées. Ce n'est qu'en 1985 que Takayanagi et al. [55] ont proposé un modèle aujourd'hui unanimement accepté : il est basé d'une part sur les résultats en microscopie à effet tunnel de Binnig et al. [56], d'autre part sur leurs propres résultats en microscopie électronique en transmission. Ce modèle appelé DAS (Dimer - Adatom - Stacking-fault) est représenté sur la figure 3.2.

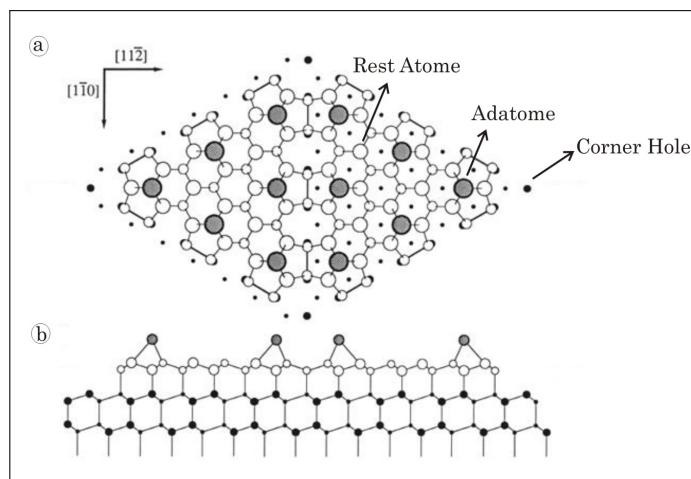


FIG. 3.2 – Modèle DAS de la reconstruction (7×7) de la surface de Si(111) : a)-vue de face b)-vue de profil

Le modèle DAS de la (7×7) est caractérisé par 12 adatomes (atomes saturant les liaisons pendantes de la première couche), 6 "rest-atoms" (atomes de la première couche non saturés par un adatome) et un "corner-hole" (lacune).

Les reconstructions de surface apparaissent de manière à minimiser l'énergie libre de surface. Ainsi, la surface (7×7) apporte une réduction du nombre de liaisons pendantes de 49 à 19, ce qui est énergétiquement plus favorable.

Les images STM de la (7×7) (FIG 3.3) dépendent fortement de la polarité (état vide, état plein). En particulier, l'image de droite en polarité négative montre bien la dissymétrie de la cellule (7×7) et les différents adatomes. La demi-cellule contenant la faute d'empilement apparaît plus haute que l'autre, et le contraste des adatomes proches des "corner-hole" est plus intense que celui des trois autres adatomes. Ces contrastes, d'origine purement électronique, sont absents sur l'image en polarité positive (image de gauche).

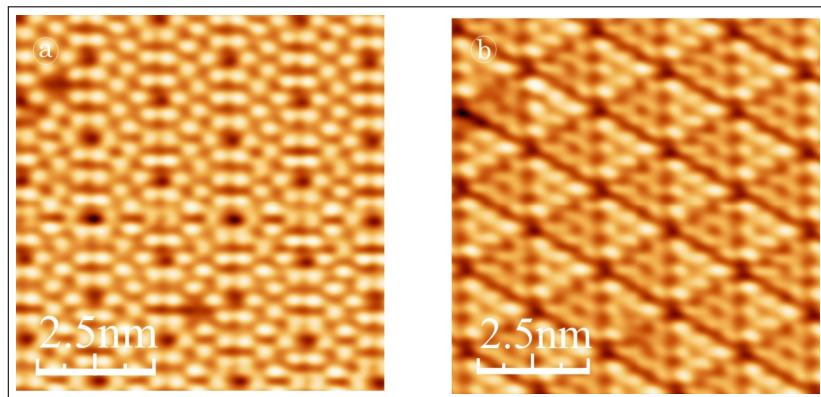


FIG. 3.3 – Image STM en mode courant constant montrant la structure de la (7×7) de la surface de Si(111) : a)- $I= 1\text{ nA}, U= +2\text{ V}$ (états vides) b)- $I= 1\text{ nA}, U= -2\text{ V}$ (états pleins)

3.1.3 Les marches et les surfaces vicinales du Si(111)

Les surfaces de silicium sur lesquelles est évaporé l'or sont des surfaces vicinales. Une surface vicinale est une surface dont l'orientation est voisine d'une face dense. Elle présente des terrasses de la face dense, régulières et séparées par des paquets de marches pour minimiser l'énergie. Selon la direction de cette désorientation, les surfaces vicinales de Si(111) peuvent présenter deux morphologies différentes.

En effet, une surface de Si(111) désorientée suivant la direction $[11\bar{2}]$ présente des terrasses reconstruites (7×7) séparées par des zones d'accumulation de marches (step-bunch) (FIG 3.4), alors que celle désorientée suivant la direction opposée $[\bar{1}12]$ possède des terrasses reconstruites (7×7) séparées par des marches mono- ou tri-atomiques. Au cours de notre étude, nous avons utilisé des surfaces vicinales de Si(111) désorientées suivant la direction $[11\bar{2}]$. Seuls les paquets de marches

bloquent la diffusion des atomes d'or, nous avons donc utilisé que des surfaces vicinales de Si(111) désorientées suivant la direction [11 $\bar{2}$].

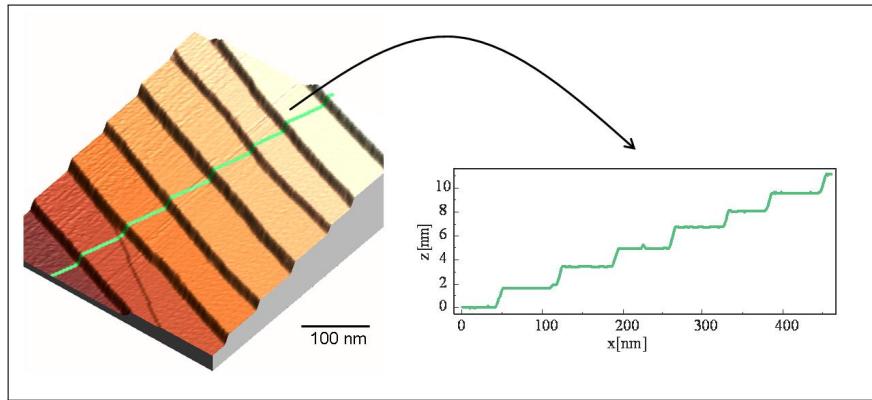


FIG. 3.4 – Image STM 3D ($500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$) d'une surface de Si(111) mettant en évidence les paquets de marches suivant la direction [11 $\bar{2}$]. Le profil montre la largeur des terrasses (70 nm) et la hauteur des paquets de marches (la hauteur d'une marche est de 0,314 nm), ici 5 ou 6 marches

3.2 Préparation des surfaces vicinales de Si(111)

La propreté de la surface du substrat est une condition préalable à toute étude de surface. Dans le cas du silicium, on procède au nettoyage de l'échantillon en deux étapes.

3.2.1 La préparation ex-situ

La première étape consiste en un nettoyage chimique ex-situ qui permet de réduire le nombre d'impuretés présentes sur la surface. Les échantillons sont prélevés d'un wafer de Si(111) de $250\mu\text{m}$ d'épaisseur, désorienté de $1,5^\circ \pm 0,05^\circ$ selon la direction [11 $\bar{2}$]. Le dopage est de type n, au phosphore et la résistivité est de $0,5\text{-}1\Omega\cdot\text{cm}$. Le wafer est prédécoupé en échantillons de $12 \times 2\text{ mm}^2$ de telle manière que la longueur soit parallèle à la direction [11 $\bar{2}$] et que la largeur soit parallèle à la direction [1 $\bar{1}0$].

Avant d'être introduit sous ultravide, l'échantillon est plongé dans des bains d'acétone et de trichloroéthylène pour enlever la couche de protection. Puis un autre bain dans l'acétone pour éliminer le reste de trichloroéthylène et effectuer un dégraissage, le tout sous agitation par ultrasons. Enfin, un dernier bain est réalisé dans de l'éthanol pour dégraisser et nettoyer l'acétone. L'échantillon est alors monté sur le porte-échantillon prévu pour le passage du courant direct nécessaire à la préparation in-situ.

3.2.2 La préparation in-situ

La deuxième étape du nettoyage est faite in-situ. Après l'introduction de l'échantillon dans l'enceinte ultravide, il est placé sur la canne de préparation où il est chauffé par effet Joule à 300°C pendant 20 minutes. Cette étape permet essentiellement de baisser la résistivité de l'échantillon, de façon à pouvoir y faire passer le courant direct.

L'échantillon est alors chauffé par courant direct à 800°C pendant 12 heures pour faire diffuser en surface les impuretés initialement présentes en volume. L'échantillon est ensuite flashé 5 fois à 1250°C pendant quelques secondes pour enlever l'oxyde de silicium (SiO_2) et les impuretés de carbone. Après le dernier flash à 1250°C, l'échantillon est recuit 10 minutes à 950°C, pour former un réseau régulier de marches. Il est ensuite ramené à température ambiante en 15 minutes, pour assurer une reconstruction (7×7) exempte de défauts et la formation de paquets de marches rectilignes.

Cette préparation, bien détaillée dans la littérature [57, 58], permet d'obtenir des surfaces de Si(111) texturées naturellement par un réseau de paquets de marches parallèles et équidistants.

3.3 Croissance de Au/Si(111)

3.3.1 Les paramètres de croissance de Au/Si(111)

La croissance à chaud de l'or sur le silicium adopte le mode Stranski-Krastanov (détaillé dans le chapitre 1), une première couche bi-dimensionnelle croît sur le substrat puis la croissance se poursuit par une croissance tri-dimensionnelle en îlots. Le processus de diffusion occupe un rôle très important dans ce mode de croissance. La diffusion des adatomes en surface est caractérisée par la longueur de diffusion. La distance parcourue par un adatome avant de rencontrer un défaut ou un autre adatome pour nucléer correspond à cette longueur de diffusion. Celle-ci est reliée au rapport D/F avec D le coefficient de diffusion (dépendant de la température) et F le flux incident d'atomes en surface. Ainsi, la longueur de diffusion est donnée par la relation :

$$l_s \propto \left(\frac{D}{F}\right)^{\gamma} \text{ avec } D = a_0^2 \frac{\nu_0}{4} \exp\left(\frac{-E_d}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

Avec :

- D le coefficient de diffusion.
- γ proportionnel au nombre d'adatomes minimum pour former un germe d'îlot stable.
- E_d la barrière énergétique vue par l'adatome pour aller d'un site atomique à un site voisin.
- a_0 la distance entre deux sites d'adsorption voisins.
- T la température.
- ν_0 la fréquence de vibration de l'adatome dans un site atomique.

3.3.1.1 Les îlots bidimensionnels

Le mode de croissance Stranski-Krastanov pour le système Au/Si(111) présente la formation d'une monocouche complète de mouillage caractérisée par des îlots bidimensionnels composés d'or. Ces îlots d'une hauteur (0,3 nm) égale à une marche monoatomique de Si(111) (FIG 3.5), se forment à partir d'une température d'échantillon de 280°C et pour un recouvrement de 0,4 MC [59].

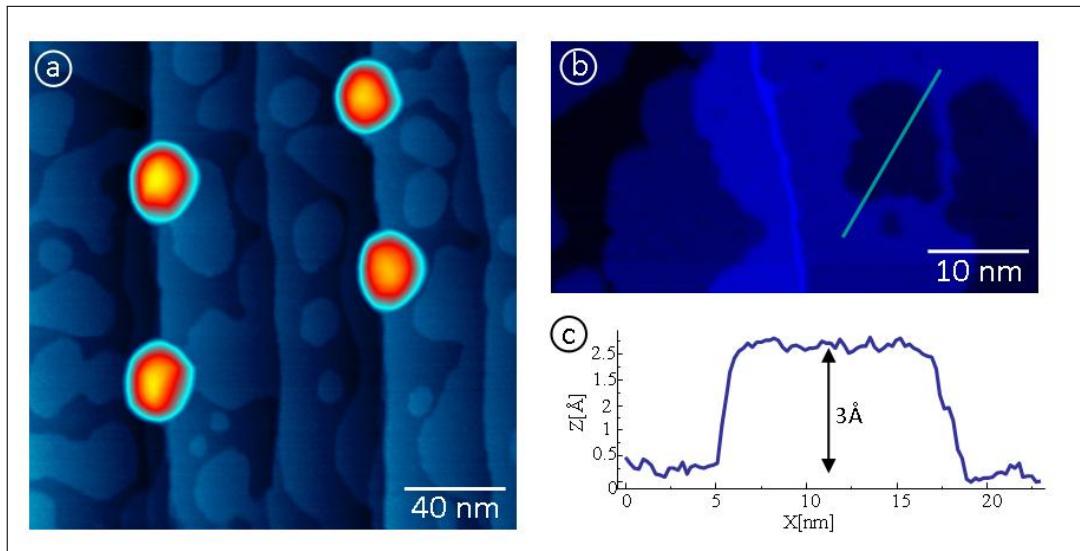


FIG. 3.5 – Images STM d'un dépôt de 3,5 MC Au/Si(111) à 340°C : a)- Les îlots 3D sont alignés sur les bords de marches et les îlots bidimensionnels couvrent toute la surface b)- zoom sur une terrasse c)- profil en Z mettant en évidence la hauteur de l'îlot bidimensionnel présent en b) [60].

Dans ces conditions, une reconstruction ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) se forme à la surface de ces îlots observés sur les marches et les terrasses de la surface présentant la reconstruction (7×7). La reconstruction ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) contenant moins d'atomes de silicium que la structure (7×7), son apparition peut être expliquée par un mécanisme de formation de paires îlots/trous conservant la quantité totale de silicium.

3.3.1.2 Les îlots tridimensionnels - Influence de la température

Après la formation d'une première couche bidimensionnelle, la croissance se poursuit par la croissance d'îlots tridimensionnels. D'après la relation (3.1), en fixant le flux et en variant la température du substrat, on peut agir sur la longueur de diffusion. Lorsque la longueur de diffusion sera supérieure à la largeur des terrasses, le phénomène de nucléation se produira sur les paquets de marches.

Ainsi, les paramètres de croissance (température et flux) ont été déterminés afin d'obtenir des

longueurs de diffusion de l'or sur le silicium de l'ordre d'une centaine de nanomètres, distance correspondant à la largeur des terrasses.

Dans notre cas, une monocouche (MC) est définie comme le nombre d'atomes dans un plan (111) de silicium ($1\text{ MC} = 7,9 \cdot 10^{14}\text{ atomes.cm}^{-2}$). Le dépôt de 3,5 MC d'or à 340°C (FIG 3.6.b) donne un alignement d'ilots 3D hémisphériques, d'environ 20 nm de diamètre, le long des paquets de marches, espacés par des terrasses larges d'environ 70 nm [19]. Sur les terrasses, des îlots plats avec une reconstruction ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) sont présents. En augmentant la température de l'échantillon pour un dépôt, le diamètre des îlots 3D augmente alors que leur densité diminue et ceci pour le même recouvrement. De plus, la distance moyenne entre îlots 3D évolue de 20 nm à 340°C jusqu'à 170 nm à 430°C (FIG 3.6.c). A partir de cette température, du fait de l'augmentation de la longueur de diffusion des atomes d'or, la densité d'ilots en bords de marche diminue. De la même manière, en diminuant la température de dépôt à 300°C (FIG 3.6.a), des îlots 3D se forment sur toute la surface du substrat (terrasses et bords des marches). Les gouttes sont petites et ne sont pas localisées uniquement sur les bords de marches.

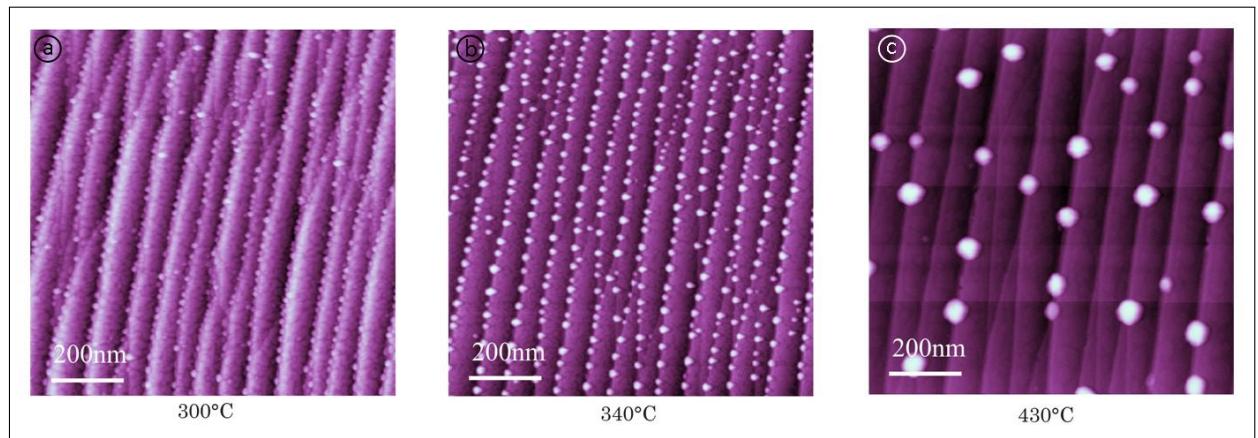


FIG. 3.6 – Images STM d'un dépôt de 3,5 MC Au/Si(111) à différentes températures d'échantillon : a)- 300°C b) 340°C c)- 430°C [19].

Par conséquent, un dépôt de 3,5 MC d'or, sous un flux de 10^{-2} MC/s et pour une température d'échantillon autour de 340°C, permet d'obtenir des îlots auto-organisés unidimensionnellement sur une surface structurée de Si(111).

3.3.2 Etude de la structure des îlots tridimensionnels par STM et TEM

Une étude locale par STM et TEM en vue transverse a permis d'avoir accès à la structure cristallographique des îlots 3D et ainsi en déduire leur structure chimique. Les observations par STM donnent des informations sur la structure en surface des îlots et celles par TEM en vue transverse

donnent des indications sur leur structure en volume.

3.3.2.1 Structure des îlots par STM

Le STM est le principal outil qui a permis d'étudier les gouttes disposées sur la surface du Si(111). Lorsqu'on effectue un dépôt de 3,5 MC à 340°C, on observe la formation de gouttes hémisphériques partiellement facettées (FIG 3.7.a).

Ces facettes sont d'orientations variées, qu'il s'agisse de l'angle azimutal (dans le plan de Si(111)) que pour l'angle polaire (perpendiculairement à Si(111)).

Toutes les gouttes sont cristallines et présentent une structure à l'échelle atomique sur toute leur surface (FIG 3.7.b). Cette structure est présente aussi bien sur les facettes que sur les parties hémisphériques. On peut de ce fait observer des corrugations formant un réseau hexagonal dont le paramètre de maille est d'environ 0,6 nm. En effet, des mesures réalisées sur plusieurs dizaines d'échantillons mettent en évidence un paramètre de maille variant de 0,57 nm à 0,66 nm. De plus, l'angle entre les deux directions varie entre 53° et 85° (FIG 3.7.c).

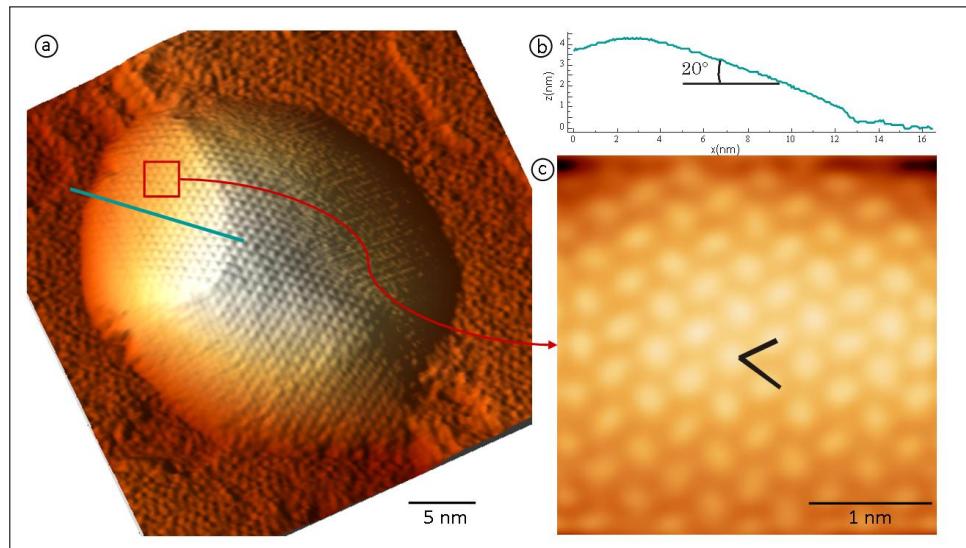


FIG. 3.7 – Etude de la structure par STM des îlots Au/Si(111) après un dépôt de 3,5 MC d’Au à 340°C : a)- Image d’un îlot : $U = -0,5$ V, $I = 1$ nA. b)- Le profil en Z correspond à la facette donnant accès à l’angle polaire. c)- Un zoom de la facette avec un réseau $0,56\text{ nm} \times 0,66\text{ nm}$ et un angle entre les deux vecteurs de 65°.

Les paramètres de maille mesurés ne correspondant à aucun paramètre cristallographique de l’or, des études supplémentaires ont été réalisées par TEM pour obtenir des informations complémentaires concernant la structure des gouttes. La diversité des paramètres de maille observés tend à montrer que ces particules sont constituées d’une composition chimique différente ($\text{Au}_x\text{Si}_{1-x}$).

Précisons que pour estimer la pertinence de nos mesures, les images STM ont été calibrées. Dans le plan de la surface, le calibrage est vérifié par la reconstruction (7×7) du Si(111) avant le dépôt d'or. Dans la direction perpendiculaire à la surface, le calibrage est contrôlé en mesurant la hauteur des marches et des îlots bidimensionnels (0,31 nm) présents après le dépôt d'or.

3.3.2.2 Structure des îlots par TEM

Pour avoir accès à la structure interne des îlots, des échantillons en vue transverse ont été préparés pour réaliser des images en microscopie électronique en transmission.

L'échantillon est observé en coupe selon la direction $[1\bar{1}0]$ du Si et l'image représente la projection des colonnes atomiques dans le plan $(1\bar{1}0)$. Sur les images de la figure 3.8, on distingue parfaitement la goutte sur la surface du silicium. Les plans du silicium observés en TEM possèdent la même distance interréticulaire de 0,314 nm ; cette distance servira d'ailleurs de référence pour les mesures effectuées sur les gouttes. Ces plans atomiques proviennent de l'intersection des plans (111) et des plans $(\bar{1}\bar{1}1)$ du silicium.

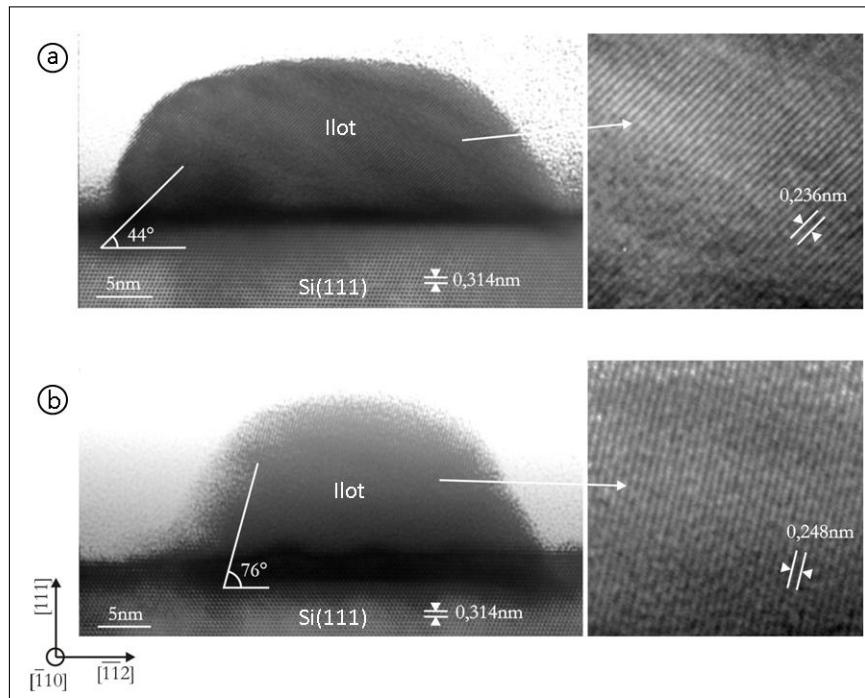


FIG. 3.8 – Etude de la structure par TEM de deux îlots Au/Si(111) après un dépôt de 3,5 MC d'au à 340°C : a)- Un îlot en vue transverse, selon la direction $[1\bar{1}0]$: $d_{hkl} = 0,236$ nm à 44° de Si(111). b)- Un îlot en vue transverse, selon la direction $[1\bar{1}0]$: $d_{hkl} = 0,248$ nm à 76° de Si(111).

De manière semblable aux images STM, les gouttes présentent des formes variées. Un agrandis-

sement sur ces gouttes révèle la présence de plans dont les distances interréticulaires sont diverses : $d_{hkl} = 0,236$ nm pour l'îlot de la figure 3.8.a et $d_{hkl} = 0,248$ nm pour celui de la figure 3.8.b. On peut ajouter à cela que les plans ont différentes orientations par rapport au substrat de Si(111). Ces orientations varient d'un îlot à l'autre, 44° (fig 3.8.a) et 76° (fig 3.8.b).

Toutes les distances interréticulaires des gouttes ont été comparées aux paramètres cristallographiques du silicium et de l'or. Mais ces distances ne correspondent à aucune distance interréticulaire de l'or et du silicium même en tenant compte des erreurs sur la mesure.

Pour expliquer les distances interréticulaires mesurées en TEM et les réseaux observés en STM, les recherches se sont orientées vers les siliciures d'or.

3.3.2.3 Les siliciures d'or

Le diagramme de phase Au-Si présente un eutectique à 363°C , à cette température la concentration d'atomes d'Au est de 81,3% et la concentration d'atomes de Si est de 18,7% (FIG 4.16 en annexe). Ce diagramme ne contient aucun composé stable AuSi.

Les divers siliciures d'or présentés dans la littérature sont donc des composés métastables. Ils sont au nombre de neuf (cf tableau en annexe). Très souvent, les seules informations disponibles sont : le type de maille, le paramètre de maille et parfois le groupe d'espace. L'arrangement des atomes dans la maille n'est pas connu, néanmoins, à partir du paramètre de maille, il est possible de retrouver toutes les distances interréticulaires des siliciures d'or. Ainsi, chaque distance mesurée en TEM est compatible avec plusieurs siliciures d'or.

De la même manière que les images TEM, les distances mesurées par STM ne sont pas compatibles avec un unique siliciure d'or mais avec plusieurs d'entre eux ($\text{Au}_7\text{Si}(222)$, $\text{Au}_3\text{Si}(220)$ et $\text{Au}_{x_1}\text{Si}_{y_1}$). Pour déduire ces conclusions, on a préalablement supposé que les corrugations observées en STM sont liées aux noeuds du réseau.

En conclusion, les études menées par STM ainsi qu'en TEM en vue transverse montrent que les îlots sont composés de siliciures d'or de compositions variées mais tous riches en or. La littérature montre que si les îlots sont de taille nanométrique, les interfaces siliciure/vide et siliciure/silicium stabilisent un siliciure d'or en volume [61, 62]. Pour des tailles supérieures (quelques centaines de nanomètres), il est plus favorable de créer des îlots composés d'or en volume, reposant sur une base en siliciure d'or [63]. Ainsi, du fait de leur taille nanométrique, les îlots sont en siliciure d'or en surface comme en volume.

Sur un même échantillon, plusieurs siliciures d'or sont présents mais dans chaque cas ce sont des siliciures riches en or qui composent les gouttes. La fonctionnalisation par un dépôt de cobalt ne devrait donc pas conduire à la formation de siliciure de cobalt sur les gouttes permettant ainsi la poursuite des études concernant la formation de nano-objets présentant des propriétés magnétiques.

3.3.3 Fonctionnalisation du système Au/Si(111) par un dépôt de Co

L'étude de la croissance d'or sur des surfaces vicinales de Si(111) désorientées selon la direction [112̄], montre qu'il est possible d'obtenir des réseaux unidimensionnels de plots possédant une distribution de taille étroite de l'ordre de 20% [46]. Ces dépôts permettent une passivation locale de la surface de silicium vis-à-vis de la formation du siliciure de cobalt par la présence d'îlots 3D Au-Si riches en or alors que les terrasses sont riches en silicium. En effet, d'après le diagramme de phase Au-Co, le cobalt déposé sur des îlots d'Au-Si ne formera a priori aucun alliage (FIG 4.17 en annexe). Les surfaces peuvent alors être fonctionnalisées par un dépôt d'atomes de cobalt (FIG 3.9.d). Le dépôt d'or est indispensable puisque sans celui-ci on formerait un siliciure de cobalt non magnétique sur toute la surface (FIG 3.9.c).

Plusieurs études fondamentales réalisées par STM montrent que le cobalt réagit avec le silicium pour former des siliciures de cobalt tels que Co_2Si , CoSi_2 et CoSi comme cela est prévisible d'après le diagramme de phase Co-Si (FIG 4.18 en annexe) [64].

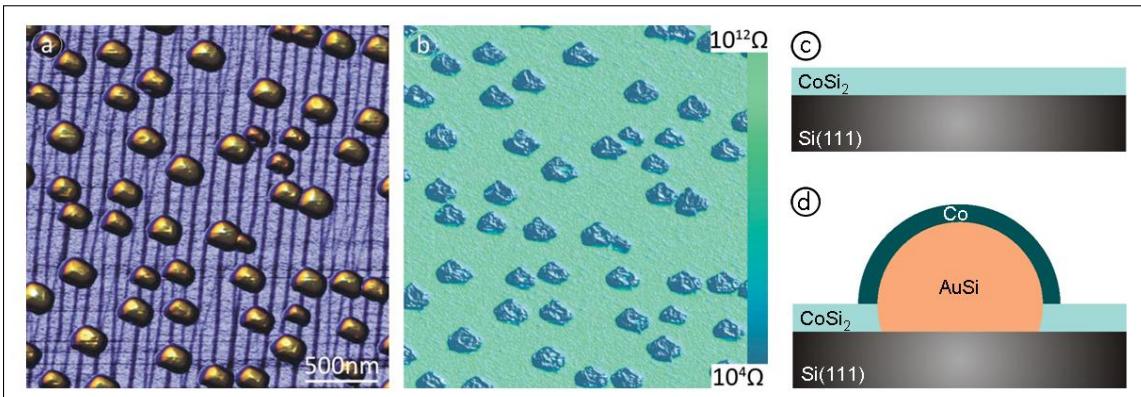


FIG. 3.9 – Images AFM à l'air d'un dépôt de 3 MC d'or sur Si(111) à 340°C : a)- image de la topographie b)- image de la mesure de la résistance locale c)- Schéma illustrant la formation d'un siliciure de cobalt non magnétique sur toute la surface après le dépôt de cobalt sur Si d)- Schéma illustrant la formation d'îlots de Co en passant par une étape de passivation.

Des études de microscopie à force atomique (AFM) réalisées au Laboratoire de Génie Electrique de Paris mettent en évidence la conservation du caractère métallique des îlots 3D Au-Si après exposition à l'air. La figure 3.9.a montre une image topographique ex situ du substrat de Si après un dépôt de 3MC d'or à 340°C préparé sous ultra-vide. Sur la figure 3.9.b, la résistance de la couche 2D et des îlots 3D est mesurée localement à l'aide d'une pointe conductrice. La résistance de la couche 2D oxydée est largement supérieure à celle des îlots d'Au-Si dont le caractère métallique est préservé. En effet, la couche 2D riche en Si s'oxyde plus facilement que les îlots 3D riches en Au. Ce comportement résulte d'une composition chimique différente des îlots 3D et de la couche 2D, ce

qui confirme nos résultats par les études menées en STM et en TEM.

3.3.3.1 Etude par STM du système Co/Au/Si(111)

Dans un premier temps, un dépôt à température ambiante d'une dizaine de plans atomiques de cobalt est réalisé sur 3,5 MC d'Au préalablement déposé à 340°C sur Si(111). Le cobalt déposé sur les îlots Au-Si riches en Au ne devrait pas former des siliciures de cobalt et donc apporter un caractère magnétique aux nano-particules.

Les terrasses qui étaient préalablement couvertes par la couche bidimensionnelle ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) Au-Si riches en Si sont couvertes de grains où aucune résolution atomique n'est obtenue (FIG 3.10.a)[68]. De la même manière, aucune résolution atomique n'a été observée sur les gouttes Au-Si après le dépôt de cobalt (FIG 3.10.b). Pour d'une part caractériser la structure atomique des îlots Au-Si après le dépôt de cobalt par l'obtention de la résolution atomique et d'autre part induire la formation d'un siliciure de cobalt non magnétique sur les terrasses, nous avons utilisé deux méthodes. Pour la première, la formation du composé Co-Si se produit pendant le recuit après le dépôt à température ambiante du cobalt [65]. Dans l'autre cas, la réaction est induite pendant le dépôt du cobalt à chaud [66].

Ainsi, après un dépôt de cobalt sur Au/Si(111) à température ambiante recuit à 200°C, on constate que la morphologie de la surface est globalement conservée (terrasses granuleuses) mais des affaissements apparaissent autour de chaque goutte Au-Si comme cela est montré sur le profil en Z présenté sur la figure 3.10.c. On observe que ces creux peuvent être attribués à un enrichissement local en silicium des gouttes provenant du siliciure situé à proximité des gouttes. L'apparition des ces dépressions commence uniquement lorsque le film de cobalt avoisinant les gouttes a été entièrement converti en siliciure de cobalt [67].

Dans le cas de dépôt à chaud, pour des températures inférieures à 200°C, la morphologie de la surface est sensiblement identique à celle observée pour des dépôts de cobalt à température ambiante. A partir d'une température de dépôt de cobalt à 200°C, les gouttes ont disparu de la surface laissant place à des trous alignés sur les bords de marches (FIG 3.11.a). La profondeur des trous varie de 3 nm à 5 nm comme présenté sur le profil en Z de la figure 3.11.b et la plupart d'entre eux ont des protusions sur leur bord d'une hauteur d'environ 2 nm. Il a également été observé par STM la résolution atomique d'un siliciure de cobalt sur les terrasses présentée sur la figure 3.11.c [65, 66]. L'évaporation des gouttes Au-Si ne peut pas expliquer cette observation. Il a été montré expérimentalement que pour un dépôt à chaud, l'or enfoui sous quelques monocouches de Co peut ségrégger en surface à cause d'une plus faible énergie de surface par rapport à celle du cobalt [69, 70, 71]. Sur la base de cette constatation, nous pouvons avancer que lors d'un dépôt à chaud, le flux d'atomes de cobalt arrivant sur la surface est suffisamment faible pour permettre aux atomes d'or des gouttes

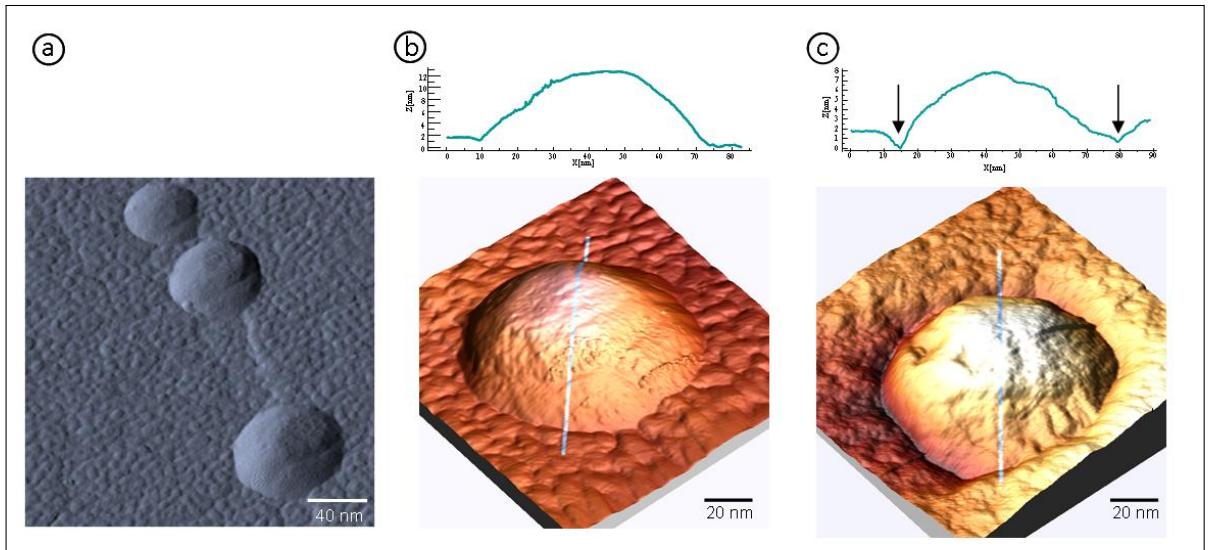


FIG. 3.10 – Images STM d’îlots Au-Si après dépôt de 10 MC de Co à RT sur le système Au/Si(111) : a)- mise en évidence des terrasses couvertes de grains après un dépôt à RT, $U = -2V$, $I = 1\text{nA}$ b)- zoom sur une goutte après un dépôt à RT, $U = -0,5\text{ V}$, $I = 0,5\text{nA}$ c)- zoom sur une goutte après un recuit 1h à 200°C , $U = -0,5\text{ V}$, $I = 0,5\text{nA}$. Les profils situés au dessus des deux images présentées en b)- et c)- correspondent au trait bleu tiré sur la goutte. On note sur le profil en Z la présence d’un creux autour de la goutte.

de diffuser vers la surface formant ces îlots situés en périphérie des trous et provoquant ainsi la disparition des gouttes.

De fortes différences ont été constatées entre le recuit à 200°C du dépôt de Co à RT et son dépôt à chaud. Cependant, dans les deux cas, aucune résolution atomique n’a été obtenue sur les îlots Au-Si après le dépôt de cobalt ne permettant pas de valider l’hypothèse des gouttes Au-Si recouvertes de Co. La dernière méthode est destructrice pour la morphologie de surface et nous avons trouvé un seuil de température de 200°C au dessus duquel les gouttes disparaissent pendant la croissance de Co. La première méthode semble plus adaptée à la réalisation de nanostructures magnétiques. Le temps et la température de recuit peuvent être variés tout en préservant la morphologie de la goutte, à condition que le recuit soit arrêté dès que le cobalt autour des gouttes est converti en silicide. Même si la structure des gouttes recouvertes de Co n’a pu être résolue, des mesures magnétiques macroscopiques ont été réalisées sur les gouttes Co-Au-Si formées.

3.3.3.2 Etude du magnétisme des nanostructures

Des études de magnétisme ont été réalisées au Laboratory of Magnetism (Pologne) en effectuant des mesures par effet Kerr magnéto-optique (MOKE). Pour cela, un film de 15 MC d’or est déposé

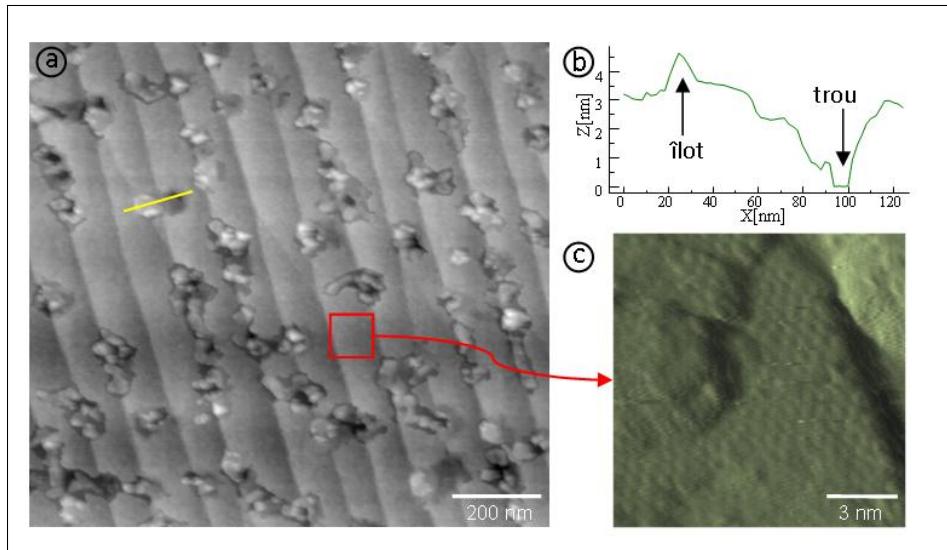


FIG. 3.11 – Images STM du système Au/Si(111) après dépôt de 10 MC de Co à 200°C : a)- apparition de trous à la place des gouttes, $U= -0,5\text{ V}$, $I= 0,5\text{ nA}$ b)- profil en Z mettant en évidence la profondeur du trou ainsi que la présence d'une protusion sur le bord du trou c)- image montrant la résolution atomique du siliciure de cobalt sur les terrasses après un recuit à 200°C, $U= -2\text{ V}$, $I= 0,2\text{ nA}$.

sur les échantillons pour servir de protection afin de réaliser ces études ex-situ. Les gouttes Au-Si (recouvertes par le film de Co) que nous avons élaborées ont un diamètre moyen de 70 nm. Ce substrat ainsi que le film de siliciure (formé par les îlots 2D) sont diamagnétiques, il est donc nécessaire de tenir compte de leur présence lors de l'exploitation des données. Pendant la mesure des échantillons, l'aimantation du substrat et du film de siliciure s'additionnent à celle des gouttes. L'aimantation des gouttes (FIG 3.12 courbe orange) est donc déduite de la mesure de l'aimantation globale par soustraction des contributions du substrat et du film de siliciure. Afin de disposer d'une mesure de référence, l'aimantation d'un substrat recouvert par un film de Co est mesurée (FIG 3.12 courbe bleue) [13]. Seul le substrat passivé par les gouttes présente un signal magnétique, après soustraction des contributions diamagnétiques du substrat et du film de siliciure. Ce résultat est une preuve solide de la fonctionnalisation chimique des gouttes par un dépôt de cobalt.

Par ailleurs, des mesures de magnétisme pour étudier l'influence de la température réalisées par AGFM (Alternating Gradient Force Magnetometry) ont été menées à l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF, Orsay) dans le cadre d'une collaboration avec notre groupe. Pour des dépôts à chaud de Co sur Au/Si(111), les mesures obtenues confirment les valeurs référencées dans la littérature [72, 73, 74], à savoir la quantité de cobalt convertie en siliciure de cobalt augmente en fonction de l'augmentation de la température. Par exemple, pour un dépôt de Co à RT, 4MC de Co sont converties en CoSi_2 alors que pour un dépôt de Co à 160°C, 12 MC sont converties en CoSi_2 . Les mesures de magnétisme concernant les recuits après le dépôt de cobalt confirment la présence

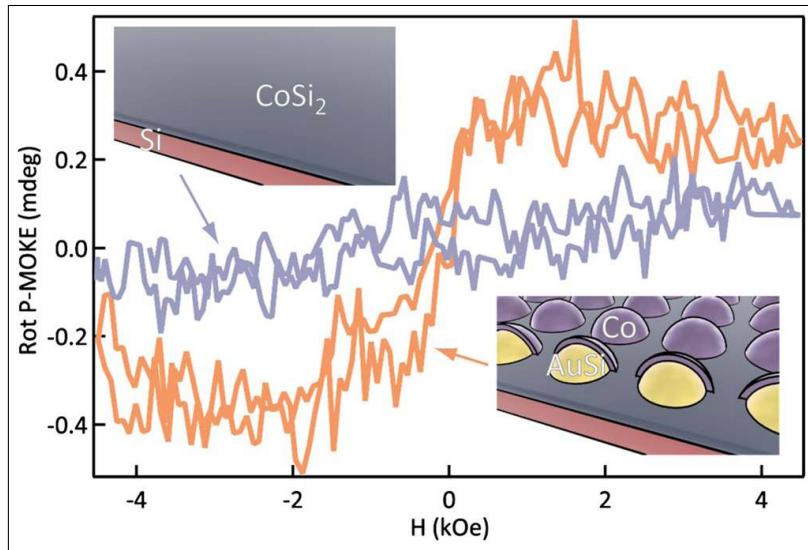


FIG. 3.12 – Courbes d’aimantation en géométrie polaire mesurées par effet Kerr magnéto-optique à RT après le dépôt de 3,6 MC de Co sur le substrat passivé par des gouttes Au-Si et sur un substrat de référence sans les gouttes. Seul le substrat passivé par les gouttes présente un signal magnétique, après soustraction des contributions diamagnétiques du substrat et du film de siliciure [13].

d’un signal magnétique provenant des îlots. En effet, en comparant les mesures de magnétisme d’un dépôt de 15MC de Co sur un substrat de Si puis recuit 2h à 230°C et sur un substrat de Si avec l’étape de passivation par un dépôt d’or puis recuit 15h à 230°C, la quantité de Co est largement plus importante dans le dernier cas [67]. Ainsi, le signal magnétique provient du cobalt déposé sur les îlots.

3.3.4 Conclusion

L’étude de la croissance du système Au/Si(111) a permis d’obtenir un réseau unidimensionnel d’îlots de taille monodisperse avec une densité de 2.10^{10} îlots.cm $^{-2}$. La présence d’îlots de siliciures riches en or permet une passivation locale vis-à-vis de la formation du siliciure de cobalt lors du dépôt de cobalt. Une fonctionnalisation de la surface peut alors être obtenue par un dépôt de cobalt, apportant un caractère magnétique aux îlots.

Les résultats obtenus par AFM et MOKE confirment l’éventualité d’îlots magnétiques à température ambiante après le dépôt de cobalt, la taille moyenne des îlots étant de 70 nm. De plus, pour des îlots plus petits (environ 20 nm), les mesures magnétiques à RT par AGFM après un dépôt de cobalt à 200°C mettent en avant un signal magnétique des îlots.

Au cours de la thèse, une nouvelle méthode employant les membranes d’alumine poreuses comme masque pour la fabrication de nano-objets a été développée. Dans ce procédé, il est possible de déposer une grande variété de matériaux sur différents substrats et la densité du réseau est parfaitement contrôlable en changeant le type de membrane d’alumine utilisée. Dans la suite de ce chapitre, nous

décrirons la fabrication d'un réseau de nanoparticules d'or par cette méthode. Dans ce cas, la densité du réseau dépendra uniquement du type de membrane utilisée.

3.4 Dépôts d'or sur Si(111) au travers d'une membrane d'alumine

3.4.1 Dispositifs expérimentaux

Deux dispositifs expérimentaux ont été mis au point pour déposer un matériau à travers une membrane d'alumine nanoporeuse sur un substrat de Si(111) préalablement nettoyé sous ultravide. Dans les deux cas, la membrane est approchée à une distance de quelques dizièmes de millimètre de la surface. Les avantages et les inconvénients de chacun des dispositifs seront discutés ci-dessous.

3.4.1.1 Membrane à distance variable du substrat

Le premier système élaboré est constitué d'une raquette Omicron sur laquelle est fixé un porte-membrane rectangulaire (FIG 3.13). Un morceau de masque en alumine est collé avec de la laque d'argent sur la pièce rectangulaire. La raquette, facilement manipulable sous ultravide, est mise en place sur un bras manipulateur muni d'une rotation sur son axe et permettant de se déplacer suivant les trois axes (x, y et z).

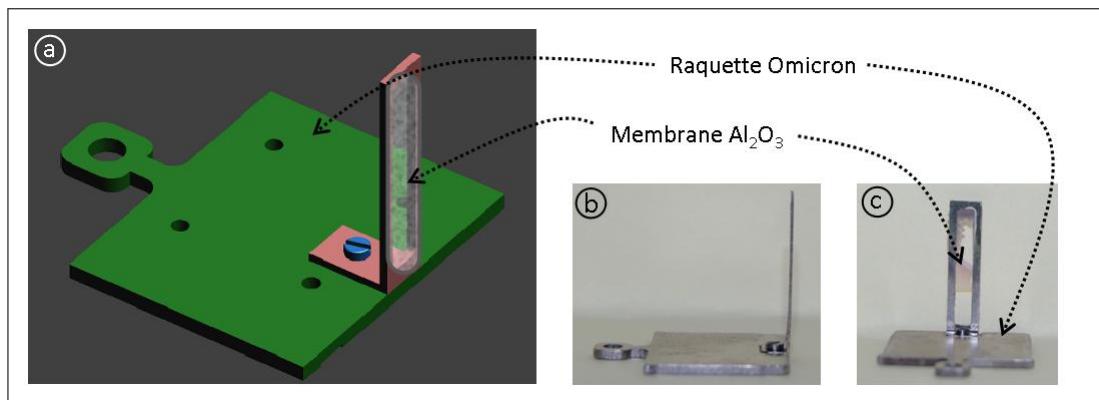


FIG. 3.13 – a)- Schéma représentant un "porte-membrane" permettant d'évaporer à travers le masque d'alumine (atelier micro-mécanique du CINaM par Brice Detailleur). Photos du système réalisé : b)- vue de profil c)- vue de face

Grâce au manipulateur, la membrane est approchée près de l'échantillon (< 1 mm). Bien que cette méthode ait fonctionné plusieurs fois, elle est très sensible aux vibrations mécaniques environnantes car le porte-membrane est découpé du porte-échantillon. Ainsi nous avons conçu un autre dispositif, cette fois-ci solidaire de l'échantillon pour palier aux problèmes liés aux vibrations.

3.4.1.2 Membrane à distance fixe du substrat

Le dispositif développé est directement placé sur le porte-échantillon par un système de glissière. De cette manière, la membrane collée à la laque d'argent est à distance fixe de l'échantillon ($< 1 \text{ mm}$) et les dépôts sont parfaitement reproductibles. Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.14, ce système est un peu plus complexe que le précédent et est plus difficile à manipuler sous ultravide. Quand il n'est pas utilisé, le porte-membrane (FIG 3.14) est placé sur une raquette Omicron équipée du même système de glissière.

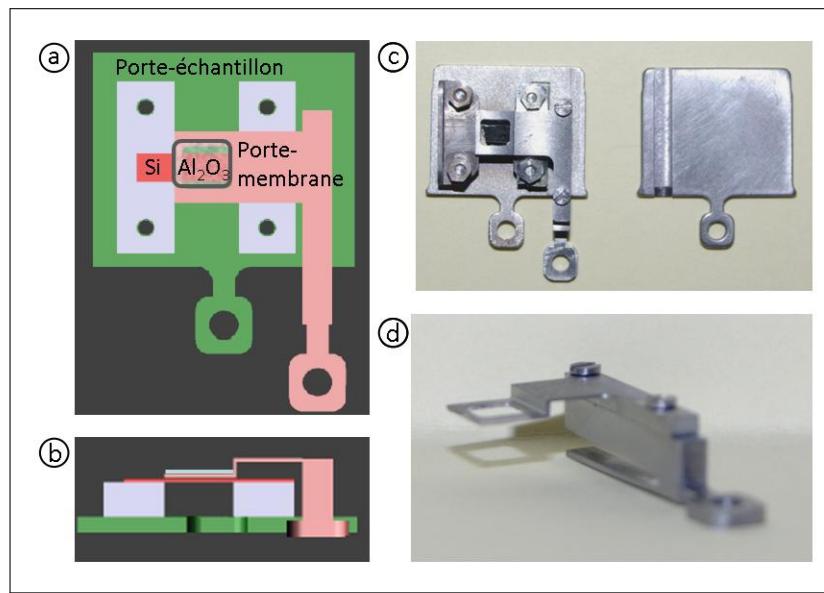


FIG. 3.14 – Schémas représentant un "porte-membrane" permettant d'évaporer à travers le masque d'alumine à distance fixe de l'échantillon (atelier micro-mécanique du CINaM par Brice Detailleur) : a)- vue de face b)- vue de côté. Photos du système réalisé : b)- vue de face c)- vue de côté

Comme le porte-membrane est solidaire du porte-échantillon, tous deux disposés sur un manipulateur rotatif, il est possible d'utiliser tous les évaporateurs orientés sur le manipulateur.

Les réseaux de plots d'or présentés dans la suite ont été obtenus par ces deux méthodes.

3.4.2 Etude du dépôt d'or par STM

Une membrane d'alumine est approchée à une distance d'environ 1mm du substrat de Si(111) préalablement nettoyé. Cette membrane de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur présente des pores dont le diamètre est de 180 nm avec une distance interpore de 500 nm. La couche barrière de la membrane d'épaisseur 180 nm a été dissoute dans une solution de H_3PO_4 à 45°C pendant 45 min (vitesse de dissolution de l'ordre de $4 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$) afin d'obtenir une membrane ouverte de part et d'autre. Le diamètre moyen

des pores observés par TEM (FIG 3.15) est de 157 nm avec une faible dispersion de taille de l'ordre de 16 %.

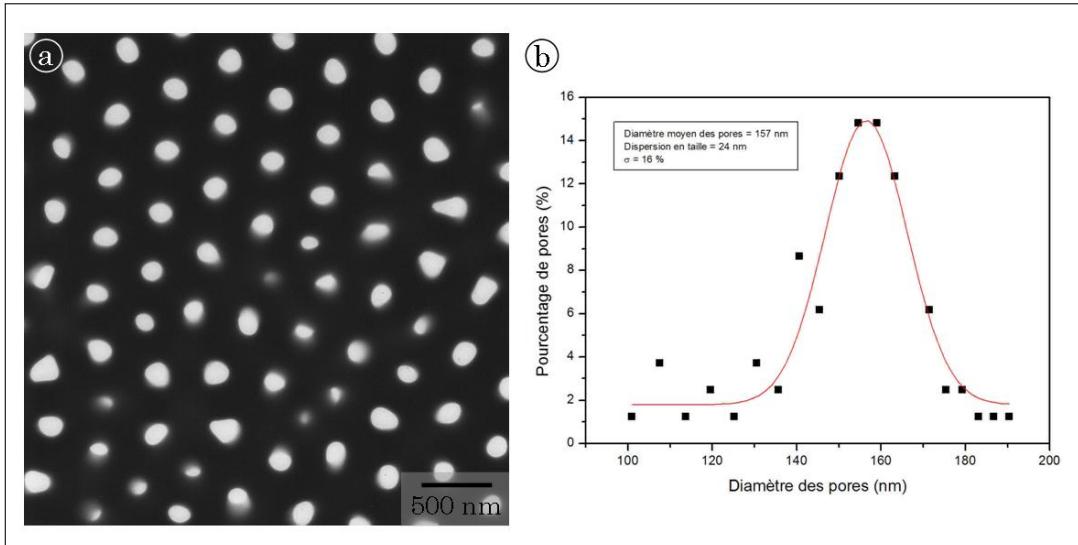


FIG. 3.15 – a)- Image TEM d'une membrane d'alumine ($\phi_{pore\text{ théorique}} = 180 \text{ nm}$) ouverte des deux côtés b)- Distribution de la taille des diamètres des pores pour des membranes ouvertes réalisée à partir d'une étude sur l'aire occupée par les pores. Cette aire est ensuite ramenée à l'aire d'un disque, puis à son diamètre. Statistique effectuée sur une population de 200 pores où σ représente la largeur à mi-hauteur ramenée en %

Par ailleurs, le diamètre est déterminé à partir du calcul de l'aire moyenne occupée par les pores. On émet alors l'hypothèse que ces pores sont circulaires et on peut ainsi obtenir le diamètre moyen :

$$\langle \text{Aire} \rangle = \pi * \langle r^2 \rangle \quad (3.2)$$

$$Ainsi \langle \phi \rangle = 157 \text{ nm} \quad (3.3)$$

Avec :

- $\langle \text{Aire} \rangle$ l'aire moyenne occupée par les pores.
- $\langle r^2 \rangle$ la moyenne des rayons des pores au carré.
- $\langle \phi \rangle$ le diamètre moyen des pores.

Le diamètre de pore constaté par TEM est sensiblement inférieur à celui attendu (180 nm). Ceci peut s'expliquer par une faible perte de la verticalité du pore en fonction de l'épaisseur de la membrane. On peut donc imaginer que le faisceau d'électrons qui traversent les pores en TEM sera

comparable au flux d'atomes traversant la membrane.

Ensuite une cellule d'évaporation placée perpendiculairement à la membrane d'alumine permet d'évaporer directement à travers celle-ci sur le substrat de silicium. Après un dépôt de 15 MC d'or à température ambiante, on observe par STM la formation de disques sur toute la surface de l'échantillon qui avait été masquée par la membrane (FIG 3.16.a). Ces îlots sont plats et organisés suivant le réseau hexagonal de la membrane.

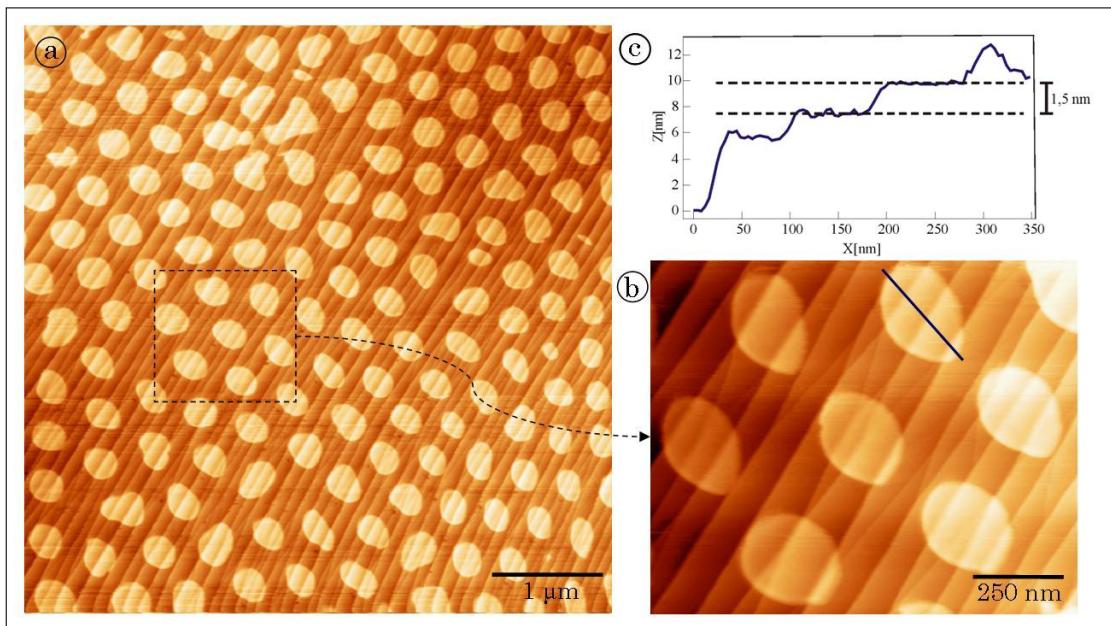


FIG. 3.16 – a)- Image STM en mode courant constant ($I= 1 \text{ nA}$, $U= -2 \text{ V}$) d'un dépôt de 15 MC d'Au sur Si(111) à travers une membrane d'alumine ($\phi_{\text{pore}} = 180 \text{ nm}$) b)- Zoom mettant en évidence la conservation de la morphologie de la surface après le dépôt c)- Profil en Z d'un îlot d'Au, hauteur des paquets de marches = 1,5 nm

La densité d'îlots mesurée à partir d'une image STM ($0,63 \cdot 10^9 \text{ particules.cm}^{-2}$) est identique à la densité de pores de la membrane montrant qu'aucune particule supplémentaire n'est formée sur la surface de l'échantillon. Les plots, de forme circulaire, adoptent parfaitement la forme des pores de la membrane en transférant leur motif. On peut donc imaginer changer l'arrangement des îlots en modifiant la structure de la membrane (forme des pores) [51]. La forme très inhomogène de certains plots est uniquement due à la forme du pore et non à la croissance de l'ilot. En plus de conserver le motif de la membrane, l'îlot adopte parfaitement la morphologie du substrat (FIG 3.16.b). Un profil en Z sur un îlot (FIG 3.16.c) permet de retrouver la même topographie de la surface telle que la hauteur des paquets de marches du substrat de Si(111). La hauteur des îlots de 3,5 nm est identique pour tous les îlots présents sur la surface. Cette hauteur mesurée en STM pourrait correspondre à

un empilement de plans (111) de l'or dont la distance inter-plan est de 2,35 Å.

Par ailleurs, la propreté du substrat est conservée après le dépôt d'or puisque la reconstruction (7 × 7) du Si(111) est toujours observable par STM entre les îlots. Le diamètre moyen des îlots observés par STM (FIG 3.17) est de $253 \text{ nm} \pm 48 \text{ nm}$ avec une faible dispersion de taille de l'ordre de 19 %. La dispersion en taille est sensiblement identique à celle de la membrane ($\sigma = 16 \%$), ce qui est en accord avec la bonne conservation de la morphologie de la membrane. Le diamètre moyen des îlots de 253 nm est quant à lui fortement élargi par rapport au diamètre moyen des pores de la membrane (157 nm). L'élargissement des plots peut s'expliquer essentiellement par une distance non nulle entre la membrane d'alumine et le substrat de silicium.

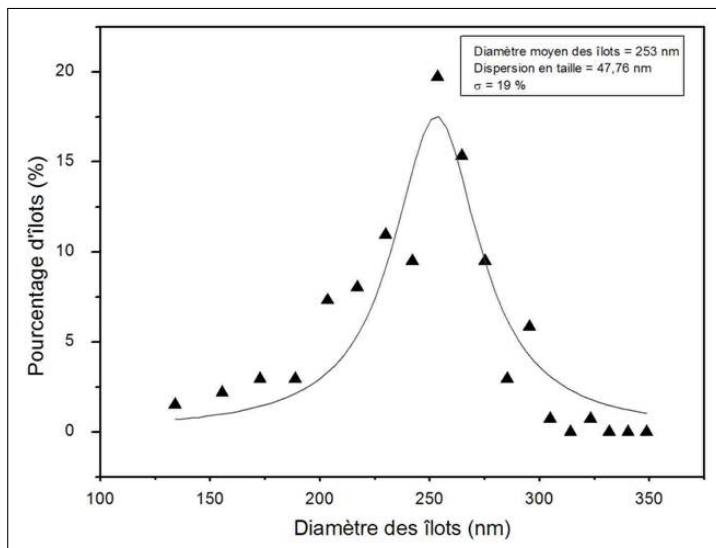


FIG. 3.17 – Distribution de la taille des îlots obtenus après un dépôt de 15 MC d'Au sur Si(111) à travers une membrane d'alumine à partir d'une étude sur l'aire occupée par les îlots. Cette aire est ensuite ramenée à l'aire d'un disque, puis à son diamètre. Statistique effectuée sur une population de 200 îlots.

Il est intéressant de savoir si la morphologie du réseau est modifiée pour des quantités de matière déposées moins importantes. Après un dépôt de 2 MC à température ambiante (FIG 3.18.a), un réseau identique à celui obtenu après un dépôt de 15 MC est observé. La hauteur des îlots de 0,5 nm est en accord avec la quantité de matière déposée. Le diamètre moyen des îlots mesuré à partir d'images STM (FIG 3.18.b) est de $252 \pm 46 \text{ nm}$ soit une dispersion en taille de 18 %. Etant donné que la même taille de plots est observée en déposant moins de matière, on peut penser que la diffusion ne peut pas être à l'origine de l'élargissement des plots. Mais pour exclure définitivement le phénomène de diffusion, des dépôts à basse température doivent être réalisés.

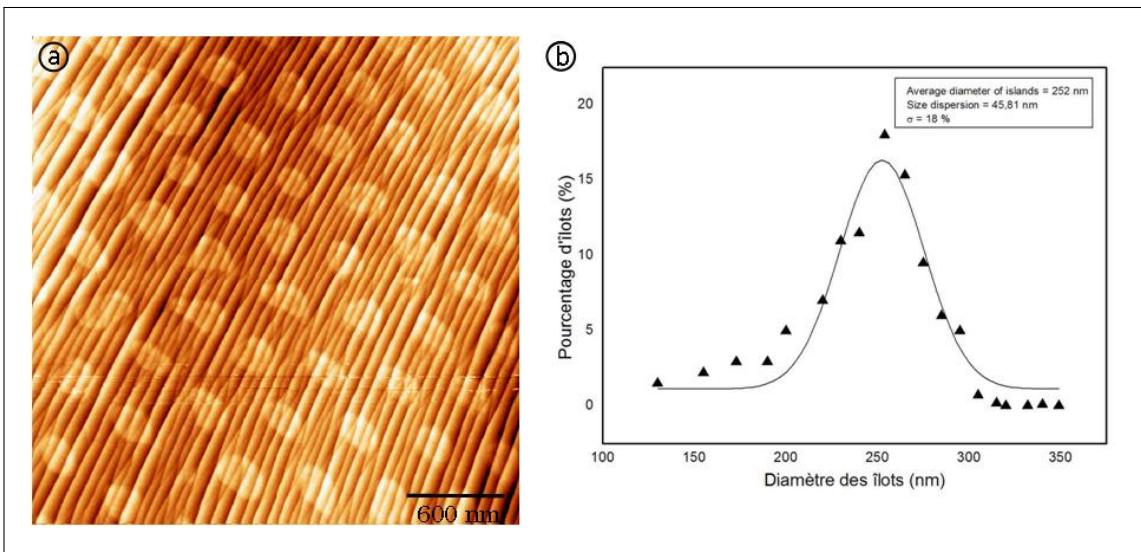


FIG. 3.18 – a)- *Image STM en mode courant constant ($I= 1 \text{ nA}$, $U= -2 \text{ V}$) d'un dépôt de 2 MC d'Au sur Si(111) à travers une membrane d'alumine ($\phi_{\text{pore}} = 180 \text{ nm}$) b)- Distribution de la taille des îlots obtenus après un dépôt de 2 MC d'Au sur Si(111) à travers une membrane d'alumine ($\phi_{\text{pore}} = 180 \text{ nm}$) à partir d'une étude sur l'aire occupée par les îlots. Cette aire est ensuite ramenée à l'aire d'un disque, puis à son diamètre. Statistique effectuée sur une population de 100 îlots .*

L'ensemble de ces résultats montre que pour un taux de recouvrement supérieur à 2MC d'or, un réseau organisé d'îlots d'Au est créé en évaporant à travers un masque en alumine.

3.4.3 Stabilité thermique des îlots d'Au

L'influence de la température de recuit sur les îlots d'or est présentée sur les figures 3.19 à 3.21. La stabilité thermique du réseau est étudiée à partir d'îlots d'or formés sur la surface du Si(111) à température ambiante après un dépôt de 2MC d'or à travers un masque en alumine. Par la suite, l'échantillon est recuit à différentes températures pendant 30 minutes.

Après un recuit à 200°C pendant 30 minutes, le diamètre moyen des plots reste inchangé (FIG 3.19.a). Cependant, la morphologie de surface des plots d'Au a fortement changé, on observe la formation d'un îlot 3D d'une hauteur moyenne de 4 nm localisé sur le bord de chaque plot, le long d'un paquet de marches (FIG 3.19.b). Une succession de couches 2D empilées s'est également formée sur l'aire occupée auparavant par le plot avant le recuit. Une reconstruction de surface est observable sur la totalité de la surface occupée par les couches 2D.

Une étude approfondie sur la formation de ces couches 2D permet de proposer un modèle sur la reconstruction observée en STM. Un profil en Z présenté sur la figure 3.20.c montre que les couches 2D ont une hauteur moyenne de 0,3 nm. La structure observée à l'échelle atomique décrit un réseau

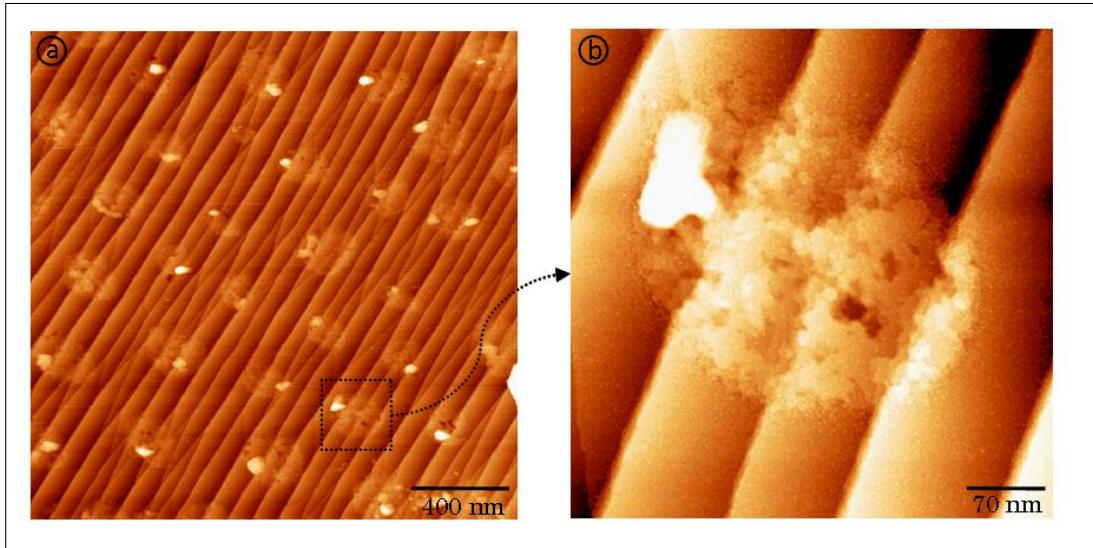


FIG. 3.19 – a)- Image STM en mode courant constant ($I= 1 \text{ nA}$, $U= -2 \text{ V}$) d'un dépôt de 2 MC d'Au sur Si(111) à travers une membrane d'alumine ($\phi_{\text{pore}} = 180 \text{ nm}$) recuit à 200°C pendant 30 minutes b)- Image STM en mode courant constant ($I= 1 \text{ nA}$, $U= -2 \text{ V}$) d'un plot après un recuit à 200°C mettant en évidence la formation d'un îlot 3D et de couches 2D.

rectangulaire ayant un paramètre de maille de $0,3 \text{ nm} \times 0,6 \text{ nm}$. Pour faire quelques remarques sur la précision de la mesure, le calibrage du STM est vérifié par la reconstruction (7×7) du Si(111) présente entre les plots d'or. Dans ce cas, l'incertitude constatée n'excède pas $\pm 10\%$ et le réseau mesuré est alors de $(0,30 \pm 0,03) \text{ nm} \times (0,60 \pm 0,06) \text{ nm}$. La valeur de ce réseau ne correspond à aucune reconstruction Au-Si (5×2 , $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, 6×6 , etc) observés habituellement sur la couche 2D. On peut expliquer la reconstruction observée en STM par un phénomène de moiré. Pour cela, on peut proposer un modèle simple décrit sur la figure FIG 3.20.d et e) suggérant la formation d'un moiré en décalant deux reconstructions Au-Si ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$). Le modèle proposé correspond à une succession de couches présentant la reconstruction Au-Si ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) décalées de la moitié de la maille atomique suivant l'axe x. De plus, la hauteur des couches de $0,3 \text{ nm}$ est en parfait accord avec la hauteur des îlots 2D ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) formés. Ce moiré est tout à fait superposable à la structure observée en STM.

Pour une température de recuit de 300°C pendant 30 minutes, le réseau organisé d'îlots d'Au n'est plus visible. De gros îlots 3D d'une hauteur moyenne de 8 nm sont dispersés le long des paquets de marches avec une densité plus faible de $0,33.10^9 \text{ particules.cm}^{-2}$. Il n'est pas possible d'estimer la quantité de matière contenue dans les îlots étant donné qu'à cette température les îlots sont composés de siliciures d'or (cf tableau en annexe). Par contre, comme nous l'avons vu dans l'étude du système Au/Si(111), à 300°C aucune désorption n'est observée. Ainsi, la diminution de la densité de plots d'Au et l'augmentation de la taille des particules peut s'expliquer par de la coalescence.

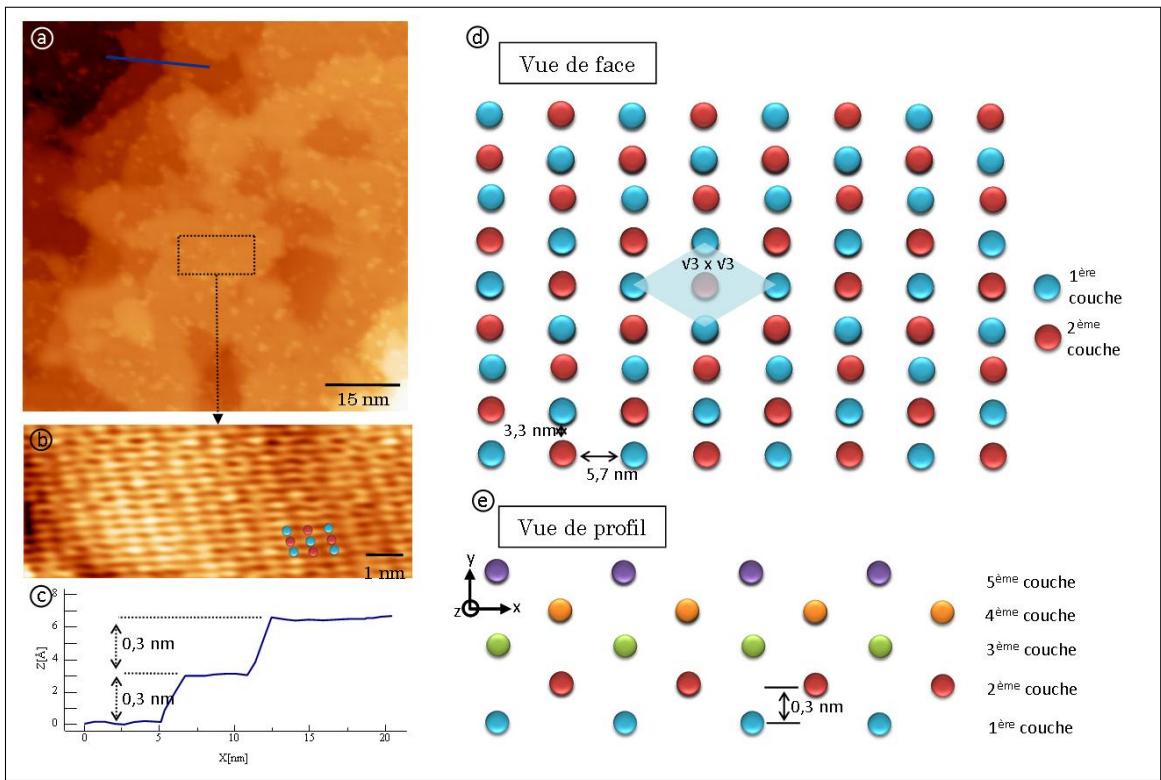


FIG. 3.20 – a) Image STM d'un zoom montrant la succession de couches 2D après un recuit à 200° C b)- Zoom sur une couche 2D montrant la formation d'une reconstruction de surface c)- Profil en Z correspondant au trait bleu. Schémas représentant un modèle expliquant la formation de la reconstruction observée par STM : d)- vue de face e)- vue de profil.

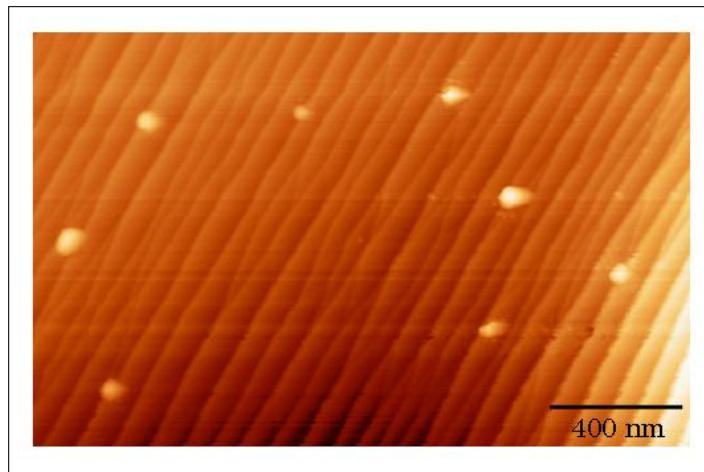


FIG. 3.21 – Image STM en mode courant constant ($I= 1 \text{ nA}$, $U= -2 \text{ V}$) d'un dépôt de 2 MC d'Au sur Si(111) à travers une membrane d'alumine ($\phi_{\text{pore}} = 180 \text{ nm}$) recuit à 300° C pendant 30 minutes.

3.4.4 Résultats préliminaires sur le dépôt de Co

Pour apporter un caractère magnétique au réseau de plots d'or obtenu après un dépôt de 2 MC d'Au sur Si(111) à travers une membrane d'alumine, un dépôt de 10 MC de Co à température ambiante est réalisé sur toute la surface de l'échantillon. Celui-ci est enfin recouvert par une fine couche d'or pour empêcher son oxydation pour les études de magnétisme ex-situ. La figure 3.22 présente une telle fonctionnalisation du réseau de plots d'or.

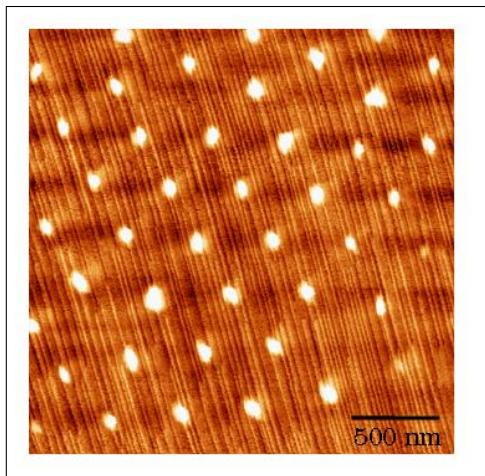


FIG. 3.22 – Image STM en mode courant constant ($I= 1 \text{ nA}$, $U= -2 \text{ V}$) d'un dépôt de 2 MC d'Au sur Si(111) à travers une membrane d'alumine ($\phi_{pore} = 180 \text{ nm}$) suivi d'un dépôt de 10 MC de Co à RT pour rendre les îlots magnétiques. L'échantillon est enfin recouvert par une couche d'or pour empêcher son oxydation pour les études de magnétisme ex-situ.

Dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du Professeur Christian Teichert (Montanuniversität Leoben, Autriche), des mesures magnétiques par MFM (Microscope à Force Magnétique) sont actuellement en cours.

3.4.5 Conclusion sur les dépôts à travers une membrane

Nos premières études par STM montre la formation d'un réseau organisé d'îlots d'Au obtenus par un dépôt d'atomes d'or à travers un masque en alumine sur un substrat de silicium à température ambiante. Le point le plus important qui se dégage de cette étude est que les îlots observés adoptent parfaitement la morphologie de la membrane. Pour répondre à notre problématique, nous avons démontré la propreté de notre technique, vérifiable par l'observation de la reconstruction (7×7) du Si(111) entre les plots d'or après retrait du masque en alumine. Par ailleurs, nous avons montré la stabilité thermique de nos plots jusqu'à 200° C. A partir de cette température, un îlot

3D se forme autour de chaque plot formé par des couches 2D présentant un moiré. Ces observations sont en accord avec les études menées sur le système Au/Si(111). Au-delà de 300° C, le réseau est perdu laissant place à la formation d'îlots plus gros et non organisés réduisant de ce fait la densité.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la réalisation d'un réseau organisé d'îlots d'or sur Si(111) par deux approches.

La première utilise la croissance auto-organisée d'îlots d'Au sur du Si(111). Dans ce cas, la surface vicinale du Si(111) favorise la croissance d'un réseau unidimensionnel de nanostructures le long des bords de marche avec une densité de 2.10^{10} particules.cm $^{-2}$. Les îlots en silicium d'or ainsi formés permettent de passiver localement le substrat de silicium. La surface peut alors être fonctionnalisée par un dépôt de cobalt pour apporter un caractère magnétique aux îlots. Il est possible d'obtenir une plus grande densité de particules magnétiques (1.10^{10} particules.cm $^{-2}$) par la croissance auto-organisée en utilisant un substrat présentant un réseau de défauts dont la maille est plus petite [12]. Cependant, cette méthode est dépendante de l'interaction entre le matériau déposé et les propriétés intrinsèques du substrat.

C'est pourquoi une seconde approche pour passer et fonctionnaliser les surfaces de silicium est d'utiliser les membranes d'alumine poreuses comme masque pour le dépôt d'or. Par cette méthode, il est possible d'obtenir un réseau organisé d'îlots d'or conservant la morphologie de la membrane avec une densité de $0,41.10^9$ particules.cm $^{-2}$. L'étude de ce réseau est préalable à sa fonctionnalisation par un dépôt de cobalt. Cependant, la densité de ce réseau n'atteint pas la densité obtenue par la croissance auto-organisée. Mais il est envisageable d'augmenter la densité du réseau en utilisant des membranes d'alumine avec un réseau de pores plus dense ($4,1.10^{10}$ pores.cm $^{-2}$). Dans ce cas, la densité qui peut être atteinte est équivalente à la densité du réseau 1D d'îlots d'or sur une surface vicinale. Nous avons ensuite fonctionnalisé ce réseau de plots par un dépôt de cobalt pour apporter un caractère magnétique aux plots.

Le chapitre suivant s'intéresse à l'étude de la croissance d'or dans les pores d'une membrane d'alumine. Cette étude est préliminaire à la compréhension de la formation ou non des alliages et notamment les siliciures d'or obtenus dans le cas de l'auto-organisation pour lesquels nous souhaiterions déterminer les mécanismes de formation.

CHAPITRE 4

Utilisation des membranes d'alumine comme nanoréservoirs

L'approche mise en oeuvre au sein du groupe consiste à utiliser les membranes d'alumine nanoporeuses comme nanoréservoirs. La couche barrière formée au fond de la membrane dont l'épaisseur est environ égale au diamètre des pores est amincie à 10 nm par voie chimique. Les pores de la membrane sont alors transparents aux électrons facilitant l'observation en TEM. Ce nouveau support d'analyse et d'observation TEM permet d'avoir accès à de nombreuses informations sur les nano-objets élaborés dans les pores (morphologie, structure, taille des nano-objets, ...).

Dans ce chapitre, nous présenterons une étude réalisée sur des particules d'or confinées dans les pores d'une membrane d'alumine ($\phi_{pore} = 180 \text{ nm}$). Ce système de membrane donne accès à la morphologie des nanoparticules, qui se révèlent être cristallines, selon plusieurs directions cristallographiques. Il a par ailleurs été possible de réaliser des études de recuits in-situ en température (RT à 1000°C) au LEM (Laboratoire d'Etude des Microstructures, Châtillon) à l'ONERA dans un TEM équipé d'un système permettant de chauffer nos échantillons.

De plus, un procédé permettant de fermer localement les pores de la membrane par une fine couche de carbone deposée par FIBID (Focused ion beam induced deposition) a été mis en place. Cette couche autosupportée sur la membrane ne remplit pas les pores, et l'observation des nanoparticules d'or est toujours possible.

Enfin, nous avons étendu le champ d'analyse à d'autres matériaux tels que cobalt et silicium. Les résultats obtenus avec ces matériaux seront brièvement présentés à la fin de ce chapitre.

4.1 Etude de la croissance d'or dans les pores d'une membrane d'alumine

Dans le cadre de cette étude, les échantillons ont été préparés sous ultra-vide par dépôts successifs d'atomes d'or dans une membrane d'alumine amorphe de diamètre de pore $\phi_{thorique} = 180\text{ nm}$ à température ambiante. Ces échantillons ont ensuite été caractérisés par TEM. La figure 4.1 présente trois images TEM correspondant à différentes quantités de matière déposée ainsi que l'évolution de la densité de particules en fonction du taux de recouvrement en or. Cette statistique a été effectuée sur une population de 100 pores pour chaque quantité de matière déposée.

On constate que pour de faibles quantités de matière déposée (FIG 4.1.a), nous avons la formation de petites particules (diamètre moyen des particules = $2,09\text{ nm}$) d'or distribuées aléatoirement sur la surface. Lorsqu'on augmente la quantité de matière déposée, la densité de particules augmente fortement jusqu'à atteindre une densité maximale observée d'après les images TEM de $5,2 \cdot 10^{12}\text{ particules.cm}^{-2}$ ($1,4\text{ MC}$). Au-dessus de $1,4\text{ MC}$ et jusqu'à $2,6\text{ MC}$, la densité de particules reste constante sur la surface et la taille moyenne des îlots augmente (FIG 4.1.b). Pour de plus grandes quantités de matière déposée ($> 2,6\text{ MC}$) on observe une diminution de la densité de particules due à la coalescence statique des agrégats (FIG 4.1.c).

4.1.1 Mécanisme de nucléation et de croissance

Dans notre situation, c'est-à-dire la croissance de l'or sur l'alumine, on observe dès les premiers stades de la croissance la formation de petites particules 3D. Il s'agit donc d'un mode de croissance de type Volmer-Weber. Cette déduction était parfaitement prévisible puisque ce mode est couramment observé si un métal est déposé sur un oxyde.

En s'intéressant à des quantités de matière déposée inférieures à 3 MC , on cherche à trouver les mécanismes qui régissent la nucléation et la croissance de l'or sur le fond d'un pore de la membrane d'alumine. D'après la courbe présentée sur la figure 4.1.d, on distingue clairement deux régimes. Une première phase de nucléation rapide ($0 < \tau < 1,5\text{ MC}$) est observée se traduisant par une forte augmentation de la densité de particules sur la surface même pour de faibles quantités de matière déposée. Puis on reconnaît une phase de croissance ($1,5 < \tau < 2,8\text{ MC}$) caractérisée par un plateau (densité de particules constante = $5,2 \cdot 10^{12}\text{ particules.cm}^{-2}$) correspondant à une occupation de certains sites spécifiques de la surface.

Afin de vérifier le type de mécanisme considéré dans notre étude, la densité des particules d'or est ajustée à la fonction :

$$n(t) = n_s * \tanh\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad (4.1)$$

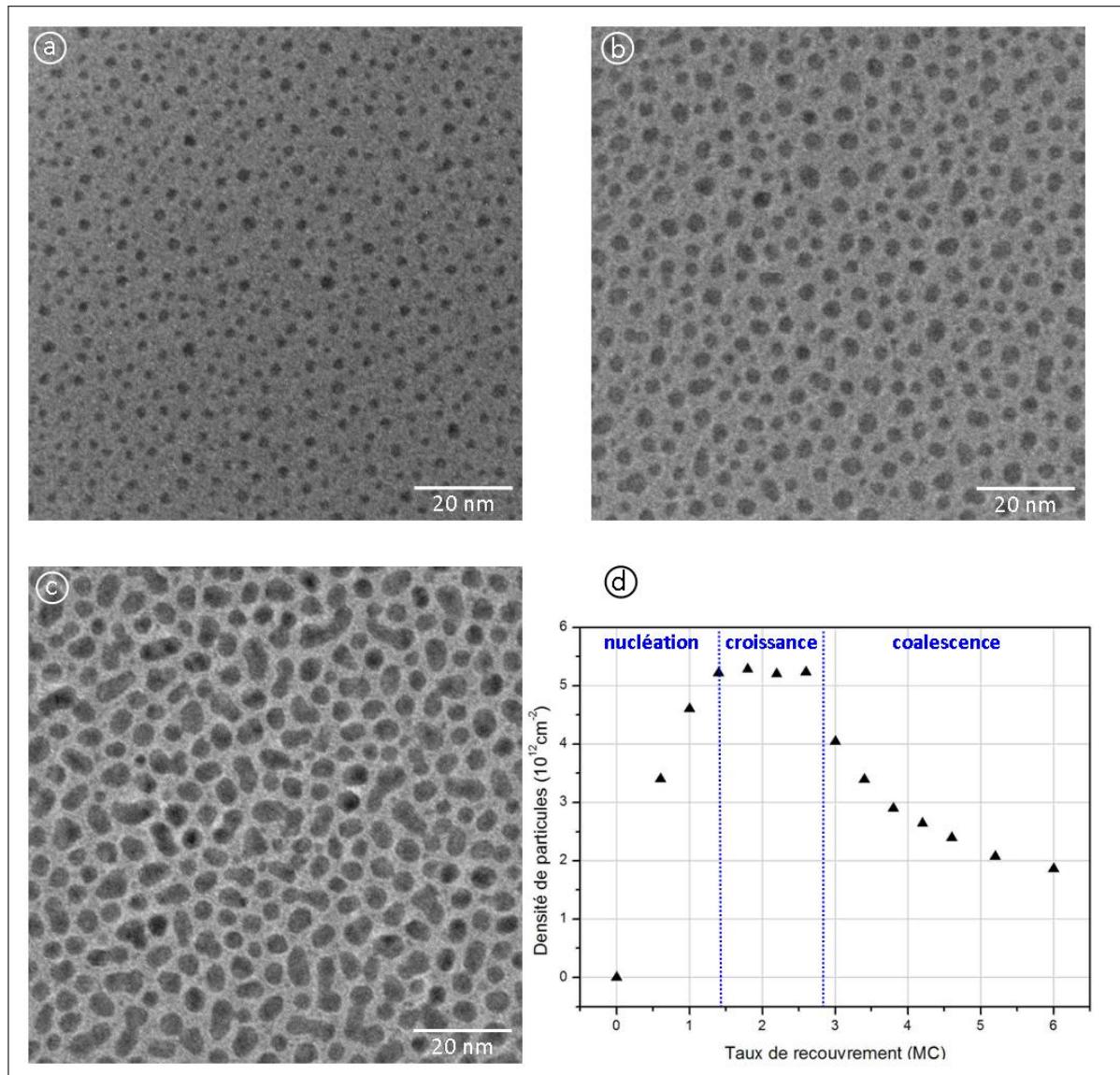


FIG. 4.1 – Images TEM d'un dépôt d'or à RT dans un pore de membrane d'alumine correspondant à une quantité de matière : a)- 1 MC b)- 2,2 MC c)- 4,6 MC d)- Evolution de la densité de particules d'or en fonction de la quantité de matière déposée. Statistique effectuée sur une population de 20 pores en chaque point.

Cette fonction décrite par Robinson et Robins modélise la nucléation hétérogène aléatoire (haute température : $> 300^{\circ}\text{C}$ et basse température : $< 125^{\circ}\text{C}$) d'Au sur NaCl et KBr [75]. Dans notre cas, n_s représente la saturation en densité de particules (ici $n_s = 5,2 \cdot 10^{12} \text{ particules.cm}^{-2}$), t est le temps de dépôt, et τ est un paramètre qui dépend de la température du substrat et du flux d'atomes d'or. La courbe bleue sur la figure 4.2 reproduit parfaitement nos données expérimentales. Par conséquent, nous pouvons supposer que nous décrivons un mécanisme de nucléation hétérogène. Cependant, pour confirmer cette hypothèse, il serait intéressant de faire des études de nucléation et de croissance pour différentes températures (hautes et basses températures) à un taux de recouvrement constant pour décrire clairement le mécanisme de nucléation de l'or sur l'alumine.

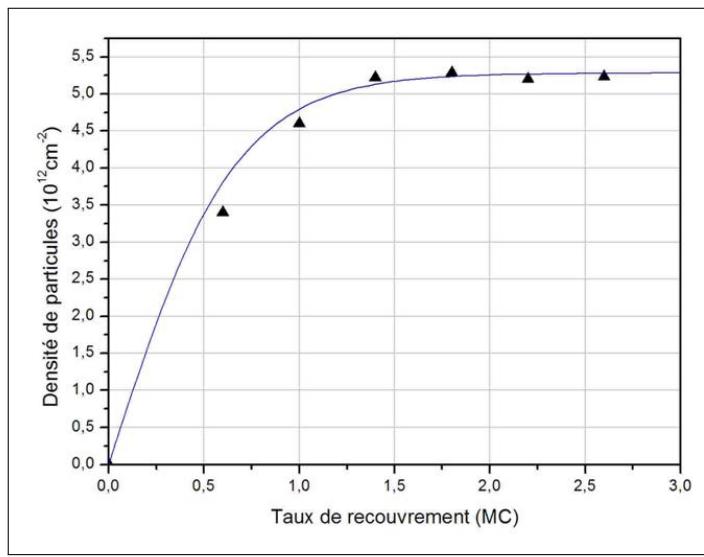


FIG. 4.2 – *Evolution de la densité des particules d'or dans un pore de membrane d'alumine en fonction du temps de dépôt. Les triangles correspondent à des mesures expérimentales et la courbe bleue représente un fit de l'équation de Robins et Robinson mettant en évidence une nucléation hétérogène.*

Par ailleurs, dans le régime de nucléation ($0 < \tau < 1,5\text{MC}$) la distribution de taille des particules est très inhomogène (FIG 4.3.a). Le diamètre moyen des îlots observés pour un dépôt de 1 MC d'or est de 2,1 nm avec une dispersion de taille de 43 %. L'inhomogénéité de la taille des particules s'explique par la formation de germes dans la phase de nucléation. Par contre, pour un dépôt de 2,2 MC, soit dans le régime de croissance, la taille des particules est plus homogène (FIG 4.3.b). Dans ce cas, le diamètre moyen des particules est de 3 nm avec une dispersion en taille de 34 %. Dans la phase de croissance, tous les germes formés pendant la nucéation croissent et le diamètre moyen des particules augmente de manière homogène en fonction de la quantité de matière déposée.

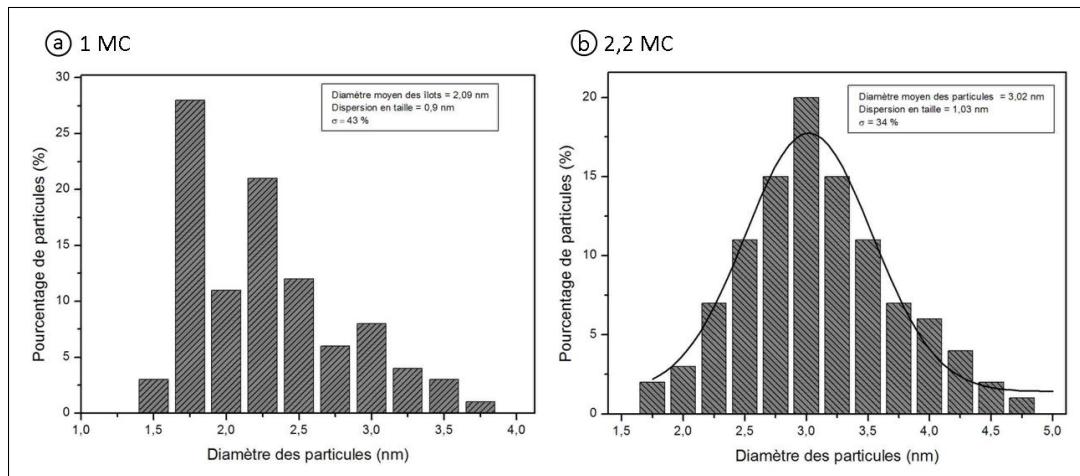


FIG. 4.3 – Distribution de taille des particules d’Au dans une membrane d’alumine ($\phi_{pore} = 180 \text{ nm}$) à partir d’une étude sur l’aire occupée par les particules. Cette aire est ensuite ramenée à l’aire d’un disque, puis à son diamètre. Statistique effectuée sur une population de 200 particules où σ représente la largeur à mi-hauteur a)- pour un dépôt de 1 MC d’or b)- pour un dépôt de 2,2 MC d’or.

4.1.2 Coalescence des particules d’or

Comme nous l’avons vu précédemment, pour des quantités de matière déposée supérieures à 2,6 MC, on observe une diminution de la densité de particules due à la coalescence statique des particules. Dans la phase de coalescence, la taille et la forme des particules se modifient considérablement (FIG 4.4.a). Les particules qui avaient une forme sphérique pendant la croissance s’alongent, conséquence de l’agrégation de plusieurs particules.

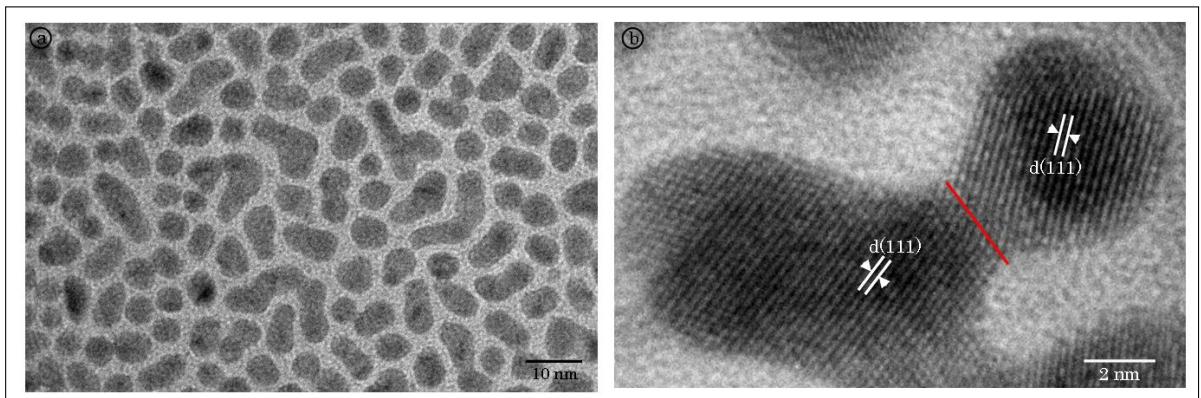


FIG. 4.4 – Images TEM d’un dépôt de 4,6 MC d’or à RT dans un pore de membrane d’alumine : a)- Vue d’ensemble des particules mettant en évidence leur forme et leur taille b)- Coalescence de deux particules d’or, formation d’un cou entre les deux particules montré par un trait rouge.

Un exemple de la coalescence de nanoparticules d'or est montré sur la figure 4.4.b pour un dépôt de 4,6 MC d'Au. On observe la formation d'un "cou" entre deux particules adjacentes. Ces deux particules qui présentent les plans (111) de l'or coalescent pour former une particule allongée.

4.2 Influence de la température

L'étude en température des particules d'or a été réalisée pour un dépôt de 5 MC d'or à température ambiante dans les pores de la membrane d'alumine (FIG 4.5.a). Pour cette quantité de matière, la densité de particules mesurée est de $1,8 \cdot 10^{12}$ particules.cm $^{-2}$. Par la suite, on effectue différents recuits successifs à différentes températures (300°C , 400°C , 500°C et 600°C) pendant 30 minutes chacun. Cependant, la grille TEM dans laquelle est posée la membrane est chauffée par contact et il est difficile d'estimer précisément la température de chauffage de la membrane.

Pour les trois premiers recuits de 300°C à 500°C , la densité de particules évolue très peu (FIG 4.6) et la morphologie des particules ne se modifie pas. En revanche, après un recuit à 600°C , la densité de particules a considérablement diminué ($0,1 \cdot 10^{12}$ particules.cm $^{-2}$) en raison de la coalescence dynamique des particules comme cela est présenté sur la figure 4.5.b.

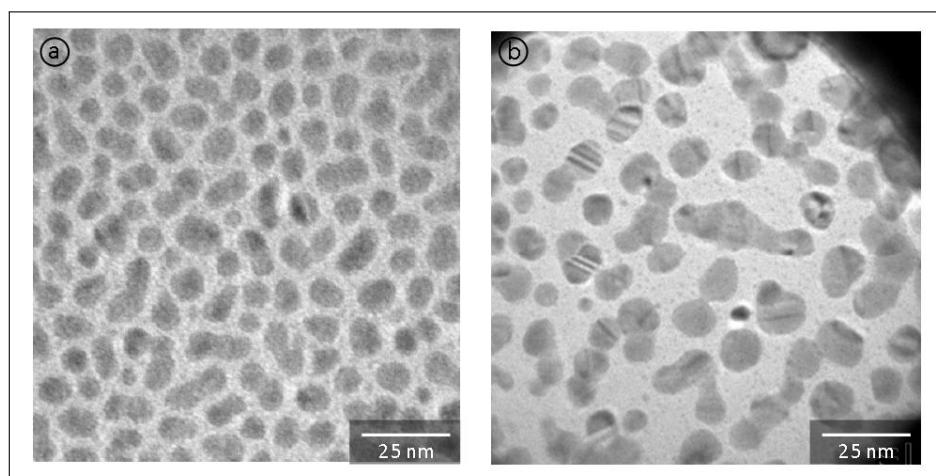


FIG. 4.5 – Images TEM d'un dépôt de 5 MC d'Au dans un pore de membrane d'alumine : a)- à RT b)- recuit à 600°C . Etude réalisée dans le TEM du CINaM.

Pour étudier plus en détail le phénomène de diffusion, nous avons réalisé des études en température à l'ONERA (au Laboratoire d'Etudes des Microstructures) dans un microscope électronique en transmission (Zeiss Libra 200 FE) équipé d'un système permettant de chauffer les échantillons *in situ* (RT à 1000°C). De la même manière, la mesure de la température n'est pas précise étant donné que cette mesure est faite sur la grille TEM et non directement sur la membrane. Pour autant, cette étude a permis de mettre en évidence le mécanisme de diffusion de notre système. L'échantillon est

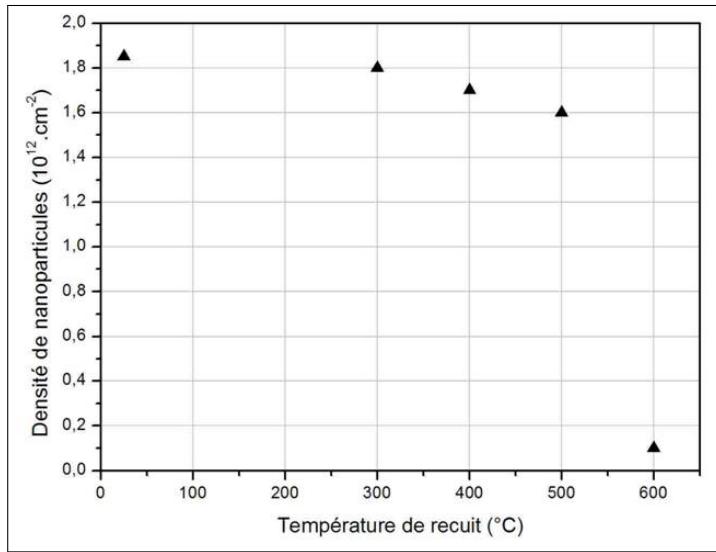


FIG. 4.6 – Evolution de la densité de particules d’or en fonction de la température de recuit pour un dépôt de 5 MC.

chauffé par paliers de 50° C puis stabilisé à 1000° C pendant 30 minutes pour faciliter l’imagerie. Il est néanmoins difficile d’imager à chaud, des problèmes liés à la dérive thermique rendent la prise d’image délicate d’autant que nous voulions imager dans le même pore pendant tout le chauffage.

Jusqu’à 550° C, aucune diffusion n’est observée (FIG 4.7.a). A partir de 600° C, les particules d’or diffusent (FIG 4.7.b) et la densité de particules diminue. Les grosses particules se développent au détriment des petites particules, en accord avec la littérature [76, 77].

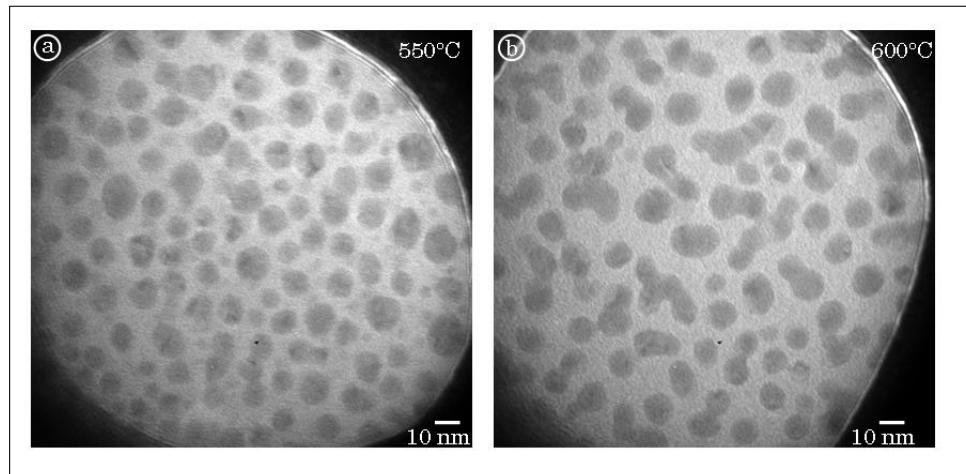


FIG. 4.7 – Images TEM d’un dépôt de 5 MC d’Au : a)- recuit *in-situ* à 550° C b)- recuit *in-situ* à 600° C. Etude réalisée dans le TEM du LEM.

Concernant la morphologie des particules ayant coalescé, les observations sont identiques à

l'étude menée dans le cadre de la coalescence statique. Que ce soit à température ambiante, par recuit successif ou par recuit in-situ, la coalescence des particules est caractérisée par la formation d'un "cou" entre deux particules adjacentes. Etant donné ces observations on peut penser que pendant le recuit, les particules d'or diffusent sur la surface pour former des agglomérats d'agrégats caractérisés par des "cous". Ceci a d'ailleurs été parfaitement observé lors des recuits in-situ dans le TEM. Ces résultats sont en parfait accord avec des études réalisées sur la coalescence des particules d'or sur de l'alumine [78] ou un film de dioxyde de silicium [79].

4.3 Etude de la morphologie des particules d'or

Etudier la structure des nanoparticules métalliques est essentiel à la compréhension des propriétés qui leurs sont associées. Les propriétés des nanoparticules sont déterminées non seulement par leur taille finie (fraction importante des atomes de la nanoparticule en surface), mais aussi par la forme des particules définie par la surface relative des différentes facettes. Utiliser les membranes d'alumine nanoporeuses comme un support d'observation pour l'imagerie en TEM permet d'avoir accès à la morphologie des nanoparticules selon plusieurs directions cristallographiques. En vue plane, perpendiculairement à l'interface, pour celles déposées au fond du nanoréservoir et en vue transverse pour celles déposées sur les parois.

4.3.1 En vue plane

4.3.1.1 Structure des particules à RT

Après un dépôt de 2,2 MC d'or à température ambiante dans les pores d'une membrane d'alumine, nous avons vu précédemment qu'on obtient des nanoparticules avec une taille moyenne de 3 nm. L'imagerie haute résolution (HRTEM) de ces nanoparticules mettent en évidence des particules avec des formes variées mais présentant les plans (111) de l'or comme cela est montré sur la figure 4.8. Pour élucider plus précisément la forme des particules d'or, seuls le contour de la forme des nanoparticules et les plans atomiques sont pris en compte (FIG 4.8, schémas à droite). Le réseau atomique ainsi obtenu est comparé aux formes de nanoparticules d'or proposées dans la littérature [80, 81, 77]. La majorité des études antérieures sur la structure des particules d'or de taille supérieure à 3 nm ont mis l'accent sur des particules icosaédriques et décahédrales. Plus exactement, pour identifier la forme des particules, ces études emploient une technique empirique basée sur un ensemble de huit structures possibles avec des morphologies variées. La structure réelle de chaque structure possible dépend du degré de "troncature" dans la direction $<111>$, commençant avec un octahédron et finissant par un cuboctahédron. Pour déterminer la forme exacte des nanoparticules, chaque structure candidate est pivotée pour trouver la correspondance à l'orientation d'une

nanoparticule donnée par une image TEM. Pour cela, un modèle simplifié projette les structures possibles en 2D. La projection est ensuite superposée aux images TEM pour sélectionner la structure qui reproduit la projection. Par cette méthode, nous avons identifié la forme des particules d'or présentes dans les pores de la membrane. Les nanoparticules d'or présentées sur la figure 4.8 possèdent des formes telles que : décahédrale à 5 branches pour la nanoparticule de la figure 4.8.a ou encore hexagonales pour les nanoparticules de la figure 4.8.b et 4.8.c.

De plus, il a été montré une forte dépendance de la structure des particules (à une certaine température) en fonction de leur taille [82], ceci est résumé dans le tableau ci-dessous pour un dépôt d'or à température ambiante :

Taille (nm)	Structure
0 – 14	Icosahédrique
4 – 15	Décahédrique
15 – 30	Cubique à faces centrées

TAB. 1 – Tableau récapitulatif de la structure des nanoparticules d'or à RT en fonction de leur taille [82]

4.3.1.2 Influence de la température sur la structure des particules

Après un dépôt de 2,2 MC d'or à 600°C, la proportion de particules facettées est bien plus importante que dans le cas d'un dépôt à RT (FIG 4.9.a). Les particules observées sont de plus grande taille mettant en évidence une forte dépendance entre la morphologie des nanoparticules et la température de croissance. Ceci a été régulièrement observé et étudié en imageant en TEM en exposant des particules sous le faisceau d'électrons pour les faire coalescer [76, 79].

Bien que la taille des particules obtenues soit plus élevée que celle des particules à RT la forme des particules facettées reste similaire. On peut par exemple observer des formes hexagonales (FIG 4.9.b) et triangulaires (FIG 4.9.c). Il est important de noter qu'en plus d'avoir accès à la structure des nanoparticules d'or, il est possible d'identifier les facettes comme cela est présenté sur la figure 4.9.c.

4.3.2 En vue transverse

4.3.2.1 Structure des particules à RT

En déposant de l'or dans les pores d'une membrane d'alumine, on forme des nanoparticules d'or au fond des pores et sur les parois des pores. Observer les nanoparticules sur les parois du pore (FIG 4.10.a) permet d'obtenir des informations en vue transverse sur les particules. De la même manière que dans le cas de l'observation en vue plane, les particules sont facettées et les plans (111) de l'or

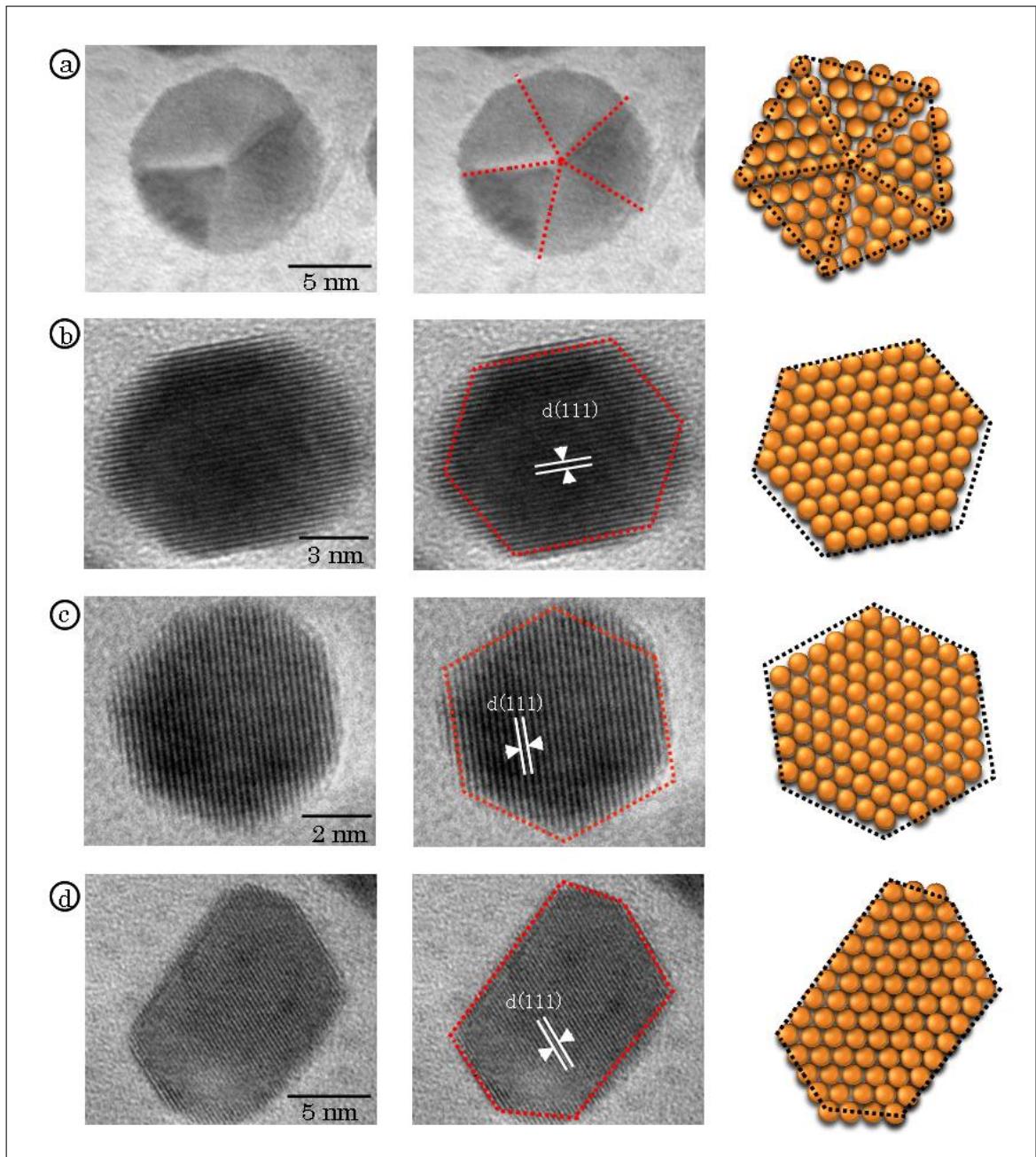


FIG. 4.8 – Exemples (a-d) de modèles proposés pour la morphologie des nanoparticules d'or formées à RT et observées en HRTEM. Les images HRTEM sont présentées sur la colonne de gauche. La colonne du milieu met en avant le contour des particules et la dernière colonne montre une projection 2D servant de modèle pour identifier la forme des nanoparticules d'or.

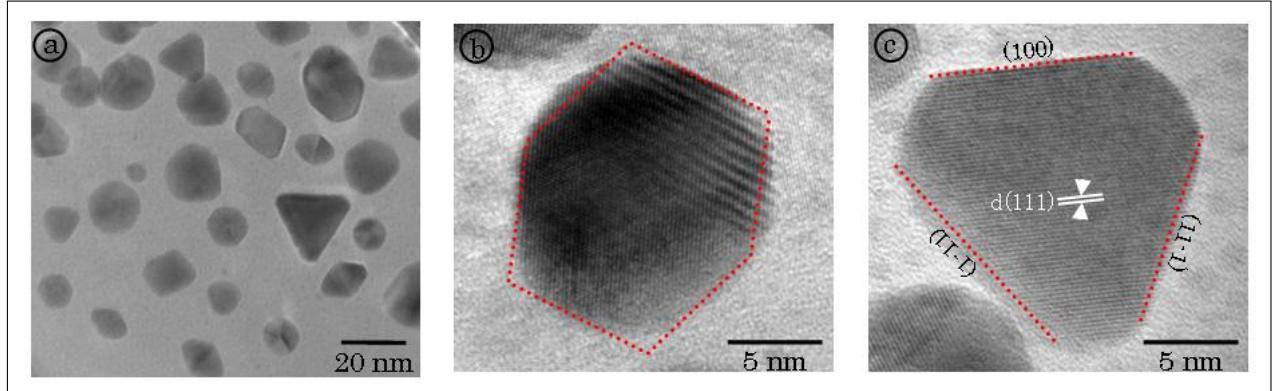


FIG. 4.9 – *Images TEM d'un dépôt de 2,2 MC d'or à 600° C : a)- Plus grande proportion de particules facetées b)- image HRTEM, particule hexagonale c)- image HRTEM, particule triangulaire avec les plans (111) de l'or et les facettes.*

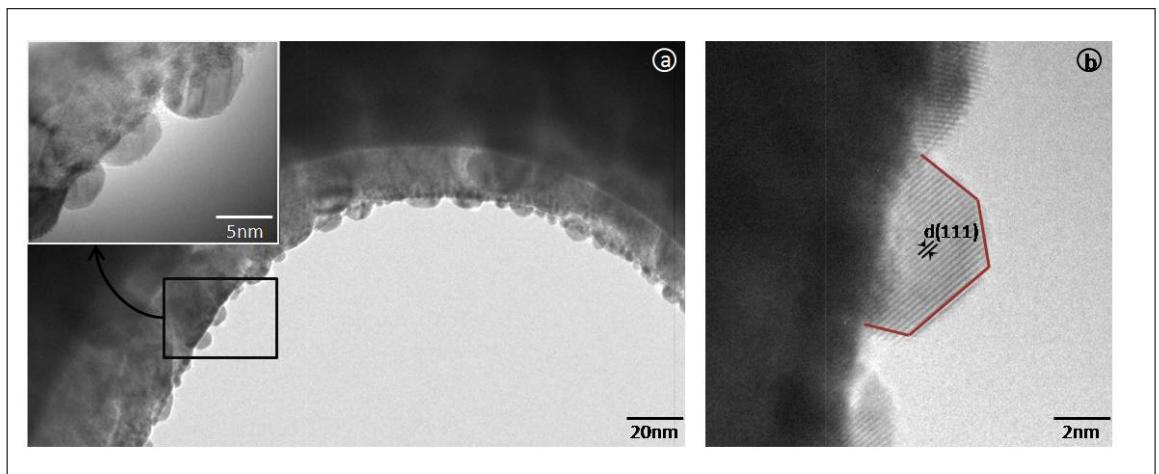


FIG. 4.10 – a)- *Image TEM de la paroi d'un pore d'une membrane d'alumine après un dépôt d'or. En insert : zoom sur la paroi mettant en évidence la présence de cristallites d'or facettés b)- Image TEM d'une particule d'or en vue transverse avec la présence des plans (111) de l'or.*

sont visibles (FIG 4.10.b).

Cependant, il est possible d'accéder précisément à la hauteur. Ainsi, analyser les particules sur les parois apporte des indications complémentaires aux résultats obtenus en vue plane (au fond du pore).

4.3.2.2 Influence du rayon de courbure du pore

Il est intéressant de savoir si la courbure du pore a une influence sur la morphologie des particules déposées sur les pores de la membrane. Nous faisons l'hypothèse que les pores sont circulaires pour déterminer le rayon de courbure :

$$a^2 = 2R^2 - 2R^2 \cos\theta \quad (4.2)$$

$$\cos\theta = 1 - \frac{a^2}{2R^2} \quad (4.3)$$

$$\theta = 3,5^\circ = 0,061 \text{ rad} \quad (4.4)$$

Avec :

- R le rayon moyen du pore de la membrane = 78,5 nm.
- a la taille moyenne d'une particule $a = 5,5 \text{ nm}$.
- θ angle associé à la particule de longueur a .

Pour savoir à partir de quelle taille de particule la courbure du pore aura un effet, on trace l'équation suivante :

$$b(a) = R \cos^{-1} \left(1 - \frac{a^2}{2R^2} \right) \quad (4.5)$$

Cette équation donne le périmètre b d'un arc de cercle d'angle θ (associé à la particule de taille a) et de rayon 78,5 nm (rayon expérimental du pore) (FIG 4.11.b). En comparant cette courbe à $f(a)=a$, c'est-à-dire une surface plane, on remarque que pour des tailles de particules de 0 à 40 nm, la particule se comporte comme si elle était sur une surface plane. Cependant, à partir d'une taille de particule de 40 nm, un effet de courbure du pore apparaît et la courbure de la paroi peut influencer la morphologie de la particule. Si on généralise ce calcul aux membranes avec des pores plus petits (40 nm et 20 nm), on remarque que des particules d'une taille moyenne de 5,5 nm subiront un

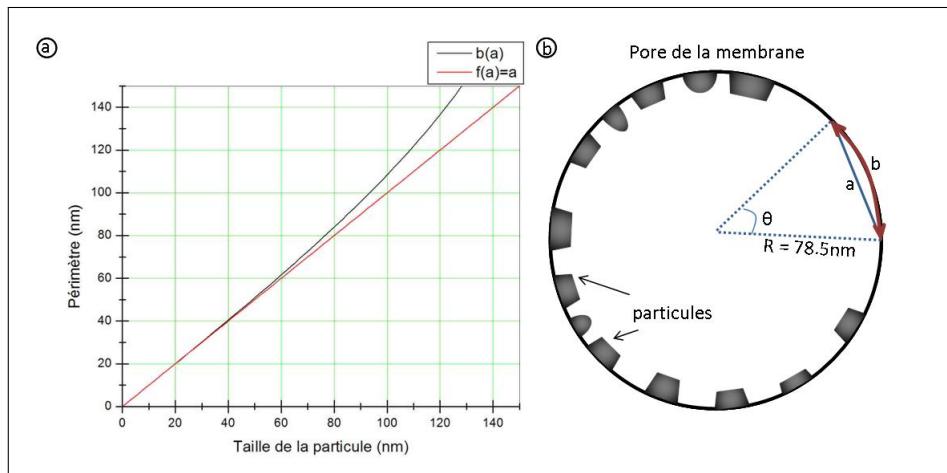


FIG. 4.11 – a)- Courbe donnant le périmètre d'un arc de cercle (associé à la particule de taille a) et de rayon 78,5 nm (rayon expérimental du pore) comparée à une surface plane $f(a)=a$ b)- Schéma exprimant les données utilisées dans le calcul du rayon de courbure associé à une particule.

effet de la courbure du pore lorsqu'elles seront formées sur les parois de la membrane.

4.4 Réalisation de bâches en carbone fabriquées par FIB

Les nanoréservoirs de la membrane d'alumine peuvent être localement fermés par une couche de carbone déposée par FIBID (Focused Ion Beam Induced Deposition). Ces pores fermés pourront servir de nanoréacteurs à des processus biologiques, chimiques et physiques nécessitant un environnement clos et contrôlé (gaz, température)[83]. Pour obtenir ce dépôt de carbone, des molécules de phénantrène (C_4H_{10}) en voie gazeuse sont absorbées à la surface de la membrane. Sur la figure 4.12.a, 4 bâches en carbone de dimensions de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ont été réalisées par cette technique. Nous avons cherché à élaborer des bâches en carbone les plus fines possibles tout en s'assurant que tous les pores de la membrane soient entièrement fermés. Pour trouver l'épaisseur maximale transparente aux électrons en TEM, nous avons fabriqué une bâche en carbone ($5 \times 20 \mu\text{m}^2$) avec un gradient d'épaisseur variant de 80 nm à 100 nm suivant la longueur (FIG 4.12.b).

Pour s'assurer que les pores de la membrane d'alumine sous la bâche ne se remplissaient pas de carbone, des découpes transversales successives ont été réalisées. Ces découpes par FIB mettent en évidence l'intérieur des pores (FIG 4.13) montrant l'absence de dépôt de carbone. Ceci a également permis de montrer que la bâche adopte bien la morphologie de la surface de la membrane pour une parfaite imperméabilité de la couche. Il est cependant évident que des contaminants (Ga, ...) liés au procédé de dépôt sont présents dans les pores. Par ailleurs, il est possible d'améliorer la réalisation des bâches en carbone en les élaborant dans un FIB-ultravide ou par EBID (Electron Beam Induced

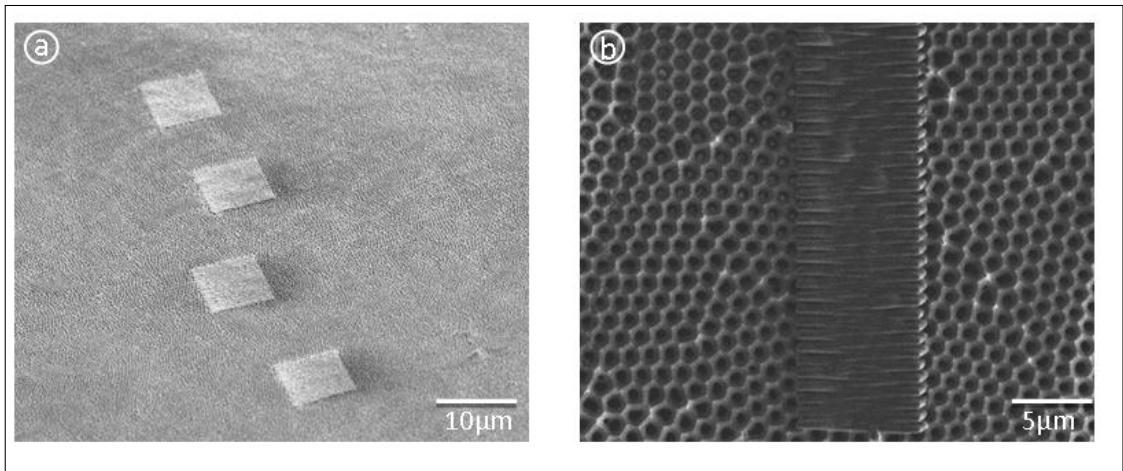


FIG. 4.12 – *Images MEB de bâches en carbone élaborées par FIBID sur une membrane d'alumine poreuse : a)- 4 bâches aux dimensions $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ b)- une bâche avec un gradient d'épaisseur (aire de la bâche = $5 \times 20 \mu\text{m}^2$).*

Deposition).

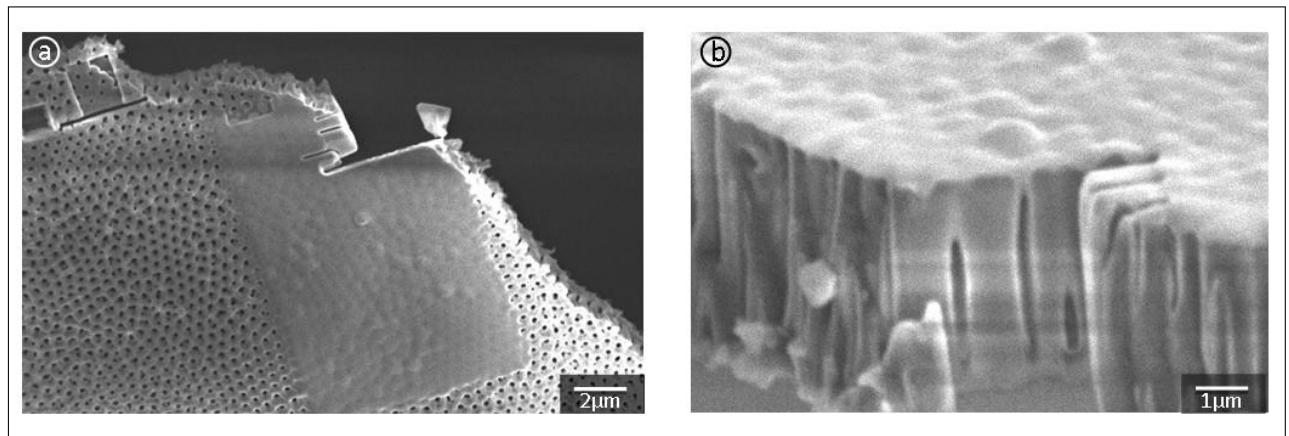


FIG. 4.13 – *Etude en vue transverse des bâches de carbone élaborées par FIB a)- Image MEB en vue de dessus montrant la découpe de la bâche dans la membrane d'alumine b)- Image MEB en vue transverse après une découpe par FIB dans la membrane bâchée mettant en évidence l'intérieur des pores de la membrane.*

Contrôler la transparence des bâches en TEM n'est pas une étape facile et nécessite une grande patience. Sur la figure 4.14.a, 5 bâches en carbone de différentes dimensions ont été observées en TEM. La bâche rectangulaire présentant le gradient d'épaisseur est analysée plus en détail (FIG 4.14.b). On devine du côté de l'épaisseur la plus fine (80 nm) les pores de la membrane d'alumine sous la couche de carbone. Quand la couche s'épaissit (100 nm), les pores ne sont plus visibles. Les particules d'or présentes au fond des pores sont observables mais l'imagerie haute résolution est

impossible.

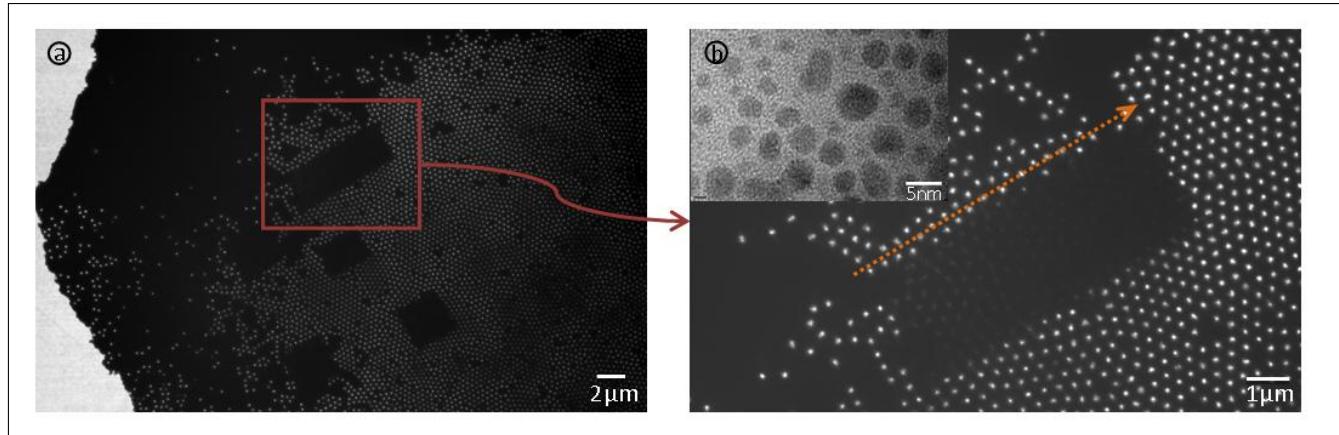


FIG. 4.14 – *Etude par TEM des bâches de carbone déposées par FIB a)- Image de 5 bâches de dimensions et d'épaisseurs variées b)- Zoom de la plus grande bâche, d'épaisseur croissante suivant la flèche (aire de la bâche = $5 \times 20 \mu\text{m}^2$), en insert : vue des particules d'or sous la bâche de carbone.*

De ce fait, on peut par cette technique mettre en évidence l'évolution de la morphologie des particules dans un environnement contrôlé (gaz et température). On peut étudier l'effet du confinement des particules en faisant varier la taille des pores de la membrane. La composition de la bâche peut être modifiée en utilisant d'autres matériaux (Pt, Si, ...) suivant les caractéristiques des nanoparticules étudiées telles que la réactivité des nanoparticules.

4.5 Résultats préliminaires sur des dépôts de Si et Co

Dans le cadre de cette thèse, des études préliminaires sur des dépôts de silicium et de cobalt dans les pores d'une membrane d'alumine ont été menées et sont présentées sur la figure 4.15. Pour ces deux matériaux, des particules cristallines facettées ont été observées au fond des pores de la membrane.

Après avoir réalisé des études en température pour ces deux matériaux, nous envisageons d'effectuer des co-dépôts notamment Au et Si pour étudier en détail la formation des siliciures d'or.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré la réalisation d'un nouveau support pour l'analyse et l'observation TEM. Ce support, facile à élaborer et peu cher, a permis de fabriquer des nanoparticules

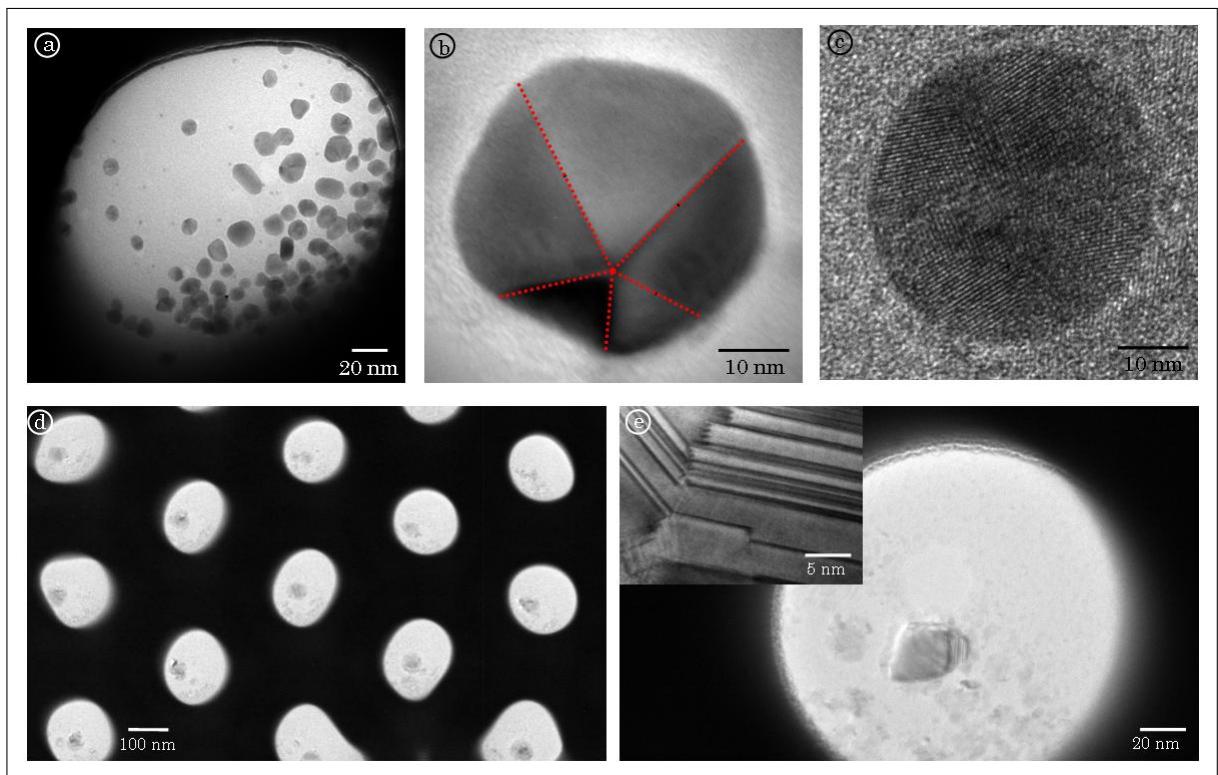


FIG. 4.15 – Images TEM : a)-b)-c)- dépôt de silicium à RT dans les pores d'une membrane et zoom sur les particules d)-e)- dépôt de cobalt à RT dans les pores d'une membrane mettant en évidence une particule dans chaque pore, en insert : un zoom sur ces particules.

métalliques dans un milieu à volume contrôlé pouvant être clos en déposant une bâche de carbone. L'observation des particules à la fois en vue plane (au fond des pores) et en vue transverse (sur les parois des pores) a donné accès à différentes informations sur la morphologie et la hauteur des particules. Nous avons étudié les mécanismes de croissance de l'or dans les pores d'une membrane d'alumine. La structure des particules ainsi que sa dépendance avec la température ont été analysées en détail. De plus, la grande densité de pores permet d'obtenir de bonnes statistiques. Les résultats obtenus mettent en avant la parfaite faisabilité du procédé mis en place et des études similaires peuvent être étendues à d'autres matériaux.

Nous envisageons désormais d'étudier la formation des alliages et notamment comprendre la synthèse des siliciures d'or. Finalement, ce nouveau support TEM ouvre de nouvelles voies de recherche pour analyser *in-situ* la formation des alliages en réalisant des co-dépôts. On peut également envisager des études sur l'influence du rayon de courbure sur la forme des particules formées sur les parois de la membrane (études de contraintes) pour des membranes dont le diamètre des pores est plus petits (40 nm et 20 nm).

Conclusion

Dans le domaine des nanosciences, les techniques à sonde locale comme la microscopie à effet tunnel [14] puis à la microscopie à force atomique [15] ont considérablement apporté dans l'étude expérimentale de la matière à l'échelle du nanomètre. L'essor des techniques de microscopie fut accompagné de progrès constants en matière de synthèses physique ou chimique de nano-objets (nanoparticules métalliques, nanocristaux semiconducteurs, nanotubes de carbone,...) et de procédés de croissance de systèmes nanométriques auto-assemblés [1, 2, 3]. Lors de ce travail de thèse, nous avons exploré ces voies pour organiser des nanostructures et étudier la structure de nano-objets élaborés dans un milieu à volume contrôlé.

Au cours de nos investigations le système Au sur Si(111) s'est révélé être un bon candidat pour la croissance auto-organisée d'îlots métalliques. Dans le cas des surfaces de silicium, ce sont les propriétés intrinsèques du matériau qui permettent d'obtenir une réorganisation de la surface sous la forme de paquets de marches, équidistants et parallèles entre eux. Ceux-ci servent alors de sites préférentiels de nucléation pour la croissance de nanostructures métalliques. La fonctionnalisation de ces nanostructures par un dépôt de cobalt leur a apporté un caractère magnétique. Dans ce cas, la croissance auto-organisée du réseau unidimensionnel de nanostructures magnétiques peut atteindre une densité pouvant aller jusqu'à 2.10^{10} particules.cm $^{-2}$ [12]. Cette densité est comparable aux capacités de stockage des disques durs actuels.

Une méthode alternative à la croissance auto-organisée emploie les membranes d'alumine nanoporeuses pour obtenir un réseau organisé dense de nanostructures. En se servant des membranes d'alumine comme masque pour l'évaporation, la présence d'un réseau de défauts à la surface du substrat n'est plus nécessaire, puisque le masque possède déjà un motif organisé. Cette démarche a donné lieu à un réseau organisé de plots avec une densité de $0,6.10^9$ particules.cm $^{-2}$. En raison de sa bonne reproductibilité, cette méthode de synthèse semble prometteuse pour de futures applications. Néanmoins il reste encore à augmenter la densité du réseau pour commencer à considérer de futurs dispositifs pour le stockage de données basés sur ce système. Pour cela, des masques avec une

densité de pores plus élevée de l'ordre de $4,1.10^{10}$ pore.cm $^{-2}$ serviront à augmenter la densité de nanostructures. On peut envisager des structures plus complexes comme par exemple la croissance de plots multi-matériaux. Il est également envisageable de modifier la forme des nanostructures en modifiant les paramètres de croissance ou selon la taille des nano-objets, les énergies d'interface, etc. Ce système peut être présenté comme un candidat potentiel pour de futures applications notamment en magnétisme et en optique mais aussi pour des études fondamentales en déposant localement sur une surface propre (formation localisée d'îlots, formation de surstructures ...).

Dans le cas de l'utilisation des membranes d'alumine comme support pour l'observation et l'analyse en TEM, un réseau de particules d'or a été élaboré dans les pores de la membrane. Notre étude a permis entre autre d'identifier la structure des nano-objets en couplant les informations sur la morphologie des particules en vue plane et en vue transverse. Une étude détaillée de la densité de particules en fonction de la quantité de matière déposée a permis d'élucider le mécanisme de croissance de l'or dans les pores de la membrane d'alumine. Par ailleurs, des études en température in-situ de l'or, du silicium, et du cobalt présentent des résultats préliminaires à l'analyse de la formation ou non d'alliages après des co-dépôts de matériaux à l'intérieur des pores de la membrane. Au sein de notre groupe, nous sommes particulièrement intéressés à la détermination des mécanismes de formations des siliciures d'or. Ce nouveau support ouvre de nombreuses voies à la compréhension des propriétés des nano-objets en fonction de leur structure, spécialement dans le domaine de la catalyse. En effet, notre matériau étant un substrat inerte, poreux et possédant une grande surface spécifique et donc une grande densité de particules, il présente des caractéristiques similaires aux catalyseurs réels utilisés dans l'industrie.

Globalement, ce travail présente d'une part un aspect fondamental par les études de croissance et des structures des particules et d'autre part un aspect appliqué en s'intéressant à la fonctionnalisation ou au développement d'un dispositif de dépôt à travers un masque sous ultravide. Finalement, ces travaux de thèse proposent une nouvelle technique d'organisation de nano-objets et met à disposition un support présentant de nombreux avantages pour l'étude des nanostructures en microscopie électronique en transmission.

Annexes

Composition	Type de maille	Paramètre de maille (nm)	Références
Au _{0,77} Si _{0,23}	Cubique	a=0,960	[84]
Au ₅ Si ₂	Hexagonale	a=0,938 c=1,546	[85]
Au ₅ Si	Cubique	a=0,675	[86, 87]
Au ₂ Si	Cubique	a=1,950	[88, 89]
Au ₇ Si	Cubique	a=0,784	[90]
Au ₃ Si	Ortho.	a=0,782 b=0,555 c=1,116	[91, 92]
Au ₄ Si	Cubique	a=0,555	[93]
Au _{x1} Si _{y1}	Hexagonale	a=0,736 c=0,912	[94]
Au _{x2} Si _{y2}	Ortho.	a=0,971 b=0,768 c=0,703	[95]

TAB. 1 – Cristallographie des siliciures d’or

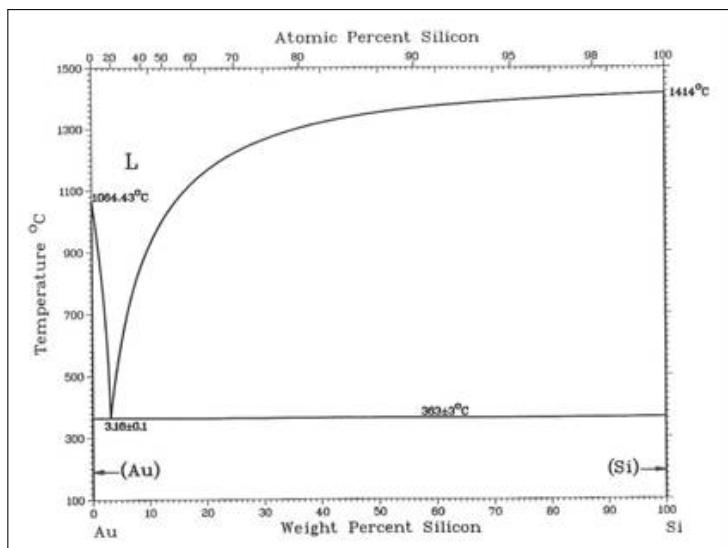


FIG. 4.16 – Diagramme de phase de Au-Si

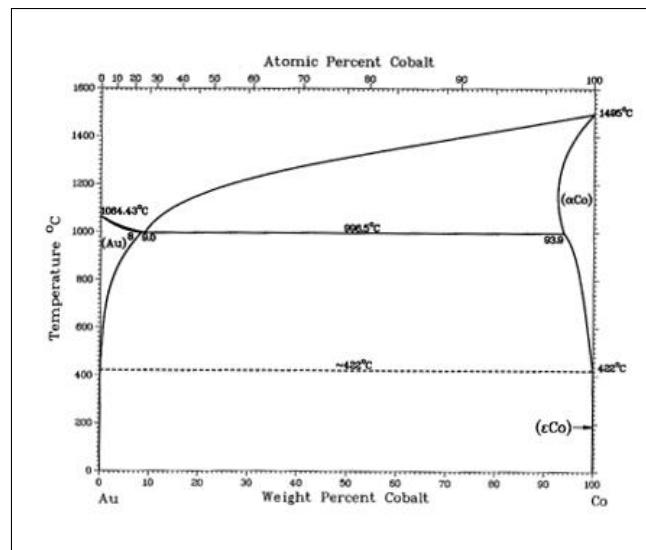


FIG. 4.17 – Diagramme de phase de Au-Co

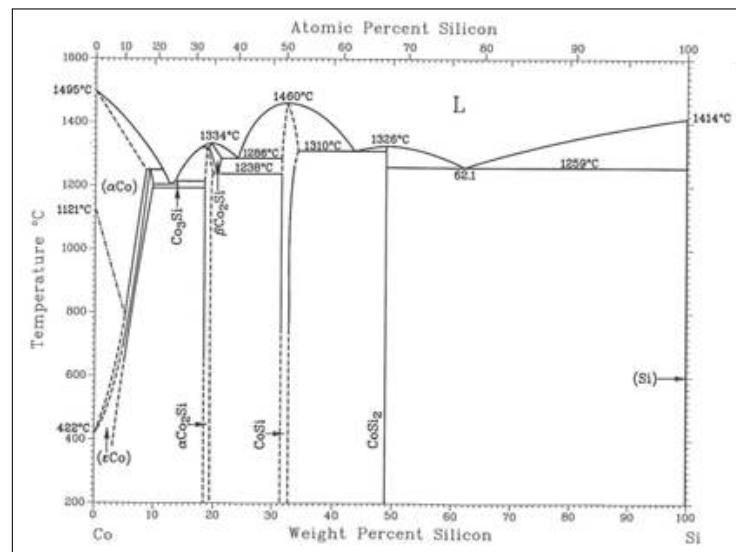


FIG. 4.18 – Diagramme de phase de Co-Si

Bibliographie

- [1] M. LAHMANI, C. DUPAS AND P. HOUDY, *Les nanosciences : nanotechnologies et nanophysique*, Belin, 2009
- [2] M. LAHMANI, C. BRÉCHIGNAC AND P. HOUDY, *Les nanosciences : nanomatériaux et nanochimie*, Belin, 2006
- [3] M. LAHMANI, P. BOISSEAU AND P. HOUDY, *Les nanosciences : nanobiotechnologies et nanobiologie*, Belin, 2007
- [4] P. BUFFAT AND J-P. BOREL, *Size effect on the melting temperature of gold particles*, Phys. Rev. A, 13, pp. 2287 – 2298, 1976
- [5] A.N. GOLDSTEIN, C.M. ECHER AND A.P. ALIVISATOS, *Melting in semiconductor nanocrystals*, Science, 256, pp. 1425 – 1427, 1992
- [6] H. YASUDA, K. MITSUISHI AND H. MORI, *Particle-size dependence of phase stability and amorphouslike phase formation in nanometer-sized Au-Sn alloy particles*, Phys. Rev. B, 64, pp. 094101 – 094107, 2001
- [7] M. GRÜNWALD AND C. DELLAGO, *Nucleation and growth in structural transformations of nanocrystals*, Nano Lett., 9, pp. 2099 – 2102, 2009
- [8] R. VALLÉE, M. WAUTELET, JP. DAUCHOT AND M. HECQ, *Size and segregation effects on the phase diagrams of nanoparticles of binary systems*, Nanotechnology, 12, pp. 68 – 74, 2001
- [9] Q. JIANG AND C.C. YANG, *Size effect on the phase stability of nanostructures*, Current Nanoscience, 4, pp. 179 – 200, 2008
- [10] N. CORDENTE, M. RESPAUD, F. SENOCQ, M-J. CASANOYE, C. AMIENS AND B. CHAUDRET, *Synthesis and magnetic properties of nickel nanorods*, Nano Letters, 1, pp. 565 – 568, 2001
- [11] H. BRUNE, M. GIOVANNINI, K. BROMANN AND K. KERN, *Self-organized growth of nanostructure arrays on strain -relief patterns*, Nature, 394, pp. 451 – 453, 1998

- [12] S. ROUSSET, V. REPAIN, G. BAUDOT, Y. GARREAU AND J. LECOEUR, *Self-ordering of Au(111) vicinal surfaces and application to nanostructure organized growth*, J. of Phys : Cond. Matt. 15, pp. 3363 – 3392, 2003
- [13] M. MOYEN, M. MACÉ, G. AGNUS, A. FLEURENCE, T. MAROUTIAN, F. HOUZÉ, A. STUPA-KIEWICZ, L. MASSON, B. BARTENLIAN, W. WULFHEKEL, P. BEAUVILLAIN A,D M. HANBÜCKEN, *Metal-rich Au-silicide nanoparticles for use in nanotechnology*, Appl. Phys. Lett.. 94, pp. 233101 – 233103, 2009
- [14] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER AND E. WEIBEL, *Surface studies by scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. Lett., 49, pp. 57 – 61, 1982
- [15] G. BINNIG AND C.F. QUATE, *Atomic force miscroscope*, Phys. Rev. Lett. ,56, pp. 930 – 935, 1986
- [16] D.M. KOLB, R. ULLMANN AND T. WILL, *Nanofabrication of small copper clusters on Gold(111) electrodes by a scanning tunneling microscope*, Science, 275, pp. 1097 – 1099, 1997
- [17] G.E. ENGELMANN, J.C. ZIEGLER AND D.M. KOLB, *Electrochemical fabrication of large arrays of metal nanoclusters*, Surf. Sci., 401, pp. 420 – 424, 1998
- [18] M. MARSAULT, G. HAMM, A. WÖRZ, G. SITJA, C. BARTH AND C.R. HENRY, *Preparation of regular arrays of bimetallic clusters with independent control of size and chemical composition*, Faraday Discussions. 138, pp. 407 – 420, 2008
- [19] A. ROTA, A. MARTINEZ-GIL, G. AGNUS, E. MOYEN, T. MAROUTIAN, B. BARTENLIAN, R. MÉGY, M. HANBÜCKEN, P. BEAUVILLAIN, *Au island growth on a Si(111) vicinal surface*, Surf. Sci.,600, pp.1207 – 1212, 2006
- [20] M.P. PILENI, Y. LALATONNE, D. INGERT, I. LISIECKI AND A. COURTY, *Self assemblies of nanocrystals : preparation, collective properties and uses*, Faraday Discuss., 125, pp. 251 – 264, 2003
- [21] Y. LEI AND W.K. CHIM, *Shape and size control of regularly arrayed nanodots fabricated using ultrathin alumina masks*, Chem. Mater., 17, pp. 580 – 585, 2005
- [22] H. MASUDA, K. YASUI AND K. NISHIO, *Fabrication of ordered arrays of multiple nanodots using anodic porous alumina as an evaporation mask*, Adv. Mat., 12, pp. 1031 – 1033, 2000
- [23] K. NIELSCH, R.B. WEHRSPOHN, J. BARTHEL, J. KIRSCHNER AND U. GÖSELE, *Hexagonally ordered 100nm period nickel nanowire arrays*, Appl. Phys. Lett., 79, pp. 1360 – 1362, 2001
- [24] H. MASUDA, A. ABE, M. NAKAO, A. YOKOO, T. TAMAMURA AND K. NISHIO, *Ordered mosaic nanocomposites in anodic porous alumina*, Adv. Mat., 15, pp. 161 – 164, 2003
- [25] H. BRUNE, *Microscopic view of epitaxial metal growth : nucleation and aggregation*, Surf. Sci. Rep. ,31, pp. 121 – 229, 1998

- [26] F.C. FRANK AND J.H. VAN DER MERVWE, *One dimensional dislocations*, Proc. R. Soc. A., 198, pp. 205, 1949
- [27] J.N. STRANSKI AND L. KRASTANOV, *Theory of orientation separation of ionic crystals*, Ber. Akad. Wiss. Wien. 146, pp. 797, 1938
- [28] M. VOLMER AND A. WEBER, *Keimbildung in übersättigten Gebilden*, Z. Phys. Chem. 119, pp. 227, 1926
- [29] J.A. VENABLES, G.D.T. SPILLER AND M. HANBÜCKEN, *Nucleation and growth of thin films*, Reports on progress in physics. 43, 1984
- [30] C. BECKER, A. ROSENHAHN, A. WILTNER, K. VON BERGMANN, J. SCHNEIDER, P. PERVAN, M. MILUN, M. KRALIJ AND K. WANDELT, *Al_2O_3 films on $Ni_3Al(111)$: a template for nanostructured cluster growth*, New Journal of Physics, 4, pp. 75.1 – 75.15, 2002
- [31] J. GRUNES, J. ZHU, E.A. ANDERSON AND G.A. SOMORJAI, *Ethylene hydrogenation over platinum nanoparticles array model catalysts fabricated by electron beam lithography : determination of active metal surface area*, J. Phys. Chem. B, 106, pp. 11463 – 11468, 2002
- [32] M.X. YANG, D.H. GRACIAS, P.W. JACOBS AND G.A. SOMORJA, *Lithographic fabrication of model systems in heterogeneous catalysis and surface science studies*, Langmuir, 14, pp. 1458 – 1464, 1998
- [33] C. VIEU, F. CARCENAC, A. PÉPIN, Y. CHEN, M. MEJIAS, A. LEBIB, L. MANIN-FERLAZZO, L. COURAUD AND H. LAUNOIS, *Electron Beam Lithography : resolution limits and applications*, App. Surf. Sci., 164, pp. 111 – 117, 2000
- [34] F. BURMEISTER, W. BADOWSKY, T. BAUN, S. WIEPRICH, J. BONEBERG AND P. LEIDERER, *Colloid monolayer lithography-A flexible approach for nanostructuring of surfaces*, App. Surf. Sci., 144, pp. 461 – 466, 1999
- [35] F. BURMEISTER, C. SCHÄFLE, B. KEILHOFER, C. BECHINGER, J. BONEBERG AND P. LEIDERER, *From mesoscopic to nanoscopic surface structures : lithography with colloid monolayers*, Adv. Mat., 10, pp. 495 – 497, 1998
- [36] J.P. O'SULLIVAN AND G.C. WOOD, *The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium*, Proc. Roy. Soc. A. 317, pp. 511 – 543, 1970
- [37] V.P. PARKHUTIK AND V.I. SHERSHULSKY, *Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium*, J. Phys. D :Appl. Phys.. 25, pp. 1258 – 1263, 1992
- [38] O. JESSENSKY, F. MÜLLER AND U. GÖSELE, *Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina*, Appl. Phys. Lett.. 72, pp. 1173 – 1175, 1998
- [39] H. MASUDA AND K. FUKUDA, *Ordered metal nanohole arrays made by a two step replication of honey comb structures of anodic alumina*, Science. 268, pp. 1466 – 1468, 1995

- [40] J. CHOI, K. NIELSCH, M. REICHE, R.B. WEHRSPÖHN AND U. GÖSELE, *Fabrication of monodomain alumina pore arrays with an interpore distance smaller than the lattice constant of the imprint stamp*, J. Vac. Sci. Technol. B, 21, pp. 763 – 766, 2003
- [41] W. LEE, R. JI, C.A. ROSS, U. GÖSELE AND K. NIELSCH, *Wafer-scale Ni imprint stamps for porous alumina membranes based on interference lithography*, Small, 2, pp. 7978 – 7982, 2006
- [42] H. MASUDA, Y. MATSUI, M. YOTSUYA, F. MATSUMOTO AND K. NISHIO, *Fabrication of highly ordered anodic porous alumina using self-organized polystyrene particle array*, Chem. Lett., 33, pp. 584 – 585, 2004
- [43] E. MOYEN, M. MACÉ, S. MASSOU, H. SAHAF, L. MASSON, K. SENGUPTA AND M. HANBÜCKEN, *Selective functionalization of substrates through assembled nanostructures : From physics to biology*, App. Surf. Sci., 256, pp. 414 – 418, 2009
- [44] W. LEE, M. ALEXE, K. NIELSCH AND U. GÖSELE, *Metal membranes with hierarchically organized nanotube arrays*, Chem. Mater., 17, pp. 3325 – 3327, 2005
- [45] W. LEE, E. MOYEN, W. WULFHEKEL, A. LEYCURAS, K. NILESCH, U. GÖSELE AND M. HANBÜCKEN, *Vertical nanopatterning of 6H-SiC(0001) surfaces using gold-metal nanotube membrane lithography*, Appl. Phys., 5, pp. 3566 – 3569, 2006
- [46] ERIC MOYEN, *Conception et élaboration de substrats semiconducteurs nanostructurés : nouvelles applications en nanosciences*, Thèse 2007
- [47] Y. LEI, L.W. TEO, K.S. YEONG, Y.H. SEE, W.K. CHIM, W.K. CHOI AND J.T.L. THONG, *Fabrication of highly ordered nanoparticle arrays using ultra thin porous alumina masks*, Adv. Mat. for Micro- and Nano-Systems. 01, 2003
- [48] Z. CHEN, Y. LEI, H.G. CHEW, L.W. TEO, W.K. CHOI AND W.K. CHIM, *Synthesis of germanium nanodots on silicon using an anodic alumina membrane mask*, Journ. of Cryst. Growth. 268, pp. 560 – 563, 2004
- [49] C. KIM, T. LOEDDING, S. JANG AND H. ZENG, *FePt nanodot arrays with perpendicular easy axis, large coercivity, and extremely high density*, Appl. Phys. Lett., 91, pp. 172508 – 172510, 2007
- [50] H. MASUDA, K. YASUI, Y. SAKAMOTO, M. NAKAO, T. TAMAMURA AND K. NISHIO, *Ideally ordered anodic porous alumina mask prepared by imprinting of vacuum-evaporated Al on Si*, Jpn. J. Appl. Phys., 40, pp. 1267 – 1269, 2001
- [51] T. YANAGISHITA, M. SASAKI, K. NISHIO AND H. MASUDA, *Carbon nanotubes with a triangular cross-section, fabricated using anodic porous alumina as the template*, Adv. Mat., 16, pp. 429 – 432, 2004
- [52] C. COHEN TANNOUDJI, B. DIU, F. LALOË, *Mécanique quantique*, Hermann ed.(1996)

- [53] J. TERSOFF AND D.R. HAMANN, *Theory and application for the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. Lett., 50, pp. 1998 – 2001, 1983
- [54] R.E SCHLIER AND H.E FARNSWORTH, *Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon*, J. Chem. Phys., vol 30, pp. 917, 1959.
- [55] K. TAKAYANAGI, Y. TANISHIRO ,S. TAKAHASHI AND M. TAKAHASHI, *Structure analysis of Si(111) - 7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction* ,Surf. Sci., 164, pp. 367, 1985
- [56] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER AND E. WEIBEL, *7×7 reconstruction on Si(111) resolved in real space*, Phys. Rev. Lett., 50, pp. 120 – 123, 1983
- [57] F.K. MEN, FENG LIU, P.J. WANG, C.H. CHEN, D.L. CHENG, J.L. LIN AND F.J. HIMPSEL, *Self-organized nanoscale pattern formation on vicinal Si(111) surfaces via a two-stage faceting transition*, Phys. Rev. Lett., 88, pp. 096105 – 1 – 096105 – 4, 2002
- [58] J.L. LIN, D.Y. PETROVYKH, J. VIERNOW, F.K. MEN, D.J. SEO AND F.J. HIMPSEL, *Formation of regular step arrays on Si(111)7×7*, J. Appl. Phys. 84, pp. 255 – 260, 1998
- [59] A. SHIBATA, Y. KIMURA AND K. TAKAYANAGI, *Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au growing on a 7×7 surface*, Surf. Sci. Lett. ,273, pp. 430 – 434, 1992
- [60] M. MACÉ, *Fonctionnalisation de substrats pour la croissance de nano-objets magnétiques*, Rapport de master 2, 2007
- [61] U. HERR, *Metastable phases in interface controlled materials*, Contemp. Phys., 41, pp. 93 – 104, 2000
- [62] U. HERR, *Phase stability in nanostructures*, Adv. Eng. Mat., 3, pp. 889 – 893, 2001
- [63] J.S. WU, Y.F. CHEN, S. DHARA, C.T. WU, K.H. CHEN AND L.C. CHEN, *Interface energy of Au₇Si grown in the interfacial layer of truncated hexagonal dipyramidal Au nanoislands on polycrystalline-silicon*, Appl. Phys. Lett., 82, pp. 4468 – 4470, 2003
- [64] J.Y. VEUILLEN, J. DERRIEN, P.A. BADOZ, E. ROSENCHER AND C. D'ANTERROCHES, *Co/Si(111) interface : formation of an initial CoSi₂ phase at room temperature*, Appl. Phys. Lett.,51, pp. 1448 – 1450, 1987
- [65] B. ILGE, G. PALASANTZAS, J. DE NIJS AND J.L. GEERLIGS, *The temperature evolution of ultra-thin films in solid-phase reaction of Co with Si(111) studied by scanning tunneling microscopy*, Surf. Sci. 414, pp. 279 – 289, 1998
- [66] P.A. BENNETT, S.A. PARIKH, M.Y. LEE AND D.G. CAHILL, *Atomic structure of cobalt silicide islands formed by reactive epitaxy*, Sur. Sci. ,312, pp. 377 – 386, 1994
- [67] A. FLEURENCE, G. AGNUS, T. MAROUTIAN, B. BARTENLIAN, P. BEAUVILLAIN, E. MOYEN AND M. HANBÜCKEN, *Elaboration of self-organized magnetic nanoparticles by selective cobalt silicidation*, App. Surf. Sci. 254, pp. 3147 – 3152, 2008

- [68] E. MOYEN, M. MACÉ, C. LÉANDRI, L. MASSON, G. AGNUS, A. FLEURENCE, T. MAROUTIAN, W. WULFHEKEL, B. BARTENLIAN, P. BEAUVILLAIN AND M. HANBÜCKEN, *Selective functionalization of Si(111) and Ag(110) surfaces for preparation of Co nanostructures*, Jour. of Physics : Conf. Series., 100, pp. 072002, 2008
- [69] A. WAWRO, L.T. BACZEWSKI, P. PANKOWSKI, M. KISILEWSKI, I. SVEKLO AND A. MAZIEWSKI, *The growth modes of epitaxial Au/Co/Au sandwiches*, Thin Solid Films. ,412, pp. 34 – 37, 2002
- [70] T.H. GENTNER, F. SCHEURER, T. DETZEL AND J.P. BUCHER, *Growth, morphology and annealing of thin Co layers on Au/mica*, Thin Solid Films. ,275, pp. 58 – 60, 1996
- [71] M. SPECKMANN, H.P. OEPEN AND H. IBACH, *Magnetic domain structures in ultrathin Co/Au(111) : on the influence of film morphology*, Phys. Rew. Let. ,75, pp. 2035 – 2039, 1995
- [72] C. PIRRI, J.C. PERUCHETTI, G. GEWINNER AND J. DERRIEN, *Cobalt disilicide epitaxial growth on the silicon (111) surface*, Phys. Rew. B. 29, pp. 3391 – 3397, 1984
- [73] F. BOSCHERINI, J.J. JOYCE, M.W. RUCKMAN AND J.H. WEAVER, *High-resolution photoemission study of Co/Si(111) interface formation*, Phys. Rew. B. 35, pp. 4216 – 4220, 1987
- [74] P. LUCHES, A. ROTA, S. VALERI, I.I. PRONIN, D.A. VALDAISTEV, N.S. FARADZHEV AND M.V. GOMOYUNOVA, *The Co/Si(111) interface formation : a temperature dependent reaction*, Surf. Sci. 511, pp. 303 – 311, 2002
- [75] V.N.E ROBINSON AND J.L. ROBINS, *Nucleation kinetics of gold deposited onto UHV cleaved surfaces of NaCl and KBr*, Thin solid films. 20, pp. 155 – 175, 1974
- [76] T.K. LIM, D. McCARTHY, S.C. HENDY, K.J. STEVENS, S.A. BROWN AND R.D. TILLEY, *Real-time TEM and kinetic monte carlo studies of the coalescence of decahedral gold nanoparticles*, ACSNano. 3, pp. 3809 – 3813, 2009
- [77] Y.Q. WANG, W.S. LIANG AND C.Y. GENG, *Shape evolution of gold nanoparticles*, J. Nanopart. Res. 12, pp. 655 – 661, 2010
- [78] J. CARREY, J-L. MAURICE, F. PETROFF AND A. VAURÈS, *Growth of Au clusters on amorphous alumina : are small clusters more mobile than atoms ?*, Surf. Sci. 504, pp. 75 – 82, 2001
- [79] Y. CHEN, R.E. PALMER AND J.P. WILCOXON, *Sintering of passivated gold nanoparticles under the electron beam*, Langmuir. 22, pp. 2851 – 2855, 2006
- [80] A.S. BARNARD, X.M. LIN AND L.A. CURTISS, *Equilibrium morphology of face-centered cubic gold nanoparticles > 3 nm and the shape changes induced by temperature*, J. Phys. Chem. B, 109, pp. 24465 – 24472, 2005
- [81] A.S. BARNARD, *A thermodynamic model for the shape and stability of twinned nanostructures*, J. Phys. Chem. B, 110, pp. 24498 – 24504, 2006

- [82] N.P. YOUNG, M.A. VAN HUIS, H.W. ZANDBERGEN, H. XU AND A.I. KIRKLAND, *Transformations of gold nanoparticles investigated using variable temperature high-resolution electron microscopy*, Ultramicroscopy, in press, 2010
- [83] L. MELE, F. SANTAGATA, G. PANDRAUD, B. MORANA, F.D. TICHELAAR, J.F. CREEMER, P.M. SARRO, *Wafer-level assembly and sealing of a MEMS nanoreactor for in-situ microscopy*, J. of Micromechanics and Microengineering, 20, 2010
- [84] Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), Card number, 26 – 726
- [85] B.Y. TSAUR AND J.W. MAYER, Phil. Mag. A,43, pp.345, 1981
- [86] Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), Card number, 26 – 725
- [87] C. SURYANARAYANA AND T.R. ANANTHARAMAN, *On the crystal structure of a non-equilibrium phase in the gold-silicon system*, Mater. Sci. Eng.,13, pp.73 – 81, 1974
- [88] Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), Card number, 26 – 724
- [89] H.L. LUO, W. KLEMENT JR., AND T.R. ANANTHARAMAN, Trans. Indian Inst. Met., 18, pp. 214 – 218, 1965
- [90] Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), Card number, 26 – 723
- [91] G.A. ANDERSEN, J.L. BESTAL, A.A. JOHNSON, AND P. PORT, *Eutectic decomposition in the gold-silicon system*, Mater. Sci. Eng.,7, pp.83 – 90, 1971
- [92] Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), Card number, 24 – 463
- [93] Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), Card number, 39 – 0735
- [94] M. VON ALLMEN, S.S. LAU, M. MÄENPÄ, AND B.Y. TSAUR, *Phase transformation in laser-irradiated Au-Si thin films*, Appl. Phys. Lett., 36, pp. 205207, 1980
- [95] F.H. BAUMANN AND W. SCHRÖTTER, *Precipitation of gold into metastable gold silicide in silicon*, Phys. Rev. Lett., 43, pp. 6510 – 6519, 1991

Résumé

Les membranes d'alumine nano-poreuses suscitent depuis quelques années un grand intérêt dans la synthèse de nano-objets. Ces membranes présentent des pores très verticaux naturellement organisés en un réseau hexagonal (structure en nid d'abeilles). Le diamètre des pores peut varier entre 20 et 200 nm espacés de 60 à 540 nm et l'épaisseur de la membrane peut varier de 100 nm à plusieurs centaines de μm . Durant ces travaux de thèse, deux approches ont été envisagées pour synthétiser des nano-structures. La première consiste à utiliser ces membranes comme nano-réservoirs. La couche barrière formée au fond de la membrane dont l'épaisseur est environ égale au diamètre des pores est diminuée à 10 nm par voie chimique. Puis des dépôts de divers matériaux (Au, Co, Si) ont été réalisés dans des membranes avec des pores de 180 nm et 40 nm préalablement dégazées. Ces objets 3D ont été fabriqués sous ultra-vide (10^{-10} mbar), confinés à l'intérieur des nano-réservoirs, transparents aux électrons. Les études en TEM permettent d'avoir accès à la morphologie des nanoparticules, qui se révèlent être cristallines, selon plusieurs directions cristallographiques. En vue plane, perpendiculairement à l'interface, pour ceux déposés au fond du nano-réservoir et en vue transverse pour ceux déposés sur les parois. Il a par ailleurs été possible de réaliser des études de recuits in-situ en température (RT à 1000° C) dans le TEM pour des particules d'or. La seconde approche repose sur l'utilisation des membranes ouvertes comme masque pour l'évaporation. Cette technique permet de dupliquer le motif de la membrane sur le substrat préalablement nettoyé pour former un réseau de nanoparticules correspondant au matériau déposé. Nous avons réalisé de manière reproductible, sous ultravide, des réseaux de plots d'or à l'aide de membranes dont le diamètre des pores est de 180 nm.

Mots-clés : STM, TEM, membrane d'alumine nanoporeuses, croissance auto-organisée, or, cobalt, silicium.

Abstract

The nanoporous alumina membrane rise in recent years a great interest in the synthesis of nano-objects. These membranes have pores naturally very vertical organized in a hexagonal lattice (honeycomb structure). The pore diameter may vary between 20 and 200 nm spaced 60 to 540 nm and the thickness of the membrane can vary from 100 nm several hundred microns. During this thesis work, two approaches have been explored to synthesize nano-structures. The first is to use these membranes as nano-tanks. The barrier layer formed at the bottom of the membrane whose thickness is about equal to the diameter of pores is reduced to 10nm by chemical etching. Then deposits from materials (Au, Co, Si) were performed in membranes with pores of 180 nm and 40 nm previously degassed. These 3D objects have been produced under ultra-high vacuum (10^{-10} mbar), confined within nano-tanks, transparent to electrons. TEM studies allow access to the morphology of nanoparticles, which are proving to be crystallin, according to several crystallographic directions. In plane view perpendicular to the interface for those deposited at the bottom of the nano-tank and cross-sectional view for those deposited on the walls. It has also been possible to perform studies of in-situ annealing (RT to 1000° C) in TEM of Au particles. The second approach relies on the use of membranes opened as an evaporation mask. This technique allows to duplicate the pattern of the membrane to the substrate previously cleaned, to form a network of nanoparticles corresponding to the material deposited. We have achieved reproducible, gold dot arrays, under UHV conditions using membranes with a pore size of 180 nm.

Keywords : STM, TEM, nanoporous alumina membrane, self-organized growth, gold, cobalt, silicon.